ISSN 2708-731X

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ
ім. В. М. Бакуля

Інструментальне матеріалознавство

Tooling materials science

Збірник наукових праць

Випуск 24



Київ 2021



Національна академія наук України
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

ІНСТРУМЕНТАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

TOOLING MATERIALS SCIENCE

Збірник наукових праць

Випуск 24

Київ 2021

УДК 622.243.051.64
ББК 34.7 я43
П59

Рекомендовано до друку Вченою радою ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України

Головний редактор: *акад. НАН України В. З. Туркевич*
Заст. головного редактора: акад. НАН України Є. І. Крижанівський
Відповідальний редактор: д.т.н. М. О. Бондаренко

Редакційна колегія:

О. О. Шульженко	-	чл.-кор. НАН України, д.т.н., професор
А. Л. Майстренко	-	чл.-кор. НАН України, д.т.н., професор
С. О. Івахненко	-	чл.-кор. НАН України, д.т.н., професор
В. П. Бондаренко	-	чл.-кор. НАН України, д.т.н., професор
О. О. Бочечка	-	д.т.н.
Я.-Е. Шталь	-	професcор
Вень Ю	-	професор
Л. Яворска	-	професор
А. В. Ножкіна	-	д.т.н., професор
Р. А. Гасанов		д.т.н., професор
А. М. Кузей		д.т.н.
О. М. Давиденко		д.т.н., професор
Б. Т. Ратов	-	д.т.н., професор
О. М. Соколов		к.т.н.

П59 **Інструментальне матеріалознавство: Збірник наукових праць. – Вип. 24. – Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2021. – 481 с.**
ISSN 2708-731X
DOI: https://doi.org/10.33839/2708-731X-2021-24-1
http:/altis-ism.org.ua

У збірнику наведені наукові та практичні результати і перспективи розвитку робіт в області розробки, виготовлення, застосування бурового породоруйнівного, метало- та каменеобробного інструменту, нових матеріалів для їх виготовлення, технології буріння свердловин і методів їх контролю, інструментів для очисних і прохідницьких комбайнів.
Розглянуто актуальні питання теорії і практики отримання монокристалічних, дисперсних, керамічних і композиційних надтвердих матеріалів (НТМ) в широкому діапазоні температур і тисків; питання розвитку нанотехнологій, наноматеріалів та наноструктурних систем. Показані досягнення та шляхи розвитку наукових основ створення новітніх технологій обробки металів і неметалів інструментом з НТМ, включаючи породоруйнівний інструмент, методів і технологій застосування НТМ в базових галузях промисловості.
Розглянуто також сучасний стан техніки і технології виробництва твердих сплавів, твердосплавного інструменту для обробки металів і сплавів, сучасних керамічних матеріалів для інструментальної промисловості, їх властивості, ефективні області застосування.
Збірник призначений для фахівців, що працюють в області створення, виробництва і застосування породоруйнівного, метало- та каменеобробного інструменту, НТМ і твердих сплавів, а також для викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів.

УДК 622.243.051.64
ББК 34.7 я43

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації КВ № 24398-14238 ПР від 22.04.2020 р.
04074 Київ-74, вул Автозаводська, 2

ISSN 2708-731X

©Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, 2021

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-3-9

А.И. Вдовиченко[1], акад. АТН Украины**, В.Н. Колодницкий[2],** канд. физ.-мат. наук

[1]Академия технологических наук Украины, просп. акад. Глушкова, 42, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: vdovichenkoai@gmail.com
[2]Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина, e-mail: vasylkolod56@gmail.com

РОЛЬ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА НАН УКРАИНЫ ВЛАДИМИРА ПЕТРОВИЧА БОНДАРЕНКО В СТАНОВЛЕНИИ И РАЗВИТИИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ СОЮЗА БУРОВИКОВ УКРАИНЫ

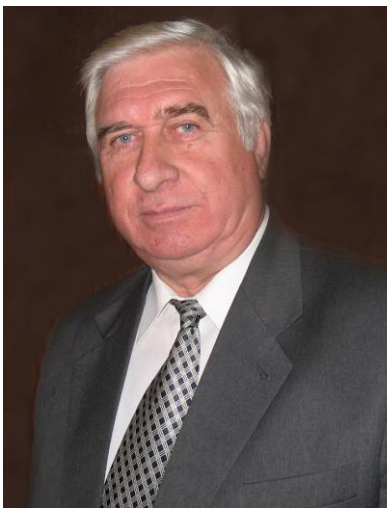
Освещена деятельность известного ученого в области материаловедения, доктора технических наук, профессора, члена-корреспондента НАН Украины Владимира Петровича Бондаренко в становлении и развитии научной школы Союза буровиков Украины.

Бондаренко В. П. – организатор и бессменный председатель десяти Международных конференций «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения» (1998–2007), в рамках которых он начал тесно сотрудничать с учеными и практиками в сфере бурения скважин на нефть и газ, где наибольшее применение находит породоразрушающий твердосплавный и алмазный инструмент. Он обратил серьезное внимание и активно поддержал идею о нефтегазовой перспективности Украинского щита. Это положило начало ее широкому обсуждению среди ученых и практиков, дальнейшему открытию и разработке новых месторождений.

В результате последовательной и настоятельной деятельности научной школы Союза буровиков Украины, у истоков которой стоял В.П. Бондаренко, была разработана научно обоснованная Концепция эффективного использования возобновляемых глубинных углеводородных ресурсов, призванная способствовать ускоренному развитию нефтегазодобывающей индустрии Украины. Рекомендовано учитывать ее при формировании и реализации государственной политики в отраслях экономики, энергетики и экологии.

***Ключевые слова**: член-корреспондент НАН Украины В. П. Бондаренко, Союз буровиков Украины, нефтегазовая перспективность Украинского щита.*

Владимир Петрович Бондаренко (19 января 1939 – 29 октября 2020) – ученый в области материаловедения, доктор технических наук (1988), член-корреспондент НАН Украины (1992), заместитель директора по научной работе Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины (1989–2006), профессор (2005). Область его научных интересов: теоретические основы создания и технологии производства композиционных материалов на основе тугоплавких соединений и сверхтвердых материалов. Разработал новое оборудование и оснастку для промышленного производства твердосплавных деталей для аппаратов высокого давления, подшипников скольжения, бурового инструмента. Автор 53 патентов; 4 монографий; 410 научных статей [1]. Член Союза буровиков Украины (2008).



В.П. Бондаренко

Бондаренко В. П. – организатор Международных конференций «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и

технология его изготовления и применения», на протяжении десяти лет (1998–2007) был их бессменным председателем. В рамках этих конференций он начал тесно сотрудничать с учеными и практиками в сфере бурения скважин на нефть и газ, где наибольшее применение находит породоразрушающий твердосплавный и алмазный инструмент.




X международная конференция «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения» (Крым, п. Морское, 2007 г.). В перерыве между заседаниями.

На 3-й конференции (2001) в своем обзорном докладе о повышении эффективности работы долот для бурения скважин на нефть и газ [2] Владимир Петрович обратил серьезное внимание и активно поддержал идею, выдвинутую учеными, о нефтегазовой перспективности Украинского щита [3]. Это положило начало широкому обсуждению этой проблемы на всех последующих конференциях, внедрению в практику научных результатов, открытию и разработке новых месторождений.

Развитие проблем бурения глубоких нефтегазовых скважин на Украинском щите было научно обосновано в его работе [4], результаты которой стали предметом особого внимания на 6-й конференции (2003) с привлечением широкого круга ученых и специалистов различных направлений. В постановлении конференции была отмечена необходимость расширения деятельности группы украинских ученых (Бондаренко В.П., Вдовиченко А.И., Ипатенко С.П., Трескин В.П.) по организации бурения глубоких параметрических скважин на Украинском щите. Оргкомитету конференции было рекомендовано активизировать работу по привлечению ученых и специалистов к решению этой проблемы. На очередную конференцию было решено пригласить представителей Казанского университета и Института геологии и геохимии горючих ископаемых Украины, которые изучали процесс нефтегазообразования в условиях кристаллического фундамента [5].

Роль В.П. Бондаренко в качестве председателя конференции, как авторитетного ученого в области материаловедения, неоценима. Его величайшая заслуга состоит в том, что он первый глубоко осознал аналогию закономерностей процессов, происходящих при образовании структуры материалов и формировании горных пород, а также различных полезных ископаемых, в том числе залежей углеводородов в земных недрах при высоких давлении и температуре.

Первые опыты по высокотемпературному синтезу углеводородных систем были проведены Институтом сверхтвердых материалов НАН Украины совместно с Институтом геологии и геохимии горючих полезных ископаемых НАН Украины еще в 1968 году [6]. Для этого использовались установки, применяемые для синтеза алмазов, с камерами высокого давления, модернизированные применительно к требованиям эксперимента. Набор исходных

минеральных компонентов: вода в виде гидратов, двуокись углерода в виде карбонатов, кварц для замещения двуокиси углерода, закись железа. Проведено 43 опыта при давлении от 35 до 70 кбар и температуре от 1100 до 2000 °С, что соответствует расчетным глубинам 150–300 км. В составе синтезированной углеводородной смеси с помощью хроматографических методов был установлен весь гомологический ряд от метана до гексана, а также следы других высокомолекулярных углеводородных систем. Эксперимент подтвердил возможность высокотемпературного синтеза углеводородных систем из минеральных исходных веществ.

Учитывая первостепенную важность бурения скважин в глубинных исследованиях земных недр и развития различных отраслей промышленности и науки, на 7-й конференции (2004) ведущими учеными и специалистами бурового дела, геологоразведки, производства бурового инструмента и оборудования было принято решение о создании Союза буровиков Украины. В работе инициативной группы по созданию Союза активное участие принял В.П. Бондаренко.

6 июня 2008 г. в Киевском геологоразведочном техникуме состоялся Учредительный съезд, на котором было принято решение о создании Союза буровиков Украины – Всеукраинской общественной организации, главной целью которой является содействие научным исследованиям и эффективному внедрению их результатов в практику, всестороннему развитию и повышению образовательно-квалификационному и научному уровню специалистов, деятельность которых связана с изучением, освоением и рациональным использованием потенциала земных недр, а также с их охраной.

При развитии новых идей Союз буровиков привлекал к их рассмотрению широкий круг ученых и специалистов различных сфер. На одном из первых научных заседаний (2009) с участием ученых геологии, геофизики, бурения и материаловедения была обсуждена целесообразность бурения параметрической скважины для оценки нефтегазового потенциала Украинского щита [7].



XIII международная конференция «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения» (Крым, п. Морское, 2010 г.). В.П. Бондаренко ведет заседание секции «Техника и технология производства твердых сплавов и их применение в инструменте для различных отраслей промышленности»

На 13-й конференции (2010) был рассмотрен вопрос о роли Союза буровиков Украины в повышении эффективности внедрения новых идей, разработок и предложений в практику буровых работ. Отмечена роль В.П. Бондаренко в содействии, становлении и развитии новых направлений совершенствования технологии бурения скважин и производства породоразрушающего инструмента.

Владимир Петрович активно содействовал организации проведения научно-практических конференций, на которых рассматривались вопросы развития нефтегазовой отрасли, где бурение является важнейшим видом работ. В своих выступлениях он призывал к тесному сотрудничеству ученых, специалистов, руководителей и представителей власти всех уровней и направлений в решении главных проблем.

Под непосредственным его руководством была проведена научно-практическая конференция в Трускавце и Дрогобыче (2011), на которой были обсуждены вопросы развития сотрудничества ученых и практиков в усовершенствовании технологии буровых долот на Дрогобычском долотном заводе, ныне ООО «Универсальная буровая техника», а также повышения уровня подготовки специалистов в Дрогобычском нефтяном техникуме.

Под его председательством состоялась Всеукраинская конференция, на которой были рассмотрены состояния и перспективы использования современных геологоразведочных технологий в Украине (Кривой Рог, 2011). Особое внимание было уделено созданию высокоэффективного породоразрушающего инструмента для колонкового бурения, а также конкурентноспособных алмазных коронок для комплексов со съемными керноприемниками. Были освещены некоторые новые явления, материалы и технологии в производстве твердых сплавов, которые необходимо использовать при разработке твердосплавной коронки с повышенной эффективностью.

Владимир Петрович обладал исключительной способностью терпеливо и очень внимательно слушать собеседника, особенно если это был геолог или буровик. В подтверждение этому можно привести такой пример из жизни конференции в пос. Морское, Крым. Один из активных участников конференции Михаил Иванович Мазко был знаменит тем, что установил рекорд своего пребывания на должности начальника Житомирской геологической экспедиции в непростые времена, начиная с 1985 года. Он много интересного мог рассказать при благоприятных условиях, соответствующем состоянии и наличии слушателя. На заключительном мероприятии конференции они таки сошлись, и Владимир Петрович терпеливо слушал рассказчика весь вечер и до… глубокой ночи. Когда его спросили, как прошла беседа, он ответил, что было очень и очень интересно, но, к сожалению, было мало времени.

Владимир Петрович достойно представлял интересы Союза буровиков в Общественном совете при Государственном агентстве по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины (2012–2014).

Бондаренко В.П. председательствовал на 2-м съезде Союза буровиков Украины (2013). В своем выступлении он высоко оценил деятельность Союза в обеспечении тесного сотрудничества науки и производства в повышении эффективности использования разработок и продвижения новых идей.

Как член редколлегии В.П. Бондаренко принимал активное участие в издании научно-практического журнала «Бурение».

В результате последовательной и настоятельной деятельности научной школы Союза буровиков Украины, у истоков которой стоял В.П. Бондаренко, была разработана, широко обсуждена и одобрена научной общественностью Концепция эффективного использования возобновляемых глубинных углеводородных ресурсов, призванная способствовать ускоренному развитию нефтегазодобывающей индустрии Украины.

В Институте геологических наук НАН Украины на совместном заседании (2018) ведущих академических и отраслевых ученых в сферах геологии, геофизики, экологии, бурения, добычи и других научных направлений предложенная Концепция была единодушно признана научно обоснованной, и было рекомендовано учитывать ее при формировании и реализации государственной политики в отраслях экономики, энергетики и экологии [8].

За достижения в развитии науки в области сверхтвердых материалов Владимиру Петровичу Бондаренко присуждена Государственная премия УССР в области науки и техники (1982), он кавалер ордена «За заслуги» III степени (2003), а также один из первых награжден медалью «За заслуги в развитии бурового дела» (2018).

А.І. Вдовиченко[1], В.М. Колодніцький[2]

[1]Академія технологічних наук України, e-mail: vdovichenkoai@gmail.com
[2]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, e-mail: vasylkolod56@gmail.com

РОЛЬ ЧЛЕНА-КОРЕСПОНДЕНТА НАН УКРАЇНИ ВОЛОДИМИРА ПЕТРОВИЧА БОНДАРЕНКО В СТАНОВЛЕННІ І РОЗВИТКУ НАУКОВОЇ ШКОЛИ СПІЛКИ БУРОВИКІВ УКРАЇНИ

Висвітлено діяльність відомого вченого в галузі матеріалознавства, доктора технічних наук, професора, члена-кореспондента НАН України Володимира Петровича Бондаренко в становленні і розвитку наукової школи Союзу буровиків України.

Бондаренко В. П. – організатор і незмінний голова десяти Міжнародних конференцій «Породоруйнівний і металообробний інструмент – техніка та технологія його виготовлення і застосування» (1998–2007), в рамках яких він почав тісно співпрацювати з вченими та практиками в галузі буріння свердловин на нафту і газ, де найбільше застосування знаходить породоруйнівний твердосплавний і алмазний інструмент. Він звернув серйозну увагу і активно підтримав ідею про нафтогазову перспективність Українського щита. Це поклало початок її широкого обговорення серед науковців і практиків, подальшого відкриття і розробки нових родовищ.

В результаті послідовної і наполегливої діяльності наукової школи Союзу буровиків України, біля витоків якої стояв В.П. Бондаренко, була розроблена науково обґрунтована Концепція ефективного використання поновлюваних глибинних вуглеводневих ресурсів, покликана сприяти прискореному розвитку нафтогазовидобувної індустрії України. Рекомендовано враховувати її при формуванні та реалізації державної політики в галузях економіки, енергетики і екології.

***Ключові слова**: член-кореспондент НАН України В. П. Бондаренко, Союз буровиків України, нафтогазова перспективність Українського щита.*

A.I. Vdovychenko[1], V.M. Kolodnitskyi[2]

[1]Academy of Technological Sciences of Ukraine, e-mail: vdovichenkoai@gmail.com
[2]Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, e-mail: vasylkolod56@gmail.com

THE ROLE OF THE CORRESPONDING MEMBER OF THE NAS OF UKRAINE VOLODYMYR PETROVYCH BONDARENKO IN THE FORMATION AND DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC SCHOOL OF THE UNION OF DRILLERS OF UKRAINE

The activity of the famous scientist in the field of materials science, Doctor of Technical Sciences, Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine Vladimir Bondarenko in the formation and development of the scientific school of the Union of Drillers of Ukraine is highlighted.

V. Bondarenko is the organizer and the permanent chairman of ten International conferences "Rock-Cutting and Metal-Working Tools–Technology of Manufacture and Use" (1998–2007), during which he began to closely cooperate with scientists and practitioners in the field of the oil and gas wells drilling, where the greatest application of rock-cutting carbide and diamond tools is found. He drew serious attention and actively

supported the idea of the oil and gas potential of the Ukrainian Shield. This marked the beginning of its wide discussion among scientists and practitioners, further discovery and development of new deposits.

As a result of the consistent and persistent activity of the scientific school of the Union of Drillers of Ukraine, at the origins of which was V. Bondarenko, a scientifically based Concept of the effective use of renewable deep hydrocarbon resources was developed, designed to accelerate the development of the oil and gas industry in Ukraine. It is recommended to take it into account during the formation and implementation of state policy in the sectors of the economy, energy and ecology.

***Keywords**: Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine V. P. Bondarenko, Union of Drillers of Ukraine, oil and gas prospects of the Ukrainian Shield.*

Література

1. Володимир Петрович Бондаренко: біобібліографія / НАН України, Ін-т надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля; уклад. Н. І. Колодніцька; відп. ред. Н. Ф. Колесниченко. – 2-е вид., випр. і допов. – К.: 2009. – 136 с.
2. Бондаренко В.П., Бондаренко М.О., Трескін В.П. Підвищення ефективності роботи доліт для буріння свердловин на нафту та газ // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: тез. докл. IV Междунар. конф. / ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2001. – С. 5–11.
3. Іпатенко С.П., Вдовиченко А.І. Перспективи буріння глибоких свердловин в нафтогазоносних басейнах закритого типу // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: тез. докл. V Междунар. конф. / ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2002. – С. 110–111.
4. Бондаренко В.П., Вдовиченко А.И., Ипатенко С.П., Трескин В.П. К вопросу бурения глубоких нефтегазовых скважин на Украинском щите // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАН Украины, 2003. – С. 69–75.
5. Постановление 6-ой Международной конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАН Украины. – 2003. – 11 с.
6. Первые опыты по высокотемпературному синтезу углеводородных систем / Э.Б. Чекалюк, Г.Б. Бойко, В.Н. Бакуль, А.И. Прихна, А.А. Шульженко // Проблемы геологии и техники освоения сверхглубокого бурения на нефть и газ в Украинской ССР: материалы респ. совещ. (февраль 1968, Киев). – К.: Наукова думка, 1969. – С. 62–70.
7. Вітрик В.Г., Мартиненко І.І., Вдовиченко А.І. Про доцільність буріння параметричної свердловини для оцінки нафтогазового потенціалу Українського щита // Буріння. – 2009. – № 1. – С. 30–31.
8. Новая теория о возобновляемости, неисчерпаемости и экологичности глубинных нефтегазовых ресурсов / П.Ф. Гожик, А.Е. Лукин, А.И. Вдовиченко, А.П. Петровский, А.Н. Коваль // Зеркало недели. Украина. Информ.-аналитический еженедельник. – 2019, 26 января, № 3.

Надійшла 14.06.21

References

1. Kolodnitska, N.I. (Comp.). (2009). *Volodyvyr Petrovych Bondarenko: biobibliohrafiia* [Volodyvyr Petrovych Bondarenko: biobibliography]. Kyiv: ISM NAS Ukraine. [in Ukrainian].
2. Bondarenko, V.P., Bondarenko, M.O., Treskin, V.P. (2001). *Pidvyshchennia efektyvnosti roboty dolit dlia burinnia sverdlovyn na naftu ta haz* [Improving the efficiency of drill bits for drilling oil and gas wells]. *Porodorazrushaiushchyi y metalloobrabatyvaiushchyi ynstrument–tekhnyka y tekhnolohyia eho yzghotovlenyia y prymenenyia – Rock-cutting and metal-working tools–technology of manufacture and use.* 5–11. Kyiv: ISM NAS Ukraine. [in Ukrainian].
3. Ipatenko, S.P., Bdovichenko, A.I. (2002). *Perspektyvy burinnia hlybokykh sverdlovyn v naftohazonosnykh baseinakh zakrytoho typu* [Prospects for drilling deep wells in closed-type oil and gas basins]. *Porodorazrushaiushchyi y metalloobrabatyvaiushchyiynstrument–tekhnyka y tekhnolohyia eho yzghotovlenyia y prymenenyia – Rock-cutting and metal-working tools–technology of manufacture and use.* 110–111. Kyiv: ISM NAS Ukraine. [in Ukrainian].
4. Bondarenko, V.P., Bdovichenko, A.I., Ipatenko, S.P., Treskin, V.P. (2003). *K voprosu burenyia hlubokykh neftehazovykh skvazhyn na Ukraynskom shchyte* [On the issue of drilling deep oil and gas wells on the Ukrainian shield]. *Porodorazrushaiushchyi y metalloobrabatyvaiushchyi ynstrument–tekhnyka y tekhnolohyia eho yzghotovlenyia y prymenenyia – Rock-cutting and metal-working tools–technology of manufacture and use.* 69–75. [in Russian].
5. (2003). *Postanovlenye 6-oi Mezhdunarodnoi konferentsyy «Porodorazrushaiushchyi y metalloobrabatyvaiushchyi ynstrument – tekhnyka y tekhnolohyia eho yzghotovlenyia y prymenenyia»* [Resolution of the 6th International Conference “Rock-cutting and metal-working tools–technology of manufacture and use”]. 11. [in Russian].
6. Chekalyuk, E.B., Boyko, G.B., Bakul, V.N., Prikhna, A.I., Shulzhenko, A.A. (1969). *Pervye opyty po vysokotemperaturnomu syntezu uhlevodorodnykh system* [First experiments on high-temperature synthesis of hydrocarbon systems]. *Problemy heolohii i tekhniki osvoeniia sverkhhlubokoho bureniia na neft i haz v Ukraynskoi SSR – Problems of geology and technology for the development of superdeep drilling for oil and gas in the Ukrainian SSR*. 62–70. Kiev: Naukova Dumka. [in Russian].
7. Vitryk, V.G., Martynenko, I.I., Vdovychenko, A.I. (2009). *Pro dotsilnist burinnia parametrychnoi sverdlovyny dlia otsinky naftohazovoho potentsialu Ukrainskoho shchyta* [On the expediency of drilling a parametric well to assess the oil and gas potential of the Ukrainian Shield]. *Burinnia – Drilling*. *1*. 30–31. [in Ukrainian].
8. Gozhik, P.F., Lukin, A.Ye., Vdovychenko, A.I., et. al. (2019). Novaia teoriia o vozobnovliaemosti, neischerpaemosti i ekologichnosti glubinnykh neftegazovykh resursov [The new theory of renewability, inexhaustibility and environmental friendliness of deep oil and gas resources]. *Informatsionno-analiticheskiy yezhenedel'nik “Zerkalo nedeli. Ukraina”, – Informational and analytical weekly “ZN Ukraine”, 3*. [in Russian].

УДК 621.921.34:001.92 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-10-18

В. М. Колодніцький, канд. фіз.-мат. наук

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

КРИТЕРІЇ ПРЕДМЕТНОЇ КЛАСИФІКАЦІЇ ТА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ПУБЛІКАЦІЙ У ВІТЧИЗНЯНИХ ТА МІЖНАРОДНИХ РЕЙТИНГОВИХ ПЕРІОДИЧНИХ ВИДАННЯХ З МЕТОЮ ПІДБОРУ ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛОЗНАВЦІВ В ГАЛУЗІ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИСОКИМ ІНДЕКСОМ ГІРША ДЛЯ ФОРМУВАННЯ БАНКУ ДАНИХ

З метою підвищення рейтингу журналу «Надтверді матеріали» розроблено критерії для підбору статей і формування банку даних потенційних його авторів з високим індексом Гірша – провідних матеріалознавців в галузі надтвердих матеріалів. Наведено алгоритм пошуку, інформаційні ресурси – науковометричні, бібліографічні та реферативні бази, які є інструментом відстеження цитування наукових статей.

***Ключові слова**: матеріалознавство, надтверді матеріали, предметна класифікація, інтелектуальний аналіз, наукове видання, індекс Гірша*

Перехід від індустріального до інформаційного устрою в світі диктує необхідність формування інформаційного суспільства як одну з нагальних проблем нашого часу. Використання можливостей перспективних інформаційно-комунікаційних технологій в сучасних умовах розглядається не як розвиток окремого високотехнологічного сектора економіки, а як ефективний інструмент і механізм для подолання проблем у багатьох сферах життєдіяльності суспільства, в тому числі і в науці. Незважаючи на національну специфіку кожної держави і стан світового співтовариства в цілому, інформаційне суспільство розвивається бурхливими темпами, тому важливо усвідомити свою роль і місце в нових умовах, вибудовуючи стратегію власного розвитку, підійти до системного розуміння ідеології цих процесів [1].

Основоположними ресурсами інформаційного устрою є інформація, знання та інформаційні технології. Практичне з'єднання їх надає вагомий вплив на вирішення нагальних проблем людства.

Знання нерозривно пов'язані з інтелектуальною роботою. Це форма існування і систематизації результатів пізнавальної діяльності людини. Вони допомагають людям раціонально організовувати свою діяльність і вирішувати різні проблеми, що виникають в її процесі. Знання являють собою сукупність інформації і правил виведення про світ, властивості об'єктів, закономірності процесів і явищ, а також правила використання їх для прийняття рішень. Головна відмінність знань від даних полягає в їх структурності і активності, поява в базі нових фактів або встановлення нових зв'язків може стати джерелом змін в прийнятті рішень [2].

Ефективність діяльності сучасної науково-технічної установи в інформаційному суспільстві залежить від швидкості і якості задоволення потреб в службовій та науковій інформації кожного з співробітників. Інформаційні сховища корпоративних інформаційних систем можуть досягати величезних розмірів, що сильно ускладнює пошук. Необхідна інформація часто розподілена по різним інформаційним системам всередині установи, її інтеграція утруднена через неоднозначність використовуваної термінології, специфічну структуру компонентів інформаційних сховищ, різний рівень компетентності співробітників установи.

Великі обсяги інформації привели до вибухового зростання популярності більш широких методів інтелектуального аналізу даних, тому що інформації стало набагато більше,

і вона за самою своєю природою і змістом стає більш різноманітною і обширною. При роботі з великими масивами даних вже недостатньо відносно простої і прямолінійної статистики. Вимоги сучасності привели від простого пошуку і статистичного аналізу даних до складнішого інтелектуального аналізу даних. Для вирішення складних науково-технічних завдань потрібен такий аналіз даних, який дозволяє побудувати модель для опису інформації та в кінцевому підсумку призводить до створення результуючого звіту [2].

Інтелектуальний аналіз даних – це комплексний науковий напрям, що знаходиться на перетині таких наук як дискретна математика, теорія штучного інтелекту, комп'ютерна лінгвістика, теорія графів, теорія алгоритмів тощо.

Процес інтелектуального аналізу даних, пошуку та побудови моделі часто є інтерактивним, так як потрібно розшукати і виявити різні відомості, які можна витягнути. Необхідно також розуміти, як зв'язати, перетворити і об'єднати їх з іншими даними для отримання результату. Після виявлення нових елементів і аспектів даних підхід до виявлення джерел і форматів даних з подальшим зіставленням цієї інформації з заданим результатом може змінитися [3].

Як джерело наукової інформації і засіб наукової комунікації служить науковий журнал. Розрізняють три типи наукового журналу. Первинні наукові журнали містять переважно нові наукові результати або нове осмислення і обговорення відомих ідей і фактів. Вторинні наукові журнали повідомляють переважно відомості про первинні документи і є результатом науково-інформаційної та бібліографічної діяльності; це – реферативні журнали і покажчики до них, сигнальна інформація, експрес-інформація, бібліографічні видання. Наукові журнали третього типу (іноді називаються третинними) ставлять своїм завданням узагальнення вже опублікованої первинної інформації; це – оглядові, а також науково-методичні, деякі загальнонаукові і науково-популярні журнали та ін. До первинного наукового журналу відноситься науково-теоретичний журнал «Надтверді матеріали» (*Journal of Superhard Materials*) [4].

Надтверді матеріали – матеріали, створені на основі речовин, твердість яких перевищує твердість еталонної речовини. Не існує термобаричних умов переходу речовин у надтвердий стан (на відміну від речовин, для яких характерна надпровідність чи надплинність), тому й відсутні фізичні критерії для виділення надтвердих речовин в окремий клас, а ґрунтується воно на якості самої властивості, тобто величині твердості. Оскільки існує багато способів визначення твердості, й одержані значення для одного і того ж об'єкту відрізняються між собою залежно від способу й умов визначення, зіставляти твердість різних об'єктів коректно за умови проведення визначення її величини одним і тим же способом та за однакових технологічних параметрів. Еталонною надтвердою речовиною більшість дослідників вважають корунд (Al_2O_3), величина твердості якого за шкалою Мооса складає 9 одиниць. Найпоширенішим способом визначення твердості є метод Віккерса. Твердість корунду, визначена цим методом, складає 20,6 ГПа. До надтвердих матеріалів зараховують передусім матеріали, виготовлені на основі фаз високого тиску. Такими є алмаз, кубічний нітрид бору (cBN) та вюрцитоподібний нітрид бору (wBN). Надтвердими є також ковалентні карбіди та нітриди (SiC, B_4C, Si_3N_4), бориди (AlB_{12}), силіциди (B_4Si). Серед металоподібних тугоплавких сполук відомо 57 надтвердих боридів, 15 карбідів, 2 нітриди [5].

Тематика журналу «Надтверді матеріали» охоплює всі фундаментальні і технологічні аспекти синтезу, вивчення властивостей надтвердих матеріалів і областей їх застосування, безпосередньо теоретичні і експериментальні дослідження структури і властивостей моно- і полікристалів синтетичного алмазу і кубічного нітриду бору, тугоплавких сполук, високощільної кераміки і твердих сплавів, застосування їх в інструментальному виробництві. У журналі представлені сучасні результати фундаментального дослідження фізико-хімічних процесів формування і росту однокомпонентних, полікристалічних і дисперсних речовин, алмазних і алмазоподібних плівок; розробки методів безпосереднього і спрямованого регульованого синтезу надтвердих матеріалів і методів статичного, вибухового і

епітаксіального синтезу цих матеріалів. На його сторінках обговорюються пріоритетні розробки в області створення великих монокристалів синтетичних алмазів; полікристалів і композиційних надтвердих матеріалів на основі алмазу і кубічного нітриду бору; алмазних і твердосплавних різців для високоефективної обробки металів, свердління, обробки каменів, видобутку вугілля і геологічної розвідки; виготовлення полірувальних паст для високоточної оптики і ін. [6].

Показником цитування наукових журналів, що визначає їхню інформаційну значимість, є імпакт-фактор. Імпакт-фактор журналу – один з формальних критеріїв, за яким можна порівнювати важливість наукових результатів, одержаних у суміжних галузях знань. Присуджуючи гранти, наукові ступені і звання, експерти неодмінно звертають увагу на наявність у здобувача публікацій у журналах, що охоплюються бібліометричним довідником *Journal Citation Reports (JCR)*, який випускає компанія *Thomson Reuters* (Інститут наукової інформації – *The Institute for Scientific Information / ISI*), Філадельфія, США. За класифікаційною шкалою рейтингів наукових журналів, що входять в базу даних *JCR*, рейтинг журналу поділяють на дуже високий, високий, середній, низький, дуже низький (табл. 1) [7].

Таблиця 1. **Класифікаційна шкала рейтингів наукових журналів, що входять в базу даних *JCR***

Діапазон виміру імпакт-фактора	Рейтинг журналу
Вище 10	Дуже високий
5–10	Високий
1–5	Середній
0,5–1	Низький
0–0,5	Дуже низький

Метою діяльності редакції журналу «Надтверді матеріали» є подолання одиничного бар'єру імпакт-фактора журналу і перехід на середній рівень рейтингу. Для досягнення цієї мети розроблений план дій, який передбачає постійне проведення моніторингу і здійснення аналізу цитування статей журналу та залучення до опублікування наукових статей провідних вчених в галузі надтвердих матеріалів з високим індексом Гірша.



Рис. 1. Визначення поняття індексу Гірша

Індекс Гірша (Хірша) або *h*-індекс – це показник впливовості науковця, колективу науковців, наукового закладу або наукового журналу, заснований на кількості публікацій та їх цитуваннях. Індекс Гірша був запропонований аргентино-американським фізиком Хорхе Гіршем з Каліфорнійського університету в Сан-Дієго в 2005 році (рис. 1).

Місія *h*-index полягає в тому, щоб надати більш адекватну та конкретну інформацію, ніж можуть дати показник загальної кількості публікацій та показник загальної кількості цитування.

Індекс Гірша виявляє цінність роботи, її затребуваність серед інших праць. Він допомагає зрозуміти ефективність тих чи інших результатів у певній дослідницькій галузі, кількість цитування праць автора, зробити першочергові висновки щодо них.

Відбір статей і формування банку даних потенційних авторів з високим індексом Гірша необхідно здійснювати за відповідними розробленими критеріями із залученням новітніх інформаційних технологій, що в подальшому значно прискорює процес інтегрування журналу в міжнародний науковий простір [8].

Першим і основним критерієм підбору статей для опублікування в журналі «Надтверді матеріали» є їх пряма відповідність його тематичному спрямуванню. Така відповідність програмно встановлюється за ключовими словами і предметними класифікаторами, що відповідають предметній області «Надтверді матеріали».

Другим критерієм є наукова новизна. Наукова новизна – це наукові результати, що оцінюються за такими критеріями, як: вперше отримано, удосконалено, здобуло подальший розвиток. Наукова новизна дослідження обов'язково повинна бути пов'язана з його евристичністю, тобто можливістю одержання на його основі нових результатів і наукових даних. Наукова новизна вважається доведеною, якщо в статті обґрунтовані нові вирішення поставлених завдань; розроблені нові принципи вирішення завдань, досліджені нові явища; представлені нові методики. При поданні наукової новизни у дослідженні обов'язково повинна бути наведена і його відмінність від інших досліджень. Доведення наукової новизни проводиться на підставі ретельного аналізу літературних джерел, науково-дослідних робіт, публікацій з теми дослідження тощо. Наукова новизна одержаних результатів є обов'язковим елементом анотації, вступу при формулюванні мети роботи і висновків. Наукову новизну встановлює експерт (рецензент).

Третім критерієм є наявність публікацій авторів у середньо- і високорейтингових (імпакт-фактор більше 1) періодичних наукових виданнях, споріднених за тематикою з журналом «Надтверді матеріали» (табл. 2).

Таблиця 2. **Список міжнародних періодичних видань, споріднених за тематикою журналу «Надтверді матеріали»**

Повна назва	Скорочена назва	Імпакт-фактор
1	2	3
Archives of Foundry Engineering	*Arch. Found. Eng.*	0,733
Diamond and Related Materials	*Diamond Relat. Mater.*	2,650
International Journal of *Refractory* Metals and *Hard Materials*	*Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*	3,407
International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences	*Int. J. Rock Mech. Mining Sci.*	4,151
Journal of Applied Crystallography	*J. Appl. Cryst.*	2,570
Journal of Friction and Wear	*J. Frict. Wear.*	0,606
Journal of Materials Processing Technology	*J. Mater. Process. Technol.*	4,669
Journal of Materials Processing Technology	*J. Mater. Proc. Tech.*	4,669
Journal of *Materials Research*	*J. Mater. Res.*	2,502
Journal of Materials Research and Technology	*J. Mater. Res. Technol.*	5,289
Journal of Mechanical Science and Technology	*J. Mech. Sci. Technol.*	1,345
Materials	*Materials*	3,057

Закінчення табл. 2

1	2	3
Materials Characterization	*Mater. Charact.*	3,562
Materials Science	*Mater. Sci.*	0,748
Materials Science and Engineering. A.	*Mater. Sci. Eng. A.*	4,652
Physica Status Solidi (a) -Applications and Materials Science	*Phys. Stat. Sol. (a)*	1,759
Physica Status Solidi (b)- Basic Solid State Physics	*Phys. Stat. Sol. (b)*	1,481
Physica Status Solidi (RRL) Rapid Research Letters	*Phys. Stat. Sol. (RRL)*	2,291
Powder Technology	*Powder Technol.*	4,142
Rare Metals	*Rare Metals*	1,780
Scripta Materialia	*Scripta Mater.*	5,079
Strength of Materials	*Strength Mater.*	0,592
Surface and Coatings Technology	*Surf. Coat. Technol.*	3,784
Wear	*Wear*	4,108

Примітка. Список може постійно поповнюватися.

Четвертим критерієм підбору статей є високий науковий рейтинг автора, який визначається його індексом цитування (*h*-index). За високий *h*-індекс приймемо $h \geq 10$, що свідчить про те, що автор опублікував щонайменше 10 наукових статей, кожна з яких процитована більше 10 разів (рис. 2).



Рис. 2. Приклад розрахунку індексу Гірша

Індекс Гірша вченого визначається за даними наукометричних баз. Найбільш розвиненою наукометричною базою є система Scopus.

Scopus – бібліографічна і реферативна база даних та інструмент для відстеження цитованості статей, опублікованих у наукових виданнях. Є однією зі складових інтегрованого науково-інформаційного середовища SciVerse. На січень 2017 р. містить понад 50 млн. реферативних записів. Рубрикатор Scopus (ASJK) має 27 базових тематичних розділів,

поділених на 335 підрозділів, політематичні статті індексуються одразу в кількох розділах. Індексує 18000 назв наукових видань з технічних, медичних та гуманітарних наук 5000 видавців. База даних індексує наукові журнали, матеріали конференцій та серіальні книжкові видання. Розробником та власником SciVerse Scopus є видавнича корпорація Elsevier. Пошуковий апарат Scopus інтегрований з пошуковою системою Scirus для пошуку веб-сторінок та патентною базою даних. Адреса вебсайту Scopus – https://www.scopus.com/.

Індекс цитування визначається також в системах Mendeley та Google Scholar (Google Академія).

Mendeley – безкоштовна програма для управління бібліографічною інформацією, що дозволяє зберігати і переглядати дослідні роботи в форматі PDF, а також має підключення до міжнародної соціальної мережі вчених. Для отримання доступу до використання програми потрібно обліковий запис на сайті соціальної мережі. Адреса вебсайту Mendeley – https://www.mendeley.com.

Google Scholar (Google Академія) – безкоштовна пошукова система по повним текстам наукових публікацій всіх форматів і дисциплін. Проект працює з листопада 2004 року, спочатку в статусі бета-версії. Індекс Google Scholar включає дані з більшості рецензованих онлайн журналів найбільших наукових видавництв Європи та Америки. Адреса вебсайту Google Scholar (Google Академія) – https://scholar.google.com.

За розробленими критеріями встановлено науковців Інституту надтвердих матеріалів НАН України (табл. 3) та вчених провідних наукових установ світу (табл. 4) з високим індексом Гірша, авторів журналу «Надтверді матеріали», що є основою формування банку даних високорейтингових авторів.

Таблиця 3. **Науковці Інституту надтвердих матеріалів НАН України з високим індексом Гірша (станом на 28.05.21)**

П.І.Б.	Індекс Гірша
Dub S.N.	29
Kushch V.I.	22
Prikhna T.A.	17
Turkevich V.Z.	17
Moshchil V.E.	15
Petrusha I.A.	15
Tkach V.N.	13
Filatov Yu.D.	11
Mechnik V.A.	10
Bondarenko N.A.	10

Таблиця 4. **Вчені провідних наукових установ світу, автори журналу «Надтверді матеріали» з високим індексом Гірша**

П.І.Б.	Наукова установа	Індекс Гірша
1	2	3
Gogotsi Yury	Drexel University, USA	154
Taniguchi T.	National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan	119
Oganov A.R.	Skolkovo Institute of Science and Technology, Russia	63

Закінчення табл.4

1	2	3
Solozhenko V.L	Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, France	35
Blank V.D.	Moscow Institute of Physics and Technology, Russia	32
Caicedo, Julio C.	Universidad del Valle, Cali, Colombia	18

V.M. Kolodnitskyi

Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

CRITERIA FOR SUBJECT CLASSIFICATION AND INTELLECTUAL ANALYSIS OF PUBLICATIONS IN DOMESTIC AND INTERNATIONAL RATING PERIODICALS IN ORDER TO SELECT LEADING MATERIALS SCIENTISTS IN THE FIELD OF SUPERHARD MATERIALS WITH A HIGH HIRSCH INDEX FOR THE FORMATION OF A DATABANK

In order to increase the rating of the Journal of Superhard Materials, criteria have been developed for the selection of articles and the formation of a database of potential authors with a high Hirsch index–leading materials scientists in the field of superhard materials. The search algorithm is presented, information resources–science-metric, bibliographic and abstract databases, which are a tool for tracking the citation of scientific articles.

***Keywords**: materials science, superhard materials, subject classification, intellectual analysis, scientific publication, Hirsch index*

В.Н. Колодницкий

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

КРИТЕРИИ ПРЕДМЕТНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ И ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПУБЛИКАЦИЙ В ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И МЕЖДУНАРОДНЫХ РЕЙТИНГОВЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИЯХ С ЦЕЛЬЮ ПОДБОРА ВЕДУЩИХ МАТЕРИАЛОВЕДОВ В ОБЛАСТИ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ ИНДЕКСОМ ГИРША ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ БАНКА ДАННЫХ

С целью повышения рейтинга журнала «Сверхтвердые материалы» разработаны критерии для подбора статей и формирования банка данных потенциальных его авторов с высоким индексом Гирша – ведущих материаловедов в области сверхтвердых материалов. Приведен алгоритм поиска, информационные ресурсы – научнометрические, библиографические и реферативные базы, которые являются инструментом отслеживания цитируемости научных статей.

***Ключевые слова**: материаловедение, сверхтвердые материалы, предметная классификация, интеллектуальный анализ, научное издание, индекс Гирша*

Література

1. Гриценок О.В. Державна політика розвитку інформаційного суспільства як об’єкт наукових досліджень // Стратегічні пріоритети. – 2009. – № 4 (13). – С. 77–82.
2. Джулій В.М., Чешун В.М., Кривцун В.І., Солодєєва Л.В. Інтелектуальна обробка інформації // Зб. наук. пр. Військового інституту Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. – 2014. – Вип. 45. – С. 119–124.

3. Олійник А. О., Субботін С. О., Олійник О. О. Інтелектуальний аналіз даних: Навч. посібник. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2012. – 278 с.
4. Колодницкий В.Н. Научно-теоретический журнал «Сверхтвердые материалы» в мировом информационном пространстве // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 417–422.
5. Бочечка О.О. Надтверді матеріали // Енциклопедія Сучасної України: електронна версія [веб-сайт] / гол. редкол.: І.М. Дзюба, А.І. Жуковський, М.Г. Железняк та ін.; НАН України, НТШ. Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2006. URL: http://esu.com.ua/search_articles.php?id=71574
6. Колодніцький В.М. Роль спеціальних випусків наукового журналу в підвищенні його рейтингу // Наука України у світовому інформаційному просторі. – К. : Академперіодика, 2015. – Вип. 11. – С. 31–35.
7. Колодніцький В.М. Аналіз цитування статей журналу «Сверхтвердые материалы» з метою прогнозу та підвищення його імпакт-фактора // Наука України у світовому інформаційному просторі. – К. : Академперіодика, 2012. – Вип. 6. – С. 16–19.
8. Колодніцький В.М. Застосування новітніх інформаційних технологій до підготовки наукових видань як засіб інтегрування у світовий науковий простір // Наука України у світовому інформаційному просторі. – К. : Академперіодика, 2011. – Вип. 5. – С. 90–92.

Надійшла 18.06.21

References

1. Grytsenok, O.V. (2009). Derzhavna polityka rozvytku informatsiinoho suspilstva yak obiekt naukovykh doslidzhen [State policy for the development of the information society as an object of scientific research]. Stratehichni priorytety – Strategic priorities. 4. 77–82.
2. Juliy, V.M., Cheshun, V.M., Krivtsun, V.I., Solodeeva, L.V. (2014). Intelektualna obrobka informatsii [Intellectual processing of information]. Zbirnyk naukovykh prats Viiskovoho instytutu Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka – Collection of scientific works of the Military Institute of the Taras Shevchenko National University of Kyiv. 45. 119–124.
3. Oliynyk A.A., Subbotin S.O., Oliynyk O.O. (2012) Intelektualnyi analiz danykh : Navchalnyi posibnyk [Intelligent data analysis : Textbook]. Zaporizhia: ZNTU.
4. Kolodnitskyi, V.M. (2011). Nauchno-teoretycheskii zhurnal «Sverkhtverdye materialy» v mirovom informatsionnom prostranstve [Scientific-theoretical Journal of Superhard Materials in the global information space]. Porodorazrushaiushchyi y metalloobrabatыvaiushchyi ynstrument–tekhnyka y tekhnolohyia eho yzghotovlenyia y prymenenyia – Rock-cutting and metal-working tools–technology of manufacture and use. 14. 417–422. Kyiv: ISM NAS Ukraine. [in Russian].
5. Bochechka O.O. (2020). Nadtverdi materialy [Superhard materials]. Entsyklopediia Suchasnoi Ukrainy – Encyclopedia of Modern Ukraine. Kyiv: Institute of Encyclopedic Research of the NAS of Ukraine. [in Ukrainian].
6. Kolodnitskyi, V.M. (2015). Rol spetsialnykh vypuskiv naukovoho zhurnalu v pidvyshchenni yoho reitynhu [The role of special issues of a scientific journal in raising its

rating]. Nauka Ukrainy u svitovomu informatsiinomu prostori – Science of Ukraine in the world information space. 11. 31–35. Kyiv: Akademperiodika. [in Ukrainian].

7. Kolodnitskyi, V.M. (2015). Analiz tsytuvannia statei zhurnalu «Sverkhtverdye materyaly» z metoiu prohnozu ta pidvyshchennia yoho impakt-faktora [Analysis of citations of articles in the Journal of Superhard Materials in order to forecast and increase its impact factor]. Nauka Ukrainy u svitovomu informatsiinomu prostori – Science of Ukraine in the world information space. 6. 16–19. Kyiv: Akademperiodika. [in Ukrainian].
8. Kolodnitskyi, V.M. (2011). Zastosuvannia novitnikh informatsiinykh tekhnolohii do pidhotovky naukovykh vydan yak zasib intehruvannia u svitovyi naukovyi prostir [Application of the latest information technologies in the preparation of scientific publications as a means of integration into the global scientific space]. Nauka Ukrainy u svitovomu informatsiinomu prostori – Science of Ukraine in the world information space. 5. 90–92. Kyiv: Akademperiodika. [in Ukrainian].

Розділ 1

ПОРОДОРУЙНІВНИЙ ІНСТРУМЕНТ З НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

УДК 624.131.1 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-19-26

Г.М. Эфендиев, член-корр. НАН Азербайджана; **Р.А. Исаев,** д-р философии;
И.А. Пиривердиев, докторант[1]; **И.И. Джанзаков,** д-р техн. наук;
С.К. Буктыбаева, канд. техн. наук[2]

[1]Институт Нефти и Газа Национальной Академии наук Азербайджана, ул. Ф. Амирова, 9, AZ1000, г. Баку, e-mail: galib_2000@yahoo.com, raminisayev@gmail.com, igorbaku@yandex.ru
[2]Атырауский Университет Нефти и Газа им. С. Утебаева, 060027, мкр. Привокзальный, ул. Баймуханова, 45А, г. Атырау, Республика Казахстан, e-mail: dzhanzakov-aing@mail.ru, saulek1@mail.ru

ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА БУРЕНИЯ СКВАЖИН НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ, ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И ТЕХНОЛОГИЙ

Качество и полнота информации о буримости горных пород оказывает большое влияние на эффективность технологических решений, принимаемых при бурении скважин. Рассмотренные в настоящей статье анализ и обобщение опыта использования получаемой при бурении информации и оценка ее качества играют важнейшую роль при применении различных методов повышения качества информации при принятии решений на различных этапах бурения.

При анализе работы долот целесообразно разделять разрез на однородные интервалы и в их пределах рассматривать закономерности изменения показателей бурения. Но решение задач моделирования технологических процессов существенно затрудняется наличием неопределенности, связанной как с использованием случайных, так и нечетких величин. В связи с этим успешно применяется нечеткая логика, где дисперсия зависит от скрытых, внутренне присущих параметров и погрешности измерений.

В данном статье рассмотрено применение отмеченных положений на примере прогнозирования литологии, а также буримости пород разреза пробуренных скважин по комплексу признаков, полученных в результате геолого-геофизических и технологических исследований в процессе бурения скважин. В качестве признаков, характеризующих свойства пород, выбраны пористость, карбонатность и плотность, которые также оказывают влияние на их буримость. По отмеченным методам выполнены расчеты, в результате которых получена совокупная нечеткая вероятность. При сравнении литологий, которые возможны в равной степени, имеют похожие вероятности, гармоническое комбинирование выделяет любой индикатор, указывающий на то, что выбор определенной литологии маловероятен. Литологический прогноз с помощью нечеткой логики основан на утверждении о том, что конкретный тип литологии может вызвать любое показание на исходных данных, в частности, каротажной диаграмме, хотя некоторые показания более вероятны, чем другие.

Таким образом, применение комплексной информации в сочетании с методами математической статистики и нечеткой логики позволяет повысить качество получаемой информации и требует ее соответствующего анализа, что особенно важно в малоизученных регионах. Благодаря этому становится возможным принятие более эффективных решений при выборе технических средств и технологии.

***Ключевые слова**: нечеткая логика, буримость, горная порода, принятие решений, информация, геолого-технологические исследования.*

Введение

Эффективность технологических решений, принимаемых при бурении скважин, в значительной степени зависит от полноты и качества информации о буримости горных пород. Однако, как показывает анализ, качество получаемой при бурении информации не всегда соответствует требованиям проектирования, что в свою очередь затрудняет процесс принятия

решений. Низкое качество получаемой информации является одной из причин принятия ошибочных решений, что в свою очередь приводит к возникновению осложнений, аварий, и, в целом, снижению технико-экономических показателей бурения скважин.

Исходя из этого, настоящий доклад посвящен анализу и обобщению опыта использования получаемой при бурении информации, оценке ее качества, путям применения различных методов повышения качества информации при принятии решений на различных этапах бурения.

Значение комплексной информации при принятии решений в процессе бурения скважин

В результате выполненных исследований в различных научных и научно-производственных организациях предложены методы, позволяющие оценивать свойства горных пород как по кернам, шламу, с помощью результатов геофизических исследований скважин, так и по данным геолого-технологических исследований в процессе бурения.

В целом, анализ выполненных работ показывает, что добиться повышения уровня принимаемых решений в настоящее время можно при использовании комплексной геолого-геофизической и технологической информации, которая составляет основу принимаемых технологических решений. Такого характера информация может быть получена различными путями. Для ее получения и использования наряду с этим необходимо использовать современные методы обработки данных и анализа информации. Ранее нами предложены методы количественной оценки свойств горных пород по качественному их описанию, моделирования показателей буримости по результатам геолого-технологических исследований, с применением статистических методов производилось выделение однородных по буримости интервалов. При этом неоднородность, нечеткость и случайный характер факторов затрудняют проведение отмеченного анализа. В данном случае надежной основой могут послужить методы, учитывающие отмеченные неопределенности [1–7], которые в последнее время получили широкое развитие. Большое значение имеют также и методы изучения геологических разрезов в процессе бурения [4–7].

Применение при этом результатов ГТИ в комплексе ГИС позволяет глубже изучить разрез и тем самым повысить качество принимаемых решений.

Результаты моделирования и оценки свойств горных пород, слагающих разрез скважины

При анализе геолого-технологической информации о бурении скважин, в частности, и данных, связанных с измерениями вообще, приходится иметь дело с погрешностями, неопределенностью и неустойчивыми корреляционными связями между исследуемыми параметрами. Такие затруднения присущи техническим, технологическим, геологическим и геофизическим исследованиям вследствие сложностей, связанных с созданием и применением более точных приборов для измерения показателей бурения, характеристик пластов, в особенности со сложным геологическим строением, режимных параметров и др. При геомеханическом моделировании приходится сталкиваться с трудностями, связанными с прогнозными оценками, интерпретацией результатов, выделением однородных интервалов и принятием решений. Становится очень сложным проведение сравнительного анализа между значениями одного и того же параметра, замеренными различными путями. Например, на простое измерение технологических параметров, скорости проходки, показателей свойств пород разреза может повлиять комплекс возмущающих воздействий, которые учесть невозможно; к ним можно отнести колебания нагрузки на долото, минералогический состав пород, их литология, насыщающие флюиды, проникновение фильтрата бурового раствора и др. В отличие от традиционных методик, целью которых является сведение погрешностей к минимуму, оценка и анализ погрешностей позволяют заметить, что в данной погрешности

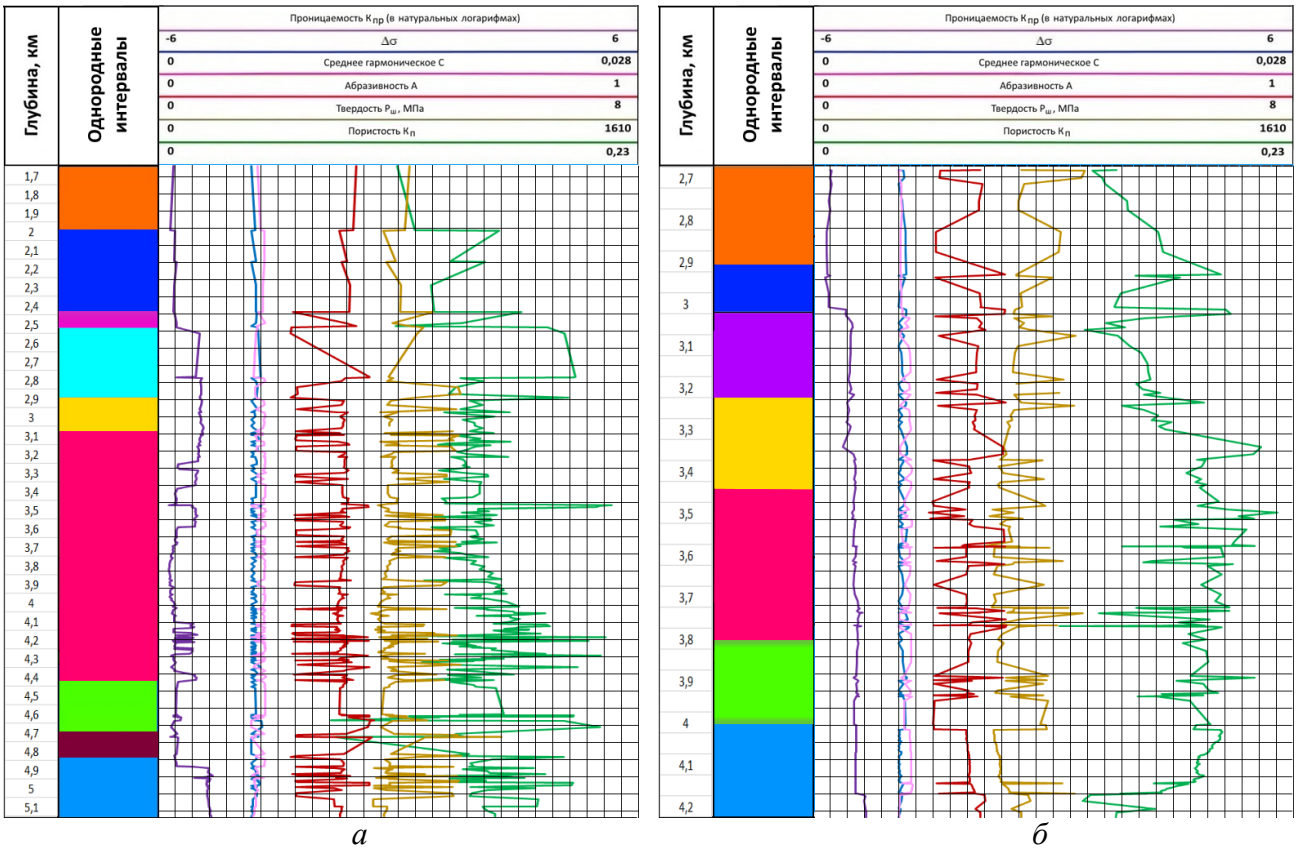
скрыта полезная информация [1, 7–9]. Информацию об ошибке можно использовать с целью создания надежного инструмента, который бы дополнял традиционные методики, необходимые технологам, геологам и геофизикам при решении задач прогнозирования.

При анализе работы долот целесообразно разделять разрез на однородные интервалы и в их пределах рассматривать закономерности изменения показателей бурения. Для этих целей предложены различные классификационные методы. Одним из простых методов, который позволяет производить эту операцию, является известный из геологии метод Д.А. Родионова. Согласно данному методу [8], вначале предполагается однородность массива по всей глубине и рассчитывается критерий Д.А. Родионова для каждого интервала по предложенному автором выражению [10].

Данный критерий широко использовался при расчленении разреза скважины на однородные по буримости интервалы [4, 5, 8, 9].

На рис. 1 на примере двух скважин показаны изменения твердости и абразивности с глубиной в сравнении с механической скоростью проходки различными долотами. Там же выделены однородные интервалы, разбуренные одинаковыми типами долот. Приведенные данные обработаны методом «скользящей средней», что позволяет снизить амплитуду разброса данных и четче выделить тенденцию изменения рассматриваемого параметра.

На сегодняшний день успешно применяется при оценке и использовании характеристик пласта нечеткая логика [1, 6, 7, 11, 12]. При этом дисперсия зависит от скрытых, внутренне присущих параметров и погрешности измерений. Дисперсия около среднего значения является одним из главных условий, порождающих причины нечеткости, и в связи с этим в работе [7] авторами сделана попытка обоснования, почему данный параметр характеризует нечеткость и требует применения именно нечеткой логики.



а *б*

Рис. 1. Результаты анализа информации о бурении двух скважин на месторождении Бахар: а – скважина Х, б – скважина ХХ

В целом, как показывает анализ, решение задач моделирования технологических процессов существенно затрудняется наличием неопределенности, связанной как с использованием случайных, так и нечетких величин.

Рассмотрено применение отмеченных положений на примере прогнозирования литологии, а также буримости пород разреза пробуренных скважин по комплексу признаков (твердость, абразивность, показатель литологии, пористость, проницаемость и др.), полученных в результате геолого-геофизических и технологических исследований в процессе бурения скважин. Анализ распределения показал, что для каждого из перечисленных признаков, за исключением проницаемости, оно подчиняется нормальному закону (проницаемость подчиняется логнормальному закону, поэтому в качестве значений взяты их логарифмы) [3–7]. В этих работах приводятся выражения и изложение методов, основанных на применении теории вероятностей и нечеткой логики, а также результаты интерпретации комплексной геолого-геофизической и технологической информаций. С применением отмеченных подходов можно производить уточнение свойств горных пород, а также выделение однородных интервалов. В представленном докладе в качестве признаков, характеризующих свойства пород, выбраны пористость, карбонатность и плотность, которые также оказывают влияние на их буримость.

По отмеченным методам выполнены расчеты, в результате которых получена совокупная нечеткая вероятность:

$$C_f = \frac{3}{\frac{1}{F(K_п)} + \frac{1}{F(\text{Карб.})} + \frac{1}{F(\rho)}}$$

Данный процесс повторяется для каждого литотипа *f*. Литотип, связанный с наибольшей совокупной нечеткой возможностью, принимается как наиболее вероятный для данного набора признаков. Соответствующая нечеткая вероятность $C_j(max)$ повышает степень достоверности литологического прогноза. На примере разреза рассмотренной в качестве примера скважины проведены расчеты по отмеченной схеме; результаты приведены на рис. 2.

На рис. 2 показаны две литологические колонки – приведенная в проекте скважины и уточненная по отмеченной расчетной схеме. Показано сопоставление выделенных литологических типов пород со значениями нечетких вероятностей. Рассматриваемая в настоящем докладе методика была реализована путем анализа большого объема данных по нескольким скважинам и отличается от традиционных тем, что нечеткая логика комбинирует нечеткие возможности гармонически, исходя из сравнения результатов оценки нескольких признаков. При сравнении литологий, которые возможны в равной степени, имеют похожие вероятности, гармоническое комбинирование при этом выделяет любой индикатор, указывающий на то, что выбор определенной литологии маловероятен.

Литологический прогноз с помощью нечеткой логики основан на утверждении о том, что конкретный тип литологии может вызвать любое показание на исходных данных, в частности, каротажной диаграмме, хотя некоторые показания более вероятны, чем другие.

Таким образом, развитие современных технических средств и технологий для информационного обеспечения процесса бурения скважин и их широкое внедрение позволяют повысить качество получаемой информации и требуют ее соответствующего анализа. Оперативная информация, получаемая в процессе бурения, имеет большое значение при бурении скважин, особенно в малоизученных регионах со сложными горно-геологическими и экологическими условиями. При этом, как видно из рис. 1, имеется возможность провести сравнительный анализ изменений свойств горных пород и скорости проходки, выделить

однородные интервалы по свойствам горных пород и буримости в целом, проследить за интервалами возможных осложнений и т. д.

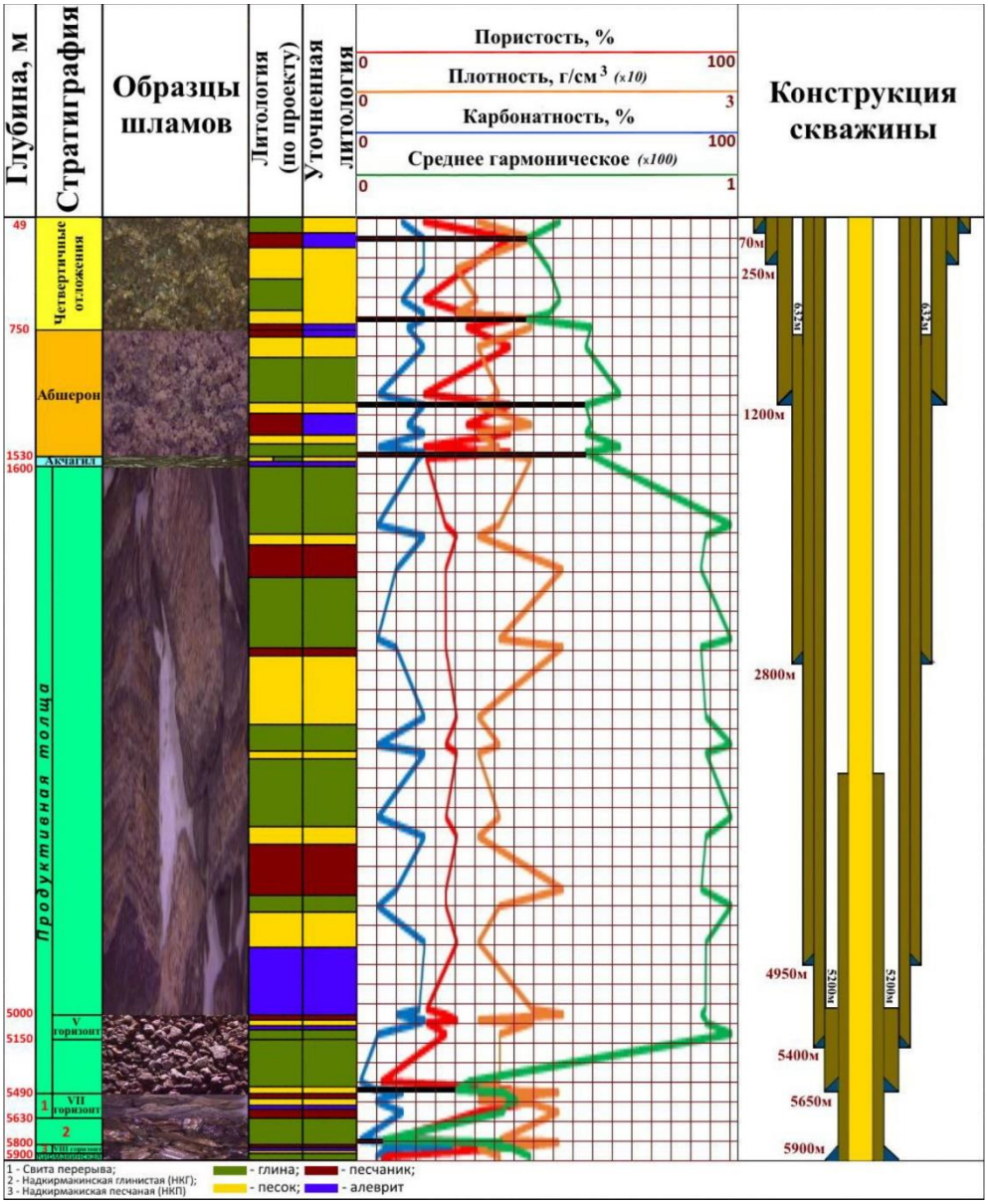


Рис. 2. Характеристики геологического разреза скважины и ее конструкция

Г.М. Ефендієв, Р.А. Ісаєв, І.А. Пірівєрдієв[1], І.І. Джанзаков, С.К. Буктибаєва[2]

[1]Інститут Нафти і Газу Національної Академії наук Азербайджану, м. Баку
[2]Атирауский Університет Нафти і Газу ім. С. Утебаєва, м. Атирау, Республіка Казахстан

ІНФОРМАЦІЙНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРОЦЕСУ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИН НА ОСНОВІ ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ, ТЕХНІЧНИХ ЗАСОБІВ І ТЕХНОЛОГІЙ

Якість і повнота інформації про буримість гірських порід впливає на ефективність технологічних рішень, що приймаються при бурінні свердловин. Розглянуті в цій статті аналіз і узагальнення досвіду використання одержуваної при бурінні інформації та оцінка її якості відіграють найважливішу роль при застосуванні різних методів підвищення якості інформації при прийнятті рішень на різних етапах буріння.

При аналізі роботи доліт доцільно розділяти розріз на однорідні інтервали і в їх межах розглядати закономірності зміни показників буріння. Але рішення задач моделювання технологічних процесів істотно ускладнюється наявністю невизначеності, пов'язаної як з використанням випадкових, так і нечітких величин. У зв'язку з цим успішно застосовується нечітка логіка, де дисперсія залежить від прихованих, внутрішньо властивих параметрів і похибки вимірювань.

У цій статті розглянуто застосування зазначених положень на прикладі прогнозування літології, а також буримости порід розрізу пробурених свердловин за комплексом ознак, отриманих в результаті геолого-геофізичних і технологічних досліджень в процесі буріння свердловин. В якості ознак, що характеризують властивості порід, обрані пористість, карбонатність і щільність, які також впливають на їх буримість. За зазначеним методом виконані розрахунки, в результаті яких отримана сукупна нечітка ймовірність. При порівнянні літологій, які можливі в рівній мірі, мають схожі ймовірності, гармонійне комбінування виділяє будь-який індикатор, який вказує на те, що вибір певної літології малоймовірний. Літологічний прогноз за допомогою нечіткої логіки заснований на твердженні про те, що конкретний тип літології може викликати будь-яке показання на вихідних даних, зокрема, каротажній діаграмі, хоча деякі свідчення більш вірогідні, ніж інші.

Таким чином, застосування комплексної інформації в поєднанні з методами математичної статистики і нечіткої логіки дозволяє підвищити якість одержуваної інформації і вимагає її відповідного аналізу, що особливо важливо в маловивчених регіонах. Завдяки цьому стає можливим прийняття більш ефективних рішень при виборі технічних засобів і технології.

***Ключові слова**: нечітка логіка, буримість, гірська порода, прийняття рішень, інформація, геолого-технологічні дослідження.*

G.M. Efendiyev, **R.A. Isayev**, **I.A. Piriverdiyev**[1], **I.I. Dzhanzakov**, **S.K. Buktybayeva**[2]

[1]*Institute of Oil and Gas of Azerbaijan National Academy of Sciences*
[2]*Atyrau University of Oil and Gas, Kazakhstan*

INFORMATION SUPPORT OF THE PROCESS OF DRILLING WELLS BASED ON THE APPLICATION OF MODERN METHODS, TECHNICAL MEANS AND TECHNOLOGIES

The quality and completeness of information on the drillability of rocks has a great influence on the efficiency of technological decisions taken when drilling wells. The analysis and generalization of the experience of using the information obtained during drilling and the assessment of its quality considered in this report play an important role in the application of various methods of improving the quality of information when making decisions at various stages of drilling.

When analyzing the work of bits, it is advisable to divide the section into homogeneous intervals and, within their limits, to consider the patterns of changes in drilling indicators. However, the solution of problems of modeling technological processes is significantly hampered by the presence of uncertainty associated with both the use of random and fuzzy quantities. In this regard, fuzzy logic is successfully applied, where the variance depends on hidden, inherent parameters and measurement error.

This paper discusses the application of the noted provisions using the example of predicting the lithology, as well as the drillability of rocks of the section of drilled wells according to a set of signs obtained as a result of geological-geophysical and technological research in the process of drilling wells. Porosity, carbonate content and density were selected as features characterizing the properties of rocks, which also affect their drillability. According to the above methods, calculations were performed, as a result of which the cumulative fuzzy probability was obtained. When comparing lithologies that are equally possible, have similar probabilities, harmonic combining highlights any indicator that shows that a particular lithology is unlikely to be selected. Fuzzy logic lithology prediction is based on the assertion that a particular type of lithology can cause any indication on the initial data, in particular the well log, although some indications are more likely than others.

Thus, the use of complex information in combination with the methods of mathematical statistics and fuzzy logic can improve the quality of the information received and requires its appropriate analysis, which is

especially important in poorly studied regions. Thanks to this, it becomes possible to make more effective decisions when choosing technical means and technology.

Key words: *fuzzy logic, drillability, rock formation, decision making, information, geological and technological research.*

Литература

1. Zadeh L.A. Fuzzy Sets // Information and Control.– 1965. – V. 8. – P. 338–353.
2. Aliev, R. A, Guirimov B. G. Type-2 Fuzzy Neural Networks and Their Applications. – Switzerland: Springer International Publishing, 2014. – 203 p.
3. Эфендиев Г. М., Кулиев Г. Г., Пиривердиев И. А., Джанзаков И.И., Буктыбаева С.К. Методы и средства повышения качества информации при принятии решений в управлении процессом бурения скважин // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Вып. 22. – 2019. – С. 52–62.
4. Efendiyev, G. M., Mammadov, P. Z., Piriverdiyev, I. A. Modeling and Evaluation of Rock Properties Based on Integrated Logging While Drilling with the Use of Statistical Methods and Fuzzy Logic // 10th International Conference on Theory and Application of Soft Computing, Computing with Words and Perceptions – ICSCCW-2019, Prague, Czech Republic, August 27–28, 2019. – Springer Nature Switzerland AG, Advances in Intelligent Systems and Computing, 2020. – P. 503–511.
5. Efendiyev G., Isayev R., Piriverdiyev I. Decision-Making while Drilling Wells based on the Results of Modeling the Characteristics of Rocks using Probabilistic-Statistical Methods and Fuzzy Logic. ISAIC 2020 // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. V. 1828. – P. 012016.
6. Brown D. F., Cuddy S. J., Garmendia-Doval A. B., McCall J. A. W. The Prediction of Permeability in Oil-Bearing Strata using Genetic Algorithms // Materials of the Third IASTED International Conference Artificial Intelligence and Soft Computing, Banff, Alberta, Canada, July 24-26, 2000.
7. Cuddy S. J., Glover, P. W. J. The Application of Fuzzy Logic and Genetic Algorithms to Reservoir Characterization and Modeling // Soft Computing for Reservoir Characterization and Modeling / Wong P., Aminzadeh F., Nikravesh M. (Eds.). – Physica-Verlag Heidelberg, 2002. – P. 219–241.
8. Родионов Д.А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. – М.: Недра, 1968. – 158 с.
9. Efendiyev G. M., Djafarova N. M., Djevanshir R. D. The optimum decision in cutting-type drilling bits selection with regard to their operating conditions and the vagueness of the task posed // Energy sources. – 1991. –V 13, N 2. – P. 243–250.
10. Хисметов Т. В., Эфендиев Г. М., Кирисенко О. Г., Маммадов Т.Н., Алиев М.С., Бакиров Ш.Х. Оценка показателей бурения и принятие решений на основе комплексной геолого-технологической информации // Нефтяное Хозяйство. – 2006. – № 10. – С. 42–44.
11. Родионов Д. А. Статистические решения в геологии. – М.: Недра, 1981. – 231 с.
12. Freund J.E., Walpole R.E. Mathematical Statistics. – Prentice-Hall International, 1980. – 206 p.
13. Fang J. H., Chen H. C. Fuzzy modeling and the prediction of porosity and permeability from the compositional and textural attributes of sandstone // Journal of Petroleum Geology – 1997. – V. 20, N 2. – P. 185–204.

Поступила 11.08.21

References

1. Zadeh, L. (1965). Fuzzy Sets. *Information and Control, 8*, 338–353.
2. Aliev, R. A, & Guirimov, B. G. (2014). *Type-2 Fuzzy Neural Networks and Their Applications*. Switzerland: Springer International Publishing.
3. Efendiev G. M., Guliev H. H., Piriverdiev I. A., et al. (2019). Metody i sredstva povysheniia kachestva informacii pri priniatii reshenii v upravlenii processom bureniia skvazhin [Methods and means of improving the quality of information when making decisions in managing the process of drilling wells]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 52–62 [in Russian].
4. Efendiyev, G. M., Mammadov, P. Z., & Piriverdiyev, I. A. (2020). Modeling and Evaluation of Rock Properties Based on Integrated Logging While Drilling with the Use of Statistical Methods and Fuzzy Logic. Proceedings from *10th International Conference on Theory and Application of Soft Computing, Computing with Words and Perceptions'19*. (pp. 503–511). Springer Nature Switzerland AG, Advances in Intelligent Systems and Computing.
5. Efendiyev, G., Isayev, R., Piriverdiyev, I. (2021). Decision-Making while Drilling Wells based on the Results of Modeling the Characteristics of Rocks using Probabilistic-Statistical Methods and Fuzzy Logic. ISAIC 2020. *Journal of Physics: Conference Series, 1828*, 012016.
6. Brown, D. F., Cuddy, S. J., Garmendia-Doval, A. B., & McCall, J. A. W. (2000). The Prediction of Permeability in Oil-Bearing Strata using Genetic Algorithms. Proceedings from *the Third IASTED International Conference Artificial Intelligence and Soft Computing, Banff, Alberta, Canada, July 24-26.*
7. Cuddy, S. J., & Glover, P. W. J. (2002). The Application of Fuzzy Logic and Genetic Algorithms to Reservoir Characterization and Modeling. *Soft Computing for Reservoir Characterization and Modeling, 1,* 219-241.
8. Rodionov, D.A. (1968). *Statisticheskie metody razgranicheniia heolohicheskikh obektov po kompleksupriznakov [Statistical methods for differentiating geological objects by a complex of features]*. Moscow: Nedra [in Russian].
9. Efendiyev, G. M., Djafarova, N. M., & Djevanshir, R. D. (1991). The optimum decision in cutting-type drilling bits selection with regard to their operating conditions and the vagueness of the task posed. *Energy sources, 13, 2*, 243–250.
10. Khismetov, T. V., Efendiyev, G. M., Kirisenko, O. G., et al. (2006). Otsenka pokazatelei bureniia i priniatie reshenii na osnove kompleksnoi geologo-tehnologicheskoi informatsii [Assessment of drilling performance and decision-making based on integrated geological and technological information]. *Neftianoe Hoziaistvo. – Oil Industry, 10*, 42–44 [in Russian].
11. Rodionov, R. A. (1981). *Statisticheskie reshenija v geologii [Statistical solutions in geology]*. Moscow: Nedra [in Russian].
12. Freund, J. E., & Walpole., R. E. (1980). *Mathematical Statistics.* Hoboken, NJ: Prentice-Hall International.
13. Fang, J. H., & Chen, H. C. (1997). Fuzzy modeling and the prediction of porosity and permeability from the compositional and textural attributes of sandstone. *Journal of Petroleum Geology, 20, 2*, 185–204.

УДК 620.22-621.921.34 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-27-36

Б. Т. Ратов[1], **М. О. Бондаренко**, **В. А. Мечник**[2], доктори технічних наук; **В. В. Стрельчук**[3], д-р фіз.-мат. наук; **В. М. Колодніцький**[2], **А. С. Ніколенко**[3], кандидати. фіз.-мат. наук; **Д. Л. Коростишевський**, **Н. Ф. Пошванюк**[2], інженери

[1]НАТ «Казахський національний дослідницький технічний університет ім. К. І. Сатпаєва», м. Алмати, Казахстан, e-mail: ratov.bt@gmail.com ua
[2]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна, e-mail: bond@ism.kiev ua
[3]Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ WC–Co, ЗМІЦНЕНИХ ДОБАВКОЮ CrB_2

Методами холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням сформовані зразки композитів діаметром 10 мм і товщиною 8 мм на основі карбіду вольфраму і кобальту з різним (від 0 до 10 %) вмістом дибориду хрому. Комплексне дослідження композитів з використанням традиційних методів випробувань механічних властивостей в поєднанні з методами цифрової оптичної та скануючої мікроскопії дозволили встановити стабільні кореляційні зв'язки між вмістом добавки CrB_2 з середнім розміром зерен WC, параметрами мікроструктури, границею міцності під час згинання і границею міцності під час стиску.

Показано, що для композитів WC–6 %Co (% за масою) спостерігається крупнозерниста структура як з прямим контактом зерен WC, так і з крупними ділянками кобальтової зв'язки. Введення до складу композита добавки CrB_2, навпаки, дозволяє сформувати більш дрібнозернисту структуру, параметрами якої можна цілеспрямовано керувати, змінюючи її концентрацію. Встановлено оптимальний вміст CrB_2 в композиті WC–6Co з точки зору комплексу фізико-механічних властивостей. Додавання 4 % дибориду хрому до складу композиту WC–6Co спричиняє істотне підвищення границі міцності під час згинання (від 2000 до 2500 МПа) і границі міцності під час стиску (від 5300 до 5500 МПа).

Ключові слова: *композит, карбід вольфраму, кобальт, диборид хрому, склад, концентрація, вакуумне гаряче пресування, структура, властивості.*

Вступ

На даний час в нафтовидобувній промисловості виникає зацікавленість до композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) на основі матриць з твердого сплаву WC–Co [1]. Це пов'язано з тим, що WC–Co тверді сплави володіють низкою перспективних властивостей, таких як – міцність, жаростійкість, зносостійкість, твердість, теплопровідність, теплостійкість і хімічна стабільність [2], що дозволяє використовувати їх у якості матриці КАМ бурового інструменту різного функціонального призначення [3]. Властивості таких КАМ обумовлені хімічним складом, структурою і морфологією, наявністю тих чи інших фаз, розмірами вихідних компонентів і їх розподілом в матеріалі матриці, які, в свою чергу, залежать від способів і технологічних режимів спікання [4–6]. Властивості розглядуваних КАМ можна значно оптимізувати, правильно підібравши порошки WC і Co, а також спосіб і технологічні режими спікання.

Одним з основних факторів, що впливають на робочі характеристики таких композитів, є спосіб і технологічні режими спікання [7]. Різниця в температурах і кінетиці спікання компонентів обумовлює нелінійність залежності механічних властивостей композитів (особливо з різним процентним співвідношенням WC і Co) від температури і тривалості спікання. Крім цього, спікання цих композитів зазвичай супроводжується інтенсивним ростом зерен в силу рекристалізації, яка відбувається при високих температурах, що погіршує їх властивості.

Перспективним методом, який дозволяє покращити властивості композитів, є вакуумне гаряче пресування. При застосуванні цього метода рекристалізація при спіканні і, відповідно, ріст зерен не відбуваються або через зниження температури і тривалості спікання, або за рахунок оптимізації процесів усадки [8]. У зв'язку з цим особливо актуальними є дослідження підвищення зносостійкості наявних і створення нових КАМ з необхідним комплексом властивостей.

Цій проблемі присвячена велика кількість робіт, в яких повідомляється про спроби отримання розглядуваних композитів, що мають поліпшені механічні (твердість, тріщиностійкість, зносостійкість) властивості. В [9] з'ясовано, що механізм поліпшення механічних і експлуатаційних характеристик в композитах алмаз–(WC–6%Co–0,5%CrB_2) порівняно з композитами алмаз–(WC–6%Co) полягає в формуванні однорідної зеренної структури і фазового складу матриці, зменшенні середнього розміру зерна WC, формуванні в матриці напруженого стану, що стискає алмазні зерна, а також в запобіганні виділенню вуглецю при графітизації алмазних зерен. Розмір зерна матриці істотно впливає на її механічні властивості і, як наслідок, властивості КАМ. На даний час існує безліч доказів, що великий розмір зерна (більше 2 мкм) є причиною спонтанних мікротріщин, поганих механічних властивостей, зокрема низьких в'язкості руйнування і зносостійкості [10, 11]. У зв'язку з цим ведуться роботи по зниженню розміру зерна в матриці КАМ до субмікронного чи нанометрового рівня.

У той же час, в літературі практично відсутні дані про структуру і властивості розглядуваних композитів з іншим вмістом добавки CrB_2. Згідно з численними експериментальними даними, зразки таких композитів розрізняються складом, структурою і властивостями. До найбільш важливих факторів, в більшості визначальних для властивостей композитів, належать: процентне співвідношення компонентів композита і характер їх просторового розподілу, концентрація CrB_2, розмір зерен WC, Co і CrB_2. Варіювання перерахованих факторів дозволяє управляти структурою і властивостями композитів. При розробці композиційних матеріалів на основі WC–Co сплавів нового покоління важливим є комплексне дослідження впливу добавок CrB_2 в широкому інтервалі концентрації на їхні структури та властивості.

Метою цієї роботи було дослідження впливу добавки порошку CrB_2 в інтервалі від 0 до 10 % (за масою) на структуру композиційних матеріалів WC–6Co, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, які використовуються для бурових інструментів.

Матеріали та методи дослідження

Для приготування вихідних сумішей для спікання зразків композитів діаметром 10 мм і товщиною 8 мм методом пресування при кімнатній температурі й подальшого вакуумного гарячого пресування за тиску 30 МПа використовували порошки карбіду вольфраму (WC) марки С (СТП 00196144-0727–2004) з середнім розміром частинок порошку 4,0–9,0 мкм, кобальту (Co) марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) з середнім розміром частинок порошку 2,0 мкм і дибориду хрому (CrB_2) (70,62 % Cr і 29,30 % B) з середнім розміром частинок порошку 5–7 мкм (ТОВ ВКФ «Синтех-Продукт», м. Москва, Росія) (ТУ 6-09-03-385–76). Склад вихідних сумішей і зразків композитів наведено в табл. 1.

Таблиця 1. **Склад вихідних сумішей для спікання зразків композитів, % (за масою)**

Зразок	WC	Co	CrB_2
1	2	3	4
1	94	6	–
2	93,53	5,97	0,5
3	93,06	5,94	1

Закінчення табл. 1

1	2	3	4
4	92,59	5,91	1,5
5	92,12	5,88	2
6	90,24	5,76	4
7	88,36	5,64	6
8	86,48	5,52	8
9	84,60	5,40	10

Суміші порошків змішували насухо в змішувачі зі зміщеною віссю обертання впродовж 8 год. Питома потужність змішувача становила 8 Вт/г. Для поліпшення спресованості, зменшення тертя між пресуванням і стінками прес-форми, а також для підвищення міцності вводили пластифікатор. При холодному пресуванні в якості пластифікатора використовували синтетичний каучук, розчинений в бензині АІ-95 в кількості 3 % (за масою). Слід зазначити, що при більшій кількості пластифікатора збільшується вміст вільного вуглецю в результаті розкладення синтетичного каучуку на етапі спікання, що негативно позначається на механічних і експлуатаційних властивостях композита. Пресування приготовлених сумішей здійснювали при кімнатній температурі на гідравлічному пресі в сталевих формах при тиску 500 МПа. Спікання брикетів проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням в інтервалі температури 20–1450 °С при тиску 30 МПа впродовж 8 хв [12]. Нагрівання до температури ізостатичної витримки здійснювали з постійною швидкістю 250 °С/хв. Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Перед проведенням мікроструктурних, механічних і трибологічних досліджень поверхню спечених зразків відполіровували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,04 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Морфологію вихідних порошків спечених зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі РЕМ-106І (Суми, Україна) з потенціалом прискорення 30 кВ. Мікроструктуру шліфів спечених композитів на основі карбіду вольфраму, що містять ~6 % кобальтової зв'язки та різний відсоток інгібітору росту зерен CrB_2, досліджено з використанням цифрової оптичної та скануючої мікроскопії. Вимірювання проведені на оптичному мікроскопі *Carl-Zeiss NU2E* та зондовому мікроскопі *Nano Scope IIIa Dimension* 3000^{TM} (*Bruker Inc.*) Для візуалізації міжзеренних границь поверхні шліфів травились у суміші азотної кислоти та етилового спирту у співвідношенні 3:1 при кімнатній температурі протягом 10 хвилин.

Визначення границі міцності під час згинання R_{bm} (методом триточкового випробування на згинання) проводили з використанням універсальної випробувальної машини *Instron* 3344 (*INSTRON Limited*) в режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1мкм/с. Відеофіксацію зразків у процесі згинання (зі швидкістю 10000 кадрів в секунду) проводили з використання швидкісної відеокамери *Photron FASTKAM Mini UX*100 *M*1. Визначення границі міцності під час стиску проводили з використанням наземної двухколонної сервогідравлічної випробувальної машини *MTS* 870 Landmark (MTS) в режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 мкм/с. Для цього вирізали зразки у вигляді паралелепіпеда з площею поперечного перерізу 2×2 мм.

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1 представлені рентгенограми сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням зразків з різним вмістом інгібітора CrB_2. Як видно з рис. 1, на рентгенограмах досліджуваних зразків реєструються 2Θ рефлекси, що відповідають структурним фазам гексагональної структури WC (PDF Number 010-89-2727) з

параметрами кристалічної гратки a = 0,2906 нм, c = 0,2837 нм, графіту (PDF Number 000-56-0160) з параметрами кристалічної гратки a = 0,2461 нм, c = 0,6708 нм, та фазам орторомбічної структури B_2CoW_2 (PDF Number 010-72-1276).

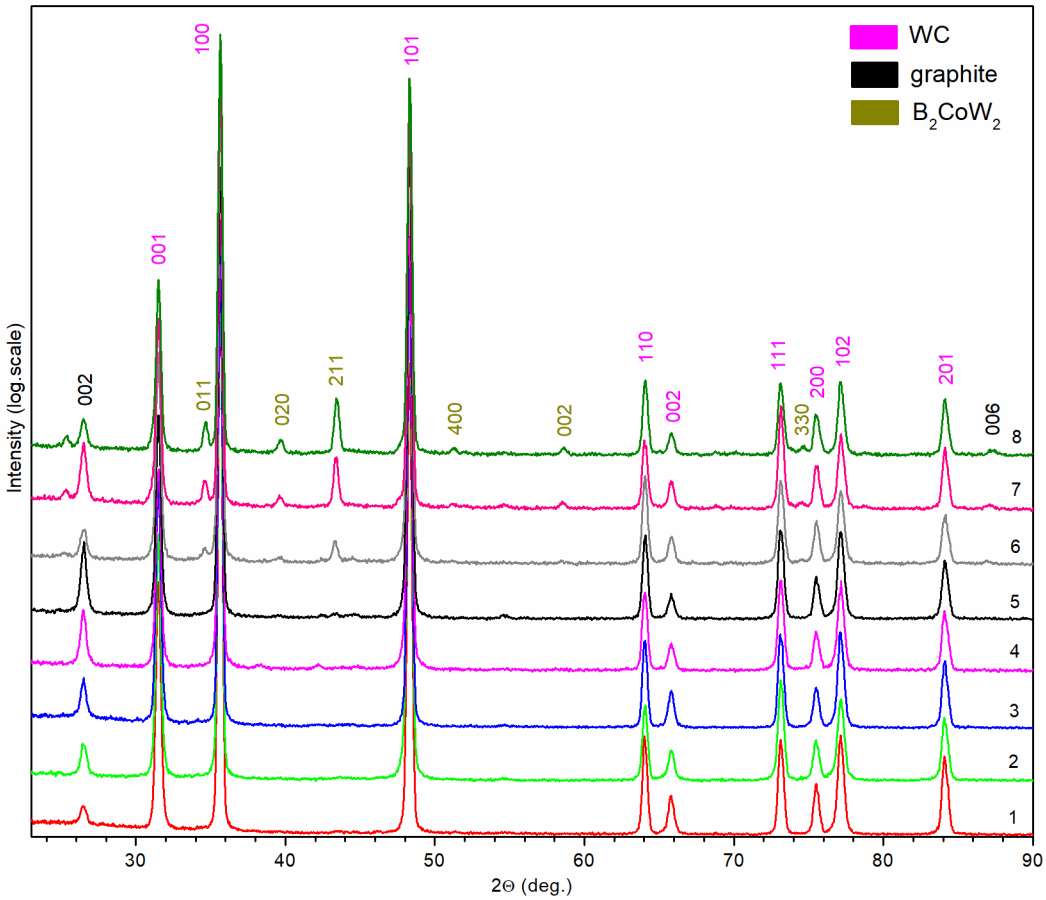
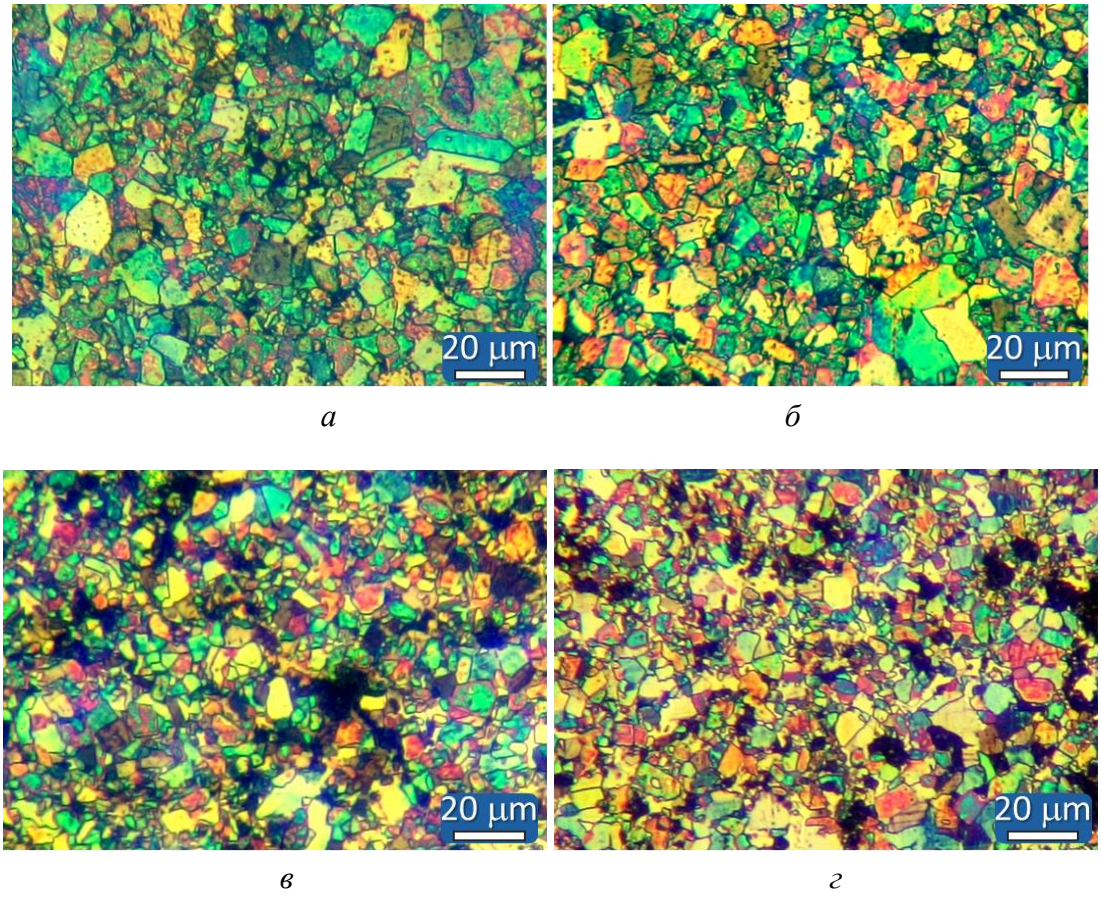


Рис. 1. Рентгенограми досліджуваних зразків 94WC–6Co з різним вмістом CrB_2. Різними кольорами позначено рефлекси структурних фаз WC, графіту та CoW_2B_2

Слід відзначити, що на рентгенограмах відсутні рефлекси від фази CrB_2. Це може бути пов'язано із тим, що в розглядуваній системі WC–Co–CrB_2 при заданих технологічних режимах відбувається утворення твердого розчину вольфраму і вуглецю в кобальті і карбідів складу $(Cr, W)_xC_y$ (де x, y >1) [13]. Наявність фази B_2CoW_2 на рентгенограмі свідчить про взаємодію атомів вольфраму і кобальта з атомами бору під дією високої температури. Аналіз всіх представлених на рис. 1 рентгенограм засвідчує про відсутність піків від будь-яких інших фаз. Таким чином, спікання зразків композиційних матеріалів з різним вмістом добавок порошку дибориду хрому при температурі 1450 ° приводить до розпаду CrB_2 фази і утворення кінцевого фазового складу: WC + B_2CoW_2 + $C_{графіт}$ + твердий розчин вольфраму і вуглецю в кобальті. Усе це може впливати на фізико-механічні властивості спечених композитів.

Для оцінок розмірів зерен засобами цифрової оптичної мікроскопії, поверхні шліфів травились різний час до отримання однакових перепадів висот рельєфу і забарвлення. Відповідні зображення для зразків з різним вмістом інгібітора приведені на рис. 2. Різні кольори зерен зумовлені тим, що під час окислювального травлення шліфа на ньому виникає тонка окисна плівка, товщина якої залежить від кристалографічної орієнтації зерна.



а *б*

в *г*

Рис. 2. Оптичні мікросвітлини травлених шліфів зразків композитів WC–Co з різним вмістом CrB_2: а – 94WC–6Co (зразок 1); б – 93,06WC–5,94Co–1CrB_2 (зразок 3); в – 86,48WC–5,52Co–8CrB_2 (зразок 8); г – 86,60WC–5,40Co–10CrB_2 (зразок 9)

У різний колір забарвлюються і зерна фаз карбіду вольфраму іншої стехіометрії. Особливості кольорової палітри шліфів є поза дослідженнями в даній роботі. Наведені зображення наочно ілюструють ефект зменшення розміру зерен в зразках з вмістом CrB_2 8 % і 10 % (рис. 2, *в*, *г*) порівняно із вихідним зразком (*а*) та зразком із 1 % CrB_2 (*б*).

Кількісно цей ефект представлений гістограмами рис. 3. З використанням програмного забезпечення сегментування та аналізу зображень, розпізнані окремі зерна (вставки на (*а*, *б*)) та визначені їх площі. За лінійний розмір зерна прийнято діаметр круга еквівалентної площі.

З гістограм рис. 3, *а*, *б* видно, що розподіли за розмірами мають логнормальний характер, що свідчить про незавершеність процесів Освальдівського дозрівання. Затягнуті хвости в бік більших розмірів свідчать про значну різнозернистість (відношення найбільшого розміру до найменшого). Найбільш ймовірним розміром зерна у вихідному зразку є 3,7 мкм, а введення 10 % CrB_2 зменшує розмір до 2,5 мкм. Однак статистика за кількістю зерен в таких різнозернистих структурах може бути не зовсім коректною. Більш інформативним є визначення типового розміру зерна виходячи із площі (практично об'ємної долі матеріалу), яку вони займають (рис. 3, *в*, *г*). В розподілах діаметрів зерен, зважених за площею, типовим для вихідного зразка слід вважати розмір 5,6 мкм, а для зразка із 10 % CrB_2 – 3,4 мкм. При цьому зважений розподіл розмірів зерен вихідного зразка є більш розтягнутим в бік великих зерен. Слід звернути увагу на значне розчинення компонентів в системі WC–Co–CrB_2. Так, якщо для системи WC–6Co (зразок 1) характерна незначна розчинність компонентів один в одному, то в системі 86,60WC–5,40Co–10CrB_2 (зразок 9) має місце суттєве взаємне розчинення компонентів, що спричиняє зменшення їх розмірів в процесі спікання.

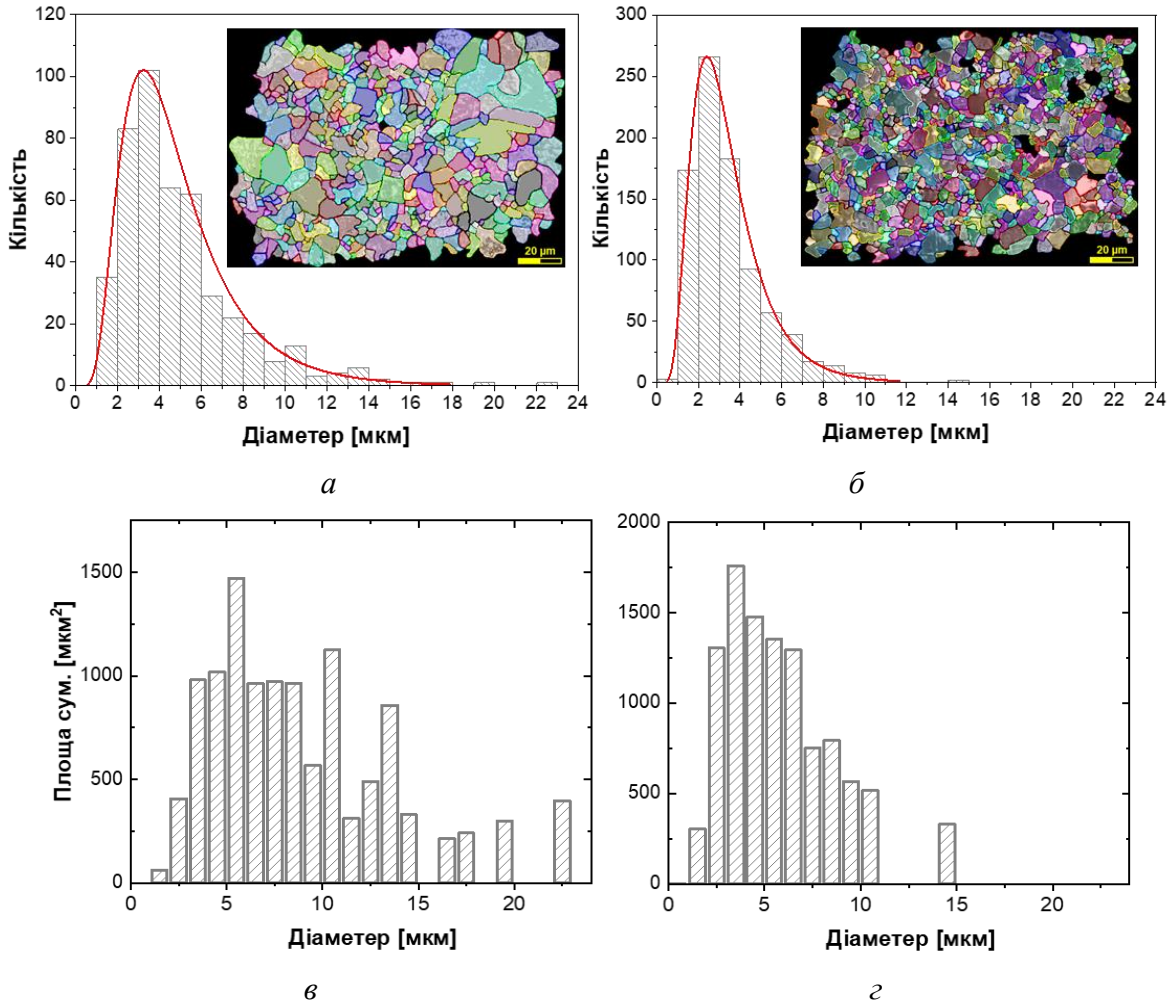


Рис. 3. Гістограми ефективних діаметрів зерен у вихідному зразку (а) та зразку із 10 % вмістом CrB_2. Криві показують відповідні логнормальні розподіли. в, г – відповідні гістограми, зважені за площею зерен

Можна впевнено стверджувати, що результати досліджень свідчать про ефективність використання запропонованих технологічних прийомів з точки зору однорідності розподілення компонентів в об'ємі (в структурі) композита і забезпечення не тільки їх інгібуючого впливу на процеси рекристалізації карбідних зерен, але і здрібнювання їх. Результати вимірювання розмірів зерен наочно демонструють, що в спечених композитах, які містять в своєму складі добавки дибориду хрому (зразки 3, 8 і 9), порівняно з композитом, що не містить у складі дибориду хрому (зразок 1), стабільно забезпечується зменшення середнього розміру карбідного зерна (див. рис. 3). Усе це може впливати на фізико-механічні властивості спечених композитів.

Таким чином, показано локалізацію фази CrB_2 в міжзеренних границях і її кластеризацію при збільшенні вмісту. Наявність даної фази перешкоджає процесам Освальдівського дозрівання і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи майже двохкратне зменшення розміру зерен при вмісті 10%.

В табл. 2 наведені значення границі міцності під час згинання R_{bm} і границі міцності під час стиску R_{cm}, для спечених зразків при різній концентрації CrB_2. Встановлено, що виготовлений зразок 1 ($C_{CrB_2} = 0$) в описаних вище технологічних режимах характеризується значеннями границі міцності під час згину R_{bm} = 2000 МПа. Однак, введення малих (одиниці

процентів) концентрацій дибориду хрому сприяє збільшенню значень R_{bm} (див. табл. 1). При C_{CrB_2} = 4 % (за масою) (зразок 6) границя міцності під час стиску досягає максимальних значень R_{bm} = 2500 МПа. Подальше збільшення вмісту CrB_2 у складі вихідної шихти (зразки 7–9) призводить до поступового зменшення значень R_{bm}. Таким чином, показано, що залежність R_{bm} від концентрації (C_{CrB_2}) має максимум при C_{CrB_2} = 4 %.

Таблиця 2. **Механічні характеристики спечених зразків композиційних матеріалів**

Зразок	Концентрація CrB_2, % (за масою)	Границя міцності під час згинання R_{bm}, МПа	Границя міцності під час стиску R_{cm}, МПа
1	0	2000	5300
2	0,5	2250	5390
3	1	2370	5420
4	1,5	2410	5446
5	2	2470	5490
6	4	2500	5500
7	6	2420	5470
8	8	2350	5460
9	10	2230	5430

При дослідженні границі міцності під час стиску R_{cm} також виявлено позитивний вплив добавки дибориду хрому в складі композита. Так, границя міцності під час стиску для зразка 1 досягає значень R_{cm} = 5300 МПа (див. табл. 2). При збільшенні концентрації дибориду хрому в складі вихідної шихти (зразки 2–6) значення R_{cm} як і значення R_{bm} поступово зростають. При C_{CrB_2} = 4 % (за масою) (зразок 6) границя міцності під час стиску досягає максимальних значень R_{cm} = 5500 МПа. Подальше збільшення концентрації CrB_2 у складі композитів призводить до їх окрихчування і зменшення границі міцності під час стискання).

Спостережувальні немонотонні залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту CrB_2 є результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів. Відзначимо, що ефективність дисперсійного механізму зміцнення наростає зі збільшенням C_{CrB_2}, але максимальні значення границь міцності під час згину та стиску досягаються при C_{CrB_2} = 4 % (за масою). Такому зростанню рівня властивостей цього композита може відповідати зміна фазового складу після спікання та утворення кінцевої структури.

Таким чином, експериментально підтверджено, що використання мікропорошку дибориду хрому для виробництва породоруйнівних вставок з підвищеними механічними характеристиками методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням перспективне для виробництва високоефективних бурових інструментів.

Висновки

Виконані дослідження показали, що додавання CrB_2 до складу композитів 94WC–6Co, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, впливає на їхню структуру, границю міцності під час згинання і границю міцності під час стиску. Характер і ефективність цього впливу залежить від концентрації CrB_2:

1. Показано, що присутність CrB_2 у складі вихідної шихти перешкоджає процесам Освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму з 5,6 мкм до 3,4 мкм при вмісті 10 %.

2. Спечені зразки композитів WC–6 Co з різним вмістом CrB_2 складаються із структурних фаз гексагональної групи WC і орторомбічної групи B_2CoW_2 та аморфного вуглецю. При цьому параметри кристалічної фази B_2CoW_2 в залежності від вмісту CrB_2 змінюються.

3. Встановлено оптимальний вміст CrB_2 в композиті WC–6Co з точки зору комплексу фізико-механічних властивостей. Додавання 4 % дибориду хрому до складу композиту WC–6Co спричиняє істотне підвищення границі міцності під час згинання (від 2000 до 2500 МПа) і границі міцності під час стиску (від 5300 до 5500 МПа).

4. Перевищення 4-процентного вмісту CrB_2 у складі композита призводить до поступового зменшення границі міцності під час згинання і границі міцності під час тиску внаслідок окрихчування композита.

5. Показано, що спостережувальні залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту CrB_2 є результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів.

Створення композиційних матеріалів WC–Co–CrB_2 з підвищеними фізико-механічними властивостями має істотне значення для оптимізації конструкцій бурового інструменту різного технологічного призначення, підвищення його надійності, енергозбереження, поліпшення експлуатаційних властивостей.

B. T. Ratov[1], **N. A. Bondarenko**[2], **V. A. Mechnik**[2], **V. V. Strel'chuk**[3], **V. M. Kolodnitskyi**[2], **A. S. Nikolenko**[3], **D. L. Korostyshevskyi**[2], **N. F. Poshvanyuk**[2]

[1]K.I. Satbayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: ratov.bt@gmail.com ua
[2]Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, E-mail: bond@ism.kiev ua
[3]V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

FEATURES OF THE MICROSTRUCTURE OF WC–CO COMPOSITES STRENGTHENED WITH CrB2 ADDITIVE

Samples of composites 10 mm in diameter and 8 mm thick based on tungsten carbide and cobalt with different (from 0 to 10%) chromium diboride content were formed by cold pressing methods followed by vacuum hot pressing. A comprehensive study of composites using traditional methods of testing mechanical properties in combination with methods of digital optical and scanning microscopy made it possible to establish stable correlations between the content of the CrB_2 additive with the average grain size of WC, microstructure parameters, bending strength, and ultimate compressive strength.

It is shown that for the composites WC–6% Co (%wt), a coarse-grained structure is observed both with direct contact of WC grains and with large areas of cobalt binder. The doping of CrB_2 additive in the composition of the composite, on the contrary, makes it possible to form finer-grained structures, the parameters of which can be purposefully controlled by changing its concentration. The optimal content of CrB_2 in the WC–6Co composite from the point of view of the complex of physical and mechanical properties has been established. The addition of 4% chromium diboride in the composition of the WC–6Co composite causes a significant increase in the ultimate bending strength (from 2000 to 2500 MPa) and ultimate compressive strength (from 5300 to 5500 MPa).

Keywords: *composite, tungsten carbide, cobalt, chromium diboride, composition, concentration, vacuum hot pressing, structure, properties.*

Б. Т. Ратов[1], **Н. А. Бондаренко**[2], **В. А. Мечник**[2], **В. В. Стрельчук**[3], **В. Н. Колодницкий**[2], **А. С. Николенко**[3], **Д. Л. Коростышевский**[2], **Н. Ф. Пошванюк**[2]

[1]*Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан*
[2]*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*
[3]*Институт физики полупроводников имени В. Е. Лашкарева НАН Украины, г. Киев*

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ WC–CO, УПРОЧНЕННЫХ ДОБАВКОЙ CrB_2

Методами холодного прессования с последующим вакуумным горячим прессованием сформированы образцы композитов диаметром 10 мм и толщиной 8 мм на основе карбида вольфрама и кобальта с различным (от 0 до 10 %) содержанием диборида хрома. Комплексное исследование композитов с использованием традиционных методов испытаний механических свойств в сочетании с методами цифровой оптической и сканирующей микроскопии позволили установить стабильные корреляционные связи между содержанием добавки CrB_2 со средним размером зерен WC, параметрами микроструктуры, пределом прочности при изгибе и пределом прочности при сжатии.

Показано, что для композитов WC-6 % Co (по массе) наблюдается крупнозернистая структура как с прямым контактом зерен WC, так и с крупными участками кобальтовой связки. Введение в состав композита добавки CrB_2, наоборот, позволяет сформировать более мелкозернистую структур, параметрами которой можно целенаправленно управлять, изменяя ее концентрацию. Установлено оптимальное содержание CrB_2 в композите WC-6Co с точки зрения комплекса физико-механических свойств. Добавление 4 % диборида хрома в состав композита WC-6Co вызывает существенное повышение предела прочности при изгибе (от 2000 до 2500 МПа) и предела прочности при сжатии (от 5300 до 5500 МПа).

Ключевые слова: *композит, карбид вольфрама, кобальт, диборид хрома, состав, концентрация, вакуумное горячее прессование, структура, свойства.*

Література

1. Carol D.F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 1999. Vol. 17, no. 1–3. P. 123–132.
2. Hiroyuki Saito, Akira Iwabuchi, Tomoharu Shimizu. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. Wear. 2006. Vol. 261, no. 2. P. 126–132.
3. Belnap D., Griffo A. Homogeneous and structured PCD/WC–Co materials for drilling. Diam. Relat. Mater. 2004. Vol. 13, no. 10. P. 1914–1922.
4. Christensen M., Wahnstrom G., Lay S. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. Acta Mater. 2007. Vol. 55. P. 1515–1521.
5. Zhilin Li, Lihui Zhu. Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains. Journal of Central South University (Science and Technology). 2010. Vol. 41. P. 521–525.
6. Lihui Zhu, Kun Liu, Zhilin Li. Study on the hardening and toughening mechanisms of wc–co cemented carbides with plate-like WC grains. Rare Metal Mater. Eng. 2011. Vol. 40. P. 443–446.
7. Azcona I., Ordonez A., Sanchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals. J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37, no. 19. P. 4189–4195.
8. Mechnik V. A., Bondarenko N. A., Dub S. N., Kolodnitskyi V. M., Nesterenko Yu. V., Kuzin N. O., Zakiev I. M., Gevorkyan E .S. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn—VN metal matrix for diamond containing composites. Materials Characterization. 2018. Vol. 146. P. 209–216.

9. Novikov N. V., Bondarenko N. A., Zhukovskii A. N. The effect of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drill bit inserts. 1. Kinetic description of systems $C_{diamond}$–VK6 and $C_{diamond}$–(VK6–CrB_2–W_2B_5). Fizicheskaya Mezomekhanika. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
10. Todd R.I., Derby B. Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiC_p composites. Acta Materialia. 2004. Vol. 52, no. 6. P. 1621–1629.
11. Kounga Njiwa A.B., Galal Yousef S., Fett T., Rödel J. Influence of microcracking on crack-tip toughness of alumina. Engineering Fracture Mechanics. 2005. Vol. 72, no. 7. P. 1011–1019.
12. Pat. 6617271 B1 USA, IC C04B 35/56. Tungsten carbide cutting tool materials / V. Y. Kodash, E. S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
13. Bondarenko N. A., Novikov N. V., Mechnik V. A., Olejnik G. S., Vereshchaka V. M. Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond–WC–6Co carbide system. Sverkhtverdye Materialy. 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.

Надійшла 20.05.21

References

1. Carol, D.F. (1999). Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater, 17, 1–3,* 123–132.
2. Saito, H., Iwabuchi, A., & Shimizu, T. (2006). Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear, 261, 2,* 126–132.
3. Belnap, D., & Griffo, A. (2004). Homogeneous and structured PCD/WC–Co materials for drilling. *Diam. Relat. Mater., 13, 10,* 1914–1922.
4. Christensen, M., Wahnstrom, G., & Lay, S. (2007). Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *Acta Mater., 55,* 1515–1521.
5. Li, Zh., & Zhu L. (2010). Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Journal of Central South University (Science and Technology), 41,* 521–525.
6. Zhu, L., Liu, K., & Li, Zh. (2011). Study on the hardening and toughening mechanisms of wc–co cemented carbides with plate-like WC grains. *Rare Metal Mater. Eng., 40,* 443–446.
7. Azcona, I., Ordonez, A., Sanchez, J.M., & Castro, F. (2002). Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci., 37, 19,* 4189–4195.
8. Mechnik, V. A., Bondarenko, N. A., Dub, S. N., et.al. (2018). A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn—VN metal matrix for diamond containing composites. *Materials Characterization, 146,* 209–216.
9. Novikov, N. V., Bondarenko, N. A., & Zhukovskii, A. N. (2005). The effect of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drill bit inserts. 1. Kinetic description of systems $C_{diamond}$–VK6 and $C_{diamond}$–(VK6–CrB_2–W_2B_5). *Fizicheskaya Mezomekhanika – Physical mesomechanics, 8, 2,* 99–106.
10. Todd, R.I., & Derby, B. (2004). Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiC_p composites. *Acta Materialia, 52, 6,* 1621–1629.
11. Kounga Njiwa, A.B., Galal Yousef, S., Fett, T., & Rödel J. (2005). Influence of microcracking on crack-tip toughness of alumina. *Engineering Fracture Mechanics, 72, 7,* 1011–1019.
12. Kodash, V. Y., & Gevorkian E. S. (2003). Pat. of USA 6617271.
13. Bondarenko, N. A., Novikov, N. V., Mechnik, V. A., et al. (2004). Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond–WC–6Co carbide system. *Sverkhtverdye Materialy – Superhaed materials, 26, 6,* 3–15.

УДК 622.243.055 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-37-45

М.Є. Чернова[1], **Я.В. Кунцяк**, доктори технічних наук[1,2]

[1]Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Карпатська, 15, 76000 Івано-Франківськ, e-mail: miracherri1@gmail.com
[2]ПАТ НДІКБ бурового інструменту, пр. Палладіна, 44, 03680 м Київ, Україна, e-mail: 3312833@ukr.net

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕАЛІЗАЦІЇ ВИСОКОМІЦНІСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ОБВАЖНЕНИХ БУРИЛЬНИХ ТРУБ

Основною метою досліджень, наведених у статті, є підвищення ефективності будівництва глибоких похило-скерованих і горизонтальних свердловин.

Враховуючи достатньо високу собівартість бурових робіт, а також підвищення цін світового ринку на металопрокат, нами було запропоновано використовувати в якості звичайних обважнених бурильних труб аналогічні труби, але з приварними різьбовими кінцями. Зварні з'єднання самі по собі є концентраторами напружень. Тому є необхідність в досконалій технології зварки бурильних труб, котра зможе забезпечити безаварійність їх експлуатації.

Нами розглядається метод визначення фізико-механічних напружень у зварному з'єднанні обважнених бурильних труб з приварними різьбовими кінцями. Залежно від типу зварювання та термічної обробки зварного з'єднання, науковий інтерес представляє картина розподілу таких напружень в зварному шві до та після термічної обробки. Ми використовуємо математичну модель, що здатна розглядати розподіл напружень на стадії охолодження з урахуванням явища пластичної деформації, що супроводжується зміцненням за рахунок підвищення межі текучості.

Така використовувана модель дозволяє провести дослідження перебігаючих та залишкових термомеханічних полів, що формуються на етапі охолодження.

Таке математичне моделювання процесу термообробки зварного з'єднання обважнених бурильних труб дає можливість за довільних функціональних коефіцієнтів тепловіддачі з навколишнім середовищем (газ, рідина) оцінити, як та від чого залежить рівень перебігаючих і залишкових напружень зварних з'єднань. Тут важливими складовими у процесі відпуску є метод зварювання, фізико-механічні характеристики матеріалів зварного шва, параметри зміцнення й коефіцієнти тепловіддачі матеріалів, що є складовими зварного з'єднання обважнених бурильних труб з приварними різьбовими кінцями.

Таки труби, з приварними різьбовими кінцями, забезпечують можливість економії дороговартісної легованої сталі. Це, в свою чергу, буде сприяти зниженню собівартості бурових робіт.

***Ключові слова**: напруження, межа текучості, пластична деформація.*

Статистичний аналіз аварій, що відбуваються з бурильними колонами за умов буріння свердловин роторним способом, довів, що підвищення швидкості проведення бурових робіт та підвищення техніко-економічних показників є неможливим без розроблення високоміцнісних конструкцій бурильних і обважнених бурильних труб (ОБТ).

За вимогами стандартів ОБТ мусять продукуватися зі сталі 38ХН3МФА з відповідними механічними властивостями, а саме: $\sigma_{0,2} = 736$ МПа, $\psi = 10\%$, $a_n = 0{,}6$ МПа, твердість 285–341 НВ. За відсутності такої сталі дозволяється продукування ОБТ з марки сталі 40ХН2МА чи інших марок, за умови, що після термічної обробки вони мають наступні механічні властивості: $\sigma_{0,2} = 736$ МПа, $\psi = 10\%$, $a_n = 0{,}5$ МПа, твердість не нижча за 255 НВ.

На теперішній час здебільшого використовуються збалансовані ОБТ, виходячи з того, що ресурс роботи звичайних ОБТ є нижчим, аніж збалансованих. Перенарізування різьб

гарячекатаних ОБТ здійснюють, переважно, через 400 годин експлуатування, а збалансованих – через 2500 годин. Але збалансовані ОБТ мають один недолік, що полягає в їхній довжині, так як довжина їх продукування є меншою за 6 метрів. За довільних умов експлуатації час від часу виникає потреба в перенарізуванні різьб, а після декількох таких операцій довжина труби стає коротшою за 5 метрів. Саме з цієї причини такі труби йдуть у металобрухт, що з економічної точки зору не є вигідним та рентабельним.

З метою економії дефіцитних труб та задля підвищення їх експлуатаційних характеристик, а також задля покращення техніко-економічних показників буріння свердловин, нами було запропоновано застосування зварних конструкцій обважнених збалансованих бурильних труб (ОБТСС), довжина яких складає 9–12 метрів.

Загальновідомо, що призначення середньої частини ОБТ полягає переважно у створенні навантаження на породоруйнівний інструмент. Тому, з метою економії дороговартісної дефіцитної легованої сталі, ми запропонували середню частину стальних збалансованих обважнених бурильних труб (ОБТСС) продукувати з вуглеводневої сталі, а приварні кінці труб, на яких нарізається різьба, виготовляти з легованої сталі (А.с. 1232775 СССР МКИ Е21В17/00. Утяжеленная бурильная труба). Така конструкція дозволяє проводити об'ємну термообробку різьбових кінців, що дає можливість значно підвищити якість сталі, а збільшення довжини ОБТ сприяє підвищенню часу їх експлуатації в 2–3 рази.

Експлуатаційні характеристики ОБТСС залежать, перш за все, від опору втомі їх різьбових з'єднань, тому значний науковий інтерес становлять дослідження, пов'язані з вибором способу продукування таких труб та з визначенням оптимальних режимів зварювання, котрі забезпечили б максимальну міцність зварних швів та високу експлуатаційну надійність зварних конструкцій ОБТ.

Проведення наукових досліджень у цьому напрямку вимагають великої кількості експериментального матеріалу, тому дуже важливим є передування теоретичних досліджень у цьому напрямку. Такі дослідження, на сучасному етапі розвитку цифрових технологій, мусять базуватися на методах математичного моделювання. Це дає можливість проводити експериментальні дослідження, враховуючи наперед визначені характеристики, що описують не тільки напружений стан зварного з'єднання в умовах деформівного впливу, а й наслідки процесу охолодження для механічної поведінки зварної конструкції в цілому.

Відомі різноманітні способи зварювання у техніці. Найбільшого застосування набули такі як газове зварювання, напівавтоматичне та автоматичне дугове зварювання, зварювання обертовою дугою в магнітному полі, контактно-стикове, ультразвукове, лазерне та інші. В Україні найбільш часто за створення зварних з'єднань застосовують електродугове та контактно-стикове зварювання. За умов створення зварної конструкції ОБТ, у яких товщина стінок є в межах 35–80 мм, необхідно було обирати такий спосіб зварювання, який міг би забезпечити достатню якість і міцнісні властивості зварного з'єднання. Межа міцності зварних з'єднань, продукованих електродуговим способом зварювання, в середньому становить 40 МПа, у той час як межа міцності різьбових з'єднань становить 75–80 МПа. Основними вимогами, що накладаються на зварні з'єднання ОБТ, є підвищення їх межі міцності в 2-3 рази в порівнянні з межею міцності різьбового з'єднання. Ця умова виключає можливість втомного руйнування ОБТ на зварному шві.

Результати експериментальних досліджень на натурних зразках ОБТ-146 за вимогами ГОСТ 6996-80 довели, що термообробка зварних швів за температур Т=600–650ºС сприяє зниженню межі текучості та зникненню внутрішніх напружень у зварних швах.

Високотемпературний відпуск – це поширений вид термообробки конструкцій, метою якого є покращення їх експлуатаційних характеристик шляхом пониження чи ліквідації залишкових напружень. Так як цей процес є не лише трудомістким, але й таким, що підвищує

вартість конструкцій, то доцільність такого процесу мусить базуватися на підставі оцінки очікуваного рівня залишкових напружень.

До недавна були відсутніми ефективні теоретичні моделі опису стадій термічної обробки конструкцій, тому наявність залишкових напружень оцінювалась за результатами експериментальних методів, а це має багато недоліків [1].

Термічна обробка ОБТ включає стадію нагріву, витримки (за якої здійснюється головна релаксація напружень) та охолодження до природного стану. Хоча скорочення процесу на стадії охолодження є економічно вигідним для виробництва, це може спричинити пластичну деформацію зварного шва конструкції через наявність значного градієнта температур. Окремі відомі математичні моделі опису термомеханічних процесів за стадії термообробки враховували лише деякі специфічні особливості поведінки конструкції.

В роботах з визначення раціональних режимів термічної обробки ОБТ [2] практично не досліджувались нестаціонарні теплові процеси. Розглядалися лише теплові режими, що спричинюють пружну деформацію [3]. Чуттєвість характеристик матеріалу за температурних залежностей не враховувалась.

Аналізуючи відомі роботи [4, 5], можна стверджувати, що в існуючих моделях термопластичної поведінки тіл не розглядалися сумісно з нестаціонарним температурним полем наявність початкових напружень, термосприйнятність, зміцнення матеріалів, складна історія температурного навантаження, що є властивими для процесу відпуску. Наприклад, на стадії нагріву металічних тіл до високих температур та витримки в температурному полі $T_{вит}$ відбувається пониження або повне зняття напружень, пов'язане, зокрема, з пониженням модуля пружності E та границі текучості σ_T за підвищення температури. Через те, що процес охолодження може бути джерелом нових напружень, через ріст E та σ_T, ефективність процесу термообробки в значній мірі залежить від реалізованого теплового режиму охолодження, а напруження, що формуються за цього, стають визначальними для завершення процесу.

Математична модель розглядає процес термічної обробки зварного з'єднання ОБТ на стадії охолодження з урахуванням того, що матеріали термічно сприйнятливі й за час відпуску не відбувається фазових перетворень, а також можлива пластична деформація зі зміцненням через зростання межі текучості σ_T.

Враховується, що відомий розподіл початкових (для охолодження) температур $T_{витр}$ й напружень $\left\{\hat{\sigma}^{(0)} = \hat{\sigma}_{витр}\right\}$, зовнішні механічні навантаження $\{P_n\}$ та умови витримки. З'єднання знаходиться в умовах конвекційного теплообміну з довколишнім середовищем.

Особливості охолодження (термосприйнятливість характеристик матеріалу та можливість виникнення пластичної деформації за умов зміцнення) пов'язані з початковими високими максимальними температурами витримки за локального розподілу підвищених температур, для яких є можливими значні градієнти.

Допускаючи квазістатичні деформаційні процеси та можливість пружно-пластичної деформації, придатною до застосування є покрокова математична модель визначення температурного й напружено-деформівного стану тіл, що здатні до пластичної деформації, за умов охолодження по високотемпературній витримці з урахуванням температурної залежності всіх термомеханічних властивостей матеріалу.

На початках нестаціонарне температурне поле $T(x,t)$ відносно області S_0, що зазнаватиме охолодження, обмежується співвідношенням теплопровідності:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\lambda_q(T)\frac{\partial T}{\partial x_i}\right) = C(T)\frac{\partial T}{\partial t}$$

в декартовій системі координат (x_1, x_2, x_3) для термосприйнятливих тіл з початковими та граничними умовами [6]

$$T(\{x\},t)\big|_{t=0} = T_0(\{x\}) = T_{витр}$$

$$-\lambda_q(T)\frac{\partial T}{\partial n}\big|_{\mathrm{H}_0} = \beta(T(\{x\},t) - T_C)$$

тут $T_{витр}$ – температура витримки; t – час; $\{x\} = \{x_1, x_2, x_3\}'$ – вектор точки в декартових координатах; n – вектор нормалі до ще недеформованої поверхні H_0, що обмежує область Ω_0; $\lambda_q(T)$ – коефіцієнт теплопровідності; $C(T)$ – питома об`ємна теплоємність; β – коефіцієнт тепловіддачі; T_C – термодинамічна температура середовища.

Наступний крок розглядає квазістатичну обмежену задачу зі змінними Лагранжа з визначення невідомих переміщень u, деформацій $\hat{\varepsilon}$ та напружень $\hat{\sigma}$ термосприйнятливого тіла з початковими врівноваженими напруженнями $\{\hat{\sigma}^{(0)}\}$, що задовольняють вираз:

$$[B]'\{\tilde{\sigma}^{(0)}\} = 0,$$

$$[n]'\{\tilde{\sigma}^{(0)}\}\big|_{\mathrm{H}_{0\sigma}} = 0,$$

задані масовими силами $\{F\}$, поверхневими напруженнями $\{P_n\}$ в області $H_{0\sigma} \subset H_0$, переміщеннями $\{u'\}$ в області $H_{0\sigma} \subset H_0$ $(H_{0\sigma} \cup H_{0u} = H_0, H_{0\sigma} \cap H_{0u} = \varnothing)$ за відомого розв'язку задачі теплопровідності в температурному полі, рівняння рівноваги, геометричне лінійне співвідношення, рівняння стану що мають вигляд:

$$[B]'(\{\tilde{\sigma}^{(0)}\} + \{\tilde{\sigma}\}) + \{F\} = 0,$$
$$\{\varepsilon\} = [B]\{u\},$$

$$\{d\sigma\} = \begin{cases} [D]\{d\varepsilon\}, \text{ за умови } \Phi < \mathrm{K}^2 \\ [D^{ep}]^{t+dt}(\{d\varepsilon\} - \{d\varepsilon^T\}) + \\ + [dD^{ep}] \times (\{\varepsilon\}^t - \{\varepsilon^p\}^t - \{\varepsilon^T\}^t) + \\ + \{\Psi\}^{t+dt} dT, \text{ за умови } \Phi = \mathrm{K}^2 \end{cases}$$

та відповідні граничні умови

$$[n]'(\{\tilde{\sigma}^{(0)}\} + \{\tilde{\sigma}\})\big|_{\mathrm{H}_{0\sigma}} = \{P_n\},$$
$$\{u\}\big|_{\mathrm{H}_{0\sigma}} = \{u^*\}.$$

тут $[B]$ – матриця диференціальних операторів геометричних співвідношень у системі координат $\{x\}$; $\{\tilde{\sigma}^{(0)}\}$, $\{\tilde{\sigma}\}$ – вектори Піолі-Кирхгофа першого роду початкових та невідомих напружень, відповідно;

$\{\varepsilon\}$ – вектор деформації Гріна; $\{F\}=\{F_1,F_2,F_3\}'$ – вектор масових сил; $[n]$ – матриця напрямних косинусів зовнішньої нормалі $\{n\}$ до поверхні H_0; $[D]$ – матриця ізотермічних пружних модулів для ізотропного матеріалу; $[D^{ep}]^{t+dt}$, $[dD^{ep}]$, $\{\Psi\}^{t+dt}$ – матрично-векторні величини, що є в рівнянні стану, і є функцією ізотермічних пружних модулів; $[dD]$ – приріст ізотермічних пружних модулів, пов'язаних зі зміною температури та інших параметрів стану; $\left\{\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma}\right\}$ – похідна лівої частини функції текучості Φ; $\{\varepsilon^p\}$, $\{\varepsilon^T\}$ – пластичні та температурні складові повної деформації $\{\varepsilon\}$; K^2 – права частина умови текучості, визначає поверхню течії в просторі напружень; $t, t+dt$ – індекси, що ідентифікують значення величин моментів деформації.

Для анізотропного зміцнюваного термосприйнятного матеріалу функція текучості має вигляд:

$$F\left(\{\sigma\}^t-\{\gamma\}^t\right)=\mathrm{K}^2\left(\int d\bar{\varepsilon}_i^{\,p},T^t\right),$$

що описує матеріали за ізотропно-кінематичного зміцнення, через зсув поверхні текучості в просторі напружень, що відбувається через відповідне зміщення її центру $\{\gamma\}^t$ й ізотропного розширення, що описується правою частиною рівняння, тут інтеграл

$$\int d\bar{\varepsilon}_i^{\,p}=\int\frac{d\bar{\varepsilon}_i^{\,p}}{dt}dt$$

є параметр Одквіста, де величина

$$d\bar{\varepsilon}_i^{\,p}=\sqrt{\frac{2}{3}d\varepsilon_{ij}^p d\varepsilon_{ji}^p}$$

визначає інтенсивність приросту пластичної деформації (що не є рівна приросту інтенсивності деформації) [7].

Критерієм початку виникнення пластичних деформацій є умова Мізеса:

$$\sqrt{\frac{3}{2}\{\bar{s}\}^{t\,\prime}\{\bar{s}\}^t}=\sigma_T+\beta^* b\left(\varepsilon_i^{pt}\right)^m\quad\left(0\le\beta^*\le 1\right)$$

модифікована на випадок ізотропно-кінематичного зміщення [6], тут $\varepsilon_i^{\,p}$ – інтенсивність пластичних деформацій; b, m – параметри зміцнення матеріалу.

Частковими випадками цього рівняння є ізотропне зміцнення ($\{\gamma\}^t=0;\,0<\beta^*\le 1$), кінематичне зміщення ($\{\gamma\}^t\ne 0\ (t>0,\ \beta^*=0)$), ідеальний матеріал ($\{\gamma\}^t=0,\ \beta^*=0$).

Зміщення центра поверхні описано за правилом Циглера [7]

$$\{d\gamma\}=d\mu\left(\{\sigma\}^t-\{\gamma\}^t\right)$$

тут –

$$d\mu=\frac{\left(\left\{\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma}\right\}^{t\,\prime}\{d\sigma\}-2\mathrm{K}\frac{\partial\mathrm{K}}{\partial\bar{\varepsilon}_i^{\,p}}d\bar{\varepsilon}_i^{\,p}-2\mathrm{K}\frac{\partial\mathrm{K}}{\partial T}dT\right)}{\left\{\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma}\right\}^{t\,\prime}\left(\{\sigma\}^t-\{\gamma\}^t\right)}$$

За покроковою апроксимацією рівняння реалізуються за допомогою розрахункових алгоритмів методом кінцевих елементів. Критерієм збіжності ітераційного процесу є умова:

$$\delta_0\ge\frac{\{\Delta q\}_N^{j\,\prime}\{\Delta q\}_N^j}{\left(\sum_{i-1}^{j}\{\Delta q\}_N^{tj}\right)'\cdot\left(\sum_{i-1}^{j}\{\Delta q\}_N^t\right)},$$

тут δ_0 – точність розрахунків у ітераційному процесі.

За використання довільного типу зварювання у зварному з'єднанні завжди утворюються залишкові напруження, що понижують міцнісні характеристики зварного шва. Саме тому вибір технології процесу зварювання, підігріву, відпуску має значний вплив на зростання межі міцності зварного з'єднання. Зокрема, попередній нагрів знижує нерівномірність розподілу температур і разом з тим зменшує дію основного фактору, що й сприяє зварним напруженням і деформації. За високого відпуску після зварювання зварні напруження ліквідовуються за рахунок того, що під час нагріву межа текучості матеріалу суттєво знижується й у певному діапазоні стає наближеною до нуля, тому матеріал не виявляє опору пластичним деформаціям, завдяки чому внутрішні напруження зникають [8].

Застосування пропонованого методу отримання картини залишкових напружень у зварних швах ОБТ за різних методів відпуску дозволяє робити висновок про те, яким саме способом варто реалізувати процес, у якому конкретному середовищі (газове, рідке й за якого складу) реалізовувати термовідпуск, у якому діапазоні температур та за якого градієнту.

Висновки

Пропонована технологія, що передбачає застосування математичної моделі термомеханічних процесів, які відбуваються під час термообробки зварного з'єднання ОБТ на етапі охолодження, з визначенням механічних та температурних полів методом кінцевих елементів, дає можливість розв'язати задачу термопластичності з урахуванням зміни параметрів пружності й додаткових навантажень. Це дає змогу провести дослідження поточних та залишкових термомеханічних полів, які формуються на етапі охолодження.

Це дозволяє отримати картину закономірностей:

- термомеханічної поведінки зварного шва ОБТ залежно від коефіцієнтів тепловіддачі β складових з'єднання;
- впливу міцнісних властивостей матеріалу на ріст (зниження) рівня напружень;
- впливу сповільнення процесу охолодження на ріст (зниження) рівня напружень.

Математичне моделювання процесу термообробки зварного з'єднання ОБТ дає можливість за різноманітних функціональних коефіцієнтів тепловіддачі з навколишнім середовищем (газ, рідина) оцінити залежність рівнів поточних та залишкових напружень зварних з'єднань під час процесу відпуску залежно від способу зварювання, фізико-механічних характеристик матеріалів шва, параметрів зміцнення й коефіцієнтів тепловіддачі складових зварного з'єднання ОБТ.

M. Ye. Chernova[1], **Ya. V. Kuntsiak**[1,2]

[1]*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ukraine*
[2]*PJSC SRIDB drilling tool, Kyiv, Ukraine*

PHYSICAL AND MECHANICAL FEATURES OF IMPLEMENTATION OF HIGH STRENGTH PROPERTIES OF THE WELDED JOINTS OF OVERLOADED DRILL PIPES

The main purpose of the research presented in the article is to increase the efficiency of construction of deeply directional and horizontal wells.

Taking into account the high cost of drilling operations, as well as the increase in prices on the world market for rolled metal products, we proposed using similar pipes, but with welded threaded ends, as ordinary heavy-weight drill pipes. Welded joints are stress concentrators in themselves. Therefore, a perfect technology for welding drill pipes is needed, which can ensure trouble-free operation.

Herein we consider the method of determination of stress in the connection weld of heavy-weight drill pipe with welded field ends. Depending on the type of welding and thermal processing of the connection weld, the pattern of stress distribution before and after thermal processing is of science interest. We use the mathematical model that

enables consideration of stress distribution on the stage of cooling taking into account the possible phenomenon of plastic deformation along with strengthening accompanied by increase of limit of liquidity.

This model used makes it possible to study the currents and residual thermo-mechanical fields formed during the cooling stage.

Such mathematical modeling of the process of heat treatment of a welded joint of heavy-duty drill pipes makes it possible, at various functional coefficients of heat transfer with the environment (gas, liquid), to evaluate how and on what the level the depended of flow and residual stresses of welded joints. Here, the important components for the tempering process are the welding method, the physical and mechanical characteristics of the seam materials, the hardening parameters and the heat transfer coefficients of the materials that make up the welded joint of the drill collars.

Such pipes, with welded threaded ends, make it possible to save expensive alloy steel. This, in turn, will help to reduce the cost of drilling operations.

***Key words**: straining, limit of strength, plastic deformation.*

М.Е. Чернова[1], **Я.В. Кунцяк**[1,2]

[1]*Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа*
[2]*ЧАО НИИКБ бурового инструмента*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УТЯЖЕЛЕННЫХ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ

Основной целью исследований, представленных в статье, есть повышение эффективности строительства глубоких наклонно-направленных и горизонтальных скважин.

Учитывая высокую себестоимость буровых работ, а также повышение цен мирового рынка на металлопрокат, нами было предложено использовать в качестве обычных утяжеленных буровых труб аналогичные трубы, но с приварными резьбовыми концами. Сварные соединения сами по себе являются концентраторами напряжений. Поэтому необходима совершенная технология сварки бурильных труб, которая сможет обеспечить безаварийность их эксплуатации.

Рассматривается метод определения физико-механических напряжений в сварном соединении утяжеленных бурильных труб с приварными резьбовыми концами. В зависимости от типа сварки и термической обработки сварного соединения научный интерес представляет картина распределения этих напряжений в сварном шве до и после термической обработки. Используется математическая модель, рассматривающая распределение напряжений на стадии охлаждения с учетом явления пластической деформации, сопровождаемая упрочнением за счет повышения предела текучести.

Эта используемая модель позволяет провести исследование текущих и остаточных термомеханических полей, формирующихся на этапе охлаждения.

Такое математическое моделирование процесса термообработки сварного соединения утяжеленных бурильных труб дает возможность при различных функциональных коэффициентах теплопередачи с окружающей средой (газ, жидкость) оценить, как и от чего зависит уровень поточных и остаточных напряжений сварных соединений. Здесь важными составляющими для процесса отпуска есть метод сварки, физико-механические характеристики материалов шва, параметры упрочнения и коэффициенты теплопередачи материалов, составляющих сварное соединение утяжеленных бурильных труб.

Такие трубы, с приварными резьбовыми концами, дают возможность экономии дорогостоящей легированной стали. Это, в свою очередь, будет способствовать снижению себестоимости буровых работ.

***Ключевые слова**: напряжения, предел текучести, пластическая деформация.*

Литература

1. Кушнір Р.М., Дмитрах І.М. Теорія і методи розрахунку напруженого стану та міцності твердих деформівних тіл з концентраторами напружень // Вісн. НАН

України. – 2013. – № 1. – С. 59–70; doi http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/42952.
2. Emre H.E., Kacar R. Effect of Post Weld Heat Treatment Process on Microstructure and Properties of Friction Welded Dissimilar Drill Pipe // Materials Research. – 2015. – V. 18, N 3. – P. 503–508.
3. Гачкевич О.Р., Михайлишин В.С. Математичне моделювання і дослідження напруженого стану тіл у процесі охолодження при високотемпературному відпалі // Математичні методи та фізико–механічні поля. – 2019. – Т. 47, № 3, – С. 186–198.
4. Liu P., Sun S., Xu S., Cao M., Feng K. Influence of holding time of annealing treatment on microstructure and properties of TIG welded joint for P91 heat–resistant steel tube // Kovove Mater. – 2018. – N 56. – P. 245–252.
5. Xu T, Jin Z, Feng Y, Song S, Wang D. Study on the static and dynamic fracture mechanism of different casing–drilling steel grades // Materials Characterization. – 2012. – V. 67–P. 1–9; doi 10.1016/j.matchar.2012.02.016.
6. Михайлишин В. С. Математична модель термопружно–пластичних процесів при технологічному зварюванні // Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій. – 2019.– № 30. – С.135–154; doi:10.15421/4219034.
7. Михайлишин В. С. Розв'язання задачі термопластичності для шаруватої сфери методом скінченних елементів // Фізико–хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 32–38; doi: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/134428.
8. Федосов О. В., Карпович О. В., Перерва В. О. Застосування електронного променя для відпалу зварних з'єднань титанового сплаву ВТ23 // Авиационно–космическая техника и технология. – 2015. – № 6(123). – С. 52–57.

Надійшла 22.06.21

References

1. Kushnir, R.M., & Dmytrah, I.M. (2013). Teoriia i metody rozrahunku napruzhenohgo stanu ta mitsnosti tverdyh deformivnyh til z kontsentratoramy napruzhen. *Visnyk NAN Ukrayiny*, 59–70.
2. Emre, H.E., & Kacar R. (2015). Effect of Post Weld Heat Treatment Process on Microstructure and Properties of Friction Welded Dissimilar Drill Pipe. *Materials Research, 18, 3,* 503–508.
3. Gachkevych, O.R., Myhailyshyn V. S. *(*2019). Matematychne modeliuvannia i doslidzhennia napryzhenoho stanu til v protsesi oholodzhennia pry vysokotemperaturnomu vidpali. *Mathematuchni methody ta fizyko–mehanichni polia Mathematical modeling and study of the stress state of bodies in the cooling process during high–temperature annealing*, *47, 3*, 186–198.
4. Liu, P., Sun, S., Xu, S., et al. (2018). Influence of holding time of annealing treatment on microstructure and properties of TIG welded joint for P91 heat–resistant steel tube. *Kovove Mater*., *56*, 245–252.
5. Xu, T, Jin, Z, Feng, Y, et al. (2012). Study on the static and dynamic fracture mechanism of different casing–drilling steel grades. *Materials Characterization, 67,*1–9.
6. Myhailyshyn, V. S. (2019). Matemaychna model termopryzhno–plastychnyh protsesiv pry tehnologichnomu zvariuvanni. [Mathematical model of thermoelastic–plastic processes in technological welding]. *Problemy obchysliuvalnoii mehaniky i mizhnosti konstrukzhii – Problems of computational mechanics and strength of structures, 30,* 135–154.
7. Myhailyshyn, V. S. (2014). Rozhviazhuvannia zadachi termoplastychnosti dlia sharuvatoi sfery metodom skinchenykh elementiv [Solving the problem of thermoplasticity for a

layered sphere by the finite element method]. *Fizyko–khimichna mehanika materialiv – Physico-chemical mechanics of materials, 50, 1,* 32–38.

8. Fedosov, O. V., Karpovych, O. V., & Pererva, V. O. (2015). Zastosuvannia elektronnoho promenia dlia vidpalu zvarnyh ziednan tytanovoho splavu BT23. [Application of electron beam for firing of welded joints of titanium alloy BT23]. *Aviatsionno–kosmicheskaia tekhnika i tekhnolohiia – Aerospace engineering and technology, 6(123),* 52–57.

УДК 621.921.34, 622.24.051 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-45-56

О.М. Ісонкін, **О.С. Осіпов**, **О.О. Матвійчук**, кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
04074 м. Київ, вул. Автозаводська, 2, e-mail: almis343@ukr.net

ПАРАМЕТРИ ШЛАМУ ГІРСЬКОЇ ПОРОДИ ПРИ ЇЇ РУЙНУВАННІ АЛМАЗНИМ ПОРОДОРУЙНІВНИМ ІНСТРУМЕНТОМ

Мета роботи, результати якої відображено в цій статті, полягала в зіставленні гранулометричного складу і виду частинок шламу гірської породи з параметрами ріжучої здатності робочої поверхні алмазного породоруйнівного інструменту, що характеризують ефективність його роботи при різній інтенсивності руйнування з підтриманням постійної механічної швидкості буріння. Для досягнення поставленої мети при бурінні алмазними імпрегнованими коронками та точінні різцями з алмазних композиційних матеріалів різного складу граніту Коростишівського родовища X категорії буримості відбирали проби шламу, які в подальшому піддавали аналізу гранулометричного складу з використанням сучасного аналізатора моделі Microtrac Sync 3000.

Зіставлення ступеня зносу зразків композиту з даними аналізу гранулометричного складу шламу показало, що чим менше ступінь зносу ріжучої кромки породоруйнівного елемента, тим крупніше за розмірами утворюється шлам. При однакових умовах випробувань це свідчить про більш ефективне використання енергії, що підводиться до забою та йде більшою мірою на руйнування гірської породи і в меншому ступені на тертя і знос. Отримані нами результати дозволили уточнити характер впливу співвідношення швидкості обертання і осьового навантаження на енергоємність руйнування гірської породи і зміну фракційного складу частинок шламу, що утворюються при цьому.

Ключові слова: *шлам гірської породи, синтетичні алмази, енергоємність руйнування, зносостійкість, бурові коронки.*

Механічне руйнування гірської породи як фізичний процес характеризується утворенням частинок шламу, які згідно з принципом П. Кюрі мають два види енергії – об′єма і поверхні, та підкоряються закону, який відображає співвідношення лінійних розмірів з питомими витратами енергії на руйнування. [1]

Одними з основних показників, що характеризують ефективність руйнування гірської породи, є гранулометричний склад її шламу і питома поверхня його частинок. Гранулометричний склад продуктів руйнування гірської породи як похідний показник швидкості буріння і величини витрат енергії на 1 м проходки представляє великий інтерес для теорії та практики оптимізації параметрів режиму буріння. Крім цього, без урахування гранулометричного складу бурових шламів практично неможлива розробка ефективних способів очищення свердловин, а також точних і зручних в практичному сенсі методів їх розрахунку [2].

Згідно з енергетичними уявленнями, при усіх видах механічного руйнування твердих тіл, в тому числі гірських порід при бурінні, фізична природа тіла залишається незмінною, а змінюється тільки площа його поверхні в залежності від гранулометричного складу частинок

шламу, що утворюються [3]. Результати аналізу процесу руйнування гірської породи алмазним буровим інструментом показують, що щільність енергії, яку його робоча поверхня передає в зоні контакту гірській породі в одиничних актах руйнування, залежить від конструктивних особливостей і технологічних параметрів режиму роботи. При цьому чим сильніше інтенсивність навантаження і вище ступінь подріблення, тим більше енергоємність руйнування [3, 4].

Твердження Колмогорова А.М. про те, що розподіл часток бурового шламу зруйнованої гірської породи за розмірами підпорядковується логарифмічно-нормальному закону, отримало достатнє підтвердження експериментальним шляхом в геологічній і збагачувальній сферах промисловості [5]. Дослідження фракційного складу гірської породи, зруйнованої при обертальному бурінні різними типами породоруйнівного інструменту, показали стабільний вміст частинок певного розміру з переважанням у пробах шламу дрібної фракції до 65–70%, середньої фракції – до 25–30% і великої фракції – до 5%. При цьому встановлено, що при обертальному бурінні алмазними коронками будова і властивості порід майже не позначаються на геометричних параметрах бурового шламу [6–8].

Висока механічна швидкість буріння як похідна величина глубини впровадження одиничних алмазів в гірську породу може бути досягнута тільки в екстремальних умовах роботи породоруйнівного інструменту при різному парному сполученні таких основних режимних параметрів, як окружна швидкість обертання та осьове навантаження. При цьому на кожному з поєднань згаданих параметрів забезпечується певна інтенсивність руйнування гірської породи, яка визначається величиною поглиблення за один оберт і відповідним йому обсягом зруйнованої породи [9, 10].

Підвищення осьового навантаження як силового параметра сприяє зростанню механічної швидкості буріння і ефективності руйнування породи, але при цьому призводить до зростання питомих контактних навантажень. З одного боку, це збільшує обсяг породи, що руйнується за один оберт коронки, а з іншого – сприяє підвищенню ймовірності руйнування зерен алмазів, зниження їх виступання з матриці, зростання концентрації шламу в зазорі між робочим торцем коронки і забоєм свердловини та ступеня гідроабразивного впливу його частинок на робочу поверхню [11].

Мета роботи, результати якої відображені в цій статті, полягала в зіставленні гранулометричного складу і виду частинок шламу гірської породи з параметрами, котрі характеризують ефективність роботи алмазного породоруйнівного інструменту при різній інтенсивності її руйнування з підтриманням постійної механічної швидкості буріння.

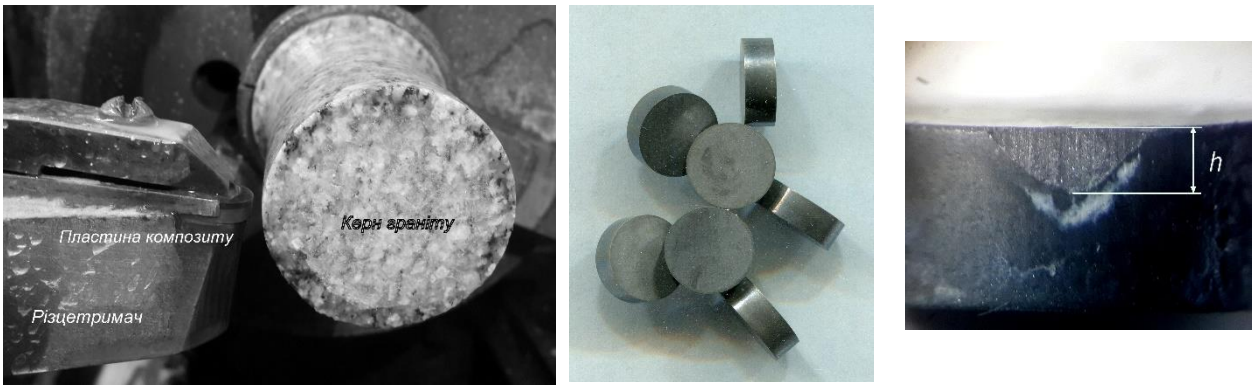
На першому етапі експериментальні дослідження здійснювали при бурінні граніту Коростишівського родовища імпрегнованими буровими коронками типу БС-01, оснащеними синтетичними алмазами АС125 зернистістю 315/250 мкм. В процесі експериментів механічну швидкість буріння підтримували постійною на парних сполученнях режимів буріння. У якості параметра, що оцінює мікрогеометрію робочої поверхні бурової коронки, прийняли висоту виступання алмазів, яку вимірювали згідно з методикою, викладеною в [12].

Ефективність руйнування гірської породи оцінювали за питомою об'ємною роботою руйнування (відношенню загальної роботи руйнування до обсягу зруйнованої породи). Зносостійкість коронок оцінювали за інтенсивністю зношування – відношенню лінійного зносу алмазовмісного шару матриці до поглиблення свердловини. Лінійний знос вимірювали з точністю до 1 мкм із використанням мікрометричної головки МІГ-1. Осьове навантаження і тангенціальну складову зусилля руйнування гірської породи визначали за допомогою двокомпонентного динамометра [12].

На другому етапі експериментальних досліджень оцінювали гранулометричний склад шламу в залежності від гостроти ріжучої кромки різців полікристалічних композиційних матеріалів алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ і алмаз–$SrCO_3$. Для порівняння проводили також випробування зразків алмазно-твердосплавних пластин (АТП) фірми *Dong'e Zuanbao Diamond Corporation.*

Зносостійкість досліджуваних зразків композитів визначали за результатами точіння керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості. Вибір в якості гірської породи цього граніту було обумовлено його стабільними властивостями, високою твердістю і середньою абразивністю.

Випробування проводили із застосуванням токарно-гвинторізного верстата моделі 1А616 (рис. 1). Умови проведення випробувань для всіх досліджуваних зразків були однакові і відповідали наступним значенням: швидкість різання керна граніту 75 м/хв при поздовжній подачі 1,25 мм/об. і глибині різання 0,1 мм. Інтенсивність зношування визначали як відношення лінійного зносу *h* ріжучої кромки зразків до обсягу зруйнованої ними гірської породи.



а *б* *в*

Рис. 1. Схема випробувань пластин композитів із застосуванням токарно-гвинторізного верстата моделі 1А616 (а), зразки композиту діаметром 9,5 и висотою 3,2 мм (б), и схема вимірювання лінійного зносу їх ріжучої кромки (в)

Шлам зруйнованої гірської породи відбирали в процесі дослідження зносостійкості алмазних імпрегнованих коронок і зразків композиту при руйнуванні граніту. Визначення розміру і форми частинок шламу граніту відповідно стандартам ISO 13320 (лазерна дифракція) і ISO 13322 (аналіз цифрових зображень) діагностували у діапазоні від 1 до 4000 мкм методами лазерної дифракції та аналізу цифрових зображень з використанням аналізатора Microtrac Sync 3000. Отримані результати у вигляді середньочислового і об'ємного значення розподілу часток за розмірами, за вкладом в питому поверхню і інші статистичні дані зберігали в форматі баз даних Microsoft Access.

В якості ще одного показника, що дозволяє оцінювати гранулометричний склад шламу і ефективне використання енергії, що підводиться до забою свердловини, було прийнято його питому поверхню. Визначення питомої поверхні частинок шламу проводили статичним манометричним методом по азоту приладом Акусорб-2100 фірми «Культренікс» (Франція). Дегазацію зразків шламу здійснювали у вакуумі $1{,}33\times10^{-5}$ Па при температурі 200 °С. Обсяг адсорбованого в моношарі азоту V_a (мл/г) розраховували згідно рівнянню БЕТ [13, 14].

Результати дослідження параметрів мікрогеометрії робочої поверхні і питомих контактних навантажень на робочому торці алмазних бурових коронок, які працювали при різній інтенсивності руйнування гірської породи, а також концентрації частинок шламу в призабійній зоні і питомої роботи руйнування наведено на рис. 2.

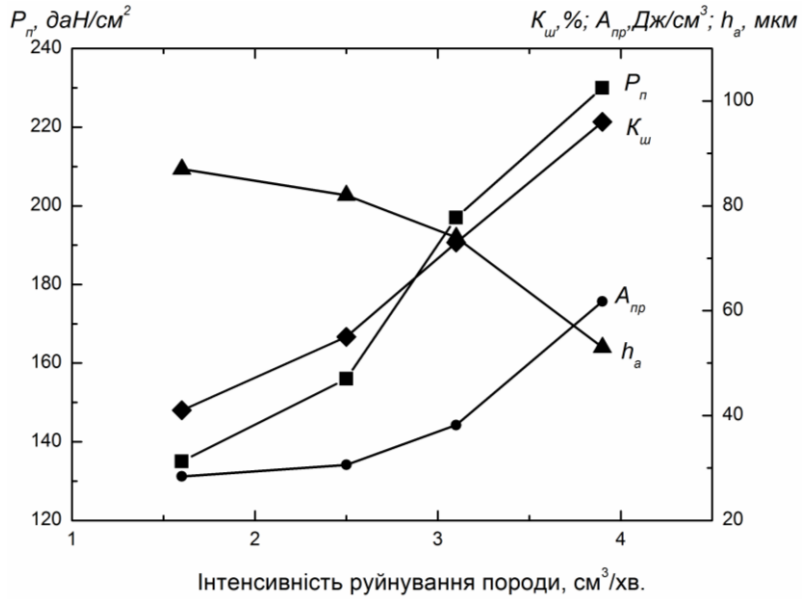


Рис. 2. Залежність питомих контактних навантажень $P_п$, концентрації частинок шламу $K_ш$, питомої роботи руйнування $A_{пр}$, висоти виступання алмазів $h_а$ від інтенсивності руйнування гірської породи

В результаті збільшення інтенсивності руйнування гірської породи при постійній механічній швидкості буріння шляхом відповідного знижування швидкості обертання і збільшення поглиблення коронки за оберт відбувалося зростання питомих контактних навантажень і питомої роботи руйнування гірської породи.

Зниження висоти виступання алмазів через сколювання їх вершин, викликаного цим зростанням динамічних навантажень, і найбільший обсяг зруйнованої гірської породи приводили до підвищення концентрації частинок шламу в призабійній зоні і кількості їх контактів з робочою поверхньою матриці коронки. У комплексі зі збільшенням контактних навантажень на робочому торці інструменту це сприяло зниженню ріжучої здатності робочої поверхні коронок, підвищенню роботи тертя і інтенсивності їх зношування (рис. 3).

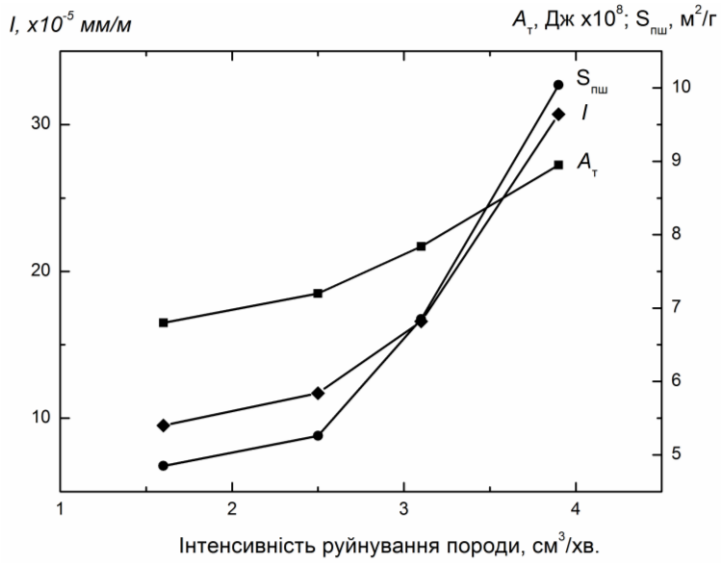


Рис. 3. Залежність інтенсивності зношування I, роботи тертя $A_Т$, питомої поверхні шламу $S_{пш}$ від інтенсивності руйнування гірської породи

Зростання концентрації частинок шламу в призабійній зоні і кількості їх контактів з робочою поверхнею матриці коронки призводило до підвищення ступеню їх вторинного подрібнення під час розклинювання між робочим торцем інструменту і забоєм свердловини. Підтвердженням цього є збільшення питомої поверхні шламу, тобто утворення більш дрібних його фракцій. Розподіл частинок шламу за розмірами в пробах, відібраних при різній інтенсивності руйнування гірської породи, представлено на рис. 4.

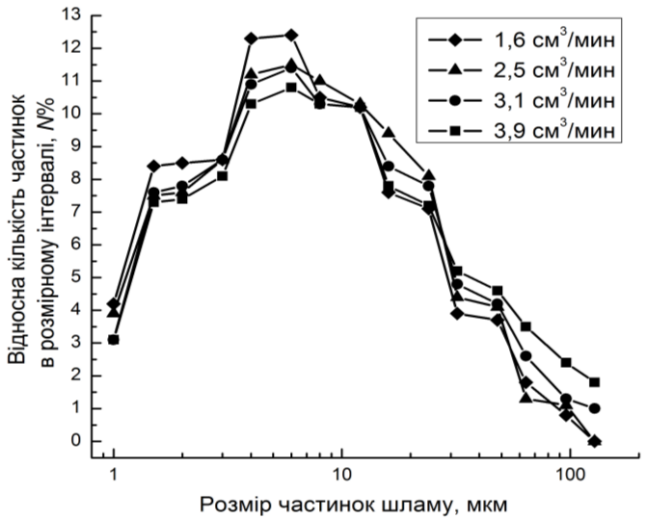
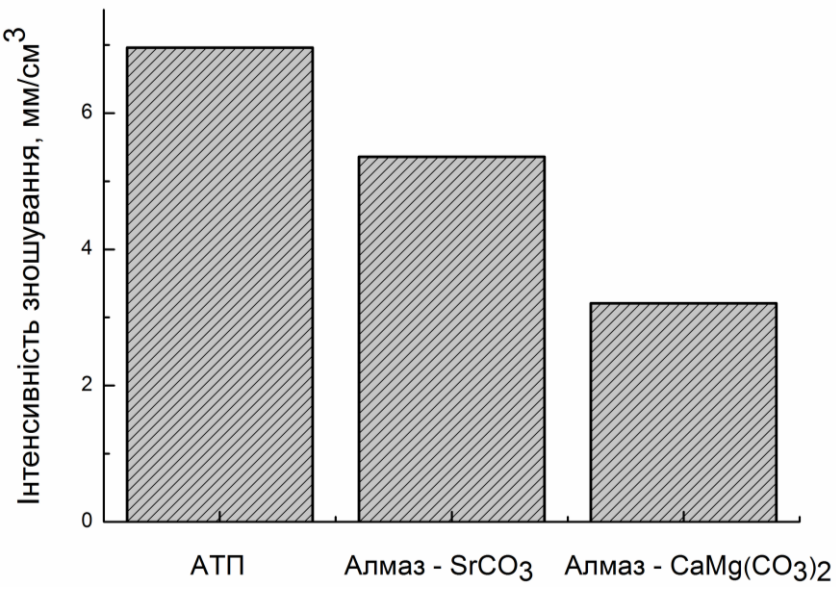


Рис. 4. Залежність розподілу частинок шламу згідно розміру у пробах, відібраних при різній інтенсивності руйнування граніту

Аналіз даних, представлених на рис. 2 і рис. 4, показує, що найбільш ефективним є процес буріння з оптимальним поглибленням коронки за оборот при максимально технічно досягнутій швидкості обертання бурового снаряда, який буде супроводжуватися відділенням від породи по можливості більш великих часток шламу, що мають малу величину питомої поверхні. У нашому випадку при інтенсивності руйнування гірської породи 1,6–2,5 см^3/хв вміст в пробах частинок шламу розміром більше 100 мкм від 2 до 4 разів вище цього показника при роботі коронок з інтенсивністю руйнування, що перевищує 2,5 см^3/хв. При цьому в цих пробах шламу знизився вміст дрібних частинок розміром менше 10 мкм.

На другому етапі досліджень основним напрямком була оцінка впливу зносостійкості ріжучої кромки різців полікристалічних композиційних матеріалів алмаз–$CaMg(CO_3)_2$, алмаз–$SrCO_3$ і АТП на ефективність руйнування гірської породи, яку оцінювали за гранулометричним складом її шламу.

На рис. 5 представлені ділянки ріжучих крайок зразків досліджуваних композитів і АТП і дані по інтенсивності їх зношування після точіння ними керна граніту.



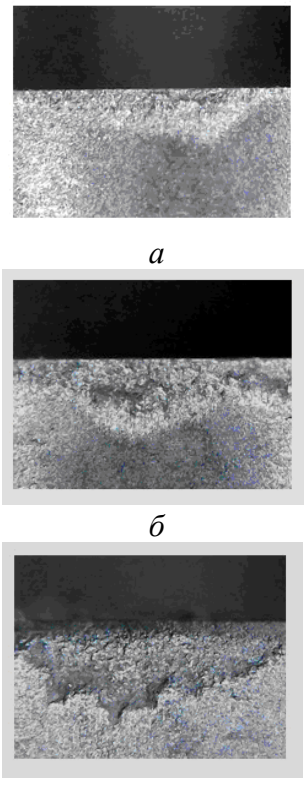
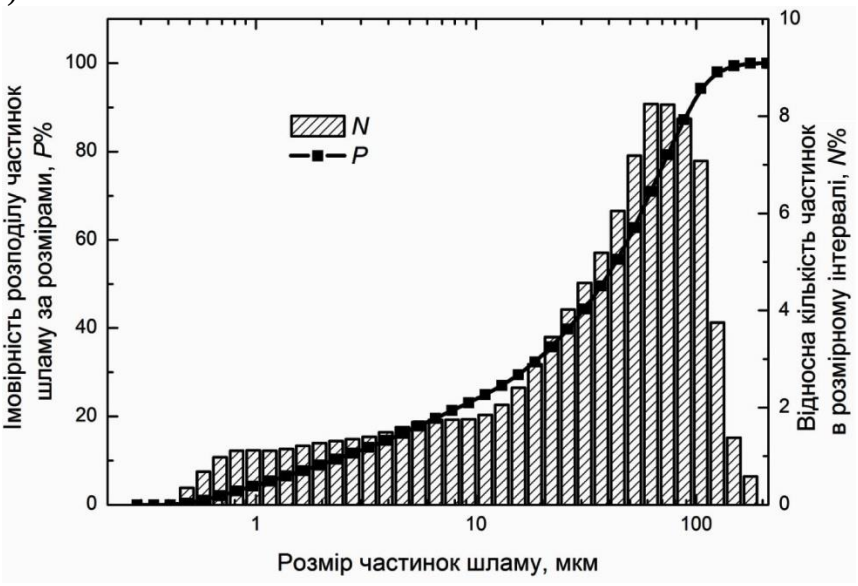


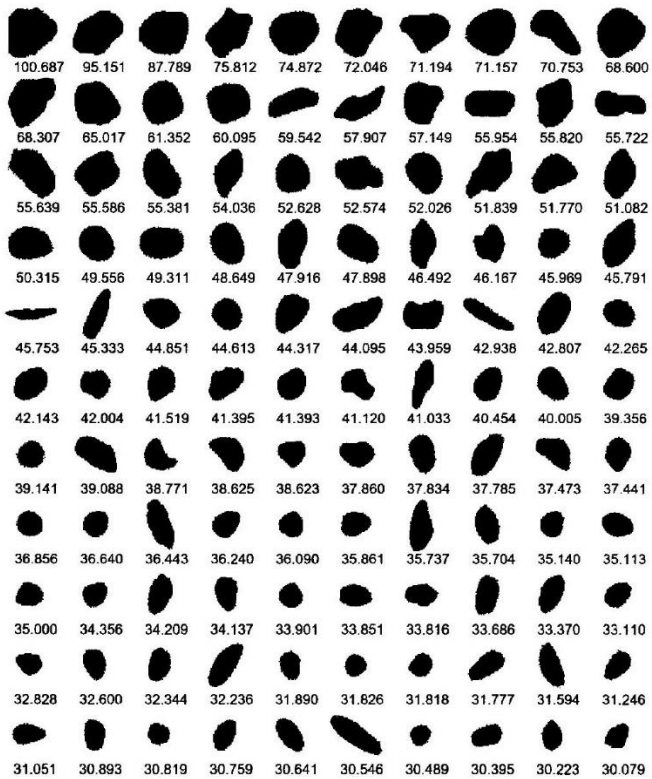
Рис. 5. Інтенсивність зношування зразків композитів після точіння граніту та вигляд ділянки зносу ріжучої кромки зразків композиту алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ (а), алмаз–$SrCO_3$ (б), АТП (в)

Аналіз зображення ріжучої кромки пластин композитів і АТП після точіння граніту показав, що характер зносу зразків композиту алмаз–$CaMg(CO_3)_2$, алмаз–$SrCO_3$ однорідний і рівномірний. У АТП спостерігали нерівномірний знос з наявністю відколів і викришування (рис. 5 *в*). За результатами випробувань, наведених на рис. 5, найбільшу зносостійкість з усіх досліджених зразків мали пластини композиту алмаз–$CaMg(CO_3)_2$.

Характер зносу ріжучої кромки істотно вплинув на ефективність руйнування граніту, що підтверджується результатами аналізу форми частинок і гранулометричного складу його шламу (рис. 6–8).

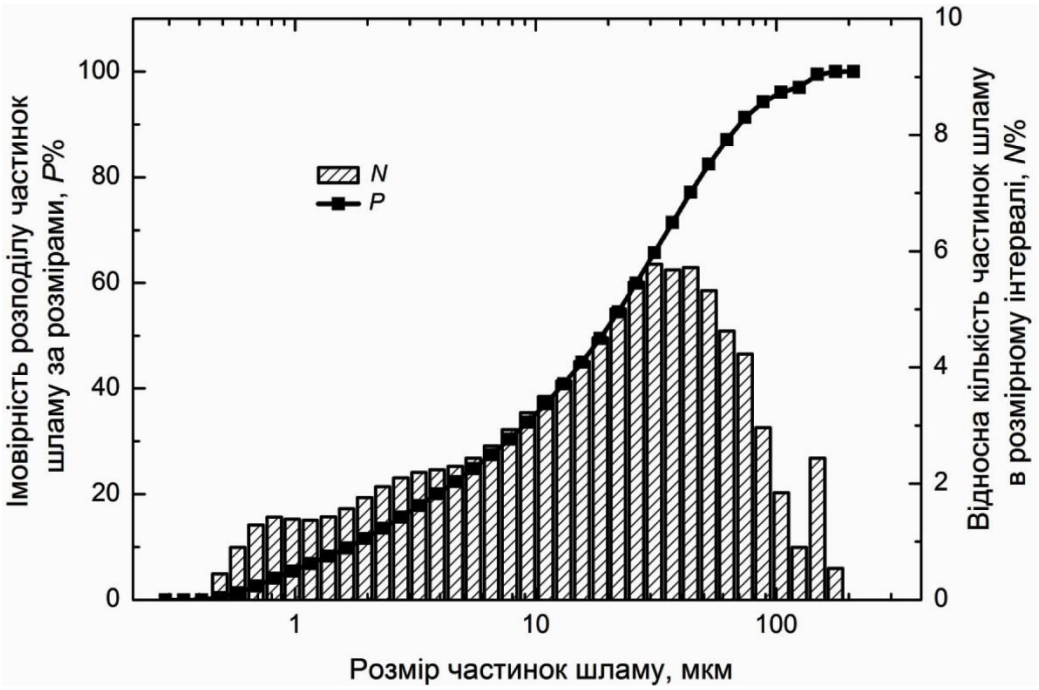


а

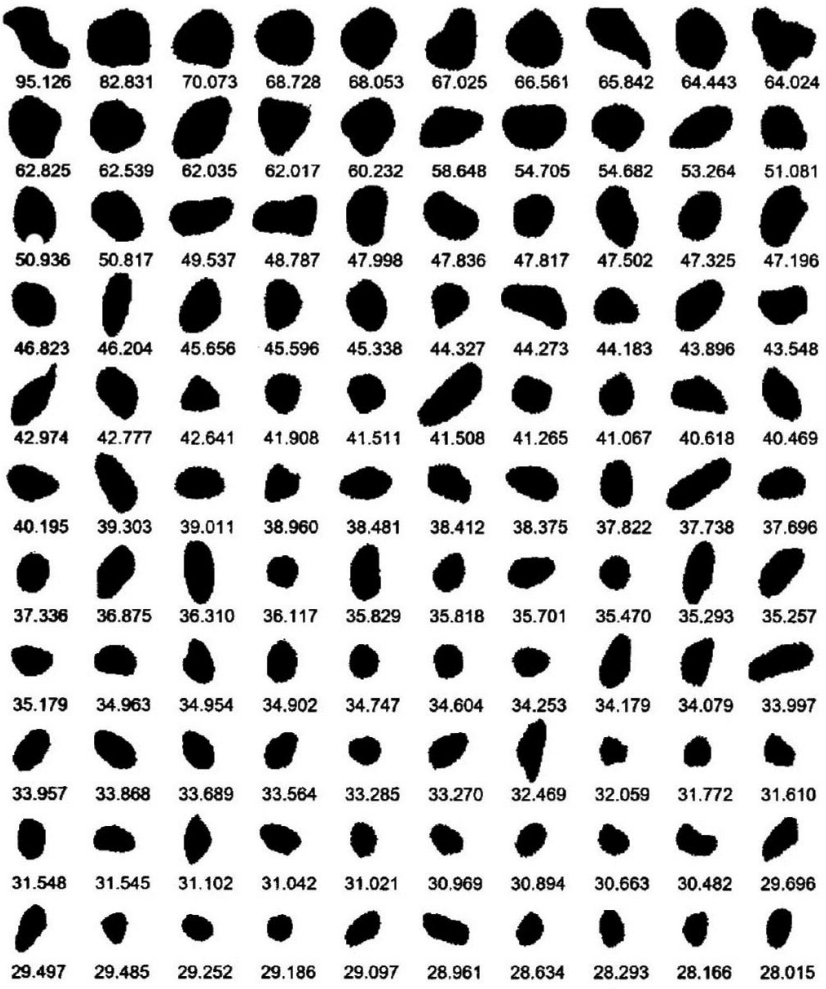


б

Рис. 6. Розподіл (а) и форма (б) частинок шламу, отриманого під час руйнування граніту зразком композиту алмаз–$CaMg(CO_3)_2$

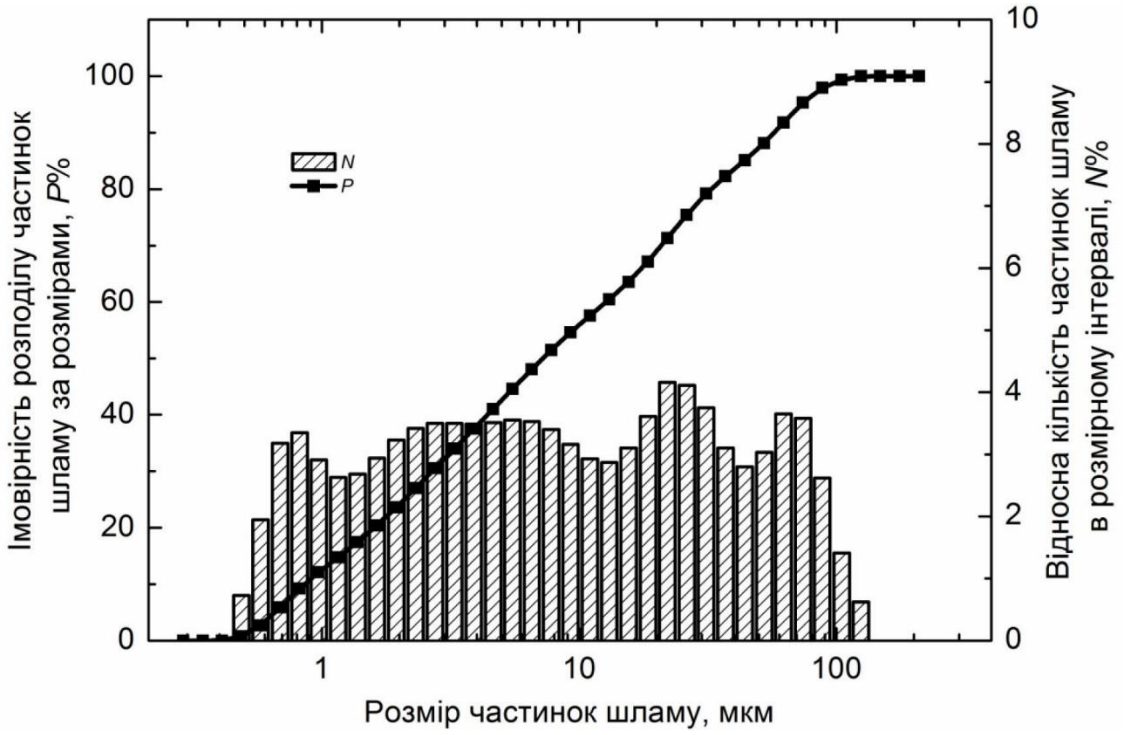


а

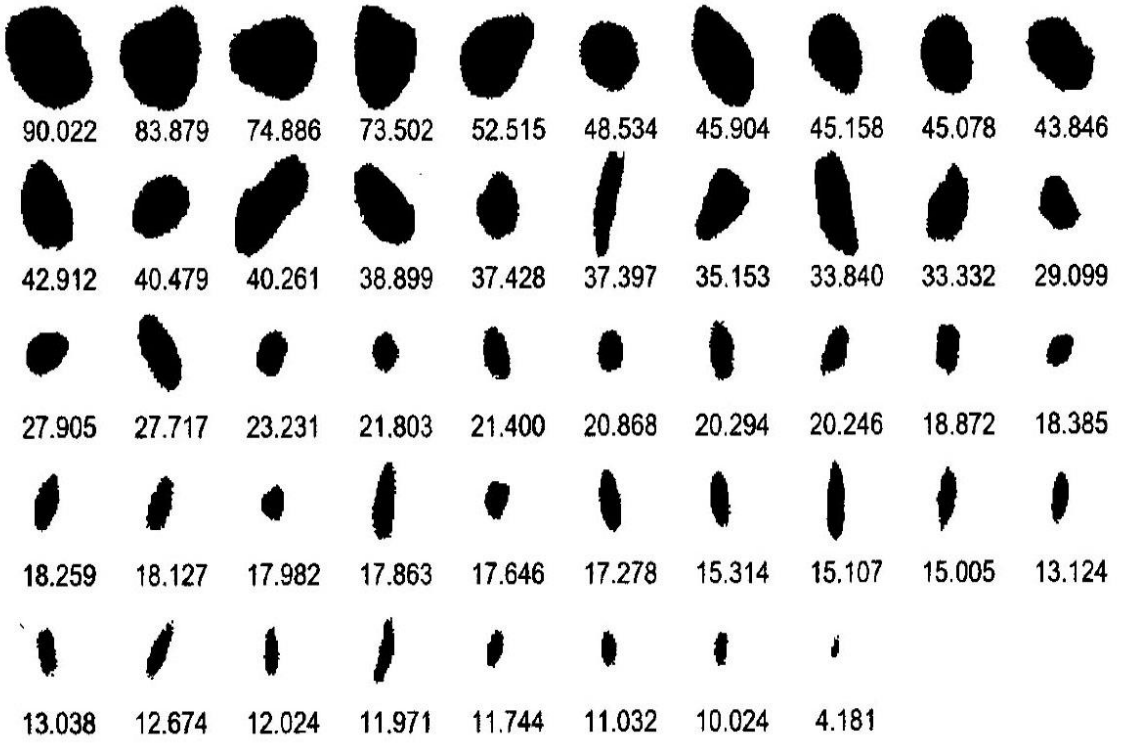


б

Рис. 7. Розподіл (а) и форма (б) частинок шламу, отриманого під час руйнування граніту зразком композиту алмаз–$SrCO_3$



а



б

Рис. 8. Розподіл (а) и форма (б) частинок шламу, отриманого під час руйнування граніту зразком АТП

Для всіх досліджених породоруйнівних елементів характерно створення частинок неправильної форми з обрисами, що наближаються при деякому допущенні до форми витягнутого еліпсоїда обертання. При цьому для великих часток в пробі проаналізованого шламу характерно наближення їх до сферичної формі, а для дрібних – до голчастої. У міру зниження зносостійкості і, як наслідок, погіршення гостроти і форми ріжучої кромки зразків АТП і алмаз–$SrCO_3$ в отриманих пробах шламу збільшується частка дрібних частинок.

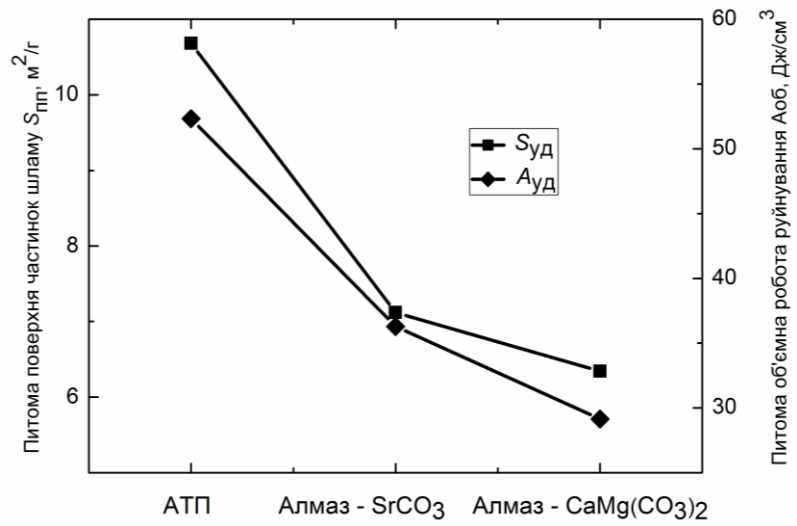


Рис. 9. Залежність зміни питомої поверхні шламу $S_{уд}$ і питомої об'ємної роботи руйнування $A_{уд}$ від складу композита

Зразку композиту алмаз – $CaMg(CO_3)_2$ властиве підвищення в пробі шламу частки великих частинок і, як наслідок, зменшення їх питомої поверхні, що свідчить про більш раціональне використання енергії, яка йде на руйнування породи (рис. 9).

Зіставлення ступеня зносу зразків композиту з даними аналізу гранулометричного складу шламу показує, що чим менше ступінь зносу ріжучої кромки породоруйнівного елемента, тим крупніше за розмірами утворюється шлам. При однакових умовах випробувань це свідчить про більш ефективне використання енергії, що підводиться до забою та йде більшою мірою на руйнування гірської породи і в меншому ступені на тертя і знос. Підтвердженням даного припущення служить більш висока зносостійкість композиту алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ в порівнянні з АТП і композитом алмаз–$SrCO_3$.

Висновки

Отримані нами результати дозволили уточнити характер впливу співвідношення швидкості обертання і осьового навантаження на енергоємність руйнування гірської породи і зміну фракційного складу частинок шламу, що утворюються при цьому.

Підтверджено, що вміст дрібних фракцій частинок з розмірами в інтервалі від 1 до 25 мкм в пробах шламу сягає до 75%. Збереження високої ріжучої здатності алмазів і гостроти ріжучої кромки породоруйнівних елементів надтвердого композиту алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ сприяє підвищенню ефективності руйнування ними гірської породи. Підтвердженням цього є утворення шламу гірської породи з вмістом частки більш великих його частинок, зниження їх питомої поверхні та питомої роботи руйнування. Це свідчить про більш ефективне використання енергії, що підводиться до забою та йде більшою мірою на руйнування гірської породи і в меншому ступені на тертя і знос.

A.M. Isonkin, A.S. Osipov, A.A. Matviichuk

V. Bakul Institute of superhard materials of NAS of Ukraine, Kyiv

PARAMETERS OF ROCK SLUDGE DURING ITS DESTRUCTION BY DIAMOND ROCK-DESTRUCTIVE TOOL

The purpose of the work, the results of which are reflected in this article, was to compare the granulometric composition and type of particles of rock cuttings with the parameters of the cutting ability of the working surface of a diamond rock cutting tool, which characterize the efficiency of its work at a constant ROP with different rates of destruction. Drilling with diamond impregnated bits and turning of the granite rock of the Korostyshevskoye field of the X category of drillability by the cutters based on diamond composite materials of various compositions were carried out for reaching this goal. Sludge samples were taken and an analysis of its granulometric composition was carried out using a modern analyzer model Microtrac Sync 3000.

Comparison of the degree of wear of the composite samples according to the data of the analysis of the granulometric composition of the cuttings showed that the less the degree of wear of the cutting edge of the rock-breaking element is, the larger in size are the cuttings formed. Under the same test conditions, this indicates a more efficient use of the energy supplied to the bottom, which is used to a greater extent for the destruction of the rock, and to a lesser extent for friction and wear. The results obtained make it possible to clarify the nature of the influence of the ratio of the rotational speed and axial load on the energy consumption of rock destruction, as well as on the change in the fractional composition of the sludge particles formed during this process.

***Key words**: rock cuttings, synthetic diamonds, energy intensity of destruction, wear resistance, drill bits.*

А.М. Исонкин, А.С. Осипов, А.А. Матвийчук

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

ПАРАМЕТРЫ ШЛАМА ГОРНОЙ ПОРОДЫ ПРИ ЕЕ РАЗРУШЕНИИ АЛМАЗНЫМ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩИМ ИНСТРУМЕНТОМ

Цель работы, результаты которой отражены в этой статье, заключалась в сопоставлении гранулометрического состава и вида частиц шлама горной породы с параметрами режущей способности рабочей поверхности алмазного породоразрушающего инструмента, характеризующими эффективность его работы при различной интенсивности разрушения с поддержанием постоянной механической скорости бурения. Для достижения поставленной цели при бурении алмазными импрегнированными коронками и точении резцами из алмазных композиционных материалов различного состава гранита Коростышевского месторождения X категории буримости отбирали пробы шлама, которые в дальнейшем подвергали анализу гранулометрического состава с использованием современного анализатора модели Microtrac Sync 3000.

Сопоставление степени износа образцов композита с данными анализа гранулометрического состава шлама показало, что чем меньше степень износа режущей кромки породоразрушающего элемента, тем крупнее по размерам образуется шлам. При одинаковых условиях испытаний это свидетельствует о более эффективном использовании энергии, подводимой к забою, и идет в большей степени на разрушение горной породы и в меньшей степени на трение и износ. Полученные нами результаты позволили уточнить характер влияния соотношения окружной скорости вращения и осевой нагрузки на энергоемкость разрушения горной породы и изменение фракционного состава частиц шлама, образующихся при этом.

***Ключевые слова:** шлам горной породы, синтетические алмазы, энергоемкость разрушения, износостойкость, буровые коронки.*

Литература

1. Ходаков Г.С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 307 с.

2. Давиденко А.Н., Игнатов А.А., Полищук П.П. Транспортировка продуктов разрушения при бурении скважин. – Днепр: Нац. горн. ун-т, 2016. −116 с.
3. Спивак А.И. Механика горных пород. – М.: Недра, 1967. – 192 с.
4. Присташ В.В., Чирков С.Е. Энергоемкость разрушения горных пород при различных видах механических воздействий // Горн. информ.−аналит. бюл. Горная кн. – 2000 – № 10. – С. 85–87.
5. Батугин С.А., Бирюков А.В., Кылатчанов Р.М. Гранулометрия геоматериалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. –173 с.
6. Рожков В.П., Куприенко В.И. Влияние технических и технологических факторов на величину шламовых частиц и их распределение по размерам при алмазном бурении геологоразведочных скважин // Межвузовский тематический сборник "Совершенствование техники и технологии бурения скважин на твердые полезные ископаемые". Вып. 12. – Свердловск, 1989. – С. 29–38.
7. Шашилов В.П., Кузнецов В.Н. Оценка гранулометрического состава бурового шлама // Методика и техника разведки. –1980. – Вып. 134. –С. 72–73.
8. Исонкин А.М. Характер и степень воздействия частиц шлама разрушенной горной породы на матрицу алмазной буровой коронки // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Вып. 13. – 2010. – С. 182–187.
9. Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении / Под ред. В.Н. Бакуля. – К.: Наукова думка, 1978. – 232 с.
10. Соловьев Н.В., Башкатов Д.Н., Третьяк А.Я., Власюк В.И., Богданов Р.К., Закора А.П., Будюков Ю.Е., Спирин В.И., Осецкий А.И., Исонкин А.М. Геологоразведочный породоразрушающий инструмент на основе алмазов и сверхтвердых материалов. – Новочеркаск: ЮГРТУ(НПИ), 2009. – 334 с.
11. Зыбинский П.В., Богданов Р.К., Закора А.П., Исонкин А.М. Сверхтвердые материалы в геологоразведочном бурении. – Донецк: Норд-Пресс, 2007. – 244 с.
12. Исонкин А. М. Исследование взаимодействия с горной породой безвольфра-мовых матриц буровых коронок, оснащенных синтетическими алмазами, с целью повышения эффективности их применения. Дис. ... канд. техн. наук 05.15.14. – М.: МГГА, 1993. –176 с.
13. Грег. С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 408 с.
14. Измерение удельной поверхности порошковых материалов и построение изотермы адсорбции–десорбции на приборе «Акусорб» фирмы «Культреникс». – К.: ИСМ АН УССР, 1985. – 13 с.

Надійшла 25.05.21

References

1. Khodakov, G.S. (1972). *Fizika izmelcheniia [Milling physics]*. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Davidenko, A.N., Ignatov, A.A., & Polishchuk, P.P. (2016). *Transportirovka produktov razrusheniia pri burenii skva-zhin [Transportation of products of destruction during well drilling]*. Dnepr: Nats. gorn. un-t [in Russian].
3. Spivak, A.I. (1967). *Mekhanika gornykh porod [Rock mechanics]*. Moskwa: Nedra [in Russian].
4. Pristash, V.V., & Chirkov S.E. (2000). Energoemkost razrusheniia gornykh porod pri razlichnykh vidakh mekhanicheskikh vozdeystvii [Energy intensity of destruction of rocks

under various types of mechanical influences]. *Gorn. inform.–analit. biul. Gornaya kn. – Mining information and analytical bulletin. Mountain book, 10,* 85–87.

5. Batugin, S.A., Biryukov, A.V., & Kylatchanov, R.M. (1989), *Granulometriia geomaterialov [granulometry of geomaterials]*. Novosibirsk: Nauka [in Russian].
6. Rozhkov, V.P., & Kuprienko, V.I. (1989). Vliianie tekhnicheskikh i tekhnolohicheskikh faktorov na velichinu shlamovykh chastits i ikh raspredeleniie po razmeram pri almaznom burenii geologorazvedochnykh skvazhin [Influence of technical and technological factors on the size of sludge particles and their size distribution during diamond drilling of exploration wells]. *Sovershenstvovanie tekhniki i tekhnolohii bureniia skvazhin na tverdye poleznye iskopayemye – Improvement of equipment and technology for drilling wells for solid minerals, 12*, 29–38 [in Russian].
7. Shashilov, V.P., & Kuznetsov, V.N. (1980). Otsenka granulometricheskogo sostava burovo-go shlama [Evaluation of the particle size distribution of drill cuttings]. *Metodika i tekhnika razvedki – Intelligence technique and technique, 134,* 72–73 [in Russian].
8. Isonkin, A.M. (2010). Kharakter i stepen vozdeistviia chastits shlama razrushennoi gornoi porody na matritsu almaznoi burovoi koronki [The nature and extent of the impact of particles of cuttings of destroyed rocks on the matrix of a diamond drill bit]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 13,* 182–187 [in Russian].
9. Bakul, V.N. (Eds.). (1978). *Sinteticheskie almazy v heolohorazvedochnom burenii [Synthetic diamonds in exploration drilling]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
10. Solovev, N.V., Bashkatov, D.N., Tretiak, A.Ya., et al. (2009.). *Geolohorazvedochnyi porodorazrushaiushchii instrument na osnove almazov i sverkhtverdykh materialov [Geological exploration rock cutting tools based on diamonds and superhard materials]*. Novocherkask: YUGRTU(NPI) [in Russian].
11. Zybinskii, P.V., Bogdanov, R.K., Zakora, A.P., & Isonkin A.M. (2007). *Sverkhtverdye materialy v heolohorazvedochnom burenii [Superhard materials in exploration drilling]*. Donetsk: Nord-Press [in Russian].
12. Isonkin, A. M. (1993). Issledovanie vzaimodeistviia s gornoi porodoi bezvolfra-movykh matrits burovykh koronok, osnashchennykh sinteticheskimi almazami, s tseliu povysheniia effektivnosti ikh primeneniia [Investigation of the interaction with the rock of tungsten-free matrices of drill bits equipped with synthetic diamonds in order to increase the efficiency of their use]. *Candidate's thesis*. Moskwa [in Russian].
13. Greg, S., & Sing, K. (1970). *Adsorbtsiia, udelnaia poverkhnost, poristost [Adsorption, specific surface area, porosity]*. Moskwa: Mir [in Russian].
14. *Izmerenie udelnoi poverkhnosti poroshkovykh materialov i postroenie izotermy adsorbtsii–desorbtsii na pribore «Akusorb» firmy «Kultreniks» [Measurement of the specific surface area of powder materials and construction of the adsorption-desorption isotherm using the «Akusorb» device of the «Kultreniks» company]*. (1985). Kiev: ISM AN USSR [in Russian].

УДК 622.24.051.64 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-57-62

М.С. Попова, канд. тех. наук

Сибирский федеральный университет, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», д. 95, 660095, г. Красноярск, Россия, e-mail: alleniram83@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗНОГО РЕЗЦА БУРОВОГО ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА С ГОРНОЙ ПОРОДОЙ

Основными требованиями к бурению выступают высокая скорость и качество, а также низкая стоимость работ. Наиболее востребованным и перспективным на сегодняшний день является алмазный тип породоразрушающего инструмента. Полевые условия работ предполагают вынужденные ограничения в наличии инструмента. Поэтому при конструировании бурового алмазного породоразрушающего инструмента следует учитывать возможность использования его в неоднородных горно-геологических условиях. Для создания эффективного бурового породоразрушающего инструмента с учетом всех требований и условий необходимы знания об особенностях взаимодействия алмазных резцов с горной породой.

Цель исследований: определение особенностей взаимодействия алмазных резцов различного типа с горной породой. Методы исследований: аналитические исследования, анализ. Результаты исследований: механизм разрушения горной породы овализированным алмазным монокристаллом и резцом PDC различен. Сведения об особенностях взаимодействия алмазного резца с горной породой позволяют осуществлять армирование бурового породоразрушающего инструмента с возможностью использования его в изменяющихся геологических условиях. Практическое значение: конструкция алмазного породоразрушающего инструмента, учитывающая особенности сменяющихся условий взаимодействия алмазного резца с породой, при правильной технологии его применения позволит сократить расходы на приобретение дополнительного оборудования.

***Ключевые слова**: бурение, породоразрушающий инструмент, механизм разрушения, алмазный резец, сопротивление породы.*

Постановка проблемы. Ограничения в наличии инструмента при сооружении скважин зачастую связаны с полевыми условиями проведения буровых работ. Как правило, на производстве имеется однотипный породоразрушающий инструмент, подобранный по усредненным показателям геологических условий. При этом стоит задача использовать имеющееся оборудование с достижением наилучших результатов. Геологический разрез земной коры неоднороден, известны случаи, когда породы средней твердости перемежаются с твердыми и очень твердыми породами. Частая смена бурового инструмента не рентабельна, и подобные разрезы приходится проводить однотипным инструментом. Однако, изменение свойств вскрываемых горных пород влечет необходимость изменения механизма воздействия на нее режущего элемента, который, в свою очередь, претерпевает изменения в процессе эксплуатации. Наиболее востребованным в буровом деле является алмазный тип породоразрушающего инструмента. Он обладает высоким ресурсом, но при этом армирован самым мелким резцом – синтетическим алмазом. К тому же известный алмазный породоразрушающий инструмент имеет обширную область применения. Он используется в породах от средней твердости до очень твердых (V–XII категория по буримости). Современные производители классифицируют буровой породоразрушающий инструмент опираясь преимущественно на твердость пород, их абразивность и трещиноватость. Так, например, компания *Atlas Copco* маркирует синим цветом алмазные коронки, которые, согласно классификации производителя, могут проходить породы «средней твердости и

твердые горные породы от малоабразивных и слаботрещиноватых до монолитных», что указывает на возможность использования одной коронки в широких пределах [1].

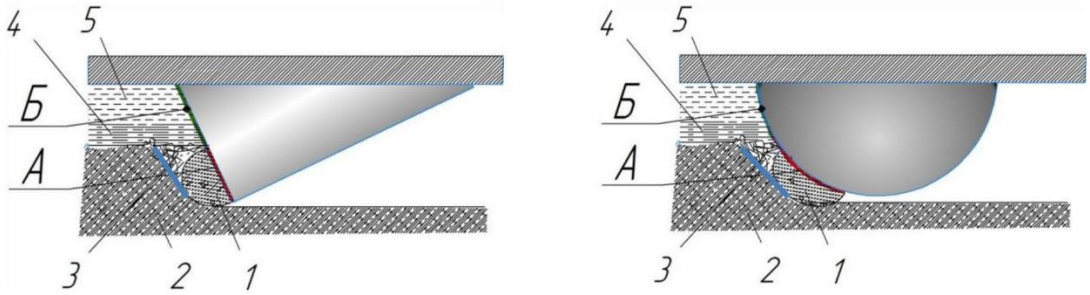
Основной целью работы является изучение особенностей взаимодействия алмазных резцов разного типа с горной породой.

Методика. Основой процесса бурения любого назначения является эффективное разрушение горных пород. Добиться значительных объемов разрушения возможно путем подбора подходящего для разупрочнения породы типа режущего элемента и технологии его воздействия на забой [2–5]. Знания об особенностях механизма разрушения породы тем или иным инструментом позволяют, маневрируя параметрами процесса бурения, получать наиболее высокие для данных условий показатели механической скорости бурения, углубления за оборот и энергоемкости.

Современные достижения материаловедения позволяют получать алмазные резцы разной прочности, размеров, а самое главное – форм. Основными алмазными резцами, применяемыми для армирования бурового инструмента, являются: овализированный алмазный монокристалл и резец типа *PDC* (аналог АТП).

Эффективность работы породоразрушающего инструмента зависит от объема разрушенной породы каждым его резцом. Согласно ранее проведенным исследованиям [3; 4], при внедрении резца в породу в процессе бурения под ним, по мере углубления, формируется несколько отличающихся по качеству областей разрушенной породы.

Рассмотрим подробнее данное заключение, ссылаясь на схемы, приведенные на рисунке.



а *б*

Схема механизма внедрения алмазного резца в горную породу: а – резец типа PDC (АТП); б – овализированный монокристалл (1 – ядро сжатия породы; 2 – неразрушенная горная порода; 3 – трещина отрыва; 4 – зона обильного насыщения промывочной жидкости шламом; 5 – промывочная жидкость; А – режущая часть резца, внедренная в породу; Б – режущая часть резца, испытывающая сопротивление промывочной жидкости, обогащенной породой)

За счет приложенной осевой нагрузки и сопротивления горного массива под режущей частью резца, в пределах его контакта с породой, образуется ядро сжатия породы *1*, где порода пребывает в уплотненном состоянии. За счет совместного действия осевой нагрузки и тангенциального усилия, приложенных к резцу, от вершины ядра сжатия *1* формируется трещина *3*, без образования которой невозможно разрушение породы и дальнейшее углубление породоразрушающего инструмента [3]. Характер формирования данной трещины зависит от величины и соотношения осевого и тангенциального усилий, приложенных к резцу, а также от физико-механических свойств разрушаемой породы. При этом, опираясь на исследования внедрения штампа в породу [3], угол скола породы можно считать не превышающим 20°.

В зависимости от свойств разрушаемой породы и характера нагрузки, прикладываемой к резцу, трещина *3* образуется либо между минеральными зернами породы, разрушая их связи,

как трещина скола, либо как трещина отрыва, разрушая минеральные зерна. Именно по плоскости образования данной трещины происходит скол и сдвиг породы перед рабочей гранью резца. Над трещиной в момент ее образования формируется зона разрушенной породы, которая впоследствии насыщается промывочной жидкостью *5*, поступающей под торец породоразрушающего инструмента. Таким образом, под рабочей гранью резца образуется некая «среда», состоящая из промывочной жидкости (*4, 5*), разрушенной (*1, 3*) и неразрушенной (*2*) породы. Насыщаясь шламом, промывочная жидкость *4*, которая при всем прочем еще и подвержена динамическим процессам, создает дополнительное сопротивление перемещению резца.

Рабочую грань резца можно разделить на две части: режущую, внедренную в породу и испытывающую ее сопротивление (А, рисунок), и ту часть, которая испытывает сопротивление промывочной жидкости, обогащенной породой (Б, рисунок). Причем каждая из них испытывает сопротивление различной степени, величина которой может меняться в процессе бурения в зависимости от множества факторов. Выделим основные из них.

Первый фактор – это физико-механические свойства горной породы. В зависимости от свойств разрушаемой породы, образованная «среда», состоящая из промывочной жидкости и породы, может быть различной степени вязкости и плотности. Характер разрушения породы, крупность и консистенция разрушенных частиц во многом будут влиять на насыщение промывочной жидкости шламом и изменение свойств «среды».

Второй – форма и размеры рабочей грани резца. Согласно анализу схемы, представленной на рисунке, и выражений, полученных из зависимостей Бернулли и Навье-Стокса [5], степень влияния образованной «среды» зависит от площади ее воздействия на резец.

Стандартный резец типа *PDC* имеет цилиндрическую форму. Основание такого цилиндра и является рабочей гранью, которая, согласно схеме (рисунок, *а*), испытывает сопротивление разной локации. Условно, площадь этой грани, непрерывно контактирующей со «средой», можно определить по формуле:

$$S = \pi r^2, \tag{1}$$

откуда видно, что сопротивление «среды» такому резцу тем больше, чем больше диаметр его рабочей грани.

Для овализированного алмазного монокристалла рабочей гранью является сфера (рисунок, *б*), площадь поверхности которой можно найти по формуле:

$$S = 0{,}125\pi dH. \tag{2}$$

Анализ формулы (2) показывает, что на степень сопротивления «среды» оказывает влияние диаметр и выпуск резца.

При этом следует помнить, что в процессе бурения резец изнашивается и его рабочая поверхность претерпевает изменения.

Третий фактор – режимы бурения. Большое значение на изменение положения ядра сжатия оказывают осевая нагрузка и тангенциальное усилие, приложенные к резцу [3, 6]. А положение ядра сжатия, в свою очередь, влияет на характер формирования и распространения трещины отрыва и, как следствие, на перераспределение описанных зон под резцом. К тому же оптимальная подача промывочной жидкости способствует эффективной очистке торцевой части породоразрушающего инструмента от шлама, что снижает время воздействия «среды» на торцевую часть резца.

Таким образом, на протяжении всего процесса взаимодействия резца с породой на него оказывает выталкивающее действие сопротивление со стороны забоя. Коэффициент сопротивления можно рассчитать по формуле [6]:

$$\mu_{\text{к}} = \frac{N_c h\left(\sqrt{\frac{h}{d}} - \frac{R_c}{P_{\text{oc}}}\right)}{h_{\text{л}}} + f \qquad (3)$$

Из формулы (3) видно, что помимо динамической составляющей работы бурового инструмента $R_{\text{с}}$, которая и будет зависеть от свойств «среды», значение величины сопротивления зависит и от других параметров. Величина сопротивления тем больше, чем больше глубина внедрения резца в породу h, а также чем больше количество резцов на торце породоразрушающего инструмента $N_{\text{с}}$ и значение коэффициента трения резца о горную породу f.

Очевиден факт того, что при прочих равных условиях коэффициент трения овализированного алмаза о породу меньше, чем у резца *PDC*.

Выводы

Согласно анализу схемы взаимодействия алмазного резца с породой (рис.1) в процессе бурения, перед передней гранью алмазного резца возникает некая «среда», оказывающая сопротивление его перемещению.

При условии бурения в одинаковых геологических условиях, согласно проведенному анализу, возникновение повышенных сопротивлений образованной на забое среды во многом зависит от свойств перебуриваемой породы, технологии разрушения забоя и формы резца породоразрушающего инструмента.

Овализированная форма резца больше защищена от воздействия сопротивления «среды» и имеет существенные преимущества использования в вязких, плотных породах. Учитывая современные возможности синтеза, изготовление крупного овализированного алмаза является перспективным направлением в разработке породоразрушающего инструмента нового поколения.

М.С. Попова

Сибірський федеральний університет, пр. ім. газети «Красноярський робітник», д. 95, 660 095, м. Красноярськ, Росія, e-mail: alleniram83@mail.ru

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ АЛМАЗНОГО РІЗЦЯ БУРОВОГО ПОРОДОРУЙНІВНОГО ІНСТРУМЕНТУ З ГІРСЬКОЮ ПОРОДОЮ

Основними вимогами до буріння виступають висока швидкість і якість, а також низька вартість робіт. Найбільш затребуваним і перспективним на сьогоднішній день є алмазний тип породоруйнівного інструменту. Польові умови робіт припускають вимушені обмеження в наявності інструменту. Тому при конструюванні бурового алмазного породоруйнівного інструменту слід враховувати можливість використання його в неоднорідних гірничо-геологічних умовах. Для створення ефективного бурового породоруйнівного інструменту з урахуванням всіх вимог і умов необхідні знання про особливості взаємодії алмазних різців з гірською породою.

Мета досліджень: визначення особливостей взаємодії алмазних різців різного типу з гірською породою. Методи досліджень: аналітичні дослідження, аналіз. Результати досліджень: механізм руйнування гірської породи овалізованим алмазним монокристалом і різцем PDC різний. Відомості про особливості взаємодії алмазного різця з гірською породою дозволяють здійснювати армування бурового породоруйнівного інструменту з можливістю використання його в геологічних умовах, що змінюються. Практичне значення: конструкція алмазного породоруйнівного інструменту, що враховує особливості перемінних умов взаємодії алмазного різця з породою, при правильній технології його застосування дозволить скоротити витрати на придбання додаткового обладнання.

***Ключові слова**: буріння, породоруйнівний інструмент, механізм руйнування, алмазний різець, опір породи.*

M. S. Popova

Siberian Federal University, 95, Krasnojarskiy rabochiy Avenue, Krasnoyarsk, 660095, Russia, e-mail: alleniram83@mail.ru

SPECIFIC FEATURES OF INTERACTION OF DIAMOND CUTTER OF ROCK-DESTROYING TOOL WITH ROCK

The main requirements for drilling are high speed and quality, as well as low cost of work. The most popular and promising today is the diamond type of rock cutting tool. Field work conditions imply forced restrictions on the availability of tools. Therefore, when designing a drilling diamond rock cutting tool, it is necessary to take into account the possibility of using it in heterogeneous mining and geological conditions. To create an effective drilling rock cutting tool, taking into account all the requirements and conditions, as well as knowledge about the peculiarities of the interaction of diamond cutters with rocks are required.

Purpose of research: to determine the features of the interaction of different types of diamond cutters with rocks. Research methods: analytical research, analysis, computer modeling method. Research results: the mechanisms of destruction of rocks by an ovalized, sharpened diamond and by a PDC cutter are different. Knowledge about the peculiarities of the interaction of a diamond cutter with a rock makes it possible to reinforce a drilling rock-cutting tool with the possibility of using it in changing geological conditions. Practical value: the design of the diamond rock cutting tool, taking into account the peculiarities of the changing conditions of the interaction of the diamond cutter with the rock, and in case technology of its application is correct, will reduce the cost of purchasing additional equipment.

***Key words**: drilling, rock cutting tool, destruction mechanism, diamond cutter, rock resistance.*

Литература

1. Каталог буровых коронок. Продукция для разведочного бурения *Atlas Copco* Онтарио, Канада [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://miningcomp.ru/generic/uploaded/katalog_excore_koronok_2014_6991_1794_01_l_rus_korrektir_.pdf (дата обращения 04.03.2021).
2. Будюков Ю.Е., Власюк В.И., Спирин В.И. Алмазный породоразрушающий инструмент. – Тула: ИПП «Гриф и К°», 2005. – 288 с.
3. Нескоромных В.В. Разрушение горных пород при бурении скважин: учебное пособие. – М.: ИНФРА-М; Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015. – 336 с
4. Соловьев Н.В., Исонкин А.М., Богданов Р.К., , Шестаков С.И. Механизм разрушения горной породы и определение составляющих сил ее резания буровым инструментом, оснащенным алмазно-твердосплавными пластинами // Инженер-нефтяник. – 2010. – № 1. – С. 33–36.
5. Нескоромных В.В, Попова М.С., Чихоткин А.В., Головченко А.Е., Шубенина Е.Е. Анализ влияния сил сопротивления на эффективность бурения инструментом типа PDC // Инженер-нефтянник. – 2020. – № 1. – С. 16–23.
6. Нескоромных В.В., Попова М.С., Баочанг Л. Сопротивление породы при бурении мелкорезцовым алмазным инструментом // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 6. – С. 167–177.

Поступила 24.06.21

References

1. Catalog of drill bits. Exploration Drilling Products *Atlas Copco* Ontario, Canada. (n.d.). *miningcomp.ru.* Retrieved from http://miningcomp.ru/generic/uploaded/katalog_excore_koronok_2014_6991_1794_01_l_rus_korrektir_.pdf.
2. 2. Budyukov, Yu.E., Vlasyuk, V.I., & Spirin, V.I. (2005). *Almaznyi porodorazrushaiushchii instrument [Diamond rock cutting tool]*. Tula: IPP «Vulture and K°» [in Russian].

3. 3. Neskoromnih, V.V. (2015). *Razrushenie gornyh porod pri burenii skvazhin [Destruction of rocks during drilling]*. Moscow: INFRA-M; Krasnoyarsk: SFU [in Russian].
4. 4. Soloviev, N.V., Isonkin, A.M., Bogdanov, R.K., & Shestakov, S.I. (2010). Mekhanizm razrusheniia gornoi porody i opredelenie sostavliaiushchikh sil ee rezaniia burovym instrumentom, osnashchennym almazno-tverdosplavnymi plastinami [The mechanism of rock destruction and determination of the components of its cutting forces with a drilling tool equipped with diamond carbide inserts]. *Inzhener-neftjannik* – Petroleum Engineer, *1*, 33–36 [in Russian].
5. 5. Neskoromnykh, V.V., Chikhotkin, A.V., et al. (2020). Analiz vliyaniya sil soprotivleniya na effektivnost' bureniya instrumentom tipa PDC [Analysis of the influence of resistance forces on drilling efficiency with a PDC tool. *Inzhener-neftjannik – Petroleum Engineer*, *1*, 16-23 [in Russian].
6. 6. Neskoromnykh V.V. Popova, M.S., & Baochanh, L. (2021). Soprotivlenie porody pri bureii melkoreztsovim almaznym instrumentom [Rock resistance when drilling with small cutting diamond tools]. *Izvestiia Tomskoho politekhnicheskoho universiteta. Inzhenirinh heoresursos – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, *332*, *6*, 167–177 [in Russian].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-62-76

О.М. Давиденко, д-р техн. наук; **В.О. Расцвєтаєв**, канд. техн. наук;
О.О. Дмитрук, **В.Є. Коровяка**

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: davidenko.a.n@nmu.one

ОСОБЛИВОСТІ ДЕЯКИХ ВЗАЄМОДІЙ, СУПРОВОДЖУЮЧИХ ЦИРКУЛЯЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В БУРОВИХ СВЕРДЛОВИНАХ

Мета роботи – дослідження сутності ключових фізико-хімічних і механічних процесів, що протікають при виконанні основних свердловинних і допоміжних операцій бурового циклу та визначення на їх основі змісту і послідовності виконання певних технологічних заходів гідравлічної програми промивання свердловин.

Методика – визначення змісту завдання та складання і формалізація розрахункової схеми досліджуваного об'єкту; розробка фізико-хімічної і механічної моделей, що описують характер відповідних технологічних процесів; вибір способу рішення поставлених завдань; рішення основних математичних залежностей процесу з максимальним використанням обчислювального експерименту; аналіз отриманих результатів; формулювання адекватних виводів та рекомендацій.

Проведеними дослідженнями послідовно проаналізовано вплив параметрів очисного агента на вибійні процеси руйнування порід та підтримки стійкості стінок стовбура свердловини. Показано наявність взаємозв'язку між фізико-геометричними і механічними характеристиками продуктів руйнування та дисперсної фази бурових розчинів, а також циркуляційними свердловинними та допоміжними процесами реалізації гідравлічної програми промивання свердловини, що знаходяться в прямій залежності від різноманіття геолого-технічних факторів. Здійснено експериментально-теоретичні дослідження кінетики подрібнювання гірських порід (компонентів складного бурового розчину), з урахуванням впливу на цей процес робочого середовища. Проведено лабораторні дослідження впливу середовища, до складу якого входять речовини, що вибірково хемосорбуються на поверхні розділу фаз, на процес руйнування матеріалів у кульовому, газоструменевому і вібраційному подрібнювачах. Аналіз механізмів руйнування гірських порід при бурінні свердловин показав, що в їхній основі лежать хвильові процеси, вплив на які мають промивні рідини.

Вибіркова хемосорбція речовин зі складу промивних і допоміжних технологічних рідин на поверхні гірських порід є основним регулювальником впливу на відповідні процеси при реалізації окремих операцій циклу спорудження свердловин; вибір речовин, які вибірково хемосорбуються зі складу рідин, необхідно здійснювати за умовою рівності потенціалів іонізації адсорбенту і адсорбату.

Для умов спорудження свердловин різного призначення запропонований подальший розвиток положень механіки руйнування гірських порід і фізико-хімії поверхневих явищ, зокрема, уточнений механізм процесів, які відбуваються на границях розділу «гірська порода – технологічна рідина»; встановлений кореляційний зв'язок між чинними факторами і властивостями гірських порід; запропоновано науково обґрунтовану методику вибору поверхнево-активних речовин для регулювання властивостей відповідних рідин; надано науковий прогноз застосування результатів роботи в інших галузях промисловості.

Ключові слова: *свердловина, поверхнево-активна речовина, циркуляція, гірська порода, адсорбція, буровий розчин, дисперсна фаза, руйнування.*

Постановка проблеми

Широковідоме таке загальне твердження: виробничий цикл буріння свердловин різного призначення складається з великої кількості трудомістких, енергоємних, складних і дорогих процесів: руйнування гірської породи на вибої [1]; видалення зруйнованої породи з-під торця породоруйнівного інструменту і транспортування її на поверхню; підтримки стінок свердловини в стійкому стані; спуска і підйому бурового інструменту та ін.

Ефективність цих процесів у значній мірі залежить від способу і режиму циркуляції і властивостей промивних рідин, вибір яких визначається екологічними і технологічними вимогами до них, а також гірничо-геологічними умовами буріння [2].

Технологія створення і застосування промивних рідин при бурінні свердловин постійно удосконалюється. З ростом глибин і ускладненням гірничо-геологічних умов при бурінні свердловин висуваються нові додаткові вимоги до властивостей промивних рідин, способу і режиму їхньої циркуляції.

Останнім часом значно збільшилася кількість робіт, присвячених використанню водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) при бурінні свердловин, як одного з найбільш перспективних наукових напрямків у цій області. Встановлено, що ПАР можуть впливати на енергоємність процесу руйнування гірських порід, стійкість породоруйнівного інструменту і стінок свердловини, реологічні властивості дисперсних систем тощо [3].

Проте, у такій важливій справі, як створення методики вибору складу промивних рідин та технології їх приготування і застосування, які забезпечують підвищення ефективності різних процесів при бурінні свердловин, практично відсутнє наукове обґрунтування комплексного підходу до вирішення цих задач.

Асортимент дисперсних систем, які застосовують у різних галузях промисловості, у тому числі і при бурінні свердловин, обумовлює необхідність проведення глибоких і всебічних досліджень по вивченню фізико-хімічних явищ, які можуть бути використані при створенні, приготуванні та застосуванні промивних рідин, і їхнього впливу як на окремі процеси, так і на весь цикл буріння свердловин [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Промисловість України відчуває потребу у високоякісному вугіллі, залізній, марганцевій і поліметалевій руді і, особливо, у нафті та газу [5]. Забезпечити її цими корисними копалинами можна за рахунок збільшення обсягів буріння свердловин з високими техніко-економічними показниками. Для вирішення цієї важливої проблеми було здійснено аналіз кращого вітчизняного і закордонного досвіду, який дозволив зробити висновок про те, що промивні рідини, за участю яких протікають технологічні процеси – складові виробничого циклу буріння

свердловин, можуть істотно впливати на значення механічної і рейсової швидкості, проходки на породоруйнівний інструмент, виникнення різного роду ускладнень тощо [2].

Аналіз досвіду буріння свердловин різного призначення показав, що високі техніко-економічні показники окремих процесів і всього циклу в цілому можуть бути досягнуті тільки при створенні методики вибору високоякісних промивних рідин і удосконаленої технології їхнього застосування в сполученні із сучасним устаткуванням і інструментом [4].

Встановлено, що для виконання великої кількості функцій у різних геолого-технічних умовах промивні рідини повинні мати властивості, які визначаються їх компонентним і частковим складом.

Найбільш перспективною є пропозиція застосовувати при бурінні свердловин спосіб адсорбційного зниження міцності твердих тіл з використанням ПАР, які можуть бути включені до складу промивних рідин на водяній основі [3]. Механізм дії ПАР полягає в тому, що вони при адсорбції на поверхні твердих тіл зменшують їхню поверхневу енергію, а значить, і роботу руйнування. Велику роль при цьому відіграють термодинамічні аспекти процесу, сутність яких полягає в тому, що енергія міжфазної взаємодії твердого тіла з робочим середовищем повинна бути того ж порядку, як і енергія зв'язку в самому твердому тілі. Значний вплив на руйнування твердих тіл чинять кінетичні аспекти.

При використанні активних середовищ при деформуванні і руйнуванні, вони проникають у мікротріщини зони передруйнування й утворюють адсорбційні шари на їх поверхнях, перешкоджаючи змиканню, тому зона передруйнування залишається. Для прояву впливу адсорбційних шарів необхідно, щоб процес руйнування періодично повторювався, і зона передруйнування мала можливість перетворюватися в зону руйнування [6].

Вказане вище дає підставу вважати, що адсорбційні процеси можуть бути основними при вивченні питань, пов'язаних з руйнуванням гірських порід, підвищенням зносостійкості породоруйнівного інструменту і стійкості стінок свердловини, регулюванням реологічних характеристик промивних рідин тощо [7].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

Застосовувані при бурінні свердловин промивні рідини являють собою складні фізико-хімічні дисперсні системи з сильно розвиненими поверхнями розділу фаз, що відіграють роль середовища, в якому протікають ці процеси, і визначають ступінь використання потенційних можливостей і ресурс бурового обладнання та інструментів, механічну швидкість, ймовірність виникнення різного роду ускладнень та ін.

Якщо до вільної поверхні твердого тіла, наприклад, гірської породи, докласти через жорсткий пуансон зовнішнє механічне навантаження, то при достатній величині останнього в тілі почнуть проявлятися пружні, а потім залишкові деформації. Разом з пуансоном у напрямку його руху буде зміщуватися матеріал, що знаходиться в зоні контакту пуансона з твердим тілом, а також деяка частина матеріалу, що знаходиться за межами контактної зони [8].

Таким чином, руйнування матеріалу відбувається шляхом чергування певних явищ, які можуть бути об'єднані в періоди і цикли. Кожен такий цикл буде закінчуватися відділенням від основного масиву деякого об'єму зруйнованого матеріалу і стрибкоподібним просуванням інструменту [9]. Рідини можуть чинити істотний вплив на ефективність цих процесів.

Усі тверді тіла, у тому числі і метали, з яких зроблений буровий породоруйнівний інструмент, неоднорідні за властивостями міцності. Поверхня металу має складний геометричний мікрорельєф. В результаті тертя і зносу породоруйнівний інструмент втрачає частину якого-небудь слабкого елементу, що перетворюється на порошок, і виходить з ладу. Поступове руйнування поверхневого шару відбувається внаслідок повільного докритичного росту тріщини уздовж граней кубиків, з якого складається поверхневий шар, до тих пір, поки

тріщини не досягнуть критичного розміру, після чого відбувається відділення цілих кубиків і усього шару.

Аналіз науково-технічних джерел, в яких наведено результати використання способу адсорбційного зниження міцності твердих тіл у різних технологічних процесах, у тому числі і при бурінні свердловин, показав, що він може проявлятися в різних формах з урахуванням умов: підвищення крихкості при зниженні міцності; прискорення пластичної деформації; зменшення границі плинності і коефіцієнта деформаційного зміцнення; зменшення довговічності та інші [3].

Зазначене дає підставу вважати, що адсорбційні процеси можуть бути основними при вивченні питань, пов'язаних з руйнуванням гірських порід, підвищенням зносостійкості породоруйнівного інструменту і стійкості стінок свердловини, регулюванням реологічних характеристик промивних рідин тощо. У той же час, у такій важливій справі, як підбір і застосування поверхнево-активних речовин у різних технологічних процесах, у тому числі і при бурінні свердловин, в основному використовують емпіричний підхід, який не враховує термодинамічні і кінетичні аспекти вказаних явищ.

Необхідно розвити нові підходи до поглибленого вивчення проблеми розуміння сутності процесів, що виникають при взаємодії робочого середовища зі знову утвореною поверхнею при деформуванні і руйнуванні, з використанням сучасних методів і техніки. Це дозволить розробити наукове обґрунтування комплексного впливу промивних рідин на водяній основі на процеси при бурінні свердловин, наукові і технічні рекомендації з їхнього ефективного використання.

Мета статті – встановлення загальних закономірностей фізико-хімічних і механічних процесів, що протікають в стовбурі свердловини та при реалізації допоміжних операцій бурового циклу, і формулюванні на їх основі адекватних технологічних заходів гідравлічної програми промивання свердловини, реалізація якої дозволить надати процесу спорудження свердловин достатньо високу міру продуктивності і економічності.

Обґрунтування вживання і опис вибраної автором методики

Основна ідея роботи полягає у використанні основних положень фізики твердого тіла, механіки руйнування і фізико-хімії поверхневих явищ при вивченні механізму взаємодії промивних рідин з гірськими породами і буровим інструментом, які дозволяють розширити можливості промивних рідин, а також обґрунтувати застосування фізичних і хімічних ефектів для підвищення техніко-економічних показників процесів при бурінні свердловин [10].

Для дослідження і оптимізації впливу промивних рідин на процеси при бурінні свердловин використовувався метод аналізу і узагальнення науково-технічних досягнень. Теоретичні дослідження ґрунтуються на застосуванні методів математичного та фізичного моделювання, функціонального аналізу. чисельних методів рішення. Вплив промивних рідин на фізико-механічні властивості та енергоємність руйнування гірських порід вивчався з використанням основних законів фізико-хімії поверхневих явищ і механіки руйнування. Для оцінки антикорозійних та антифрикційних властивостей промивних рідин були використані методи теорії тертя та корозійних процесів. Експериментальні дослідження виконано за методикою повного факторного експерименту, а обробку результатів – за методиками математичної статистики з використанням ЕОМ.

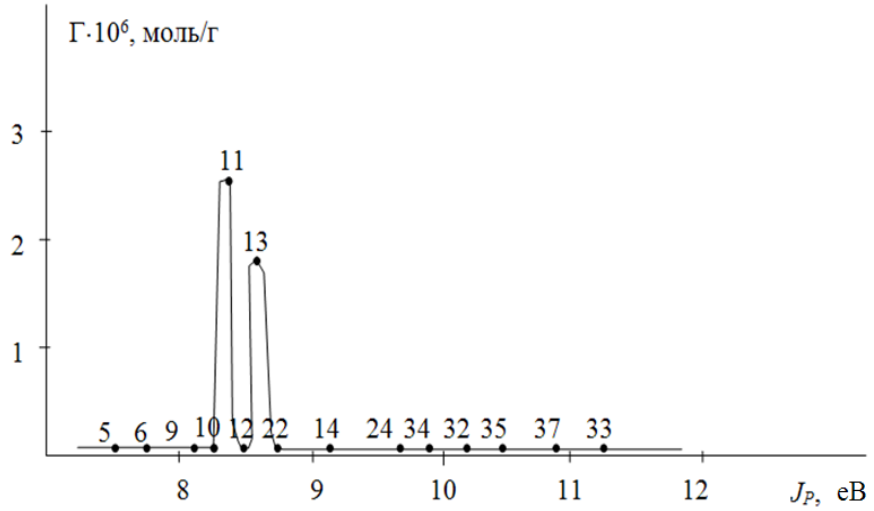
Виклад основного матеріалу дослідження

Присутність на контакті з гірською породою чужорідного середовища (бурового розчину) викликає фізико-хімічні процеси на межі розділу: осмотичні явища, поверхневу гідратацію, розчинення, капілярне проникнення тощо [3].

Присутність у складі промивної рідини хімічних речовин може істотно впливати на характер адсорбційних процесів [11]. Для вибору речовин, здатних витісняти з поверхні

глинистих порід адсорбовану воду, авторами роботи запропоновано використовувати умову рівності потенціалів іонізації адсорбенту і адсорбату.

На рисунку наведена залежність адсорбції на глинистому сланці органічних речовин від їх потенціалів іонізації (J_P) [12]. В результаті проведених досліджень встановлено, що величина резонансного потенціалу іонізації дорівнює 8,3 еВ.



Залежність адсорбції на глинистому сланці органічних речовин від їх потенціалів іонізації (нумерація точок відповідає даним табл. 1)

Органічні сполуки вибиралися таким чином, щоб їх потенціали іонізації досить щільно перекрили діапазон значень від 6,88 до 11,3 еВ (табл. 1).

Таблиця 1. **Органічні сполуки і їх перші потенціали іонізації**

№	Сполука	J_P, еВ	№	Сполука	J_P, еВ
1	2	3	4	5	6
1	Бензидин	6,88	23	2-Піколин	9,02
2	N,N-Диметиланілін	7,14	24	1,4-Нафтохинон	9,56
3	Дифеніламін	7,25	25	n-Бромдіметіланілін	7,05
4	І-Нафтиламін	7,30	26	Бензамід	9,40
5	М-Толудін	7,50	27	2,5-Динітробензойна кислота	10,70
6	Анілін	7,70	29	Пірокахетін	8,07
7	І-Нафтол	7,75	30	Пікринова кислота	10,20
9	Пірогалол	8,00	31	2,4 -Динітротолуол	10,15
10	n-Креозол	8,24	32	n-Нітробензальдегід	10,30
11	Резорцин	8,31	33	Нітрометан	11,23
12	Фенол	8,50	34	Нітробензол	9,85
13	Хінолін	8,62	35	1,4-Динітробензол	10,44
14	Фурфурол	9,21	36	Акрилонітрил	10,90
15	Піридин	9,30	37	2-нітро-2-метилпропан	10,70
16	Бензойна кислота	9,40	38	2-Амінопиридін	8,34
17	Бензальдегід	9,51	39	Анізол	8,22
18	Бензонітрил	9,71	40	Дібензфуран	7,90
19	м-Нітробензойна кислота	10,30	41	Діфеніленоксид	8,09

Закінчення табл.1

1	2	3	4	5	6
20	м-Метилнафталін	7,96	42	Індол	7,74
21	Флорглюцин	7,87	43	Діметілхіналін	8,34
22	2,6-Лутидін	8,86	44	Анісовий альдегід	8,73

Вивчення адсорбції аніліну (J_P = 7,7 еВ), резорцину (J_P = 8,31 еВ) і бензойної кислоти (J_P = 9,4 еВ) дозволило зробити такий висновок: хемосорбуватися на глинистому сланці здатний лише резорцин, який утворює з поверхнею хімічний зв'язок міцніший, ніж водневий зв'язок молекул води, що подібний ковалентному.

Фактором, який визначає результати міжфазної взаємодії системи «глиниста порода – вода», є міра гідратації твердої фази. Зв'язаною твердою поверхнею є адсорбуєма вода першого молекулярного шару. Вода дифузійних подвійних шарів іонів, яка утворює так звану оболонку гідрату, пов'язана дуже слабо.

Велике значення в буровій справі мають питання, пов'язані з диспергуванням порід (дисперсійної фази бурових розчинів), серед яких найбільш поширеним є механічне подрібнення. Залежно від природи матеріалу і характеру його використання, до подрібнення пред'являють різні вимоги, серед яких основним є отримання максимально тонких порошків при обмеженні витрат енергії і часу [13].

В процесі диспергування гірських порід можна виділити два етапи: руйнування зовнішнього шару частинок; агрегація частинок, як мимовільна, так і викликана зовнішніми стискаючими зусиллями.

Отже, вивчення процесу диспергування гірських порід пов'язано в першу чергу з проблемою міцності і агрегативної стійкості, що розглядається фізико-хімією дисперсних систем і поверхневих явищ. Для розуміння механізму подрібнення становить інтерес проведення теоретичних і експериментальних досліджень процесу диспергування і агрегації, та змін, що відбуваються в кристалічній структурі і енергетичному стані поверхневих шарів частинок гірської породи.

Зазвичай руйнування здійснюють шляхом механічної дії тіл, що мелють, або шматків породи [14]. До машин цього класу відносяться обертаючі, вібраційні, струменеві млини, молоткові, хвильові і інші дробарки. У гірничій промисловості частіше інших застосовують чотири типи млинів: обертаючі кульові, вібраційні, ударні і струменеві.

Обертаючі кульові млини складаються з пустотілого барабана, що має торцеві кришки, з порожніми цапфами, які встановлені в підшипниках. Помольна камера заповнена тілами, що мелють (кулі, кремнієва галька і ін.), і подрібнюваним матеріалом. При обертанні помольної камери мелючі тіла захоплюються за допомогою сил тертя і відцентрового ефекту, піднімаються на деяку висоту і падають вниз, подрібнюючи частки в зоні зіткнення. Переміщення матеріалу, що подрібнюється, здійснюється за рахунок природного напору останнього та за безперервної його подачі. За мокрого помелу – матеріал зволожується рідиною. У разі сухого помелу через млин може подаватися потік повітря, що виносить легші подрібнені частинки. Подача гарячого повітря дозволяє поєднати помел з сушінням.

Принцип дії вібраційних млинів заснований на приведенні маси куль і подрібненого матеріалу в круговий коливальний рух за допомогою вібратора, сполученого з електромотором. Частинки матеріалу руйнуються, падаючи в простір між кулями.

В ударних млинах (дезінтеграторах) подрібнення проводиться ударом обертових стрижнів по вільно падаючим часткам матеріалу. Дезінтегратор містить в своєму складі два диски, що обертаються один одному назустріч, з насадженими з внутрішньої сторони по колу рядами штифтів конічної або призматичної форми. Ряди штифтів обох дисків розташовані на

різних радіусах обертання і входять з деяким зазором один в інший. Подрібнюваний матеріал надходить в центральну частину барабана. Частинки, проходячи через ряди стрижнів, піддаються ударам і в міру просування до периферії стають все дрібніше, і або виносяться потоком повітря в класифікатор, або висипаються через донний люк. Ступінь подрібнення матеріалу в дезінтеграторі визначається швидкістю обертання дисків, їх діаметрами, числом рядів, розташуванням і розмірами стрижнів.

У струменевому млині кінетична енергія передається частинкам матеріалу, що подрібнюється, потоком повітря, пари або продуктів згоряння, а подрібнення здійснюється або при зіткненні зустрічних потоків, або при ударі об відбійну плиту.

Для вибору типу млина та оптимальних режимів його роботи необхідно в першу чергу знання законів подрібнення. Відомо кілька експериментально знайдених законів, кожен з яких справедливий лише для певних умов. Багато з них можуть бути формально виражені таким емпірично встановленим відношенням:

$$d\varepsilon = -C''\frac{dx}{x'''} = C'\frac{ds}{s^{2-m}}, \tag{1}$$

де ε – енергія, що повідомляється одиниці об'єму руйнуємого тіла; x''' – середній розмір зерен; S – питома поверхня; C'', m, C' – емпіричні постійні.

Інтегрування співвідношення (1) при $m = 1$ приводить до виразу

$$\varepsilon = C'\ln\left(\frac{S}{S_o}\right), \tag{2}$$

де S_o – питома поверхня твердого тіла до його подрібнення.

Цей вираз є законом Кирпичова-Кіка, що отриманий при додатковому припущенні про незалежність спектра осколків дроблення від розмірів частинок. Інтегрування при $m_1 = 2$ дає закон Ріттінгера, при $m_1 = 1{,}5$ – закон Бонда. Відомі й інші емпірично встановлені відношення, еквівалентні при $m_1 = 3$, $m_1 = 4$ і т.д.

Також запропоновано рівняння кінетики подрібнення, що найбільш повно описує цей процес та пов'язує витрати енергії на подрібнення і дисперсність порошків з витратами енергії на пластичні деформації в поверхневому шарі і іншими втратами, які ростуть пропорційно зростанню питомої поверхні:

$$d\varepsilon = \frac{gbeds}{a_2 s} + \left(\frac{3b\beta l_1 + \gamma}{a_2} + \sigma\right)ds - \frac{b\beta l_1^2}{4a_2}Sds, \tag{3}$$

де ε – енергія, яка повідомляється одиниці об'єму тіла, що руйнується; S – питома поверхня; B – об'ємний фактор форми; a_2 – постійна, незалежна від розмірів тіла, що руйнується; l_1 – товщина шару, в якому відбуваються пластичні деформації; β – щільність енергії пластичних деформацій, що передують крихкому руйнуванню; σ – вільна енергія одиниці поверхні; γ – поверхнева щільність сил тертя і енергії утворення і руйнування агрегатів.

У рівнянні (3) перший член являє собою витрати енергії на об'ємне деформування твердого тіла відповідно до закону Кирпичова-Кіка, другий – витрати енергії на непружні деформації, роботу сил тертя і створення нових поверхонь, а третій враховує зміну обсягу області пластичних деформацій у зв'язку зі зміною розмірів часток.

Знання кінетики подрібнення необхідне для: розрахунку продуктивності млинів в залежності від крупності подрібненого продукту, встановлення співвідношення між величиною циркулюючого навантаження і продуктивністю млина при кондиційному за

крупністю продукті, розробки системи автоматичного управління процесом подрібнення, вирішення ряду інших питань, пов'язаних з роботою барабанних млинів.

Сформульовано положення про те, що продуктивність млина пропорційна кількості частинок більших, ніж граничний розмір, до якого ведеться подрібнення:

$$\frac{dR}{dt} = -kR, \tag{4}$$

де $\frac{dR}{dt}$ – швидкість зменшення вмісту великого класу в млині, що дорівнює за абсолютною величиною вмісту в ній дрібного, тобто кондиційного за крупністю класу; k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від умов подрібнення і властивостей матеріалу, що подрібнюється; R – вміст в млині класу, що крупніше граничного розміру, до якого ведеться подрібнення.

Авторами цієї роботи представляється, що (4) можна уточнити як

$$\frac{dR}{dt} = -kR - d_0, \tag{5}$$

де d_o – деяка швидкість подрібнення матеріалу, що складається тільки з одного великого класу.

Для проблеми диспергування гірських порід дуже важливим є створення середовищ, які забезпечують значний вплив на технологічні процеси, що збільшують міцність і стійкість і не погіршують властивості обладнання. У зв'язку з викладеним були проведені лабораторні дослідження, в яких вивчалася ефективність дії середовища на поверхневу енергію гірських порід і процес подрібнення в кульовому, вібраційному і газоструминному млинах. В якості модельного матеріалу використовували залізисті кварцити.

За зовнішнім виглядом кварцит являє собою дуже міцну, щільну породу, розбиту серією різноорієнтованих тріщин (з переважанням субвертикальних), за якими іноді спостерігається знаходження слабких локацій гідроксиду заліза і тонкодисперсного пірофіліту. Як показали дослідження шліфів під мікроскопом, кварцит має гранобластову і ліпідогранобластову структуру. Головним породоутворюючим мінералом є кварц. Серед великої маси зерен кварцу зустрічаються уламки кварцового порфіриту. Акцесорні мінерали – циркон, платит, рутил; рудні мінерали представлені гематитом, рідше гідрогетітом.

Гірську породу перед дослідженням дробили до розміру часток від 5 до 7 мм. Після цього навіску масою в 200 г замочували в досліджуваних розчинах (вода і водні розчини алкілфенолу) протягом 2 годин. Оброблений таким чином залозистий кварцит потім поміщали в лабораторний кульовий млин об'ємом 1,2 л, з частотою обертання помольної камери 120 об/хв і діаметром куль 19 мм. Час помелу у всіх дослідах був постійним і дорівнював 25 хв. Порівняння результатів здійснювали із зразками, не підданими обробці розчинами ПАР (табл. 2).

Після подрібнення залізистих кварцитів в кульовому млині вміст помольної камери піддавали поділу на фракції 0,5; +0,315; -0,315 мм за допомогою сит.

Таблиця 2. **Результати досліджень впливу середовища на процес подрібнення залізистих кварцитів в кульовому млині**

Середовище		Процентний вміст фракції		
Назва	Вміст добавки, %	+0,5	+0,315	-0,315
Вода	-	55,545	5,080	39,375
Вода	Алкілфенол 0,001	39,910	5,395	54,695
Вода	Алкілфенол 0,005	39,625	5,235	55,140
Вода	Алкілфенол 0,01	38,255	4,270	57,475

З даних табл. 2 випливає, що обробка залізистих кварцитів водними розчинами алкіфенолів забезпечує підвищення ефективності диспергування в кульовому млині.

Для проведення досліджень впливу середовища на подрібнення залізистих кварцитів в лабораторному ексцентриковому млині готували навіски масою 300 г, попередньо подрібнені до розмірів 1 – 2 см, які замочували у водному розчині алкілфенолу протягом 2 годин.

Результати досліджень впливу обробки залізистих кварцитів водними розчинами на ефективність помелу в ексцентриковому млині наведені в табл. 3.

Таблиця 3. **Результати досліджень впливу середовища на процес подрібнення залізистих кварцитів в ексцентриковому млині**

Середовище		Процентний вміст фракції		
Назва	Вміст добавки, %	+0,5	+0,315	-0,315
Вода	-	71,29	6,57	22,50
Вода	Алкілфенол 0,001	70,36	7,37	22,27
Вода	Алкілфенол 0,005	68,92	7,22	23,86
Вода	Алкілфенол 0,01	68,59	6,80	24,61

Виробничі випробування впливу 0,5% водного розчину поверхнево-активної речовини на технологічний процес помелу шлаку були проведені на газоструминних млинах. Обробка шлаку розчином ПАР проводилася при завантаженні сировини в приймальний бункер млина.

Результати проведених досліджень показали, що обробка шлаку розчином ПАР перед його подрібненням дозволяє підвищити продуктивність млина на 15,7%.

Аналіз механізмів руйнування порід при спорудженні свердловин дає підставу вважати, що в їх основі лежать хвильові процеси.

Під дією робочого інструмента в гірській породі виникають зсувні напруження, що призводять до генерування пружних хвиль. У міру поширення хвилі частина енергії витрачається на здійснення роботи руйнування, а інша її частина, змінюючи напрямок руху, розсіюється в масиві.

До параметрів хвилі, що визначають процес руйнування, слід віднести напругу, інтенсивність, тривалість і спектральний склад. Поширення пружної хвилі в гірській породі характеризується безперервним поглинанням енергії середовищем і явищем дисперсії.

Представляє інтерес подання взаємопов'язаного викладу фрагментів теорії хвильових взаємодій в неоднорідних середовищах, які є предметом досліджень різних розділів фізики. У ряді випадків математичні моделі виявляються досить схожими, тобто матеріал легко класифікується за типами математичних задач і методів, використовуваних для їх вирішення.

В роботі [15] вперше зроблена спроба провести розрахунок оптимального режиму руйнування гірських порід при наявності в них тріщин і непродуктивних втрат енергії у міру поширення хвилі в масиві.

Процес поглинання енергії хвилі складний і включає в себе цілий ряд явищ, що призводять до перетворення енергії пружної хвилі на тепло. Спад енергії хвилі за рахунок здійснення роботи залежить від міцності породи і може бути охарактеризований енергопоглинанням або коефіцієнтом поглинання, що визначає первинний стан породи.

Механізм поглинання енергії породою в значній мірі визначає характер процесу руйнування. Якщо поглинання велике, то навіть при короткочасних навантаженнях процес може вважатися квазістатичним. Якщо ж поглинання енергії мале, то і порівняно тривалі навантаження призводять до динамічного режиму руйнування. Процес руйнування гірських порід досить енергоємний; чим більше поглинається енергії для здійснення роботи руйнування, тим інтенсивніше він протікає.

Для кожної форми хвилі є оптимальна тривалість, для якої може бути знайдена ширина зони руйнування, що визначається лише енергією хвилі та відповідає найбільшим значенням обсягу зруйнованої породи і коефіцієнту корисної дії.

При впливі інструменту на породу остання в свою чергу впливає на інструмент, генеруючи в ньому хвилі стиснення-розтягування, які призводять до накопичення втомних напружень в інструменті і виходу його з ладу. Збільшення довговічності інструменту може бути досягнуто за рахунок підвищення його питомої енергоємності руйнування, зменшення коефіцієнта поглинання, зменшення непродуктивних втрат, що переводять енергію хвилі в тепло, збільшення відведення енергії з інструменту в породу.

Процес поглинання енергії при руйнуванні гірських порід може бути описаний рівнянням [16]

$$dI = -\left[\alpha I + \chi (I - I_r)^n\right] dx, \tag{6}$$

де α – коефіцієнт розсіювання пружної хвилі.

Величина показника ступеня n для неоднакових порід може бути різною, так само, як і величина межі витривалості.

Інтенсивність хвилі може спадати за рахунок дисипативних втрат, розсіювання енергії і роботи руйнування, що дає підставу прийняти допущення, що перший член рівняння (6) пропорційний непродуктивним втратам, а другий характеризує роботу руйнування

$$dI_2 = \chi (I - I_2)^n. \tag{7}$$

Однак, якщо дисипативні втрати входять і в другий член, то вони можуть бути враховані виразом

$$\chi_{полн} = \chi + \theta, \tag{8}$$

де θ – робота руйнування.

Для визначення роботи руйнування (θ) необхідно вирішити диференціальне рівняння

$$I' + \alpha I + \chi (I + I_2)^n = 0. \tag{9}$$

Зробимо заміну змінних

$$I_1 = I - I_2, \tag{10}$$

де I_2 – порогове значення інтенсивності.

Тоді

$$I_1' + \alpha I_1 + \chi I_1^n = 0. \tag{11}$$

При n = 1, n = 2 задача вирішена в роботі [15]. У запропонованій роботі дано загальний підхід до вирішення хвильового рівняння (9), який придатний для будь-яких n.

Зауважимо, що α, χ і I_2 не залежать від x. При n = 1 рівняння (11) є лінійним і рівнянням з роздільними перемінними

$$\frac{dI_1}{(\alpha + \chi) I_1 + \alpha I_2} = -dx. \tag{12}$$

При n = 2 (11) є не тільки рівнянням Рікаті, але і рівнянням з роздільними перемінними

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^2 + \alpha I_r} = -dx; \tag{13}$$

при $n = 3$

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^3 + \alpha I_r} = -dx; \tag{14}$$

при $n = 4$

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^4 + \alpha I_r} = -dx. \tag{15}$$

У загальному випадку

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^n + \alpha I_r} = -dx. \tag{16}$$

У випадках $n = 3$, $n = 4$ можливо вичерпне аналітичне дослідження.

Розглянемо поширення плоских хвиль в неоднорідній півплощині. Гірничий масив будемо моделювати ізотропним тілом, пружні модулі якого λ и μ залежать від однієї координати x; тоді рівняння руху зводиться до виду

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x} ln(\lambda + 2\mu) = \frac{\rho(x)}{\lambda(x) + 2\mu(x)}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}, \tag{17}$$

при цьому масові сили відсутні, а під u розуміється переміщення.

Таким чином, якщо площинна хвиля виникає від миттєвої нормальної напруги σ_{xx}, інтенсивності $f(t)$ до поверхні $x = 0$ пружної півплощини, то задача про розповсюдження площинної хвилі в неоднорідному середовищі зводиться до розв’язання диференціального рівняння (17).

Висновки

1. У представленій статті комплексно і послідовно розглянуті особливості циркуляційних та їх супроводжуючих процесів, що мають місце при спорудженні свердловин, а також їх основні фізико-хімічні аспекти; в якості пріоритетного напрямку розвитку технології спорудження свердловин обрані методики визначення рецептур високоякісних промивних рідин і проектування досконалої технології їх застосування в поєднанні з сучасним обладнанням і інструментом.

2. Досліджені в статті питання: впливу параметрів очисного агента на свердловинні процеси руйнування порід та стійкості стовбура відповідної гірської виробки; взаємозв'язку між фізико-геометричними характеристиками продуктів дисперсної фази бурових розчинів і циркуляційними процесами на вибої і в стовбурі свердловини, пов'язані з різноманітністю геолого-технічних факторів – є необхідною базою створення раціональної гідравлічної програми промивання бурових свердловин.

3. Детальним аналізом конкретних теоретичних і прикладних робіт та проведенням ґрунтовних досліджень показана перспективність вивчення ролі дисперсних систем на водній основі як учасників процесу руйнування, в багатьох випадках також контролюючих міцність і термін служби відповідних матеріалів.

4. В світлі запропонованих у статті методичних підходів, особливий інтерес представляють подальші ґрунтовні дослідження та пояснення моделей впливу робочих середовищ на водній основі на процес руйнування (диспергування) і міцність твердих тіл.

O.M. Davydenko, V.O. Rastsvietaiev, O.O. Dmytruk, V.Ye. Koroviaka

Dnipro University of Technology

FEATURES OF SOME INTERACTIONS ACCOMPANYING CIRCULATION PROCESSES IN BOREHOLES

Purpose of the article was investigation of the essence of the key physical, chemical and mechanical processes occurring during the performance of the main downhole and auxiliary operations of the drilling cycle, as well as determination of the content and sequence of implementation of specific technological measures of the hydraulic program for flushing wells on the specified basis.

Methods – determination of the content of the problem, preparation and formalization of the calculation scheme of the investigated object development of physicochemical and mechanical models describing the nature of the corresponding technological processes; the choice of a method for solving the assigned tasks; solving the basic mathematical dependencies of the process with the maximum use of a computational experiment; analysis of the results obtained; formulation of adequate conclusions and recommendations.

The conducted studies have consistently analyzed the effect of the parameters of the cleaning agent on the downhole processes of rock destruction and maintaining the stability of the wellbore walls. The presence of a relationship between the physical, geometric and mechanical characteristics of the products of destruction and the dispersed phase of drilling fluids, as well as circulation borehole and auxiliary processes of the implementation of the hydraulic program for flushing the well, which are directly dependent on the variety of geological and technical factors, is shown. Experimental and theoretical studies of the kinetics of crushing of rocks (components of a complex drilling mud) have been carried out, taking into account the influence of the working environment on this process. Laboratory studies of the influence of the environment, which includes substances that are selectively chemisorbed at the interface, on the process of destruction of materials in ball, gas-jet and vibration grinders have been carried out. Analysis of the mechanisms of destruction of rocks during well drilling showed that they are based on wave processes, which are influenced by flushing fluids.

Selective chemisorption of substances from the composition of flushing and auxiliary process fluids on the surface of rocks is the main regulator of the influence on the corresponding processes in the implementation of individual operations of the well construction cycle; the choice of substances that are selectively chemisorbed from the composition of liquids must be carried out under the condition that the ionization potentials of the adsorbent and adsorbate are equal.

For the conditions of construction of wells for various purposes, further development of the provisions of the mechanics of destruction of rocks and the physical chemistry of surface phenomena is proposed, in particular, the mechanism of the processes occurring at the boundaries of the "rock – process fluid" interface is specified; a correlation has been established between the acting factors and the properties of rocks; a scientifically substantiated technique for the selection of surfactants to regulate the properties of the corresponding fluids is proposed; a scientific forecast for the application of the results of work in other industries is provided.

Key words: *well, surfactant, circulation, rock, adsorption, drilling mud, dispersed phase, destruction.*

А.Н. Давиденко, В.А. Расцветаев, Е.А. Дмитрук, В.Е. Коровяка

Национальный технический университет «Днепровская политехника»

ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В БУРОВЫХ СКВАЖИНАХ

Цель работы – исследование сущности ключевых физико-химических и механических процессов, протекающих при выполнении основных скважинных и вспомогательных операций

бурового цикла, и определение на их основе содержания и последовательности выполнения конкретных технологических мероприятий гидравлической программы промывки скважин.

Методика – определение содержания задачи, составление и формализация расчетной схемы исследуемого объекта; разработка физико-химической и механической моделей, описывающих характер соответствующих технологических процессов; выбор способа решения поставленных задач; решение основных математических зависимостей процесса с максимальным использованием вычислительного эксперимента; анализ полученных результатов; формулировка адекватных выводов и рекомендаций.

Проведенными исследованиями последовательно проанализировано влияние параметров очистного агента на забойные процессы разрушения пород и поддержания устойчивости стенок ствола скважины. Показано наличие взаимосвязи между физико-геометрическими и механическими характеристиками продуктов разрушения и дисперсной фазы буровых растворов, а также циркуляционными скважинными и вспомогательными процессами реализации гидравлической программы промывки скважины, которые находятся в прямой зависимости от многообразия геолого-технических факторов. Осуществлены экспериментально-теоретические исследования кинетики измельчения горных пород (компонентов сложного бурового раствора), с учетом влияния на этот процесс рабочей среды. Проведены лабораторные исследования влияния среды, в состав которой входят вещества, избирательно хемосорбирующиеся в поверхности раздела фаз, на процесс разрушения материалов в шаровом, газоструйном и вибрационном измельчителях. Анализ механизмов разрушения горных пород при бурении скважин показал, что в их основе лежат волновые процессы, воздействие на которые имеют промывочные жидкости.

Избирательная хемосорбция веществ из состава промывочных и вспомогательных технологических жидкостей на поверхности горных пород является основным регулятором влияния на соответствующие процессы при реализации отдельных операций цикла сооружения скважин; выбор веществ, избирательно хемосорбирующихся из состава жидкостей, необходимо осуществлять при условии равенства потенциалов ионизации адсорбента и адсорбата.

Для условий строительства скважин различного назначения предложено дальнейшее развитие положений механики разрушения горных пород и физикохимии поверхностных явлений, в частности, уточнен механизм процессов, происходящих на границах раздела «горная порода – технологическая жидкость»; установлена корреляционная связь между действующими факторами и свойствами горных пород; предложена научно обоснованная методика выбора поверхностно-активных веществ для регулирования свойств соответствующих жидкостей; предоставлен научный прогноз применения результатов работы в других отраслях промышленности.

Ключевые слова: *скважина, поверхностно-активное вещество, циркуляция, горная порода, адсорбция, буровой раствор, дисперсная фаза, разрушение.*

Література

1. Hossain M.E., Islam, M.R. Drilling engineering: problems and solutions. – Wiley–Scrivener Publishing, 2018. – 627 p.
2. Вадецкий Ю.В. Бурение нефтяных и газовых скважин. – М.: Академия, 2011. – 352 с.
3. Давиденко А.Н., Игнатов А.А., Полищук П.П. Транспортировка продуктов разрушения при бурении скважин. – Днепр: Национальный горный университет, 2016. – 116 с.
4. Войтенко В., Вітрик В. Технологія і техніка буріння. – К.: Центр Європи, 2012. – 708 с.
5. Hossain M.E. (2016). Fundamentals of drilling engineering. – Wiley & Sons, Incorporated, John, 2016. – 736 p.
6. Lopez J.C., Lopez J. E., Javier F. Drilling and blasting of rocks. – CRC Press Taylor & Francis, 2017. – 408 p.
7. Ihnatov A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., Rastsvietaiev V.O., Dmytruk O. O. Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling

principles // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu.– 2021. – V. 1. – P. 11–18.
8. Давиденко А.Н., Игнатов А.А. Абрзивно-механическое ударное бурение скважин. – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2013. – 110 с.
9. Давиденко А.Н., Ратов Б.Т., Пащенко А.А., Игнатов А.А. Влияние гидростатического давления на ударное абразивно-механическое бурение скважин. – Алматы: Каспийский общественный университет, 2018. – 171 с.
10. Curry G.L., Feldman R.M. Manufacturing systems. Modeling and analysis. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – 338 p.
11. Ігнатов А.О. До питання визначення вибійних робочих характеристик пристроїв гідромеханічного буріння // Інструментальне матеріалознавство: зб. наук. пр. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. — С. 78 – 88.
12. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
13. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
14. Черепанов Г.П. Механика разрушения горных пород в процессе бурения. – Москва: Недра, 1987. – 308 с.
15. Нечаев Е.А. Федосеев И.Ф., Звонарева Т.В. О роли электронного фактора при адсорбции ПАВ из водных растворов на окислах // Журнал коллоидной химии. – 1982. – Т. 44, № 6 – С. 1188–1189.
16. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. – Москва: Изд-во МГУ, 1983. – 74 с.

Надійшла 16.07.21

References

1. Hossain, M.E., & Islam, M.R. (2018). *Drilling engineering: problems and solutions*. Wiley–Scrivener Publishing.
2. Vadetskiy, Yu.V. (2011). *Burenie neftyanyih i gazovyih skvazhin [Oil and gas well drilling]*. – Moscow: Akademiia [in Russian].
3. Davydenko, A.N., Ihnatov A.A., & Polyshchuk, P.P. (2016). *Transportirovka produktov razrusheniya pri burenii skvazhin [Transporting of rock destruction at well drilling]*. – Dnipropetrovsk: Derzh. vyshch. navch. zakl. «Nats. hirn. un-t» [in Russian].
4. Voitenko, V., & Vitryk, V. (2012). *Tekhnolohiia i tekhnika burinnia [Technology and technique of the drilling]*. – Kyiv: Tsentr Yevropy [in Ukrainian].
5. Hossain, M.E. (2016). *Fundamentals of drilling engineering*. Wiley & Sons, Incorporated, John.
6. Lopez, J.C., Lopez, J. E., & Javier, F. (2017). *Drilling and blasting of rocks*. CRC Press Taylor & Francis.
7. Ihnatov, A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., et al. (2021). Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, *1*, 11–18.
8. Davidenko, A.N., & Inatov, A.A. (2013). *Abrazivno-mehanicheskoe udarnoe burenie skvazhin [Abrasive mechanical percussion well drilling]*. – Dnipropetrovsk: Derzh. visch. navch. zakl. «Nats. girn. un-t» [in Russian].
9. Davidenko, A.N., Ratov, B.T., Pashchenko, A.A.,Ihnatov, A.A. (2018). *Vliyanie gidrostaticheskogo davleniya na udarnoe abrazivno-mehanicheskoe burenie skvazhin [Influence of hydrostatical pressure on percussion abrasive mechanical well drilling]*. – Almaty: Kaspiiskii obschestvennyi universitet [in Russian].

10. Curry, G.L. & Feldman, R.M. (2012). *Manufacturing systems. Modeling and analysis*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
11. Ihnatov, A.O. (2020). Do pytannia vyznachennia vybiinykh robochykh kharakterystyk prystroiv hidromekhanichnoho burinnia [To the question into determination of coalface working descriptions devices of the hydromechanics drilling]. *Instrumentalne materialoznavstvo - Tooling materials science, 23*, 78 – 88 [in Ukrainian].
12. Kovalchuk, Ye.P., & Reshetniak O.V. (2007). *Fizychna khimiia [Physical chemistry]*. – Lviv: Vydavnychyi tsentr LNU imeni Ivana Franka [in Ukrainian].
13. Tarasevich, Yu.I., & Ovcharenko F.D. (1975). *Adsorbtsiya na hlinistyikh mineralakh [Adsorption on clay minerals]*. – Kiev: Naukova dumka [in Russian].
14. Cherepanov, G.P. (1987). *Mehanika razrusheniya gornyih porod v protsesse bureniya [Mechanics of destruction rock in the process of the well drilling]*. – Moscow: Nedra [in Russian].
15. Nechaev, E.A., Fedoseev, I.F., & Zvonareva, T.V. (1982). O roli elektronnogo faktora pri adsorbtsii PAV iz vodnyih rastvorov na okislah [On the role of the electron factor in the adsorption of surfactants from aqueous solutions on oxides]. *Zhurnal kolloidnoi himii – Colloid Chemistry Journal*, *44, 6*, 1188–1189 [in Russian].
16. Lopatkin, A.A. (1983). *Teoreticheskie osnovy fizicheskoi adsorbtsii [Theoretical Foundations of Physical Adsorption]*. – Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].

УДК 622.243.95 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-76-87

А.О. Ігнатов, канд. техн. наук

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: A_3000@i.ua

ВСТАНОВЛЕННЯ БАЗОВИХ ПРИНЦИПІВ ФУНКЦІОНУВАННЯ ОКРЕМИХ ВУЗЛІВ ПРИСТРОЇВ ГІДРО(ПНЕВМО)МЕХАНІЧНОГО БУРІННЯ

Був проведений детальний розгляд існуючих та аналітико-лабораторне обґрунтування інноваційних конструктивних рішень в окремих вузлах модернізованих гідро(пневмо)механічних пристроїв і визначення на їх основі раціональних режимно-технологічних програм роботи останніх у конкретних геолого-технічних умовах споруджування свердловин різного призначення.

Експериментальні й теоретичні дослідження елементарного акту руйнування гірських порід значної твердості (з урахуванням багатофакторності дії супутніх техніко-технологічних чинників) виконані із застосуванням сучасних методів аналітичного аналізу й досліджень, зокрема шляхом використання методів математичного й фізичного моделювання, методик моделювання та обробки результатів досліджень у середовищі SolidWorks, STATGRAPHICS, MATHCAD, контрольно-вимірювальних приладів і матеріалів.

Процес розв'язання задач оптимального планування експерименту поділявся на такі етапи: складання моделі; підготовка необхідних вихідних даних; розрахунок моделі; отримання результатів.

Протікання свердловинних породоруйнівних процесів моделювалось на спеціальному лабораторному стенді, який обладнано контрольно-вимірювальним блоком (витратомір, манометр, тахометр, координатник).

Сформульовано базові напрямки вдосконалення принципів та схем реалізації свердловинних технологій на прикладі гідро(пневмо)механічного буріння. Розглянуто засадничі конструктивні характеристики модернізованого інноваційного пневмомеханічного пристрою для буріння свердловин різного призначення, який комбінує в собі найбільш продуктивні й ефективні методи дії на порідний масив. Визначено та досліджено низку впливових техніко-технологічних й режимних факторів,

характерних для реалізації свердловинних гідро(пневмо)механічних методик, до яких, зокрема, відносяться: фізичний стан вибою свердловини, тип і параметри циркулюючого очисного агенту, частота обертання механічного породоруйнівного органу, осьове навантаження на останній тощо. Переконливо доведено, що розроблені конструктивні схеми пристроїв гідро(пневмо)механічного буріння, за оптимального виконання та режимно-технологічного відпрацювання, можуть бути рекомендовані до застосування у відповідних геолого-технічних умовах, де реалізація інших методів нераціональна або обмежена.

Техніко-технологічні принципи формування центральної й периферійної частин вибою є підлеглими чинниками, визначуваними самим виконанням пристроїв, режимним супроводженням останніх, а також необхідністю суворого дотримання певних параметрів для циркуляційного середовища, що в комплексі дозволить отримання раціонального процесу профілеутворення свердловини.

Основні результати лабораторних й аналітичних досліджень виступають відправним пунктом для раціонального й обґрунтованого проектування режимних параметрів процесу поглиблення свердловини за рахунок використання гідро(пневмо)механічних пристроїв. Дані стосовно вивчення базових вибійних робочих процесів гідро(пневмо)механічних технологій є вихідними положеннями для розробки оптимальних конструктивних і технологічних параметрів модернізованих кулеструминних пристроїв.

Ключові слова: *гідро(пневмо)механічне буріння, гірська порода, вибій, свердловина, очисний агент, породоруйнівні кулі, механічна швидкість поглиблення, поверхнево-активна речовина.*

Постановка проблеми

Безумовною є та важлива обставина, що стан та рівень використання сировини (паливної, металургійної, хімічної, мінеральної тощо) багато в чому зумовлює економічну безпеку багатьох країн світу. Наша держава має потужну і розвинену мінерально-сировинну базу, яка дозволяє їй знаходитися в ряду провідних видобувних країн світу. Проте, для збереження названих позицій необхідно вести цілеспрямовані роботи, метою яких є пошук та розвідка, з подальшим експлуатаційним розробленням, покладів корисних копалин, і одну з центральних ролей тут відіграють бурові свердловинні технології [1].

Бурові розвідувальні й експлуатаційні роботи мають вирішальне значення для укріплення економічного потенціалу країни, забезпечення значного ряду виробничих галузей необхідними мінерально-сировинними ресурсами; вони є індикатором раціоналізації розміщення промислових підприємств, дозволяють розв’язувати цілий комплекс важливих питань стосовно дослідження й вивчення гірського масиву.

Необхідність спорудження бурових свердловин з’являється з моменту отримання орієнтовних відомостей про прояв корисних копалин, та зникає з повним відпрацюванням запасів покладу. Свердловинні технології також широко застосовуються в народному господарстві – для вирішення численних завдань, наприклад, при проведенні інженерно-геологічних досліджень. Саме названі обставини й обумовили виникнення значної кількості способів спорудження свердловин, і, як наслідок, різноманіття бурового технологічного інструменту та відповідного обладнання [2].

Хоча для певних різновидів корисних копалин умови їх залягання в надрах землі, якість і величина запасів, економічна доцільність експлуатації родовищ визначаються за допомогою застосування комплексних прийомів: проведення гірничо-розвідувальних виробок і бурових свердловин – однак, у зв'язку з більшою швидкістю проведення і значно меншою вартістю проходки, бурові свердловини мають більшу питому вагу. Слід зазначити також наступне: в більшості випадків (наприклад розвідка і видобуток вуглеводневої сировини, освоєння глибоких і надглибоких горизонтів) свердловинним технологіям немає альтернативи. Останнім часом все більшого розповсюдження набуває свердловинний видобуток тих

корисних копалин, які раніше належали виключно до класу отримання за допомогою капітальних гірничих виробок [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Процес спорудження свердловин, без конкретизації їх цільового призначення, супроводжується виконанням декількох технологічних циклів, серед яких найбільш характерними є такі (в логічній послідовності здійснення): руйнування гірських порід на вибої свердловини, видалення зруйнованої породи на поверхню, кріплення стовбуру означеної гірської виробки, побудова систем випробування та експлуатації продуктивних горизонтів [1].

З приведеного, дещо укрупненого, класифікаційного опису бурового процесу нескладно бачити, що провідну роль в утворенні свердловини відіграють все ж процеси руйнування гірського масиву [2].

Цикл руйнування гірських порід є доволі складним й багатофакторним, що і стало поштовхом для його, без перебільшення, широкомасштабного вивчення. Разом з тим, значна гама фізико-хімічних властивостей гірських порід, умов їх залягання, прояв різних геологічних явищ, генезис певного родовища, як об’єктивні фактори, чинять кардинальний вплив на хід та результати процесу руйнування гірських порід. В цілому прояв перелічених факторів обумовлює виникнення різних, за окремими технологічними ознаками, способів руйнування гірського масиву та їх постійне удосконалення [4].

Аналіз науково-виробничих джерел інформації доводить, що на даний час беззаперечне лідерство належить обертальному способу буріння, здійснення якого відбувається за допомогою достатньої кількості типів вибійного породоруйнівного інструменту. Однак обертальному способу притаманні деякі органічні вади, серед яких найяскравішою є порівняно незначний загальний коефіцієнт корисної дії, що стало причиною впровадження, наприклад, вибійних двигунів. Звертає на себе увагу також розгортання зусиль щодо удосконалення системи озброєння основного породоруйнівного інструменту обертального способу – бурових доліт. Значних успіхів вдалось досягти і в плані корінної модернізації силових і приводних бурових агрегатів, а також комплексів виконання операцій зі спуску та підйому бурового інструменту [5].

Масштабні пошуково-дослідні роботи науково-практичного плану довели, що обертальний спосіб не є універсальним і в окремих, доволі розповсюджених, геолого-технічних умовах, може бути з успіхом замінений більш ефективними способами, до яких, серед інших, належать фізичні та їх комбінування із чисто механічними. На заваді більш широкого впровадження альтернативних класичному обертальному способу методів комбінованого руйнування гірського масиву стає, окрім іншого, їх недостатня вивченість і адаптованість до конкретних свердловинних умов, створюваних також і геологічними чинниками. Саме тому потрібна активізація проведення теоретично-лабораторних робіт із вивчення особливостей протікання процесів руйнування гірського масиву за допомогою прийомів фізичного і комбінованого способів формування вибою свердловини [6].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

Виходячи з необхідності пошуку та вивчення ефективних способів руйнування гірського масиву в тих умовах, де нині застосовувані технології буріння, із відповідним інструментальним забезпеченням, не відзначаються прийнятними техніко-економічними показниками, спеціалісти кафедри нафтогазової інженерії та буріння (НГІБ) Національного технічного університету (НТУ) «Дніпровська політехніка» сконцентрували свою увагу на проектуванні й дослідженні таких технологічних схем руйнування гірського масиву (та їх конструктивного оформлення), які реалізовують собою найбільш продуктивні методи впливу

на вибій свердловини, причому останні відрізняються підвищеним ступенем динамічності дії на гірську породу [7].

В якості базового принципу було обрано так званий кулеструминний спосіб руйнування гірського масиву, проте він зазнав кардинальної трансформації, яка вилилась у створення ряду принципово інноваційних моделей снарядів узагальнено абразивно-механічного ударного буріння, які можна віднести до пристроїв комбінованої дії. Ударами куль, розігнаних до необхідної швидкості активними струменями циркулюючого агенту, утворюється лише центральна частина вибою свердловини, периферійна ж зона останньої – неминуче криволінійне оформлення якої є особливістю класичного кулеструминного способу буріння, що витиснула його з промислового застосування – оброблюється за допомогою запропонованих спеціальних механічних породоруйнівних органів, робочими елементами яких виступають також кулі або продукти їх руйнування [5].

Відмінність у характері реалізації схем обробки центральної й периферійної зон вибою свердловини (для кожної моделі пропонованих пристроїв) обумовлює необхідність диференційованого вивчення особливостей роботи їх, які визначаються оформленням приводного вузлу; геометричними розмірами й формою руйнівних куль та фізичним станом їх поверхні; типом та властивостями циркуляційного бурового агенту; конструктивним виконанням механічних породоруйнівних органів пристроїв та кількістю куль, яка одночасно приймає участь у формуванні різних частин вибою свердловини тощо [6].

Розроблювані пристрої відрізняють значні відмінності в характері впливу на гірський масив (за збереження загальної технологічної схеми формування вибою свердловини для кожного з них), що дозволяє їх вузьку спеціалізацію відносно конкретних геолого-технічних умов та є провідним чинником істотного зростання ефективності і економічності процесу спорудження свердловин, наприклад, в породах міцного комплексу.

Мета статті – детальний розгляд й аналітико-лабораторне обґрунтування конструктивних рішень в окремих вузлах модернізованих гідро(пневмо)механічних пристроїв та визначення на їх основі раціональних режимно-технологічних програм роботи останніх у конкретних геолого-технічних умовах споруджування свердловин різного призначення.

Обґрунтування вживання і опис вибраної автором методики

Основою вивчення особливостей функціонування модернізованих пристроїв гідро(пневмо)механічного буріння було використання комплексних аналітико-лабораторних методів. Дослідження елементарного акту руйнування гірських порід значної твердості (з урахуванням багатофакторності дії супутніх техніко-технологічних чинників) виконано із застосуванням сучасних методів аналітичного аналізу й експериментальних досліджень, зокрема шляхом використання методів математичного й фізичного моделювання, методик моделювання та обробки результатів досліджень у середовищі SolidWorks, STATGRAPHICS, MATHCAD, контрольно-вимірювальних приладів і матеріалів.

Процес розв’язання задач оптимального планування експерименту поділявся на такі етапи: складання моделі; підготовка необхідних вихідних даних; розрахунок моделі; отримання результатів [8].

Протікання свердловинних породоруйнівних процесів моделювалось на спеціальному лабораторному стенді, який обладнано контрольно-вимірювальним блоком (витратомір, манометр, тахометр, координатник).

Виклад основного матеріалу дослідження

Незважаючи на наявність постійної всебічної модернізації конструкторського й технологічного характеру, що впевнено прослідковується в галузі бурової справи у всьому її різноманітті прикладення, питання підвищення економічної ефективності процесів спорудження свердловин залишається відкритим. Пояснити останнє можна ускладненням

геолого-технічних умов проведення свердловин (насамперед, це збільшення глибин застосування та розширення номенклатури категорій корисних копалин), невідповідністю між потенційними можливостями інструментального забезпечення і наявного бурового обладнання, відсутністю досконалої індивідуалізації конкретних прогресивних прийомів та методів буріння (вказане особливо стосується процесів руйнування гірського масиву), суттєвим відставанням практики від теорії буріння [9].

Спираючись на ту об'єктивну обставину, що переважна більшість бурових робіт виконується за схемою обертального способу руйнування гірського масиву – корінна раціоналізація процесів спорудження свердловин може йти таким перспективним шляхом, як комплексування існуючого обертального способу (у всіх його особливостях) із прогресивними методами й прийомами; вказане дозволить уникнути необхідності радикальної перебудови всього технологічного циклу та виключити пов'язані з цим фінансові вкладення (або звести їх до мінімальних значень). Яскравим прикладом втілення зазначеного підходу є така, розглянута нижче, конструкція пневмомеханічного пристрою [10].

Вказаний пристрій для буріння свердловин, схематичне зображення якого представлено на рис. 1, укрупнено складається з корпусу *1*, струминного апарату *2*, породоруйнівних куль *3*. Корпус у нижній частині оснащений коронкою *4*, яка має в привибійній частині орієнтовані зубки з відповідними, виконаними на зовнішній поверхні коронки, глухими пазами *5*, призначенням яких є надійне розташування та утримання породоруйнівних куль. Верхня частина корпусу *1* з'єднана з пневмоударником *6*; функцією останнього є створення ударних імпульсів, які через корпус *1* передаються на коронку. Обертання пристрою, яке має лише підпорядковане значення, передається через перевідник *7*, що з'єднується із колоною бурильних труб. Привод пневмоударника *6*, який складається з основних конструктивних елементів: клапана *8*, поршня *9*, ковадла *10*, здійснюється за допомогою стисненого повітря, що циркулює по колоні бурильних труб.

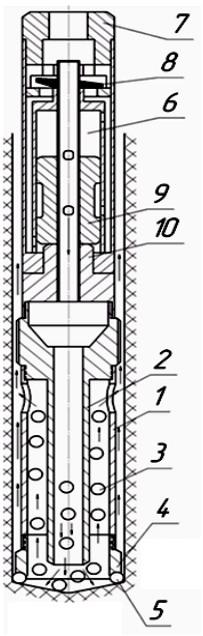


Рис. 1. Загальна схема пневмомеханічного пристрою для буріння свердловини

Представлений на рис. 1 пристрій працює у такий спосіб. При виникненні циркуляції стисненого повітря у внутрішній частині корпуса *1* пристрою починається активний рух породоруйнівних куль *3*, що супроводжується руйнуванням породи вибою. В привибійній зоні потік стисненого повітря розділяється на дві складових, одна з яких разом із породоруйнівними кулями піднімається уверх до струминного апарату *2*, а інша, збагачена продуктами руйнування, виходить в затрубний простір між торцем і зовнішньою поверхнею корпуса коронки *4* та вибоєм і стінками свердловини відповідно; цей потік також сприяє розміщенню в глухих орієнтованих пазах *5* породоруйнівних куль *3*. Коронка *4* призначена виключно для формування ударно-обертальним методом прямокутного профілю вибою свердловини, за рахунок руйнування його криволінійних стінок, виникнення яких пов'язано із специфікою технологічної схеми буріння та призводить до зменшення механічної швидкості поглиблення або до його повного припинення. Ударні навантаження на коронку *4* передаються при включенні в роботу пневмоударника *6*. Завдяки циркуляції стисненого повітря, що потрапляє через колону бурильних труб до перевідника *7* та відповідної роботи клапана *8*, відбувається нанесення ударів поршнем *9* по ковадлу *10*, яке з'єднується з корпусом *1*. Утворений ударний імпульс передається через корпус *1* на зубчасту коронку *4* та породоруйнівні кулі *3*. Крутний момент

на пристрій та зубчасту коронку *4* передається бурильною колоною. Постійне створення ударних імпульсів, обертання і належне виконання зубчастої коронки *4*, а саме можливість участі в процесі руйнування декількох куль, забезпечують реалізацію якнайефективнішого ударно-обертального способу буріння при формуванні периферійної зони вибою. У вказаних умовах також досягається достатньо раціональний режим охолодження робочих елементів, що приймають участь в акті руйнування породи.

Використання в якості робочого середовища стисненого повітря створює умови для експлуатації пристроїв в свердловинах із поглинанням та втратою циркуляції промивної рідини, в яких неможливо забезпечити безперервну роботу звичайних кулеструминних пристроїв. Крім того, здійснення приводу пристрою за допомогою стисненого повітря дозволяє його застосування в районах з відсутністю безперешкодного водопостачання.

Хоча конструктивні й технологічні особливості модернізованих пристроїв передбачають роздільність циклів формування окремих частин вибою свердловини, сама форма реалізації розглядуваного способу є передумовою наявності їх взаємного впливу – особливо яскраво це проявляється за аналізу процесу утворення периферійної частини вибою свердловини [7, 11]. Інтерпретується вказане значною мірою зниження цілісності вибою свердловини, що є наслідком розвитку в останньому системи деформаційних порушень у вигляді тріщин, які суттєво скорочують рівень міцності гірського масиву; підтвердженням такого положення є дані рис. 2.

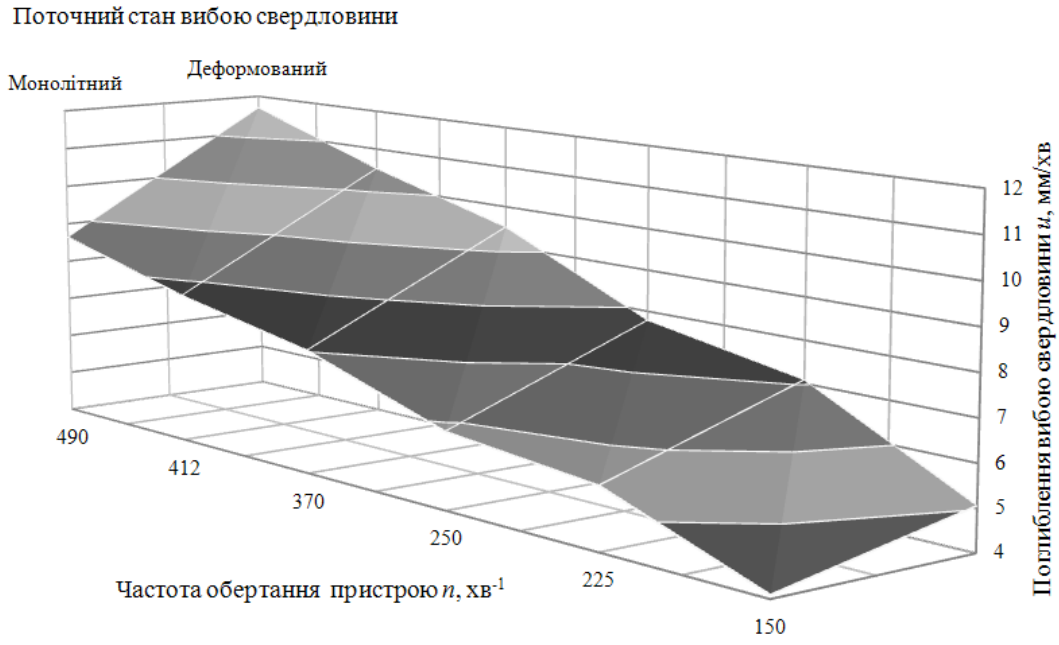


Рис. 2. Порівняльні залежності швидкості поглиблення свердловини від вибійних умов руйнування гірських порід

Дані рис. 2 переконливо свідчать про підпорядкованість результатів роботи гідромеханічного пристрою (швидкість поглиблення вибою модельної свердловини u) стану породного масиву та частоті обертання n вказаного пристрою. Більш детальний аналіз показує наступне: за $n \leq 250$ хв$^{-1}$ спостерігається доволі повільне зростання показника u (який дещо вищий для деформованого стану вибою), але при $n > 250$ хв$^{-1}$ швидкість u значно зростає, особливо інтенсивно за наявності порушень вибою.

Характерною особливістю гідромеханічного буріння є його значна динамічність (іншими словами – швидкість прикладення руйнівного навантаження v), що показово демонструється в утворенні на вибої свердловини розвинених лунок руйнування деякого

корисного об'єму V_p (на відміну, наприклад, від руйнування породи інструментом стираючої дії). Саме тому ефективність розглядуваного способу може бути підвищена за рахунок застосування спеціальних поверхнево-активних речовин (ПАР) [12], що відзначаються високою здатністю до проникнення в деформаційні тріщини, результатом чого стане подальше розвинення руйнівних процесів. Дані рис. 3 виступають підтвердженням висунутого теоретичного положення.

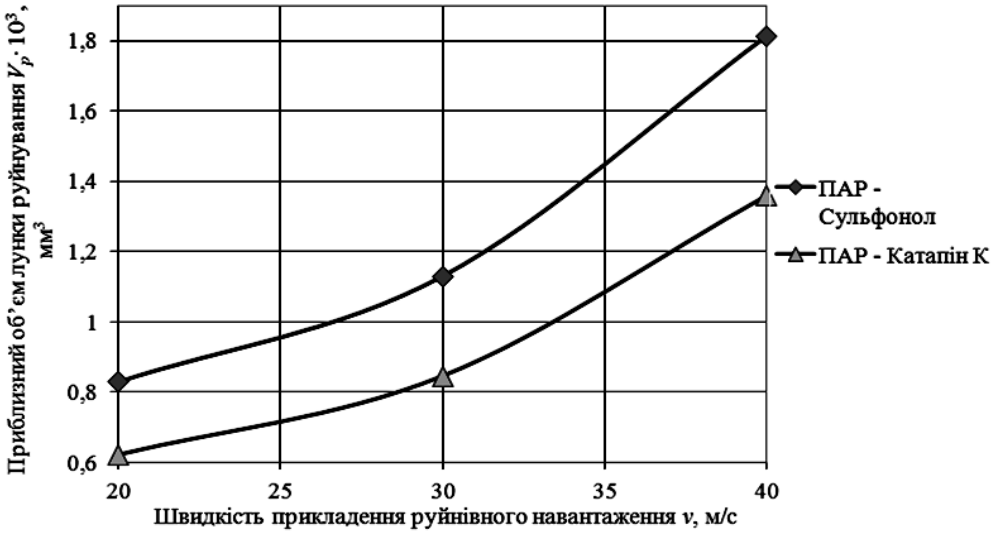


Рис. 3. Особливості протікання процесу руйнування центральної частини вибою модельної свердловини гідромеханічного буріння за умов застосування в складі очисних агентів ПАР

З даних рис. 3 нескладно побачити, що наявність ПАР в складі бурового розчину (в даному випадку технічної води) чинить істотний вплив на результати взаємодії куль із породним вибоєм, який проявляється в збільшенні об'єму зруйнованої породи (V_p), причому походження ПАР також суттєвим чином визначає підсумки руйнівних процесів. Певні характеристичні дані стосовно особливостей роботи породоруйнівних куль на вибої свердловини містить табл. 1.

Таблиця 1. **Характеристики процесу контактної взаємодії куль із гірським масивом (на прикладі крупнозернистого граніту)**

Швидкість прикладення руйнівного навантаження *v*, м/с	Стан породного масиву	Приблизний об'єм лунки руйнування $V_p \cdot 10^3$, мм^3	
		Технічна вода	Технічна вода, оброблена ПАВ сульфонол
20–40	монолітний	1,077	1,258
20–40	деформований	1,12	1,415

Зіставляючи між собою дані рис. 3 і табл. 1, можна побачити існування стійкого взаємозв'язку між вихідними умовами руйнівних процесів та результатами останніх, міра ефективності яких є наслідком прояву наявності порушень вибою свердловини (тріщин) та фізико-хімічних властивостей конкретного очисного агенту.

Корегування технологічних параметрів циркуляційного середовища впливає також і на закономірності протікання процесів формування периферійної частини вибою свердловини, що видно з даних рис. 4.

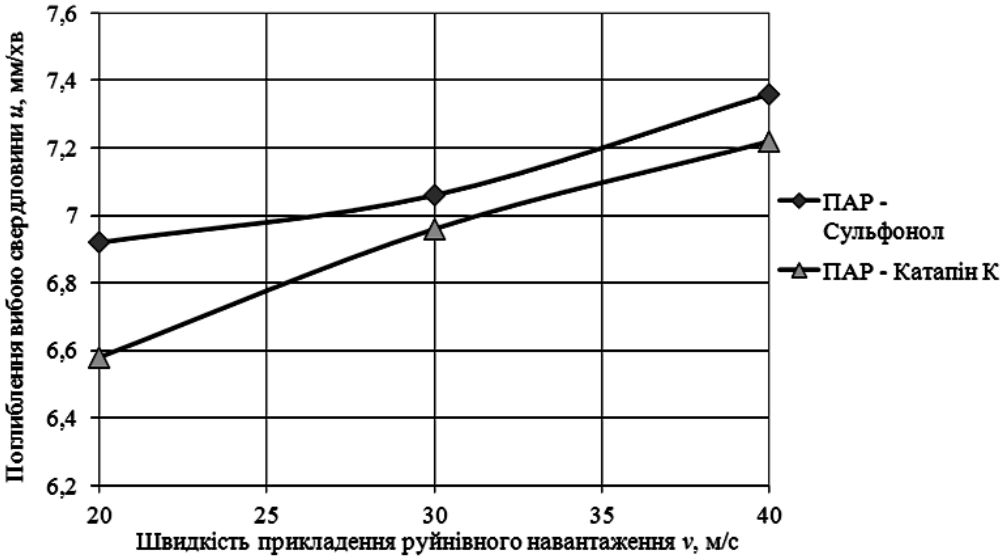


Рис. 4. Особливості протікання процесу формування периферійної частини вибою модельної свердловини гідромеханічного буріння за умов застосування в складі очисних агентів ПАР

Аналіз даних рис. 4 також доводить присутність впливу на результати руйнівних процесів, в периферійній частині вибою, ПАР. Причому наслідки зазначеного впливу дещо відрізняються від таких, що характерні для центральної частини вибою, в бік зменшення масштабності, що говорить про суттєву відмінність окремих властивостей руйнівних процесів в різних частинах вибою свердловини, реалізованих за допомогою проектованих пристроїв.

Подальший розвиток вивчення особливостей руйнівних процесів в периферійній частині вибою свердловини представлено в даних табл. 2.

Таблиця 2. **Особливості процесу контактної взаємодії куль із гірським масивом в периферійній частині вибою свердловини (на прикладі крупнозернистого граніту)**

Стан породного масиву	Осьове навантаження на механічний породоруйнівний орган пристрою C, Н/мм^2		
	2–4	2–4	2–4
	Частота обертання породоруйнівного органу пристрою n, хв$^{-1}$		
	225	260	370
	Середня швидкість поглиблення вибою свердловини u, мм/хв		
монолітний	5,5	5,85	6,9
деформований	7,08	7,76	9,3

Дані табл. 2 беззаперечно свідчать про залежність наслідків прояву руйнівних процесів від режимно-технологічних параметрів, що реалізовуються на механічному породоруйнівному органі проектованих пристроїв, та фізичного стану породного масиву.

Таким чином, пропоновані модифікації пристроїв гідро(пневмо)механічного буріння, за оптимального технічного та технологічного супроводження, можуть бути рекомендовані до застосування у відповідних геолого-технічних умовах, де реалізація інших широко застосовуваних методів та прийомів нераціональна або обмежена незначними техніко-економічними показниками.

Висновки

1. На підставі вивчення широкого кола літературних джерел, комплексного аналізу промислових та лабораторних даних визначено основні шляхи раціоналізації та оптимізації свердловинних гідро(пневмо)механічних технологій, результатом чого, серед іншого, також стала розробка ефективної конструкції відповідного пристрою.

2. Докладно показано, що форма реалізації розглядуваного способу є передумовою наявності взаємного впливу механізмів формування різних частин вибою свердловини; особливо яскраво означене проявляється в розвитку в останньому системи деформаційних порушень у вигляді тріщин, які суттєво скорочують рівень міцності гірського масиву.

3. Переконливо доведено наступне: присутність поверхнево-активних речовин (ПАР) в складі бурового розчину чинить істотний вплив на результати взаємодії куль із породним вибоєм, який проявляється в збільшенні об'єму зруйнованої породи (V_p), причому наявність та походження ПАР також суттєвим чином визначає підсумки руйнівних процесів в периферійній частині вибою свердловини.

4. Подальші аналітичні й експериментальні дослідження особливостей реалізації принципів гідро(пневмо)механічного буріння та робочих характеристик відповідних пристроїв необхідно продовжувати у напрямках розробки раціональних параметрів їх режимно-технологічного супроводження з максимальною адаптацією до конкретних гірничо-геологічних й економічних умов.

A.O. Ihnatov

Dnipro University of Technology, Ukraine

ESTABLISHMENT OF THE BASIC PRINCIPLES OF FUNCTIONING OF INDIVIDUAL UNITS OF DEVICES FOR HYDRO(PNEUMATIC)MECHANICAL DRILLING

A detailed consideration of existing and analytical and laboratory substantiation of innovative design solutions in individual units of the modernized hydro(pneumatic)mechanical devices was carried out. Determination of rational regime and technological programs for the operation of devices in specific geological and technical conditions for the construction of wells for various purposes was done on the basis of the indicated solutions.

Experimental and theoretical studies of the elementary act of rocks destruction of significant hardness (taking into account the multifactorial action of the accompanying technical and technological factors) was carried out using modern methods of analytical analysis and research, in particular methods of mathematical and physical modeling, modeling techniques and processing of research results in SolidWorks, STATGRAPHICS, MATSAD environment, instrumentation and materials.

The course of borehole rock-cutting processes was simulated on a special laboratory bench equipped with a control and measuring unit (flow meter, pressure gauge, tachometer, coordinator).

The basic directions of improving the principles and schemes for the implementation of downhole technologies are formulated on the example of hydro(pneumatic)mechanical drilling. The main design characteristics of the modernized innovative pneumomechanical device for drilling wells for various purposes are considered. The indicated device combines the most productive and effective methods of influencing the rock mass. A number of defining technical, technological and operating factors, typical for the implementation of downhole hydro(pneumatic)mechanical methods, have been identified and investigated. The factors noted, in particular, include: the physical state of the well bottom, the type and parameters of the circulating cleaning agent, the rotational speed of the mechanical rock-cutting body and the axial load on the latter. It has been convincingly proven that the developed design diagrams of devices for hydro(pneumatic)mechanical drilling, with optimal performance and operational and technological development, can be recommended for use in the appropriate geological and technical conditions, where the implementation of other methods is irrational or limited.

The technical and technological principles of the formation of the central and peripheral parts of the bottomhole are subordinate factors determined by the very design of the devices, the regime support of the

latter, as well as the need to strictly adhere to certain parameters for the circulating environment. This, in combination, will allow obtaining a rational process of well profile formation.

The main results of laboratory and analytical studies are the starting point for rational and reasonable design of the operating parameters of the well deepening process through the use of hydro(pneumatic)mechanical devices. The data on the study of the basic downhole working processes of hydro(pneumatic)mechanical technologies are the starting points for the development of optimal design and technological parameters of the modernized pellet impact drilling devices.

Key words: *hydro(pneumatic)mechanical drilling, rock, bottomhole, well, cleaning agent, rock destruction balls, mechanical speed of the deepening, surfactant.*

А.А. Игнатов

Национальный технический университет «Днепровская политехника», г. Днепр, Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАЗОВЫХ ПРИНЦИПОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ УЗЛОВ УСТРОЙСТВ ГИДРО(ПНЕВМО)МЕХАНИЧЕСКОГО БУРЕНИЯ

Проведено детальное рассмотрение существующих и аналитико-лабораторное обоснование инновационных конструктивных решений в отдельных узлах модернизированных гидро(пневмо)механических устройств, а также определение на их основе рациональных режимно-технологических программ работы последних в конкретных геолого-технических условиях сооружения скважин различного назначения.

Экспериментальные и теоретические исследования элементарного акта разрушения горных пород значительной твердости (с учетом многофакторности действия сопутствующих технико-технологических факторов) выполнены с применением современных методов аналитического анализа и исследований, в частности путем использования методов математического и физического моделирования, методик моделирования и обработки результатов исследований в среде SolidWorks, STATGRAPHICS, MATHCAD, контрольно-измерительных приборов и материалов.

Ход скважинных породоразрушающих процессов моделировался на специальном лабораторном стенде, оборудованном контрольно-измерительным блоком (расходомер, манометр, тахометр, координатник).

Сформулированы базовые направления совершенствования принципов и схем реализации скважинных технологий на примере гидро(пневмо)механического бурения. Рассмотрены основные конструктивные характеристики модернизированного инновационного пневмомеханического устройства для бурения скважин различного назначения. Обозначенное устройство комбинирует в себе наиболее производительные и эффективные методы воздействия на породный массив. Обозначен и исследован ряд определяющих технико-технологических и режимных факторов, характерных для реализации скважинных гидро(пневмо)механических методов. К отмеченным факторам, в частности, относятся: физическое состояние забоя скважины, тип и параметры циркулирующего очистного агента, частота вращения механического породоразрушающего органа, осевая нагрузка на последний. Убедительно доказано, что разработанные конструктивные схемы устройств гидро(пневмо)механического бурения, при оптимальном выполнении и режимно-технологической отработке, могут быть рекомендованы к применению в соответствующих геолого-технических условиях, где реализация других методов нерациональна или ограничена.

Технико-технологические принципы формирования центральной и периферийной частей забоя являются подчиненными факторами, определяемыми самим исполнением устройств, режимным сопровождением последних, а также необходимостью строгого соблюдения определенных параметров для циркуляционной среды. Указанное, в комплексе, позволит получение рационального процесса профилеобразования скважины.

Основные результаты лабораторных и аналитических исследований выступают отправным пунктом для рационального и обоснованного проектирования режимных параметров процесса углубки скважины за счет использования гидро(пневмо)механических устройств. Данные по изучению базовых забойных рабочих процессов гидро(пневмо)механических технологий являются исходными

положениями для разработки оптимальных конструктивных и технологических параметров модернизированных шароструйных устройств.

Ключевые слова: *гидро(пневмо)механическое бурение, горная порода, забой, скважина, очистной агент, породоразрушающие шары, механическая скорость углубки, поверхностно-активное вещество.*

Література

1. Войтенко В., Вітрик В. Технологія і техніка буріння. – Київ: Центр Європи, 2012. – 708 с.
2. Azar J.J., Robello S.G. Drilling Engineering. – PennWell Books, 2007. – 486 p.
3. Lopez J.C., Lopez J. E., Javier F. Drilling and blasting of rocks. – CRC Press Taylor & Francis, 2017. – 408 p.
4. Hossain M.E. Fundamentals of drilling engineering. – Wiley & Sons, Incorporated, John, 2016. – 736 p.
5. Давиденко А.Н., Ратов Б.Т., Пащенко А.А., Игнатов А.А. Влияние гидростатического давления на ударное абразивно-механическое бурение скважин. – Алматы: Каспийский общественный университет, 2018. – 171 с.
6. Давиденко А.Н., Игнатов А.А. Абрзивно-механическое ударное бурение скважин. – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2013. – 110 с.
7. Ihnatov A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., Rastsvietaiev V.O., Dmytruk O. O. Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu.– 2021. – V. 1. – P. 11–18.
8. Curry G.L., Feldman R.M. Manufacturing systems. Modeling and analysis. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – 338 p.
9. Ігнатов А.О. До питання визначення вибійних робочих характеристик пристроїв гідромеханічного буріння // Інструментальне матеріалознавство: зб. наук. пр. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. — С. 78–88.
10. Пат. 109274 Україна МПК E21B 7/18. Пристрій для буріння / А.О. Ігнатов. – Заявл. 22.10.2012; Опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.
11. Ihnatov, A., Koroviaka, Y., Rastsvietaiev, V. & Tokar, L. (2021). Development of the rational bottomhole assemblies of the directed well drilling / IV International Scientific and Technical Conference “Gas Hydrate Technologies: Global Trends, Challenges and Horizons” (GHT 2020) // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 230. – 01016.
12. Sharma, K.K., & Sharma L.K. A textbook of physical chemistry. – Vikas Publishing, 2016. – 880 p.

Надійшла 16.07.21

References

1. Voitenko, V., & Vitryk, V. (2012). *Tekhnolohiia i tekhnika burinnia [Technology and technique of the drilling]*. – Kyiv: Tsentr Yevropy [in Ukrainian].
2. Azar, J.J., & Robello, S.G. (2007). *Drilling Engineering*. PennWell Books.
3. Lopez, J.C., Lopez, J. E., & Javier, F. (2017). *Drilling and blasting of rocks.* CRC Press Taylor & Francis.
4. Hossain, M.E. (2016). *Fundamentals of drilling engineering*. Wiley & Sons, Incorporated, John.

5. Davydenko, A.N., Ihnatov A.A., & Polyshchuk, P.P. (2016). Transportirovka produktov razrusheniya pri burenii skvazhin [Transporting of rock destruction at well drilling]. – Dnipropetrovsk: Derzh. vyshch. navch. zakl. «Nats. hirn. un-t» [in Russian].
6. Davidenko, A.N., & Inatov, A.A. (2013). *Abrazivno-mekhanicheskoe udarnoe burenie skvazhin [Abrasive mechanical percussion well drilling]*. – Dnipropetrovsk: Derzh. visch. navch. zakl. «Nats. girn. un-t» [in Russian].
7. Ihnatov, A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., et al. (2021). Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 1*, 11–18.
8. Curry, G.L. & Feldman, R.M. (2012). *Manufacturing systems. Modeling and analysis*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
9. Ihnatov, A.O. (2020). Do pytannia vyznachennia vybiinykh robochykh kharakterystyk prystroiv hidromekhanichnoho burinnia [To the question into determination of coalface working descriptions devices of the hydromechanics drilling]. *Instrumentalne materialoznavstvo - Tooling materials science, 23*, 78–88 [in Ukrainian].
10. A.O. Ігнатов. (2015). Patent of Ukraine 109274.
11. Ihnatov, A., Koroviaka, Y., Rastsvietaiev, V. & Tokar, L. (2021). Development of the rational bottomhole assemblies of the directed well drilling. IV International Scientific and Technical Conference "Gas Hydrate Technologies: Global Trends, Challenges and Horizons" (GHT 2020). *E3S Web of Conferences, 230*, 01016.
12. Sharma, K.K., & Sharma L.K. (2016). *A textbook of physical chemistry*. Vikas Publishing.

УДК 622.245.4 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-87-102

А.О. Ігнатов[1], **Є.М. Ставичний**[2], кандидати технічних наук

[1]Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: A_3000@i.ua
[2]ПАТ «Укрнафта», Несторівський пров., 3-5, 04053, Київ, Україна, e-mail: stavichniy@i.ua

ГЕОЛОГІЧНІ Й ТЕХНІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КРІПЛЕННЯ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН З УРАХУВАННЯМ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СТАНУ ЇХ СТОВБУРІВ

Стаття присвячена лабораторно-аналітичним аналізу і дослідженню засадничих чинників підвищення надійності проведення робіт з кріплення свердловин, за умови їх проведення в товщі хемогенних відкладень, на прикладі родовищ Дніпровсько-Донецької западини, здійсненим шляхом глибокого вивчення і інтерпретації фактичного промислового матеріалу спорудження свердловин в складних геолого-літологічних умовах.

Комплексними лабораторними і аналітичними прийомами досліджено особливості проведення циклу кріплення свердловин, відповідні обставинам, характерним для хемогенних відкладень Дніпровсько-Донецької западини; оцінений вплив технологічних параметрів і агресивних середовищ на хід і результати формування цементного каменю у свердловинних і модельних умовах.

Визначені основні напрями вдосконалення технологічних прийомів і методів кріплення свердловин в складних геолого-літологічних умовах. Шляхом аналізу фазового складу продуктів гідратації лабораторних і промислових зразків цементного каменю показано існування об'єктивного негативного впливу на його експлуатаційні властивості типових представників класу хемогенних відкладень. На підставі фактичних виробничих даних уточнені відомості про явище каверноутворення в хемогенних відкладеннях стовбура свердловини. Розглянуто особливості впливу активних шламів кавернозних інтервалів на показники схоплювання тампонажних розчинів. Вивчено явище водовіддачі

в тампонажних розчинах, а також його залежність від хімічної обробки спеціальними реагентами останнього і при введенні до складу різних мінералогічних груп глин. Доведено існування прямої залежності ефективності бурових робіт від якості проведення операцій з кріплення свердловин.

Умовам раціонального проведення і експлуатаційної ефективності операцій з кріплення стовбура свердловини, при її спорудженні в товщі хемогенних відкладень, відповідають певні параметри застосовуваних тампонажних систем і заходи, спрямовані на усунення впливу технологічних недоліків стовбура свердловини.

Отримані результати лабораторних і аналітичних досліджень, а також узагальнення промислових даних, є базовими для проектування режимних параметрів процесу цементування обсадної колони з гарантованим забезпеченням високих техніко-економічних показників. Дані з вивчення процесу каверноутворення в хемогенних відкладеннях є вихідними для обґрунтування конструктивних і технологічних параметрів пристрою для створення осьового руху промивальної рідини в ускладненій зоні свердловини.

Ключові слова: *хемогенні відкладення, каверна, тампонажний розчин, кріплення, умови буріння, водовіддача, цементний камінь.*

Постановка проблеми

Не потребує жодних доказів наступне твердження: економічна безпека кожної країни багато в чому визначається наявністю власних викопних ресурсів, а також ефективністю і раціональністю використання останніх, що базуються на передових, насамперед свердловинних, технологіях вилучення з надр (в даному випадку вуглеводневої сировини), глибини переробки і принципів побудови систем енергозбереження. Виходячи з існування об'єктивних явищ, що полягають в значній залежності нашої держави від імпорту енергоносіїв та неухильного зростання їх вартості, основними напрямами розвитку паливної галузі слід вважати наступні фундаментальні: збільшення власного видобутку; модернізація і оптимізація окремих технологічних операцій циклу споруджування свердловин та всього його складного комплексу в цілому [1].

Сталий інноваційний розвиток галузі промисловості з розробки родовищ вуглеводнів припускає широке використання найбільш доцільних – бурових робіт, з метою пошуку, розвідки і розробки нафтових і газових покладів. Проте, виконання зазначених вагомих задач неможливе в принципі без розгортання науково-дослідних і практичних робіт з корінного удосконалення основ техніки й технології розвідувального та експлуатаційного буріння свердловин; особливої значущості вказане набуває в розрізі значного збільшення обсягів робіт з глибокого і надглибокого буріння, у тому числі на акваторіях – перспективних для нашої країни обріїв видобутку вуглеводнів, а також із постійно зростаючою необхідністю споруджування похило-спрямованих і горизонтальних свердловин, або їх окремих ділянок [2].

Актуальності визначеним питанням додає і те, що ґрунтовний аналіз наявних джерел науково-технічної інформації доводить наступне: у світовій практиці склалася стійка тенденція до зростання, у загальному енергетичному балансі, частки природного газу, значними наявними й прогнозними запасами якого володіє Україна, використання котрого найбільш повно відповідає вимогам енергетичної, економічної і екологічної ефективності й безпеки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Методичний та послідовний розгляд широкого кола інформаційних платформ беззаперечно доводить широкомасштабність нинішніх теоретичних й практичних пошуків стосовно питань удосконалення існуючих і розробки нових способів руйнування гірських порід – завданням яких є формування номінального розміру стовбуру свердловини в гірському масиві [3], ресурсного і інструментального забезпечення останніх; не залишається поза увагою дослідників і проблематика створення раціональних композицій бурових промивальних рідин.

Значного розвитку отримала і така важлива гілка нафтогазової справи, як інженерно-технологічний контроль та супровід бурових робіт; піддані глибокому вивченню та технологічній підтримці чинники якісного кріплення стовбуру свердловини – головного фактору створення, в рамках операційної послідовності, надійного каналу транспортування вуглеводневої сировини [4]. Однак, постійне ускладнення геолого-технічних і термобаричних умов проведення свердловин, різноманітність та багатоплановість прояву внутрішньосвердловинних явищ робить технологію кріплення свердловин одним з найскладніших напрямків оптимізації, який потребує диференційованих та у вищому ступені обґрунтованих методів. З науково-практичної точки зору, серед, без перебільшення, широкого діапазону тематичної спрямованості питань досконалого кріплення стовбуру свердловини чільне місце посідають такі ключові завдання: процес підготовки стовбуру свердловини до спуску обсадної колони – в плані його технічного й технологічного змісту; розробка композицій і матеріалів тампонажних систем та спеціальних технологічних рідин; забезпечення раціональної гідравлічної програми закачування технологічних рідин, а також заключні роботи. Поштовхом до подальшого розвитку вказаних робіт є об'єктивні фактичні дані, що доводять складну підпорядкованість підсумків циклу кріплення свердловин геолого-літологічним (наявність близькорозташованих різнонапірних та різнонасичених горизонтів, присутність двох поверхів соленосних товщ, а також каліймагнієвих сольових порід) [5] і техніко-технологічним (змішування цементного розчину з глинисто-шламовими відкладеннями, що знаходяться на стінках стовбура свердловини і в кавернах, та не були видалені під час виконання підготовчих операцій) [6] чинникам.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

Оскільки спрямованістю досліджень було обрано саме цикл кріплення, слід розглянути деякі його аспекти в технологічній послідовності, що буде мати по собі логічно вибудовану структуру – керівну програму дій відносно проектування ефективних заходів з подолання недоліків сучасних підходів до споруджування свердловин в складних геологічних умовах [7].

Серед значної кількості ускладнень, що неодмінно супроводжують процес поглиблення свердловини, особливо в товщах осадових порід, найбільш яскраво виділяється явище порушення цілісності стінок стовбура. Його наслідки мають кардинальний вплив на всі наступні технологічні операції, які проводяться під час подальшого споруджування свердловин, та, власне, на ефективність функціонування зазначеної гірничої виробки – каналу зв'язку між покладом і поверхнею [8].

Найбільш дієвим заходом щодо нівелювання наслідків деформаційних процесів у стінках стовбура свердловин є його закріплення обсадними трубами. Хоча вказана операція виступає потужним фактором в напрямку, наприклад, ізоляції ускладнених зон, вона, в перспективі, не вирішує усієї гами проявів геолого-технічних особливостей конкретного родовища. Доказом тому є наступні обставини. Вичерпність виконання цілей кріплення суворо підпорядкована таким ключовим чинникам: склад і технологічні властивості тампонажного розчину (з часом – каменю); спосіб тампонування; необхідність застосування ефективних заходів щодо унеможливлення виникнення фільтрації і суфозійних каналів в тампонажному розчині в період його тужавіння; повнота заміщення присутньої рідини тампонажним розчином в затрубному просторі свердловини; наявність, міцність і герметичність контакту тампонажного каменю з обсадною колоною і стінками свердловини. Очевидно, що додержання усіх висунутих, далеко не повних, вимог, можливе виключно на підставі застосування високотехнологічних композиційних тампонажних систем у поєднанні з досконалими підготовчими заходами, спрямованими на максимальне усунення прояву дійсного стану стовбура свердловини [9].

Мета статті – вивчення і аналіз провідних умов забезпечення надійності кріплення свердловин за наявності складних геолого-літологічних умов, на прикладі конкретних

виробничих даних, шляхом розроблення та впровадження інноваційних техніко-технологічних прийомів і методів.

Обґрунтування вживання і опис вибраної автором методики

Дослідження особливостей споруджування свердловин на прикладі хемогенних відкладів Дніпровсько-Донецької западини, зокрема їх кріплення, виконано із застосуванням сучасних методів аналітичного аналізу й експериментальних досліджень із використанням методів математичного та фізичного моделювання, методик моделювання та обробки результатів досліджень у середовищі *SolidWorks, STATGRAPHICS, MATHCAD*, контрольно-вимірювальних приладів і матеріалів.

Хімічний склад домішок визначено рентгеноспектрометром *ARL* 9800 *XP*.

Вивчення реологічних властивостей тампонажних систем виконано на віскозиметрі *FANN 35*.

Рентгенівський мікроаналіз взірців цементного каменю здійснювався шляхом використання приладів «*Superprobe* – 733», *QLA*.

Лабораторними способами контролю вивчалися терміни схоплювання тампонажних розчинів за допомогою приладу Віка та показників водовіддачі за допомогою спеціального приладу ВМ-6, що є робочою методикою визначення показників процесу тампонування свердловин.

Виклад основного матеріалу дослідження

Вуглеводням притаманний принцип формування родовищ у різноманітних геологічних умовах: на платформах і у геосинкліналях; на суші і у морських акваторіях; у поверхневих товщах та на великих глибинах; в осадових та кристалічних породах. Такі особливості ґенезу перетворюють пошук, розвідку та експлуатацію вуглеводневих покладів на складний, трудомісткий та витратний процес, що відзначається, окрім іншого, високим ступенем економічного ризику [10].

В світлі сказаного слід зазначити, що за геологічною будовою територія України належить до одного з найперспективніших регіонів для пошуків та видобування вуглеводнів на великих та надвеликих (4,5– 8км) глибинах; особливо в цьому плані вирізняється геологічна формація – Дніпровська-Донецька западина (ДДЗ). Разом з тим, вуглеводневі родовища ДДЗ індивідуалізує також і надзвичайна складність геолого-технічних умов проведення свердловин (наявність потужних товщ хемогенних відкладів) [11].

В умовах нафтогазових родовищ ДДЗ потужність відкладів галіту, сильвіну, сильвініту, карналіту, бішофіту (типових представників класу хемогенних відкладів) становить від десятків до сотень метрів. Наприклад, Кобзівське газове родовище характеризується розкриттям, при споруджуванні свердловин, відкладів нижньої пермі в інтервалі 1950–3580 м, серед яких найбільш активний негативний вплив на технологічний процес мають хемогенні відклади краматорської світи, де залягають каліймагнієві сольові породи (КМСП), а також глини соляні і глинисті карбонати слов'янської та микитівської світ [5].

Процес будівництва глибоких свердловин, у таких розрізах, супроводжується цілим комплексом ускладнень (насамперед каверноутворення), яких частково можна уникнути при достатній геологічній інформативності. Найбільша інтенсивність каверноутворення спостерігається навпроти порід, які містять бішофіт, карналіт, кізерит, тобто калій-магнієві солі, а навпроти порід, що складені кам'яною сіллю, розширення стовбура значно менше. Фізико-хімічні процеси впливу технологічних рідин на КМСП сприяють утворенню асиметричних каверн, при розмірах, що інколи навіть не піддаються існуючим методикам визначення [12]. Встановлено, що КМСП мають низьку міцність, найбільш високий коефіцієнт Пуассона серед гірських порід і високу розчинність у воді. Бішофіт характеризується

найменшими значеннями показників твердості, міцності при одноосьовому стисненні, і має найнижчу температуру плавлення. Враховуючи фізичні властивості бішофіту, об'єктивне існування порушень регламентованих вимог до проведення певних технологічних операцій зі споруджування свердловин, а також застосування матеріалів, не повною мірою адаптованих до кріплення свердловин, у даних відкладах створюються передумови для порушення цілісності стовбура в інтервалах його залягання.

Галіт і сильвін не мають правильної кристалічної структури і включають породи (мінерали) інших речовин, воду та гази, що визначають дефекти як у мікроскопічних, так і у макроскопічних масштабах. Для них характерний іонний зв'язок між частинами кристалу, обумовлений кулонівськими силами. У свою чергу, дефекти кристалічної решітки залежно від вмісту домішок та їх природи знижують міцнісні характеристики речовини [13].

До основних факторів впливу КМСП на технологічний процес будівництва свердловин [12], що скорочують тривалість її існування як інженерної споруди, відносяться: висока розчинність на контакті з буровою промивальною рідиною (БПР), що спричиняє утворення каверн великого діаметра (більше 1 м); негативний вплив солей на властивості БПР; висока корозійна активність солей, що призводить до руйнування цементного каменю; пластичне деформування і течія масиву солей, в результаті чого відбувається передача повного гірського тиску на обсадну колону [14].

За певних обставин, під час формування системи кріплення навпроти КМСП в окремих локальних зонах можуть виникати великі надлишкові тиски. Зокрема, при кріпленні свердловини № 71 Кобзівського родовища в інтервалі залягання КМСП 2195–2220 м застосовано обсадні труби марки Р-110 діаметром 168 мм з товщиною стінки 12,06 мм, при допустимому зминаючому тиску 91 МПа. З врахуванням внутрішнього протитиску від БПР 26,1 МПа обсадна колона могла б витримати зовнішній надлишковий тиск близько 117,1 МПа, який у 2,3 рази перевищує гірський. Однак під час буріння свердловини було виявлено деформацію обсадної колони. За даними геофізичних досліджень свердловини (ГДС), на момент проведення робіт встановлено зім'яття в інтервалі 2195–2220 м.

В процесі кріплення свердловин, ускладнених наявністю каверн, виникає завдання забезпечення максимально можливого заповнення кільцевого простору тампонажним матеріалом. Як правило, для кріплення нестійких хемогенних відкладів як буферну рідину застосовують рідину замішування тампонажного матеріалу – мінералізовану воду, при використанні якої об'єм зони змішування може змінюватись у межах 33–75% від об'єму закачуваного тампонажного розчину [15].

Дослідження фазового складу та структури цементного каменю здійснювалося на взірцях, відібраних у свердловинах 55-Ярошівська, 52-Росільнянська, 122-Леляківська та 4-Лисовицька (табл. 1).

Таблиця 1. **Порівняльний компонентний склад тампонажних матеріалів**

Свердловина / тип матеріалу	Компонентний склад матеріалу										
	CaO	BaO	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	P_2O_5	Інші
55-Ярошівська	30,05	30,7	14,95	15,4	3,04	3,35	0,43	0,19	0,21	0,18	1,5
52-Росільнянська	32,27	28,1	14,36	15,93	2,94	3,12	0,33	0,17	0,192	0,176	2,412
122-Леляківська	31,32	28,8	14,2	16,5	3,01	3,1	0,3	0,21	0,189	0,169	2,2
4-Лисовицька	44,6	16,8	16,21	13,2	3,12	3,74	0,424	0,326	0,186	0,163	1,231
Контрольний взірець ПЦТ І-100	66,36	–	21,3	0,91	3,5	5,25	0,71	0,18	0,86	0,26	0,67
Баритовий обважнювач	0,17	56,9	4,04	35,8	0,698	0,825	0,314	–	–	0,171	1,082

Відбір взірців цементного каменю, сформованого в умовах свердловини, проведено під час ліквідації ускладнень з вилучення зацементованого допускного інструменту і фрагментів обсадної

труби, розбурювання цементних мостів та вирізання вікна в обсадній колоні. Контрольний взірець цементного каменю на основі ПЦТ 1-100 сформовано в лабораторних умовах.

Порівняно з контрольним взірцем (ПЦТ І-100) цементний камінь зі свердловин 55-Ярошівська і 52-Росільнянська містить меншу кількість CaO (замість 66,36% лише 30,05% і 32,27%, відповідно), SiO_2 (замість 21,3% лише 14,95% і 14,36%) та Al_2O_3 (замість 5,25% лише 3,35% і 3,12%). У той же час у камені додатково з'явився BaO (30,7% і 28,1% відповідно) та збільшився вміст SO_3 від 0,91% до 15,4% та 15,93%, відповідно, що вказує на присутність у камені значної кількості баритового обважнювача. Взірець цементного каменю зі свердловини 4-Лисовицька та 122-Леляківська також містить меншу кількість CaO (замість 66,36% лише 44,6% і 31,32%), SiO_2 (замість 21,3% лише 16,21% та 14,2%) та Al_2O_3 (замість 5,25% лише 3,74% і 3,1%). Одночасно зросла концентрація BaO (16,8 % і 28,8 %) та SO_3 (13,2% і 14,2%), що вказує на присутність у камені від 40% до 60% БПР.

Додатково, в лабораторних умовах, проводилися дослідження, завданням яких було визначення термінів схоплювання тампонажних розчинів за присутності в них деяких різновидів глинистих порід, що моделювало обставини, відповідні змішуванню тампонажного розчину з глинисто-шламовими утвореннями і уламками порід при його потраплянні в кавернозну зону свердловини. Спосіб визначення термінів схоплювання, який дає лише якісну характеристику зміни стану тампонажного розчину, заснований на періодичному вимірі глибини занурення в розчин, поміщений в кільце з підставкою, голки з площею поперечного перерізу 1 мм^2 під дією навантаження 3 Н. При цьому початком схоплювання розчину вважається час, що пройшов від початку замішування до того моменту, коли голка не доходитиме до підставки на 1–2 мм, а кінцем відповідно той момент, коли голка занурюватиметься в розчин не більше ніж на 1 мм [16]. У табл. 2 приведені усереднені інтервали наростання твердості розчинів, приготованих на основі тампонажного портландцементу (ДСТУ Б В. 2.7–88–99) за допомогою модельної установки, яка імітувала роботу цементно-змішувальної машини. Умови проведення досліджень відрізнялись варіюванням концентрацій *c* активних домішок в широкому спектрі (від 1 до критичних 35%) та водоцементного відношення *m* (від 0,4 до 0,6).

Таблиця 2. **Усереднені часові інтервали параметрів схоплювання**

Найменування активних домішок	Відсотковий вміст активних домішок											
	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
	Період тужавіння, хв.											
Монтморилонітова глина	195	210	219	226	238	247						
Ілітова глина	240	245	249	255	260	263	270	275	286			
Каолінова глина	212	225	230	275	290	300	312	318	326			
Глинистий сланець	205	214	228	250	253	259	260	265	268			
Фільтраційна кірка	237	242	246	257	260	277	287	292	313	321	330	361

Виходячи з даних табл. 2, можна зробити висновок, що активний шлам і підвищене водоцементне відношення чинять істотний вплив на тривалість періоду наростання міцності тампонажного розчину; особливо це явище показове при змішуванні останнього із зруйнованою фільтраційною кіркою і каоліновими глинами навіть в умовах малих концентрацій. Звідси слідує, що таке збільшення термінів схоплювання буде причиною тривалої взаємодії тампонажного розчину, що знаходиться в каверні, з глинисто-шламовими утвореннями, результатом якого буде проникнення і розподіл в об'ємі тампонажного розчину,

а пізніше і в структурі цементного каменю, що формується, активних домішок, з усіма негативними наслідками, які витікають з подібного контакту. Саме тому сформований за таких умов цементний камінь не здатний забезпечити необхідного експлуатаційного рівня надійності кріплення свердловини як інженерної споруди [15].

Дані проведених досліджень додатково підтверджено результатами рентгенівського мікроаналізу («*Superprobe-733*», *QLA*, Японія, ×860) зразків цементного каменю зі свердловини 55-Ярошівська, де у структурі цементного каменю зафіксовано включення бариту (рис. 1).

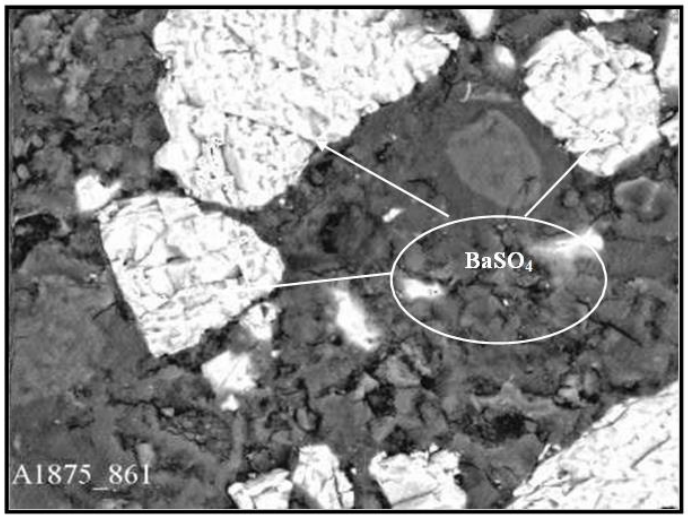


Рис. 1. Дані рентгенівського мікроаналізу зразків цементного каменю зі свердловини 55-Ярошівська

Звичайні, необроблені хімічними реагентами-стабілізаторами тампонажні суспензії мають порушену седиментаційну стійкість і високий показник фільтрації, що призводить до значної втрати рідини замішування внаслідок відфільтровування в проникні пласти. Один із напрямків зниження водовіддачі та підвищення седиментаційної стійкості тампонажного розчину – введення добавок глини та полімерів. На рис. 2 показано графічну залежність впливу монтморилонітової глини на показники водовіддачі тампонажного розчину, а також результати його хімічної обробки реагентами на основі водорозчинних ефірів целюлози, лігносульфонатів і акрилових полімерів, широко вживаних в практиці споруджування свердловин.

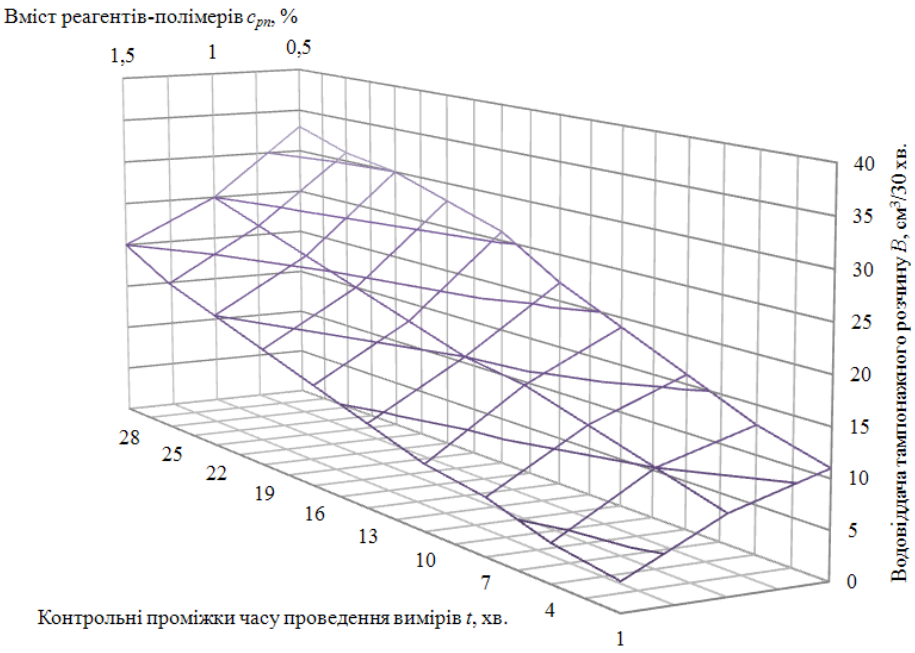


Рис. 2. Залежність показника водовіддачі при введенні в тампонажний розчин глинистих включень до 20% і полімерних реагентів до 1,5%

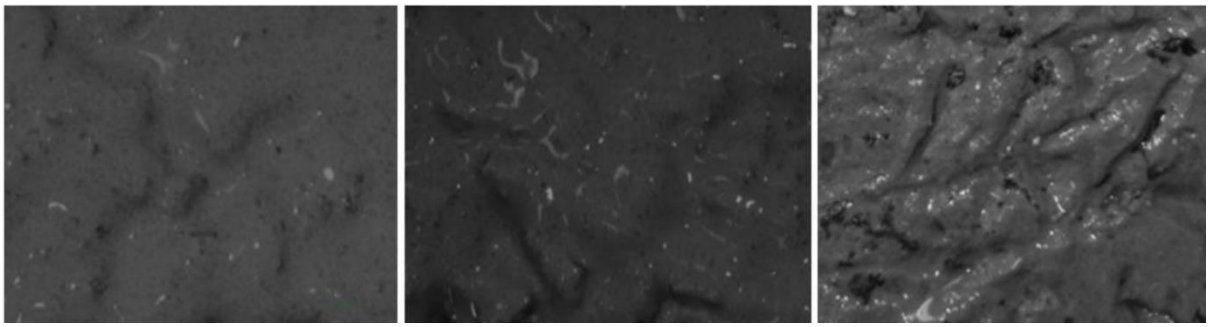
У зв'язку з великим обсягом даних на рис. 2 показано тільки характеристичну залежність, отриману при дослідженні властивостей тампонажних сумішей, але в комплексі вони дозволяють простежити певні закономірності [17]. Передусім, необхідно відмітити, що глини різних мінералогічних груп чинять на водовіддачу значний вплив. Для монтморилонітової групи він виражається в зниженні

водовіддачі тампонажного розчину, в протилежність ілітовій і каоліновій групам, які її значно підвищують, причому така їх дія проявляється як у разі введення в розчин поодиноко, так і у поєднанні з монтморилонітом, що вкрай важливо. У другому випадку відбувається лише деяке зменшення показника водовіддачі, практично незалежно від співвідношення концентрації глин. Інтерес представляє також механізм впливу спеціальних реагентів: їх застосування у разі наявності у складі розчину монтморилонітової фази частково знижує швидкість водовіддачі і її абсолютні значення. При введенні ж реагентів-регулювальників в тампонажні розчини, що містять інші глинисті групи (у поєднанні з монтморилонітом і без нього), істотного зменшення показників водовіддачі досягти не вдається. В той же час застосування перерахованих реагентів сприяє уповільненню термінів схоплювання тампонажних сумішей, що не завжди допустимо.

Також буде тут доречно відмітити, що подібний до описаного метод регулювання структурно-реологічних та седиментаційних властивостей знайшов широке застосування при виготовленні полегшених тампонажних цементів.

Необхідно звернути увагу, що при високій швидкості і значній абсолютній величині водовіддачі та порушенні седиментаційної стійкості в об'ємі тампонажного розчину виникають численні фільтраційні потоки, внаслідок чого тампонажний камінь виявляється пронизаним каналами, що істотно впливають на показники його міцності, проникності та корозійної стійкості. Крім того, потрапляння в зону контакту тампонажного розчину із стінками свердловини і обсадної колони БПР сприяє різкому падінню зчеплення тампонажного каменю з оточуючими його поверхнями.

На рис. 3 представлені фотографії структури тампонажного каменю, в якому відбувалися фільтраційні рухи рідини.



а *б* *в*

Рис. 3. Структура тампонажного каменю (збільшено ×2,5) за наявності в його складі монтморилонітової (а), ілітової (б) і каолінової (в) фаз

При розгляді фотографій структури тампонажного каменю (рис. 3) простежується закономірність збільшення інтенсивності фільтраційного каналоутворення в ланцюжку глин: монтморилоніт→іліт→каолін. З введенням до складу тампонажних розчинів інших глинистих добавок каналоутворення залишається на рівні ілітової, а в більшій частині каолінової фази. Наявність фільтраційних каналів в цементному камені завідомо створює передумови для зниження надійності кріплення свердловини. Тому на практиці необхідно мінімізувати вплив глинисто-шламових матеріалів на параметри тампонажних систем і забезпечити ефективне очищення стовбура свердловини.

Крім того, отримані комплексні результати свідчать, що для цементування свердловин в складних гірничо-геологічних умовах потрібно максимально забезпечити стабільність тампонажних і буферних розчинів та обмежити параметр фільтрації даних систем.

У випадку цементування свердловин в умовах залягання хемогенних відкладів встановлені підвищені вимоги як щодо параметрів тампонажного розчину, так і до фізико-механічних властивостей цементного каменю.

Яскравим прикладом важливості розглядуваних питань є аналіз походження ускладнень, що виникли під час цементування проміжної колони у свердловині 55-Ярошівська, де за результатами ГДС у розкритому розрізі, в інтервалі 2592 – 2602 м відмічено високопроникні до $5 \cdot 10^{-13}$ м^2 та з пористістю 23% пісковики. Дослідження термінів прокачування тампонажних суспензій для заданих термобаричних умов цементування показали наступне: при водосумішевому відношенні В/С = 0,54 густина тампонажної суспензії становила 1800 кг/м^3, розтічність 230 мм, а час загуснення – 5 год 10 хв. Тампонажна суспензія, з якої було відфільтровано 20% рідини замішування, тобто В/С = 0,43, мала густину 1900 кг/м^3 і розтічність 160 мм і була такою, що прокачується впродовж 5 год. За умови відфільтрування 28% води з тампонажної суспензії (В/С = 0,39) її густина становила 1940 кг/м^3 і розтічність 140 мм, і вже через 40 хв була такою, що не прокачується. Тампонажна суспензія, яка втратила 32% води (В/С = 0,36) при густині 1960 кг/м^3 і розтічності 100 мм, стала миттєво не прокачуваною. Таким чином, втрата тампонажною суспензією більше 20% рідини замішування провокує передчасне загуснення тампонажної суспензії.

Результати цементування свердловини 55-Ярошівська, а також дослідження кернового матеріалу хемогенних відкладів (табл. 3), вказують на необхідність застосування седиментаційно-стабільних тампонажних розчинів з обмеженою водовіддачею, що добре узгоджується з [18].

Таблиця 3. **Результати досліджень кернового матеріалу під час буріння свердловини № 20 Кобзівська в інтервалі 2198-2231 м**

№	Інтервал буріння, м	Винесення керна		Результати досліджень	
		м	%	опис породи	хімічний склад
1	2	3	4	5	6
1	2198–2206	7,2	90	Кам’яна сіль, крупнокристалічна, прозора і напівпрозора	NaCl з незначними домішками $CaCl_2$, $MgSO_4$
2	2206–2214	5	62,5	Зразок 2-1 товщиною 0,35 м. Бішофіт-карналітова порода. Безколірна, місцями рожевувата, текстура масивна. Гігроскопічна	$MgCl_2 \times 6H_2O$ + $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$
				Зразок 2-2 товщиною 0,2 м. Бішофіт-карналіт-галітова порода, прозора, рожева, дрібно-крупно-кристалічна. Відзначається нечітка субгоризонтальна шаруватість, утворена тонкими прошарками крупнокристалічного галіту	$MgCl_2 \times 6H_2O$ + NaCl
3	2215–2223	4,4	55	Зразок 3-1 товщиною 0,9 м. Кізерит сніжно-білий, утворений прошарками бішофіту, карналіту і галіту.	$MgSO_4 \times H_2O$
				Зразок 3-2 товщиною 1,2 м. Карналіто-бішофітова порода, напівпрозора, місцями рожевувата. Відзначається домішками кізериту і галіту	$KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$ + $MgCl_2 \times 6H_2O$

Закінчення табл. 3

1	2	3	4	5	6
4	2223 - 2231	8	100	Сіль кам'яна біла, дрібно-крупнокристалічна з окремими прошарками напівпрозорої крупнокристалічної.	NaCl з незначними домішками $MgCl_2 \times 6H_2O$ + $CaCl_2 \times 6H_2O$

Застосування нестабілізованих тампонажних систем ініціює формування «водяних поясів» вздовж стовбура свердловини; наслідком наявності останніх (табл. 3), в типовому для ДДЗ розрізі, є збільшення розчинності солей; в свою чергу КМСП в кавернах, не заповнених тампонажним розчином, піддаються деформаційним процесам, та в подальшому стають факторами інтенсивного нарощування зовнішнього тиску в ізольованій ділянці, який передається на обсадну трубу.

Ефективними полімерами для зв'язування вільної води при цементуванні свердловин в умовах залягання хемогенних відкладів є спеціальні модифікатори-стабілізатори на основі ефірів целюлози. Стереорегулярна будова макромолекули й стійкість конфірмаційної форми її елементарної ланки виділяє целюлозу із усього ряду полісахаридів, у тому числі її найбільшою стійкістю до хімічних впливів.

В тампонажних і буферних сумішах найбільш широко застосовують метилгідроксиетилцелюлозу, основною властивістю якої є високий рівень водоутримуючої здатності. Молекули розчиненої целюлози утворюють аквакомплекси. Енергія утримання води молекулами ефірів целюлози знаходиться в межах 1250 – 2500 кДж/кг. Водоутримання зберігається протягом часу, необхідного для завершення ранніх стадій процесів гідратації в'яжучого.

Ефіри целюлози, як неіоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР) [19], володіють високою стабілізуючою здатністю, забезпечуючи седиментаційну стабільність суспензій.

Застосування ефірів целюлози сприяє підвищенню адгезійних властивостей тампонажних систем і зниженню проникності цементного каменю, оскільки відбувається кольматація і перекриття капілярних пор структури каменю целюлозним гелем, що має надзвичайно вагомий вплив для формування щільної упакованої структури цементного каменю для комплексної протидії впливу агресивного середовища.

На основі експериментальних досліджень і методів статистичної обробки, за використання інноваційних матеріалів, розроблено адаптовану до наявності хемогенних відкладів рецептуру тампонажного розчину (табл. 4) [20].

Таблиця 4. **Рецептури тампонажного розчину та його параметри для цементування обсадних колон в умовах залягання хемогенних відкладів**

Назва показника	КРТМ-ПВ – 100 м.ч. НТФК – 0,08 м.ч. В/С (1120 кг/м^3) – 0,52
	значення показника
1	2
Густина цементного розчину, кг/м^3	1810
Розтічність цементного тіста, мм	220

Закінчення табл. 4

1		2
Водовідділення, мл		0
Водовіддача, $см^3$/30 хв		36
Температура досліджень, ºС		60
Час загуснення до 30 одиниць Бердена, год-хв		5–10
Терміни тужавлення, год-хв, (початок / кінець)		6–50 / 7–45
Міцність цементного каменю, $МН/м^2$, у віці однієї доби	при вигинанні	5,2
	при стисканні	14,2
Міцність цементного каменю, $МН/м^2$, у віці двох діб	при вигинанні	7,02
	при стисканні	20,6
Розширення, %		0,6
Проникність, 10^{-15} $м^2$		0,0127
Тепловиділення, кДж/кг		122
Адгезія, $МН/м^2$		1,8
Коефіцієнт крихкості		2,93
Коефіцієнт корозійної стійкості		1,0–1,09

Зазначимо наступне: детально охарактеризований (табл. 4) тампонажний розчин відзначається високою седиментаційною стабільністю та регламентованим показником водовіддачі, забезпечує необхідні технологічні умови цементування свердловин, а сформований на його основі цементний камінь – з ефектом розширення – відрізняється переконливими показниками міцності, деформативних властивостей та корозійної стійкості.

Отже, використовуючи високоефективні буферні системи у поєднанні з тампонажними матеріалами, адаптованими для умов конкретної свердловини, можна забезпечити надійне кріплення свердловин.

Висновки

1. На основі вивчення керна встановлено основні закономірності залягання хемогенних відкладів родовищ ДДЗ, зокрема показано, що останні представлені перешаруваннями мінералів, схильних до деформаційних процесів (кізериту, бішофіту і карналіту), а також кам'яної солі.

2. Показано, що дисперсійне середовище тампонажного розчину ПЦТ І-100 здатне до активної взаємодії з хемогенними відкладами, характерними для родовищ ДДЗ; при цьому спостерігається руйнування кристалічної решітки мінералів, що може призвести до порушення цілісності КМСП. Прослідковано походження і результати прояву явища водовіддачі та водовідділення в тампонажних розчинах, а також його залежність від хімічної обробки спеціальними реагентами останнього.

3. За результатами вивчення взірців цементного каменю зі свердловин встановлено, що вони різняться за складом і структурою, а за експлуатаційними параметрами суттєво поступаються своїм прототипам, сформованим за аналогічних термобаричних умов. Зокрема, вміст оксидів CaO у цементному камені зі свердловин зменшився від 67 % до 30 %, а SiO_2 – від 21 % до 14,2 %. Зафіксовано присутність BaO у концентрації до 31 %, та зростання вмісту SO_3 більш, ніж у 5 раз. Коефіцієнт насичення матеріалу зі свердловини 55-Ярошівська у 1,69 раза менший, ніж контрольного взірця із цементу ПЦТ І-100. Сформований за таких умов цементний камінь не здатний забезпечити необхідного експлуатаційного рівня надійності кріплення свердловини як інженерної споруди.

4. Експериментально-теоретичні дослідження властивостей тампонажних матеріалів та умов очищення стовбура від шламових накопичень повинні продовжуватися у напрямках створення алгоритмів пошуку ефективних тампонажних систем та підготовчих заходів

кріплення відповідно до гірничо-геологічних і техніко-технологічних особливостей цементування конкретної свердловини. Крім того, дослідження кінетики процесів гідратації і тверднення цементів, а також генезису мікроструктури цементного каменю з активними мінеральними додатками, має велике значення, оскільки відкриває шлях до наукового прогнозування його властивостей.

A.O. Ihnatov[1], **Ye.M. Stavychnyi**[2]

[1]*Dnipro University of Technology*
[2]*Public joint-stock company «Ukrnafta»*

GEOLOGICAL AND TECHNICAL-AND-TECHNOLOGICAL FEATURES OF CASING OIL AND GAS WELLS, TAKING INTO ACCOUNT THE PHYSICAL AND CHEMICAL STATE OF THEIR WELLBORE

The article is devoted to laboratory-analytical analysis and research of the fundamental factors for increasing the reliability of well casing, provided that they are conducted in the thickness of chemogenic deposits, using the example of the deposits of the Dnieper-Donetsk depression, carried out by in-depth study and interpretation of the actual field material of well construction in difficult geological and lithological conditions.

The peculiarities of the well casing cycle, corresponding to the circumstances characteristic of the chemogenic deposits of the Dnieper-Donetsk depression, have been investigated by complex laboratory and analytical techniques; the influence of technological parameters and aggressive media on the course and results of the formation of a cement stone in borehole and model conditions was evaluated.

The main directions of improvement of technological methods and methods of well casing in difficult geological and lithological conditions are determined. By analyzing the phase composition of the hydration products of laboratory and industrial samples of cement stone, the existence of an objective negative effect on its operational properties of typical representatives of the class of chemogenic deposits is shown. On the basis of actual production data, information on the phenomenon of capping in the chemogenic deposits of the wellbore was refined. The features of the influence of active cuttings of cavernous intervals on the setting of cement slurries are considered. The phenomenon of fluid loss in cement slurries, as well as its dependence on chemical treatment with special reagents of the latter and when added to the composition of various mineralogical groups of clays, has been studied. The existence of a direct dependence of the efficiency of drilling operations on the quality of well casing operations has been proved.

The conditions for the rational conduct and operational efficiency of wellbore casing operations, during its construction in the thickness of chemogenic deposits, correspond to certain parameters of the used grouting systems and measures aimed at eliminating the influence of technological shortcomings of the wellbore.

The obtained results of laboratory and analytical studies, as well as generalization of field data, are basic for the design of operating parameters of the casing string cementing process with guaranteed provision of high technical and economic indicators. The data on the study of the process of cavitation in chemogenic deposits is the initial one for substantiating the design and technological parameters of the device for creating the axial movement of the drilling fluid in the complicated zone of the well.

Key words: *well, chemogenic deposits, cavern, grouting slurry, fastening, drilling conditions, fluid loss, cement stone.*

А.А. Игнатов[1], **Е.М. Ставичний**[2]

[1]*Национальный технический университет «Днепровская политехника», г.. Днепр, Украина*
[2]*ЧАО «Укрнафта», Киев, Украина,*

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРЕПЛЕНИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН С УЧЕТОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИХ СТВОЛОВ

Статья посвящена лабораторно-аналитическим анализу и исследованию основополагающих факторов повышения надежности проведения работ по креплению скважин, при условии их проводки в толще хемогенных отложений, на примере месторождений Днепровско-Донецкой впадины, осуществленным путем глубокого изучения и интерпретации фактического промыслового материала сооружения скважин в сложных геолого-литологических условиях.

Комплексными лабораторными и аналитическими приемами исследованы особенности проведения цикла крепления скважин, соответствующие обстоятельствам, характерным для хемогенных отложений Днепровско-Донецкой впадины; оценено влияние технологических параметров и агрессивных сред на ход и результаты формирования цементного камня в скважинных и модельных условиях.

Определены основные направления совершенствования технологических приемов и методов крепления скважин в сложных геолого-литологических условиях. Путем анализа фазового состава продуктов гидратации лабораторных и промышленных образцов цементного камня показано существование объективного негативного влияния на его эксплуатационные свойства типичных представителей класса хемогенных отложений. На основании фактических производственных данных уточнены сведения о явлении кавернообразования в хемогенных отложениях ствола скважины. Рассмотрены особенности влияния активных шламов кавернозных интервалов на показатели схватывания тампонажных растворов. Изучено явление водоотдачи в тампонажных растворах, а также его зависимость от химической обработки специальными реагентами последнего и при введении в состав различных минералогических групп глин. Доказано существование прямой зависимости эффективности буровых работ от качества проведения операций по креплению скважин.

Условиям рационального проведения и эксплуатационной эффективности операций по креплению ствола скважины, при ее сооружении в толще хемогенных отложений, соответствуют определенные параметры применяемых тампонажных систем и мероприятия, направленные на устранения влияния технологических недостатков ствола скважины.

Полученные результаты лабораторных и аналитических исследований, а также обобщения промысловых данных, являются базовыми для проектирования режимных параметров процесса цементирования обсадной колонны с гарантированным обеспечением высоких технико-экономических показателей. Данные по изучению процесса кавернообразования в хемогенных отложениях являются исходными для обоснования конструктивных и технологических параметров устройства для создания осевого движения промывочной жидкости в осложненной зоне скважины.

Ключевые слова: *скважина, хемогенные отложения, каверна, тампонажный раствор, крепление, условия бурения, водоотдача, цементный камень.*

Література

1. Ihnatov A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., Rastsvietaiev V.O., Dmytruk O. O. Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu.– 2021. – V. 1. – P. 11–18.
2. Ihnatov, A., Koroviaka, Y., Rastsvietaiev, V. & Tokar, L. (2021). Development of the rational bottomhole assemblies of the directed well drilling / IV International Scientific and Technical Conference «Gas Hydrate Technologies: Global Trends, Challenges and Horizons» (GHT 2020) // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 230. – 01016.
3. Ігнатов А.О. До питання визначення вибійних робочих характеристик пристроїв гідромеханічного буріння // Інструментальне матеріалознавство: зб. наук. пр. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 78–88.
4. Ігнатов А.О., Ставичний Є.М. Лабораторні та промислові дослідження процесу цементування нафтогазових свердловин в умовах товщ осадових порід // Інструментальне матеріалознавство: зб. наук. пр. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 88 – 103.
5. Ставычный Е.М. Опыт крепления скважин в хемогенных отложениях, склонных к пластической деформации (на примере нефтегазовых месторождений Днепрово-Донецкой впадины) // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2014. – № 12. – С. 32–37.

6. Игнатов А.А. Исследование параметров процесса удаления глинисто-шламовых образований из кавернозных зон скважин // Mining of Mineral Deposits. – 2016. – Вып. 1(10). – С. 63–68.
7. Ставичний Є.М., Ігнатов А.О. Особливості кріплення стовбура свердловини у хемогенних відкладах // Пащенко, В. И. Лавриненко, В. Н. Ткач // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 22. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2019. – С. 164 – 174.
8. Hossain M.E. Fundamentals of drilling engineering. – Wiley & Sons, Incorporated, John, 2016. – 736 p.
9. Игнатов А.А. Технологические характеристики устройства по очистке ствола скважины // Mining of Mineral Deposits. – 2016. – Вып. 2(10). – С. 85–90.
10. Vaddadi, N. Introduction to oil well drilling. – Bathos (U Vee Infosystems), 2015. – 204 p.
11. Єгурнова М.Г. Зайковський М.Я. Нафтогазоносність та особливості літогеофізичної будови відкладів нижнього карбону і девону Дніпровсько-Донецької западини. – Київ: Наукова думка, 2005. – 196 с.
12. Ставичний Є.М., Магун М.Я., Зіньков Р.В. Досвід спорудження свердловин на Волошківській площі в умовах проявлення текучості калієво-магнієвих солей // Нафтова і газова промисловість. – 2008. – № 4. – С. 34– 6.
13. Sharma, K.K., Sharma L.K. A textbook of physical chemistry. – Vikas Publishing, 2016. – 880 p.
14. Коцкулич Я.С., Тищенко О.В. Закінчування свердловин. – Київ: Інтерпрес ЛТД, 2004. – 366 с.
15. Булатов А.И., Габузов Г.Г., Макаренко П.П. Гидромеханика углубления и цементирования скважин. – Москва: Недра, 1999. – 438 с.
16. Булатов А.И. Формирование и работа цементного камня в скважине. – Москва: Недра, 1990. – 408 с.
17. Davidenko, A. Ighnatov, A. Basic results of researches of lining and plugging processes at wells construction // *Metallurgical and Mining Industry*. – 2016. –N 9, 58–64.
18. Применение безусадочных тампонажных материалов для повышения качества крепления скважин / А.А. Перейма, Н.М. Дубов, В.С. Барыльник и др. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2005. – № 10. – С. 41–45.
19. Гупало О.П., Тушницький О.П. Органічна хімія. – Київ: Знання, 2010. – 431 с.
20. Ставичний Є.М. Оптимізація складів тампонажних систем // Sworld. – 2015. – Т. 4. Вып. № 1 (1). – С. 8–12.

Надійшла 16.07.21

References

1. Ihnatov, A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., et al. (2021). Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, *1*, 11–18.
2. Ihnatov, A., Koroviaka, Y., Rastsvietaiev, V. & Tokar, L. (2021). Development of the rational bottomhole assemblies of the directed well drilling. IV International Scientific and Technical Conference “Gas Hydrate Technologies: Global Trends, Challenges and Horizons” (GHT 2020). *E3S Web of Conferences, 230,* 01016.
3. Ihnatov,111111 A.O. (2019). Do pytannia vyznachennia vybiinykh robochykh kharakterystyk prystroiv hidromekhanichnoho burinnia [To the question of determining

bottom-hole performance characteristics of hydromechanics drilling devices]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Tooling materials science, 23,* 78–88 [in Ukrainian].

4. Ihnatov, A.O., & Stavychnyi, Ye.M. (2020). Laboratorni ta promyslovi doslidzhennia protsesu tsementuvannia naftohazovykh sverdlovyn v umovakh tovshch osadovykh porid [Laboratory and industrial research of cementation process of oil-and-gas bore holes in the conditions of sedimentary rock beds]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Tooling materials science, 23,* 88–103 [in Ukrainian].
5. Stavychnyi, Ye.M. (2014). Opyt krepleniia skvazhin v hemogennyh otlozheniyah, sklonnyh k plasticheskoj deformacii (na primere neftegazovyh mestorozhdenii Dneprovo-Doneckoi vpadiny) [Experience of fastening of bore holes is in chemogenic sedimentations apt to the flowage (on the example of oil and gas deposits of the Dnepr-Donetsk cavity)]. *Stroitelstvo neftyanyih i gazovyikh skvazhin na sushe i na more – Building of petroleum and gas bore holes on land and at the seaside, 12,* 32–37 [in Russian].
6. Ihnatov, A.A. (2016). Issledovanie parametrov processa udaleniia glinisto-shlamovykh obrazovanii iz kavernoznykh zon skvazhin [Research into parameters characterizing the process of withdrawing clay-mud formations from bore hole vuggy zones]. *Mining of Mineral Deposits, 1, 10,* 63–68 [in Russian].
7. Stavychnyi, Ye.M., & Ihnatov, A.A. (2019). Osoblyvosti kriplennia stovbura sverdlovyny u khemohennykh vidkladakh [Fastening features barrel of bore hole in chemogenic deposits]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 164–174 [in Ukrainian].
8. Hossain, M.E. (2016). *Fundamentals of drilling engineering*. Wiley & Sons, Incorporated, John.
9. Ihnatov, A.A. (2016). Tekhnologicheskie kharakteristiki ustroistva po ochistke stvola skvazhiny [Technological characteristics of the device for bore hole cleaning]. *Mining of Mineral Deposits, 2, 10,* 85–90 [in Russian].
10. Vaddadi, N. (2015). *Introduction to oil well drilling.* Bathos (U Vee Infosystems) publishing.
11. Iehurnova, M.H., & Zaikovskyi, M.Ia. (2005). *Naftohazonosnist ta osoblyvosti litoheofizychnoi budovy vidkladiv nyzhnoho karbonu i devonu Dniprovsko-Donetskoi zapadyny [Oil-bearing-and-gas-bearing capacity and features of the lithological and geophysical structure of the Lower Carboniferous and Devonian sediments of the Dnieper-Donetsk depression]*. Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian].
12. Stavychnyi, Ye.M., Mahun, M.Ia., & Zinkov, R.V. (2008). Dosvid sporudzhennia sverdlovyn na Voloshkivskii ploshchi v umovakh proiavlennia tekuchosti kaliievo-mahniievykh solei [The experience of construction of wells in the Voloshkovskaya area in the conditions of manifestation of fluidity of potassium-magnesium salts]. *Naftova i hazova promyslovist – Oil and gas industry, 4,* 34–36 [in Ukrainian].
13. Sharma, K.K., & Sharma L.K. (2016). *Physical Chemistry.* Vikas Publishing.
14. Kotskulych, Ya.S., & Tyshchenko, O.V. (2004). *Zakinchuvannia sverdlovyn [Well completion]*. Kyiv: Interpres LTD [in Ukrainian].
15. Bulatov, A.I., Gabuzov, G.G. & Makarenko, P.P. (1999). *Gidromekhanika uglubleniia i tsementirovaniia skvazhin [Hydromechanics of deepening and cementing wells]*. Moscow: Nedra [in Russian].
16. Bulatov, A.I. (1990). *Formirovanie i rabota tsementnogo kamnia v skvazhine [Formation and operation of cement stone in the well]*. Moscow: Nedra [in Russian].
17. Davidenko, A. Ighnatov, A. (2016). Basic results of researches of lining and plugging processes at wells construction. *Metallurgical and Mining Industry, 9,* 58–64.

18. Pereima, A.A., Dubov, N.M., Barylnik, V.S., et al. (2005). Primenenie bezusadochnykh tamponazhnykh materialov dlia povysheniia kachestva krepleniia skvazhin [The use of non-shrinking grouting materials to improve the quality of well casing]. *Stroitelstvo neftyanyih i gazovyih skvazhin na sushe i na more – Building of petroleum and gas bore holes on land and at the seaside, 10,* 41–45 [in Russian].
19. Гупало, О.П., & Тушницький, О.П. (2010). *Органічна хімія [Well completion]*. Kyiv: Znannia [in Ukrainian].
20. Stavychnyi, Ye.M. (2015) Оптимізація складів тампонажних систем [Optimization of compositions of the tamponing systems]. *Sworld, 1, 1, 4,* 8–12 [in Ukrainian].

УДК 622.143 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-102-113

Є.А. Коровяка, **А.О. Ігнатов**, **В.О. Расцвєтаєв**, кандидати технічних наук

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: koroviaka.ye.a@nmu.one

ОСОБЛИВОСТІ БУРОВИХ РОБІТ ПРИ ІНЖЕНЕРНИХ ВИШУКУВАННЯХ І ПІДГОТОВЦІ ТЕРИТОРІЙ

Робота присвячена створенню окремих раціональних елементів комплексного регламенту виконання інженерно-геологічних вишукувань та робіт з інженерної підготовки територій.

Експериментальними та аналітичними прийомами досліджено особливості техніко-технологічного регламенту виконання бурових та супутніх робіт, при проведенні геологічних вишукувань та інженерної підготовки території, а також проектування ефективної системи інженерно-геологічного випробування свердловин.

Запропоновано окремі структурні елементи технології проведення комплексних свердловинних інженерно-геологічних досліджень породного масиву із складними літологічними властивостями, для умов промислових ділянок нафтогазового сектору, функціонування яких пов'язане із спорудженням та експлуатацією об'єктів видобування і переробки сировини. Розроблено засадничі принципи побудови циклу інженерно-геологічних робіт; розраховано параметри технології спорудження гідрогеологічних понижувальних свердловин; складено регламент проведення заходів з інженерної підготовки території; розглянуто гірничо-геологічні особливості спорудження свердловин в товщах осадових порід.

Підвищення геологічної інформативності і надійності виконання бурових та супутніх робіт при проведенні вишукувань та інженерної підготовки промислових територій базується на якнайповнішому вивченні і прогнозуванні розвитку всього різноманіття властивостей ґрунтів та гідрологічного режиму.

Створено окремі складові удосконаленої техніко-технологічної методики виконання робіт при проведенні геологічних вишукувань та інженерної підготовки території, що базується на сучасних прогресивних промислових принципах і високих економічних показниках; розроблено основи ефективної системи інженерно-геологічного випробування свердловин. Отримані дані є основою для подальших розробок в напрямку підвищення якості і надійності виконання бурових і супутніх робіт при проведенні геологічних вишукувань та інженерної підготовки територій.

Ключові слова: *буріння свердловин, інженерно-геологічні вишукування, зворотна промивка, підготовка територій, керн, водопониження, набивна паля, ґрунтовий масив.*

Постановка проблеми

Відповідно до діючих норм [1], проекти спорудження об'єктів цивільного та промислового призначення, проекти будівництва основ і фундаментів нових об'єктів, а також

реконструкції та підсилення таких, що експлуатуються, неодмінно повинні ґрунтуватися на якомога більш вичерпних даних щодо інженерно-геологічних, гірничо-геологічних і гідрогеологічних умов ділянок провадження означеної діяльності.

Виконання проектування будівель та споруд, вибір типу та конструкції їх фундаментів, способу підготовки основ слід проводити з урахуванням відповідних даних інженерних вишукувань, практично єдиним шляхом отримання яких є проведення масштабних спеціальних бурових робіт. Останні дозволяють: вирішувати питання прогнозування міцності і деформативності ґрунтів основи та фізико-механічних властивостей матеріалів фундаментів та підземних конструкцій; проектувати надійні заходи, спрямовані на запобігання руйнаціям існуючої інфраструктури оточуючих об’єктів (в проектах в обов’язковому порядку повинні бути враховані: ґрунтові умови майданчика будівництва, розташування об'єкта на території (щільна забудова, складний рельєф), особливості об'єкта будівництва і сусідніх споруд, екологічні вимоги, можливості будівельної організації); проводити економічне обґрунтування варіантів технічних рішень [2].

Особлива категорія бурових свердловин – інженерно-геологічні – дозволяє вивчати особливості геологічного розрізу, проводити відбір зразків ґрунту з метою визначення його складу, стану і фізико-механічних властивостей; ставити різного роду дослідні роботи, безпосередньо в названих гірничих виробках, для визначення гідрогеологічних і інших характеристик.

Виходячи з таких, у вищому ступені суворих вимог до проектів будівництва та згідно із діючим законодавством, для районів зі звичайними, а особливо – складними інженерно-геологічними умовами, на територіях щільної забудови, для унікальних споруд, увесь комплекс інженерних вишукувань та робіт з інженерної підготовки територій необхідно виконувати із суворим дотриманням усіх відповідних норм та правил, за чітко визначеним і послідовно побудованим техніко-технологічним регламентом [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У відповідності до наявних (вельми малочисельних щодо висвітлення питань саме бурового циклу) джерел науково-виробничої інформації, основні завдання інженерно-геологічних робіт можна окреслити наступним: вивчення речовинного складу, геолого-літологічної будови, фізичного стану, властивостей, умов залягання та розповсюдження гірських порід (для інженерно-геологічних досліджень більш прийнятним терміном є – ґрунтів), які використовуються як основи фундаментів цивільних та промислових об’єктів і визначають їх поведінку при взаємодії з іншими інженерними спорудами [4]; вивчення геологічних процесів як природного, так і техногенного характеру (зсуви, обвали насипів, дамб, просідання, що завдають шкоди інженерним спорудам; дослідження умов виникнення та протікання зазначених процесів, а також розробка рекомендацій з їх попередження та боротьби з ними) [2]; інженерно-геологічне картування територій з метою вивчення просторового розповсюдження інженерно-геологічних умов будівництва (зазначене дозволяє максимально враховувати природні умови, вибирати економічно та технічно раціональні варіанти споруд, забезпечувати високу їх стійкість і надійну експлуатацію) [1]; попередження можливого негативного впливу на навколишнє природне середовище, забезпечення екологічної безпеки, охорона довкілля, раціональне використання і відтворення природних ресурсів [3].

Різноманіття бурових робіт, за інженерно-геологічних вишукувань, виконується для отримання достовірної інформації про: склад ґрунтів і умови їх залягання, глибину залягання ґрунтових вод та інших водоносних горизонтів, наявність напору та особливості рівневого режиму, відбір зразків ґрунтів і проб води для лабораторних випробувань, виконання польових досліджень властивостей ґрунтів, обладнання системи спостережень за окремими компонентами геологічного середовища, встановлення меж прояву інженерно-геологічних процесів [5].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

Проектування об'єктів цивільного та промислового призначення неодмінно повинно супроводжуватися виконанням наступних послідовних стадій, специфічних для різних видів будівництва, але обов'язково необхідних для забезпечення належних експлуатаційних показників: вибір місця для початку будівництва; розробка принципових виробничих вимог і методів робіт, як під час зведення споруд, так і під час їх експлуатації; визначення заходів щодо покращення інженерно-геологічного використання місцевості.

Беззаперечним є те, що функціонування будь-яких промислових підприємств неминуче завдає вплив, в більшості випадків негативний, на оточуюче середовище. Особливої уваги потребує моніторинг діяльності виробничих структур, що пов'язані із пошуком, видобутком, транспортуванням і зберіганням нафтогазової сировини.

Не викликає сумніву, що об'єктивність даних інженерно-геологічних та геотехнічних досліджень багато в чому залежатиме від досконалості здійснення саме бурових робіт в означеному комплексі виробничих операцій. Логічність їх побудови та вичерпність змістовного наповнення визначить правильність і відповідність дійсності характеристик ділянки для будівництва, а також розрахунків режиму експлуатації та захисту цивільних і промислових об'єктів в умовах сучасних геодинамічних процесів.

Однак поставлені завдання вимагають чіткого визначення специфічності проведення бурових робіт під час інженерно-геологічного вишукування та інженерної підготовки територій, а також їх максимальної уніфікації і адаптації до конкретних вихідних положень і завдань та впливових факторів геологічного середовища.

Мета статті – розробка окремих пунктів комплексного техніко-технологічного регламенту бурових робіт, який включає питання проведення геологічних вишукувань, інженерної підготовки території і спорудження технічних свердловин для умов будівельних об'єктів, що характеризуються різноманітністю властивостей ґрунтів та складністю гідрологічного режиму.

Обґрунтування вживання і опис вибраної автором методики

Дослідження особливостей проведення бурових робіт при інженерно-геологічних вишукуваннях та інженерній підготовці територій виконано із застосуванням сучасних методів аналітичного аналізу і експериментальних досліджень, зокрема шляхом використання загальних принципів математичного та фізичного моделювання, методик обробки результатів досліджень у середовищі *EXCEL, MATHCAD*, контрольно-вимірювальних приладів і матеріалів.

Протікання свердловинних бурових процесів моделювалось на експериментальних свердловинах навчального бурового полігону Національного технічного університету «Дніпровська політехніка» із застосуванням бурових установок УБП-15М, УКБ-4П та відповідного інструменту.

Виклад основного матеріалу дослідження

Як відомо [6], спорудження свердловин – специфічної гірської виробки, здійснюється за допомогою буріння. Без перебільшення, роль бурових робіт надзвичайно велика. Всі рідкі і газоподібні корисні копалини розвідують і експлуатують за допомогою бурових свердловин. Тверді корисні копалини розвідують в основному буровими роботами. Поліметалічні руди, а також руди рідкісних і благородних металів розвідують буровими свердловинами в поєднанні з гірничорозвідувальними виробками [7]. При будівництві різних споруд широко застосовують інженерно-геологічне буріння. Все це далеко не повний перелік сфер застосування буріння, і, власне, свердловин.

За призначенням свердловини підрозділяють на наступні типи [8]: розвідувальні, за допомогою яких здійснюються пошуки і розвідка родовищ корисних копалин; експлуатаційні – для видобутку рідких (вода, розсоли, нафта), і газоподібних (горючий газ, гелій і ін.) корисних копалин; геотехнологічні – для експлуатації родовищ твердих корисних копалин методом вилуговування, розплавлення і розчинення; інженерно-геологічні – для вивчення фізико-механічних властивостей гірських порід перед початком будівництва, досліджень з метою попереднього вивчення геологічного розрізу, моніторингу результатів промислової діяльності, вивчення режиму і якості підземних вод; технічні (заморожування пливунів, вентиляція підземних виробок, спорудження буронабійних паль, будівництво ліній електропередач, пониження рівня підземних вод, скидання підземних вод в поглинаючі породи і т. ін.).

Широкою номенклатурою відрізняються і способи буріння свердловин [9]. В практиці спорудження свердловин провідне місце займає механічний спосіб руйнування гірських порід та його різновид – обертальний, за якого руйнування гірської породи на забої свердловини відбувається шляхом різання, сколювання і стирання спеціальними буровими інструментами (долота обертального типа, алмазні і твердосплавні коронки і ін.). Цей вид буріння залежно від способу руйнування забою ділиться на буріння суцільним забоєм і буріння кільцевим забоєм – колонкове.

Обертальне буріння також поділяється на буріння з двигуном на поверхні, від якого обертання буровому інструменту передається бурильними трубами, і на буріння із забійним двигуном, коли останній опускається в свердловину на бурильних трубах безпосередньо за буровим інструментом. Забійними двигунами можуть бути турбобур, гвинтовий двигун, електробур, гідровібратор і ін.

За складом інженерно-геологічні вишукування є комплексними і включають роботи, які направлені на вивчення геологічної будови, стану та властивостей ґрунтів, гідрогеологічних умов, інженерно-геологічних процесів і явищ, а також на розроблення основних видів прогнозів.

Види та обсяги інженерно-геологічних робіт визначають залежно від: ступеня інженерно-геологічної вивченості території; цільового призначення вишукувань; складності геологічних умов; наявності ґрунтів із особливими властивостями; глибини залягання та режиму підземних вод; зони активної взаємодії з геологічним середовищем; рівня відповідальності будівель і споруд [4].

Відмітною ознакою процесів проектування технології та, власне, спорудження технічних свердловин є різноманітність цільових функцій останніх [10]. Узагальнюючи особливості технічних свердловин, можна стверджувати наступне – їх відрізняють: масштабні коливання розмірів поперечного перетину (іншими словами – діаметру), значні відмінності в глибинах, індивідуальність вимог до конструкції стовбура та забійної частини, достатньо численний номенклатурний ряд бурового обладнання і технологічного та допоміжного інструменту. Для спорудження технічних свердловин можуть бути застосовані як традиційні методики, так і спеціальні, зміст і наповненість яких визначається кінцевими цілями буріння. При цьому істотно диференційовану категорію складають технічні свердловини для інженерної підготовки територій під будівництво тих або інших об’єктів. Важливими вимогами до свердловин, що розглядаються, є якнайповніше забезпечення виконання геолого-технічного завдання при бурінні і експлуатації та мінімальність капітальних витрат.

При недостатній несучій здатності природних ґрунтових основ застосовують їх інженерну підготовку шляхом покращення властивостей основи до необхідного рівня на місці їх залягання або підсилення основ за рахунок влаштування в них несучих конструктивних елементів [11]. Для ліквідації природних і техногенних порожнин, ущільнення, закріплення та гідроізоляції ґрунтів і порід основ необхідно застосовувати тампонаж гірських порід (ін’єкційні екрани) [12].

За рахунок зниження рівня підземних вод відбувається самоущільнення ґрунтів, яке додатково може бути підсилено впливом фізичних полів при накладанні на ґрунтовий масив електричного поля, що викликає електроосмос; накладанням теплового поля, яке викликає термозакріплення. В цілому водопониження – штучне пониження рівня ґрунтових вод – досягається відкачкою або відведенням їх до понижених місць.

Незважаючи на те, що глибини інженерно-геологічних свердловин незрівнянно малі у зіставленні з багатьма іншими різновидами останніх, вони мають свою, досить складну номенклатуру типових конструкцій. Свердловини групи інженерно-геологічних можуть мати як відкритий стовбур на всьому інтервалі буріння, так і потребувати кріплення обсадними трубами окремих ділянок; в деяких випадках названі свердловини отримують доволі громіздку систему обсадних колон (рис. 1) [13].

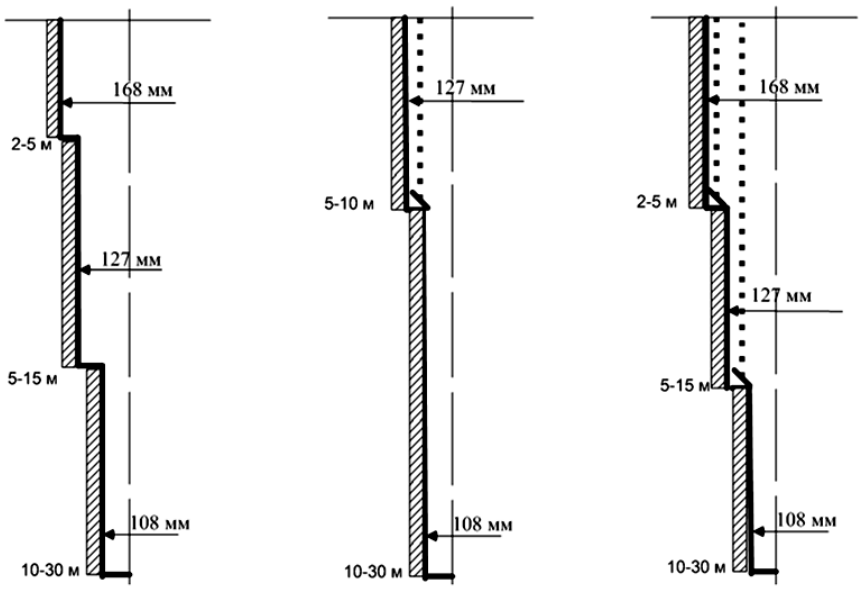


Рис. 1. Рекомендовані типові конструкції інженерно-геологічних свердловин (поперечні розміри – діаметри – є мінімально припустимими)

В тому випадку, коли породи ділянки проектованих робіт, за умов використання стандартних прийомів (насамперед наявність промивання), практично не допускають отримання представницького керну, найбільш прийнятним способом буріння свердловин є колонковий, із затиранням порід «всуху» [10]. Успішність використання зазначеної технології полягає в необхідності ведення процесу буріння скороченими рейсами, при цьому довжина колонкової труби не повинна перевищувати 1500 мм. Особливістю проектування режимів буріння за прийнятих умов є необхідність визначення такого значення осьового навантаження на породоруйнівний інструмент, при якому будуть подолані опори породи на стискування та нівельовано вплив прояву коефіцієнта сухого тертя (унаслідок відсутності промивальної рідини).

В табл. 1 наведено значення коефіцієнтів тертя за умов контакту із поверхнею металевих труб гірських порід різного мінералогічного складу та фізичного стану [10, 14].

При бурінні можуть бути використані стандартизовані типи бурових твердосплавних коронок типу М (ребристі коронки для буріння м'яких порід I–IV категорій за буримістю: М1, М2, М5, М6); особливістю конструкції останніх є наявність ребер на короночному кільці, що збільшують діаметр коронки на один розмір.

Таблиця 1. **Приблизні значення коефіцієнтів тертя метала об породи**

Гірська порода	Стан поверхні гірської породи		
	Суха	Змочена водою	Покрита глинястим розчином
Глина піщана	0,25–0,28	0,20–0,26	0,18–0,22
Глинястий сланець	0,20–0,25	0,15–0,20	0,11–0,13
Мергель	0,20–0,27	0,18–0,25	0,20–0,24
Пісок	0,32–0,42	0,27–0,40	0,25–0,35

Остаточні результати параметрів режиму буріння, уточнені у відповідності до висунутих вимог, зведено до табл. 2.

Таблиця 2. **Режимні параметри для спорудження проектованої свердловини**

Перебурюваний інтервал, м	Колонковий породоруйнівний інструмент	Параметри режиму буріння	
		С, Н	*n*, об/хв.
0-6	М2-151	4600	140
6-30	М5-132	8200	140

В прийнятних умовах може бути застосовний спосіб буріння свердловин із гідравлічним транспортуванням керношламового матеріалу, який являє собою різновид колонкового буріння із зворотною схемою циркуляції очисного агенту [15], що забезпечується при використанні спеціалізованих бурових установок УРБ-2А-2 ГК (КГК), подвійної концентричної колони бурильних труб, спеціальних забійних приладів і конструкцій породоруйнівного інструменту. Технологічний процес буріння свердловин із застосуванням подвійної бурильної колони відрізняється від традиційного колонкового способу буріння відсутністю періодичного підйому на поверхню забійного снаряду для витягання з нього керна. Снаряд піднімають лише для заміни породоруйнівного інструменту, що прийшов в непридатність, або в аварійних ситуаціях.

Таблиця 3. **Параметри режиму буріння і ходіння за умов застосування комплексу КГК-100**

Породи	Тип бурильних труб	Тип породоруйнівного інструменту	Буріння			Ходіння	
			Частота обертання, $хв^{-1}$	Навантаження на забій, даН	Подача рідини, л/хв	Інтервал, м	Висота, м
Глини і суглинки	ТБДС - 75	КГ-93 МС	225	560–900	200	1–1,5	1–1,5
Піски, супіски			225	450–900	125	2–2,5	0,5
Щільні глини			140	700–1200	180	0,3–0,5	0,1–0,5

При бурінні з гідротранспортом керна і шламу основними параметрами режиму буріння є осьове навантаження, частота обертання, інтенсивність промивання, частота і висота ходіння; в

табл. 3 приведені технічні і технологічні параметри процесу буріння з гідротранспортом керна та шламу, яких необхідно додержуватися при спорудженні свердловин.

Непрямими показниками правильності режиму буріння є інтенсивність та завантаження висхідного потоку промивальної рідини, а також рівень рідини в затрубному просторі і стан кернового матеріалу.

Важливою обставиною технології підсилення ґрунтів є проведення робіт із зниження рівня пластових вод [16]. Сутність зазначеного виду робіт полягає у тому, що при відкачці ґрунтових вод, які поступають в свердловину, поверхня води в ґрунті приймає форму воронки, понижуючись при цьому з похилом до місця відкачки.

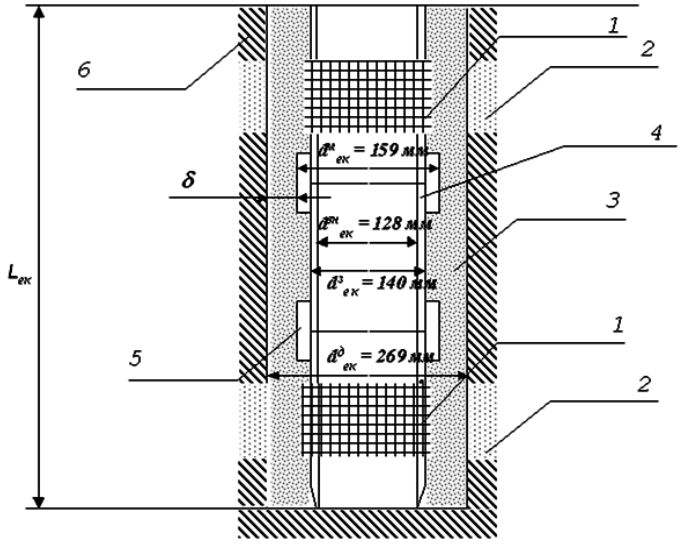


Рис. 2. Схема конструкції водопонижувальної свердловини: 1 – каркас гравійного фільтру; 2 – водоносні горизонти;3 – піщано-гравійна суміш; 4 – експлуатаційна (фільтрова) колона труб; 5 – муфта; 6 – водоупор

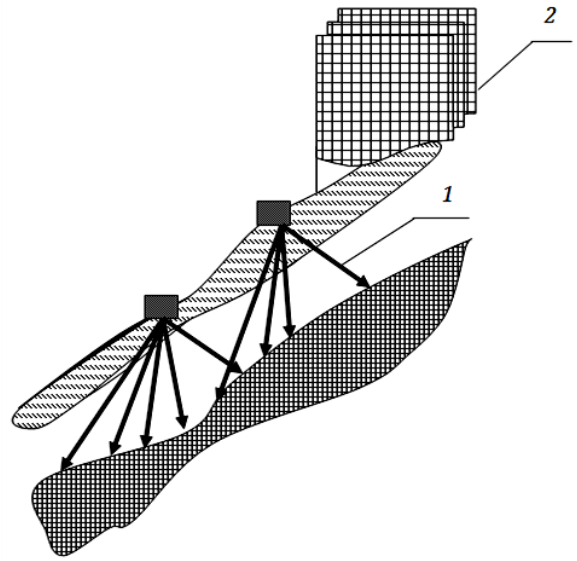


Рис. 3. Приклад встановлення армуючих елементів (1 – засіб армування, 2 – будівля)

Конструктивне оформлення водопонижувальних свердловин може бути здійснено за схемою, що представлена на рис. 2, тобто експлуатаційну (фільтрову) колону обсадних необхідно оснастити водоприймальними елементами, які потрібно встановити навпроти водоносних горизонтів, представлених, наприклад, пісками різно-дрібнозернистими.

Тип фільтру, в даному випадку понижувальної свердловини, залежить від характеру порід водоносного горизонту. Оскільки останній складений різно-дрібнозернистими пісками, то, відповідно до рекомендацій [10], приймаємо трубчастий фільтр з дротяною обмоткою і одношаровим пісчано-гравійним обсипанням (гравійний фільтр).

Одним з основних методів інженерної підготовки території, який має за мету усунення просадових властивостей ґрунтів, підвищення міцності та стійкості основ, підвищення стійкості підпірних стін, укосів земляних споруд та зсувних схилів є армування [1, 17]. Під армуванням основ розуміють покращення фізико-механічних якостей ґрунтового масиву, що служить основою для влаштування в ньому більш міцних елементів, які працюватимуть з ґрунтом і конструктивно не матимуть зв’язку з фундаментом споруди (рис. 3).

Армування масивів ґрунту основане на взаємодії ущільнених та закріплених масивів, а також елементів підвищеної жорсткості з оточуючим

ґрунтом. Досягнення необхідних якостей можливе за рахунок введення в товщу ґрунту елементів підвищеної міцності, які задовільно працюють на основні види деформацій (стиснення або розтяг) та мають високе зчеплення і тертя з оточуючим ґрунтом.

Армування товщ ґрунтів може бути виконане, серед іншого, за технологією встановлення спеціальних набивних паль, перевагою яких є максимальний ступінь локалізації виконання робіт з облаштування армування та відсутність механічного впливу на оточуючі об'єкти [2].

Технологія виготовлення набивних паль залежить від геологічних і гідрогеологічних умов. Характерною особливістю технології створення набивних паль є попереднє буріння свердловин до заданої відмітки і наступне формування стовбура палі. Застосовують такі способи облаштування паль: без спеціальних заходів з кріплення стінок свердловини; із забезпеченням стійкості стінок свердловини від обвалення надлишковим тиском глинистого розчину або води [18].

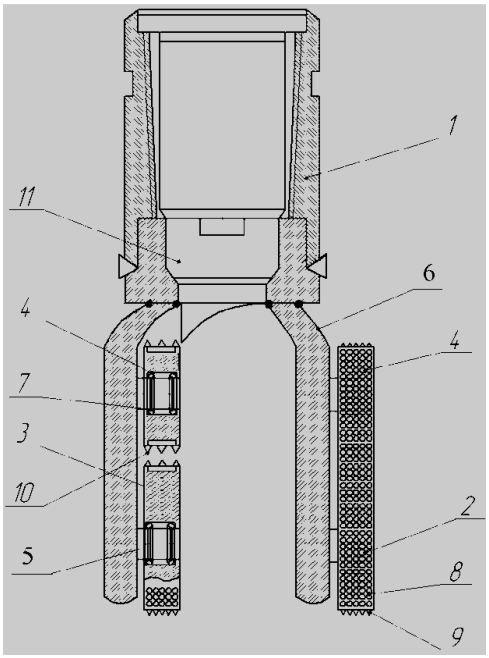


Рис. 4. Схема спеціального породоруйнівного інструменту (ГБ–180)

У тих умовах, коли геологічні особливості ділянки проектованих робіт допускають спорудження свердловин без використання глинистого розчину, пропонується наступна схема спорудження свердловин при застосуванні спеціального породоруйнівного інструменту (рис. 4) [19].

Спеціальний породоруйнівний інструмент, схема якого приведена на рис. 2.8, містить: 1 – корпус, 2 – свердловиноформувальні породоруйнівні диски; 3 – керноформувальні породоруйнівні диски, зірочки – 4 закріплені нерухомо в цапфах 5 лап інструменту 6 за допомогою дворядних підшипників кочіння 7 зі змогою обертання. Ланцюги 8 оснащені породоруйнівними зубками 9 та кінематично пов'язані із породоруйнівними дисками 2 і 3, які також мають на своїй поверхні породоруйнівні зубки 10, і зірочками 4.

Породоруйнівний інструмент працює наступними чином: при постановці його на вибій та обертанні навколо осі свердловини ланцюги 8, оснащені породоруйнівними зубками 9, і свердловиноформувальні 2 та керноформувальні 3 диски обробляють центральну і бокові зони кільцевого вибою відповідно.

В центральній осьовій частині свердловини формується керн, який поступає до керноприймальної частини 11. Обертання ланцюгів 8 та породоруйнівних дисків 2 і 3 обумовлено впливом сил реакції вибою та стінок свердловини.

Збільшення контактної площі руйнівних елементів 2, 3, 8 сприяє встановленню ефективних умов ущільнення стінок свердловини за рахунок втрамбовування в них зруйнованої породи (ґрунту). Транспортування керну на поверхню можливе за умов застосування шнекових бурильних труб із порожнистим внутрішнім каналом [20].

У табл. 4 представлено техніко-технологічний регламент спорудження свердловин під облаштування набивних паль.

Таблиця 4. **Параметри режиму спорудження свердловин під облаштування набивних паль**

Тип бурової установки	Породи	Тип шнекових труб	Тип породоруйнівного інструменту	Режимні параметри буріння	
				Частота обертання шнеку, $хв^{-1}$	Навантаження на вибій, даН
УРБ-2А2Д	Глини і суглинки	БТШ - 180	ГБ-180	60	800
	Піски, супіски			60	600
	Щільні глини			140	1000

Вибій свердловини та породоруйнівні елементи очищуються та охолоджуються внаслідок безпосередньої взаємодії із зруйнованою породою та втрамбовування останньої у стінки свердловини.

Повне і належне здійснювання усіх основних і допоміжних робіт під час інженерно-геологічних досліджень та інженерної підготовки територій до будівництва у найкоротші терміни та у повній відповідності до геолого-технічного завдання можливе лише за чіткої структурної організації виконання відповідних операцій.

Висновки

1. Проаналізовано особливості і умови проведення робіт, що спрямовані на здійснення інженерно-геологічного вивчення та інженерної підготовки територій.

2. В роботі вирішено низку питань, серед яких можна зазначити наступні: обґрунтовано конкретні заходи із інженерної підготовки територій під будівництво; розраховано параметри процесу виконання робіт із свердловинного зниження рівня пластових вод; розроблено технології свердловинного армування ґрунтового масиву; запропоновано елементи системного підходу до технології підготовки і виконання операцій з облаштування набивних паль.

3. Практична значимість роботи полягає у створенні методичних основ комплексного удосконалення технології інженерно-геологічних досліджень та інженерної підготовки територій під майбутнє будівництво.

4. Експериментально-теоретичні дослідження особливостей проведення бурових робіт в циклах інженерно-геологічного вивчення та інженерної підготовки територій повинні продовжуватися у напрямках створення алгоритмів розробки ефективної їх програми та змістовного наповнення, що якнайповніше відповідають раціоналізації енерговитрат та адекватності кінцевих результатів.

Ye.A. Koroviaka, A.O. Ihnatov, V.O. Rastsvietaiev

Dnipro University of Technology

FEATURES OF DRILLING OPERATIONS DURING ENGINEERING SURVEYS AND PREPARATION OF TERRITORIES

The work is devoted to the creation of individual rational elements of a comprehensive regulation for the implementation of engineering-geological surveys and works on engineering preparation of territories.

Experimental and analytical methods were used to study the features of the technical and technological regulations for the performance of drilling and related works, during geological surveys and engineering preparation of the territory, as well as the design of an effective system of engineering and geological testing of wells.

Separate structural elements of the technology for carrying out complex borehole engineering-geological studies of a rock mass with complex lithological properties for the conditions of industrial areas of the oil and gas sector, the functioning of which is associated with the construction and operation of facilities for the extraction and processing of raw materials, are proposed. The basic principles of building a cycle of engineering and geological works have been developed; the parameters of the technology for the construction of hydrogeological lowering wells were calculated; the regulations for carrying out activities for the engineering preparation of the territory have been drawn up; the mining and geological features of the construction of wells in sedimentary rocks are considered.

Increasing the geological information content and reliability of drilling and related work during surveys and engineering preparation of industrial territories is based on the most complete study and forecasting of the development of the entire variety of soil properties and hydrological regime.

Separate components of an improved technical and technological methodology for performing work during geological surveys and engineering preparation of the territory, which is based on modern progressive industrial principles and high economic indicators, have been created; the fundamentals of an effective system of engineering-geological well testing have been developed. The data obtained are the basis for further developments in the direction of improving the quality and reliability of drilling and related work during geological surveys and engineering preparation of territories.

Key words: *well drilling, geotechnical surveys, backwash, site preparation, core, dewatering, pile, soil mass.*

Е.А. Коровяка, А.А. Игнатов, В.А. Расцветаев

Национальный технический университет «Днепровская политехника», Днепр, Украина

ОСОБЕННОСТИ БУРОВЫХ РАБОТ ПРИ ИНЖЕНЕРНЫХ ИЗЫСКАНИЯХ И ПОДГОТОВКЕ ТЕРРИТОРИЙ

Работа посвящена созданию отдельных рациональных элементов комплексного регламента выполнения инженерно-геологических изысканий и работ по инженерной подготовке территорий.

Экспериментальными и аналитическими приемами исследованы особенности технико-технологического регламента выполнения буровых и сопутствующих работ при проведении геологических изысканий и инженерной подготовки территории, а также проектирования эффективной системы инженерно-геологического опробования скважин.

Предложены отдельные структурные элементы технологии проведения комплексных скважинных инженерно-геологических исследований породного массива со сложными литологическими свойствами, для условий промышленных участков нефтегазового сектора, функционирование которых связано с сооружением и эксплуатацией объектов добычи и переработки сырья. Разработаны основополагающие принципы построения цикла инженерно-геологических работ; рассчитаны параметры технологии сооружения гидрогеологических понижающих скважин; составлен регламент проведения мероприятий по инженерной подготовке территории; рассмотрены горно-геологические особенности сооружения скважин в толщах осадочных пород.

Повышение геологической информативности и надежности выполнения буровых и сопутствующих работ при проведении изысканий и инженерной подготовки промышленных территорий базируется на наиболее полном изучении и прогнозировании развития всего многообразия свойств грунтов и гидрологического режима.

Созданы отдельные составляющие усовершенствованной технико-технологической методики выполнения работ при проведении геологических изысканий и инженерной подготовки территории, которая базируется на современных прогрессивных промышленных принципах и высоких экономических показателях; разработаны основы эффективной системы инженерно-геологического опробования скважин. Полученные данные являются основой для дальнейших разработок в

направлении повышения качества и надежности выполнения буровых и сопутствующих работ при проведении геологических изысканий и инженерной подготовки территорий.

Ключевые слова: *бурение скважин, инженерно-геологические изыскания, обратная промывка, подготовка территорий, керн, водопонижение, набивная свая, грунтовый массив.*

Література

1. Основи та фундаменти будинків і споруд. Державні будівельні норми України: ДБН В.2.1-10-2009. – [Уведено в дію від 2009-07-01]. Київ: Мінрегіонбуд України, 2009. – 82 с.
2. Настанова щодо інженерної підготовки ґрунтової основи будівель і споруд. Державний стандарт України: ДСТУ-Н Б В.1.1-39:2016. – [Уведено в дію від 2017-04-01]. Київ: ДП «Державний науково-дослідний інститут будівельних конструкцій» (НДІБК), 2017. – 189 с.
3. Інженерні вишукування для будівництва. Державні будівельні норми України: ДБН А.2.1-1-2014. – [Уведено в дію від 2014-03-24]. Київ: Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2014. – 128 с.
4. Інженерна геологія (з основами геотехніки) / за заг. ред. проф. В. Г. Суярка. – Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2019. – 278 с.
5. Інженерні вишукування для водогосподарського та природоохоронного будівництва / за заг. ред. проф. А.М. Рокочинського, В.Д. Дупляка. – Рівне: НУВГП, 2010. – 173 с.
6. Войтенко В., Вітрик В. Технологія і техніка буріння. – Київ: Центр Європи, 2012. – 708 с.
7. Калинин А. Г., Ошкордин О.В, Питерский В.М. Разведочное бурение. – Москва: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 748 с.
8. Azar J.J., Robello S.G. Drilling Engineering. – PennWell Books, 2007. – 486 p.
9. Hossain M.E. Fundamentals of drilling engineering. – Wiley & Sons, Incorporated, John, 2016. – 736 p.
10. Юшков А.С., Пилипец В.И. Геологоразведочное бурение. – Донецк: Норд-Пресс, 2004. – 464 с.
11. Основания и фундаменты / Л.Н. Шутенко, Ю.Т. Лупан, А.Г. Рудь и др. – Харків: ХНАГХ, 2004. – 679 с.
12. Справочник проектировщика. Основания, фундаменты и подземные сооружения / Под общ. ред. Е.А. Сорочана и Ю.Г. Трофименко. – Москва: Стройиздат, 1985. – 480 с.
13. Ребрик Б.М. Бурение инженерно-геологических скважин. Справочник. – М.: Недра, 1990. – 336 с.
14. Вирвінський П.П., Кузін Ю.Л., Хоменко В.Л. Геологорозвідувальна справа і техніка безпеки. – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2010. – 368 с.
15. Давиденко А.Н., Игнатов А.А. Прямая и обратная схемы очистки при бурении скважин. – Д.: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2012. – 101 с.
16. Водопонижение в строительстве / Под общей редакцией И.К. Станченко. – Москва: Стройиздат, 1971. – 184 с.
17. Ганичев И.А. Устройство искусственных оснований и фундаментов. Москва: Стройиздат, 1981. – 513 с.
18. Пьянков С.А. Свайные фундаменты. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 105 с.
19. Pat. 102282 Ukraine, ICC E21B 11/00. Бурильна головка / А.О. Ігнатов, С.С. Вяткін. – Publ. 25.06.13.
20. Ребрик Б.М. Справочник по бурению инженерно-геологических скважин. – Москва: Недра, 1983. – 288 с.

Надійшла 16.07.21

References

1. Osnovy ta fundamenty budynkiv i sporud. Derzhavni budivelni normy Ukrayiny. [Foundations and foundations of buildings and structures. State building norms of Ukraine]. (2009). *DBN B.2.1-10-2009 from 07th January 2009*. Kyiv: Minrehionbud Ukrainy [in Ukrainian].
2. Nastanova shchodo inzhenernoyi pidhotovky gruntovoyi osnovy budivel i sporud. Derzhavnyy standart Ukrayiny. [Guidelines for engineering preparation of the soil base of buildings and structures. State Standard of Ukraine]. (2017). *DSTU-NBV.1.1-39:2016 from 04th January 2017*. Kyiv: DP «Derzhavnyy naukovo-doslidnyy instytut budivelnykh konstruktsiy» [in Ukrainian].
3. Inzhenerni vyshukuvannya dlya budivnytstva. Derzhavni budivelni normy Ukrayiny. [Engineering surveys for construction. State building norms of Ukraine]. (2014). *DBN A.2.1-1-2014 from 24th March 2014*. Kyiv: Ministerstvo rehionalnoho rozvytku, budivnytstva ta zhytlovo-komunalnoho hospodarstva Ukrayiny [in Ukrainian].
4. Suiarka, V.G. (Eds.). (2019). *Inzhenerna heolohiia (z osnovamy heotkhniky)* [*Engineering geology (with the basics of geotechnics)]*. Kharkiv: V.N. Karazin Kharkiv National University [in Ukrainian].
5. Rokochynsky, A.M., & Duplyak, V.D. (Eds.). (2010). *Inzhenerni vyshukuvannia dlia vodohospodarskoho i pryrodookhoronnoho budivnutsva* [*Engineering surveys for water management and environmental construction]*. Rivne: NUVGP [in Ukrainian].
6. Voitenko, V., & Vitryk, V. (2012). *Tekhnolohiia i tekhnika burinnia [Technology and technique of drilling]*. Kyiv: Center of Europe [in Ukrainian].
7. Kalinin, A.G., Oshkordin, O.V, Piterskiy, V.M. (2000). *Razvedochnoe burenie [Exploration drilling]*. Moscow: LLC "Nedra-Business Center" [in Russian].
8. Azar, J.J., & Robello, S.G. (2007). *Drilling Engineering.* PennWell Books.
9. Hossain, M.E. (2016). *Fundamentals of drilling engineering.* Wiley & Sons, Incorporated, John.
10. Yushkov, A.S., & Pilipets, V.I. (2004). *Geolohorazvedochnoe burenie [Exploration drilling]*. Donetsk: Nord-Press [in Russian].
11. Shutenko, L.N., Lupan, Yu.T., Rud, A.G., et al. (2004). *Osnovaniia i fundamenty [Foundations and foundations]*. Kharkiv: KhNAGKh [in Russian].
12. Sorochan, E.A., & Trofimenko, Yu.G. (Eds.). (1985). *Spravochnik proektirovshchika. Osnovaniia, fundamenty I podzemnye sooruzheniia* [*Designer handbook. Foundations, foundations and underground structures]*. Moscow: Stroyizdat [in Russian].
13. Rebrik, B.M. (1990). *Burenie inzhenerno-heolohicheskikh skvazhin. [Drilling geotechnical wells]*. Moscow: Nedra [in Russian].
14. Vyrvinskii, P.P., Kuzin, Y.L., Khomenko, V.L. (2010). *Heolohorozviduvalna sprava i tekhnika bezpeky [Exploration and safety]*. Dnepropetrovsk: National Mining University [in Ukrainian].
15. Davidenko, A.N., & Ignatov, A.A. (2012). *Priamaia i obratnaia skhemy ochistki pri burenii skvazhin [Direct and reverse cleaning schemes when drilling wells]*. Dnepropetrovsk: National Mining University [in Russian].
16. Stanchenko, I.K. (Eds.). (1971). *Vodoponizhenie v stroitelstve [Water reduction in construction]*. Moscow: Stroiizdat [in Russian].
17. Ganichev, I.A. (1981). *Ustroistvo iskusstvennykh osnovanii i fundamentov [Arrangement of artificial foundations and foundations]*. Moscow: Stroiizdat [in Russian].
18. Pyankov, S.A. (2007). *Svainye fundamenty [Pile foundations]*. Ulyanovsk: UlSTU [in Russian].
19. Ihnatov, A.O., & Viatkin, S.S. (2013). Patent of Ukraine 102282.
20. Rebrik, B.M. (1983). *Spravochnik po bureniiu inzhenerno-heolohicheskikh skvazhin [Handbook for the drilling of geotechnical wells]*. Moscow: Nedra [in Russian].

УДК 622.2 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-114-121

V.G. Shapoval, Dr. Sc, **O.A. Pashchenko**, Ph.D., **S.R. Zhilinska**, Ph.D.,
V.L. Khomenko Ph.D., **H.P. Ivanova**, Ph.D.

National Technical University Dnipro Polytechnic, 19 Dmytra Yavornytskoho av., 49005, Dnipro, e-mail: inteldriller@gmail.com

APPLICATION OF SHASHENKO CRITERION TO PREDICTING THE STRENGTH OF SANDY LOAM SOILS DURING HORIZONTAL DIRECTIONAL DRILLING

We pursued the goal of assessing how acceptable the strength criterion of A. Shashenko is for taking into account the physical nonlinearity of sandy loam soils.

Theoretical studies of geomechanical processes using analytical and numerical mathematical methods. Analysis and generalization of the results of theoretical research.

It is shown that, in the area of experimental data variation, A. Shashenko strength criterion allows one to describe the strength properties of the soil more accurately than the Coulomb–Mohr criterion.

It was found that when extrapolating the curves to the region of low pressures, the Coulomb–Mohr strength criterion is the most preferable.

For the first time, using specific experimental data, the question of using the strength criterion of A. Shashenko to take into account the physical nonlinearity of the strength properties of sandy loam soil has been investigated.

The results obtained by us allow us to reasonably apply A. Shashenko strength criterion to take into account the nonlinear properties of sandy loam soil.

***Key words**: shear tests, Mohr–Coulomb strength criterion, A. Shashenko strength criterion, single-plane shear device, shear strength, consolidated shear.*

Introduction

Today, in the best foreign practice, 95% of the volume of work on the laying and reconstruction of underground utilities is carried out by trenchless methods, which makes it possible to reduce the costs of repairing pipelines by 10-40% (depending on their diameter) [1].

In many large foreign cities, the laying of engineering communications in an open way is already prohibited. It should be noted that in Europe the number of objects is constantly growing, where methods of trenchless technology of repair, reconstruction and laying of communications are used. This growth is more rapid than in the United States, since the largest European cities were mainly founded several centuries ago.

In order for horizontal directional drilling (HDD) to become the main method of carrying out such work, several circumstances at once were required. First, technologies were to emerge that would make horizontal directional drilling possible at all. Secondly, the use of HDD on an industrial scale should have become profitable (otherwise everything would have remained at the stage of experimental work).

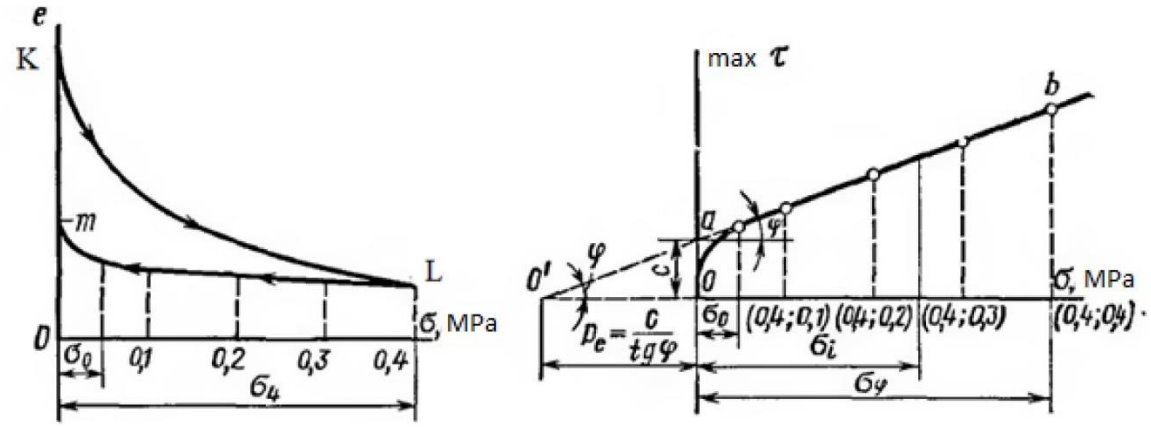
One of the most important tasks in HDD is to ensure the stability of the walls of the expanded borehole from collapse during inevitable technological interruptions in the pipeline pulling.

Literature review

It is known that the experimental dependences «breaking shear stress – vertical load» has the form of a curved line, which is sometimes called the Coulomb–Mohr envelope [2, 3].

According to the data of researchers with zero vertical load on the sample, the breaking shear stress in clay soils is also zero. In this case, the Coulomb–Mohr strength criterion gives the value of the breaking shear stress equal to the specific cohesion (ie, nonzero; Fig. 1). This, in turn, leads to an

overestimation of the holding forces when calculating the stability and strength of soil foundations and structures.



a *b*

Fig. 1. Curves of ultimate shear strengths of cohesive clayey soils in an open system (consolidated-drained; data by N.A.Tsytovich): a – dependences of soil porosity on load (KL curve) and unloading (mL curve); b – shear curve

As a result of the analysis, it was concluded that the problem of taking into account the physical nonlinearity of the strength properties of clayey soils is relevant, and one of the ways to solve it is the use of A. Shashenko strength criterion, widely known in rock mechanics [4, 5].

The research task was formulated as follows:

1. Known experimental results of consolidated-drained tests of sandy loam soil in a single-plane shear device.

2. It is necessary to:

2.1. Approximate experimental data using a linear relationship (Coulomb–Mohr strength criterion).

2.2. Approximate experimental data using nonlinear dependence (A. Shashenko strength criterion).

2.3. Using the relative root-mean-square error, evaluate the accuracy of the approximation.

2.4. Extrapolate the results of the approximation to the region of low pressures.

Methodology

Theoretical studies of geomechanical processes using analytical and numerical mathematical methods. Analysis and generalization of the results of theoretical research.

Results

To determine the properties of the soil and its classification, we used the recommendations [4, 5]. The physical properties of the sandy loam tested by us are presented in table 1.

Table 1. **Physical properties of sandy loam soil**

IGE No. 3 - PALE-YELLOW AND YELLOW SUPES									
NAME OF CHARACTERISTICS	PRIVATE VALUES CHARACTERISTICS								
1	2								
Laboratory room	1	2	3	4	8	10	11	12	14
Development and its number	w.20	w.20	w.20	w.20	w.20	w.20	w.20	w.20	w.20
Sampling depth, m	8,20	8,60	9,0	9,4	17,0	19,0	20,0	21,0	30,0

End of table 1

1	2								
Moisture at the fluidity limit, unit fraction	0,19	0,19	0,23	0,21	0,19	0,21	0,20	0,18	0,20
Humidity at the border of rolling, unit fraction	0,16	0,16	0,17	0,17	0,15	0,17	0,16	0,15	0,15
Plasticity number, unit fraction	0,03	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05
Natural humidity, unit fraction	0,04	0,04	0,06	0,04	0,06	0,09	0,14	0,09	0,12
Water saturation moisture, unit fraction	0,23	0,25	0,27	0,27	0,24	0,20	0,20	0,16	0,17
Indicator of fluidity, unit fraction	-4	-4	-1,83	-3,25	-2,25	-2,00	-0,50	-2,00	-0,60
Density of soil particles, g/cm^3	2,67	2,67	2,61	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67
Soil density, g/cm^3	1,68	1,63	1,68	1,58	1,70	1,85	1,94	2,00	2,03
Density of dry soil, g/cm^3	1,62	1,57	1,52	1,52	1,60	1,70	1,70	1,83	1,81
Porosity, unit fraction	0,39	0,41	0,43	0,43	0,40	0,36	0,36	0,31	0,32
Porosity coefficient in natural constitution, unit fraction	0,65	0,70	0,76	0,76	0,66	0,57	0,57	0,46	0,47
Moisture degree, unit fraction	0,16	0,15	0,21	0,14	0,24	0,42	0,66	0,53	0,68
Lack of water saturation, unit fraction	0,19	0,21	0,21	0,23	0,18	0,11	0,06	0,07	0,05

The strength of the soil was determined in accordance with the recommendations [6].

The results of determining the strength of the soil at its natural moisture content are presented in table 2.

Table 2. **Test results for sandy loam soil of natural moisture in a single-plane shear device**

IGE No. 3. PALETO-YELLOW AND YELLOW SUPES									
RESISTANCE TO SHEARING SAMPLE IN NATURAL STATE (SHIFT CONSOLIDATED)									
Vertical load σ, MPa	Breaking load τ, MPa								
0,200	–	0,132	0,163	–	0,148	0,128	0,123	0,148	0,145
Vertical load σ, MPa	Breaking load τ, MPa								
0,400	–	0,252	0,275	–	0,265	0,225	0,234	0,265	0,269
0,600	–	0,350	0,271	–	0,361	0,313	0,323	0,359	0,352
Partial values of strength characteristics (standard method; Coulomb–Mohr strength criterion)									
Internal friction angle φ, degrees	–	29	27	–	28	25	27	28	27
Specific adhesion c, MPa	–	0,027	0,062	–	0,045	0,037	0,027	0,026	0,048

The analysis of the data presented in Table 1 allowed us to conclude that the properties of the sandy loam soil we tested are typical for the Dnieper region.

To determine the material constants of the Coulomb–Mohr strength criterion, which has the form we used the generally accepted technique [6]:

$$\tau = \sigma \cdot tg(\varphi) + c,$$

where τ – destructive shear stress; σ – vertical load on the soil sample, φ and c – material constants to be determined (respectively, the angle of internal friction and specific cohesion) of the Coulomb–Mohr strength criterion.

In this case, we used the technique described in [6] to determine the material constants of the A. Shashenko strength criterion, which has the form:

$$\tau = \sqrt{\sigma \cdot c \cdot tg(\varphi) + c^2}\,.$$

It turned out that the dependence of the soil strength on the vertical pressure on the sample within the framework of the Coulomb–Mohr strength criterion has the form:

$$\tau = \sigma \cdot 0,4793 + 0,0512\,.$$

where $tg(\varphi) = 0,4793$ from where $\varphi = 25,61$ degrees and c = 0.0512 MPa.

It turned out that the dependence of the strength of the soil on the vertical pressure on the sample in the framework of the A. Shashenko strength criterion has the form:

$$\tau = \sqrt{\sigma \cdot 0,2289 - 0,0259}\,,$$

where c^2 = –0,0259, whence $c = \pm 0,161 \cdot i$ MPa; $tg(\varphi) = \mp 1,422 \cdot i$, whence $\varphi = \mp(90 + 50,04 \cdot i)$. Here $i = \sqrt{-1}$ is the imaginary unit.

The obtained values of the material constants included in the strength criterion of A. Shashenko are either imaginary (specific adhesion) or complex (angle of internal friction) numbers.

The results of approximation of the dependences «breaking load – vertical load on the sample» are shown in Fig. 2.

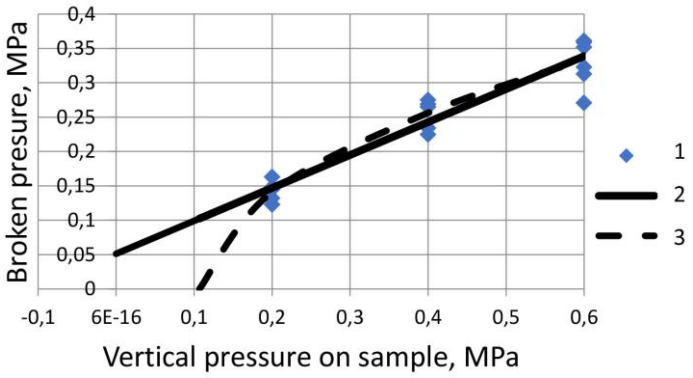


Fig. 2. The results of determining the curves «breaking load – vertical pressure on the sample». Row 1 – experiment; row 2 – criterion of strength of Coulomb–Mohr; 3 – A. Shashenko strength criterion

To assess the compliance of strength criteria with experimental data, we use the formulas

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{n}\left(\frac{\tau_э - \tau_p}{\tau_э}\right)^2}\,.$$

where ε is the relative root mean square error between the experimental $(\tau_{э,i})$ and calculated $(\tau_{p,i})$ the values of the breaking shear stresses; i – test number; n – the total number of tests.

It turned out that in the case of the Coulomb–Mohr strength criterion ε = 0,101, and in the case of A. Shashenko criterion ε = 0,0,094. On this basis, it was concluded that in the field of changes in experimental data $\left(\sigma \in \{2,0...6,0\}\ \ МПа\right)$ A. Shashenko strength criterion is more accurate.

Further, we extrapolated the strength criteria to the region of low pressures (Fig. 2). It turned out that with a vertical load less than 0.1 MPa, A. Shashenko strength criterion gives us negative values of the breaking load, which contradicts modern ideas about the nature of destruction of soils and rocks.

In this regard, in the pressure range $\left(\sigma \in \{0,0...6,0\} \ \ МПа\right)$ A. Shashenko strength criterion should be presented as:

$$\tau = \begin{cases} 0 \text{ at } \sigma \le 0{,}113; \\ \sqrt{\sigma \cdot 0{,}2289 - 0{,}0259} \quad \text{at } \sigma > 0{,}113. \end{cases}$$

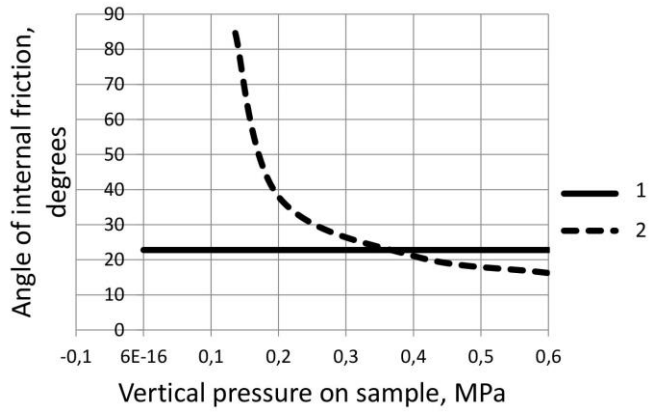


Fig. 3. Results of determining the curves «angle of internal friction – vertical pressure on the sample». Row 1 – Coulomb–Mohr strength criterion; 2 – A. Shashenko strength criterion

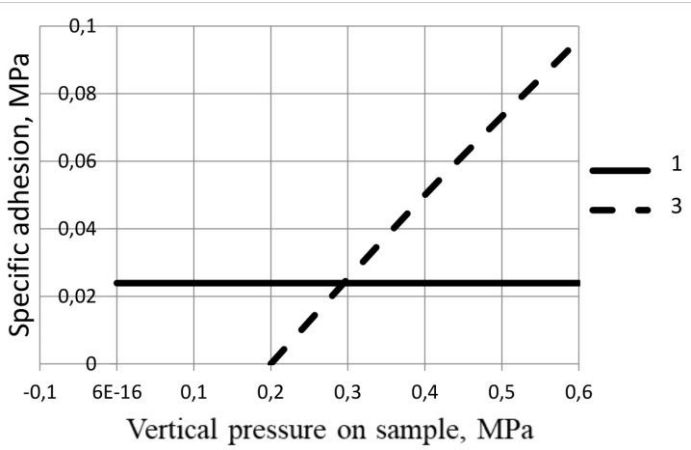


Fig. 4. Results of determining the curves «specific cohesion – vertical pressure on the sample». Row 1 – Coulomb–Mohr strength criterion; 2 – A. Shashenko strength criterion

In the course of further analysis, we compared the dependences of the angle of internal friction (Fig. 3) and specific cohesion (Fig. 4) on the pressure on the ground.

To determine the «tangent» angle of internal friction and specific adhesion at a point with the current coordinate «σ» we used the formulas:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= arctg\left\{\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right\}; \\ c &= \tau - \sigma \cdot \frac{\partial \tau}{\partial \sigma}. \end{aligned}\right\}.$$

It follows from Fig. 3 that the angle of internal friction established within the framework of the Coulomb–Mohr strength criterion does not depend on the pressure on the ground.

In this case, the «tangential» angle of internal friction calculated within the framework of the strength criterion depends on the normal pressure on the ground. In this case, there is a clear tendency for the angle of internal friction to decrease with increasing load on the soil.

It follows from Fig. 4 that the specific adhesion established within the framework of the Coulomb–Mohr strength criterion does not depend on the pressure on the ground.

In this case, the «tangential» specific cohesion calculated within the framework of the strength criterion depends on the normal pressure on the ground. In this case, there is a clear tendency for the specific cohesion to increase with increasing soil load.

It should also be noted that in the case under consideration, the results obtained using A. Shashenko strength criterion are in good agreement with modern concepts of soil failure during shear in the range of experimental data (i.e., at $\sigma \in (2,0...6,0) \ \ МПа$).

Conclusions

The research materials presented in this work made it possible to draw the following conclusions:

1. It has been established that the soil strength criterion proposed by A. Shashenko may well be used to predict the strength of sandy loam soils.

2. It is shown that in the area of experimental data variation the dependence "breaking load – vertical pressure on the ground", established within the framework of the strength criterion of A. Shashenko, has a better agreement with the experiment than the analogous dependence established within the framework of the Coulomb–Mohr strength criterion.

3. It has been established that the extrapolation of experimental data to the region of low pressures using the A. Shashenko strength criterion gives worse results than using the Coulomb–Mohr strength criterion for similar purposes.

In general, it was concluded that the strength criterion of A. Shashenko may well be used to predict the strength of sandy loam soils.

В.Г. Шаповал, О.А. Пащенко, С.Р. Жилінська, В.Л. Хоменко, Г.П. Іванова

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»

ЗАСТОСУВАННЯ КРИТЕРІЮ ШАШЕНКО ДЛЯ ПРОГНОЗУ МІЦНОСТІ СУПІЩАНИХ ҐРУНТІВ ПРИ ГОРИЗОНТАЛЬНО-НАПРАВЛЕНОМУ БУРІННІ

Нами переслідувалася мета оцінити, наскільки прийнятним для врахування фізичної нелінійності супіщаних ґрунтів є критерій міцності О. Шашенко.

Теоретичні дослідження геомеханічних процесів із використанням аналітичних і чисельних математичних методів. Аналіз і узагальнення результатів теоретичних досліджень.

Показано, що в області зміни експериментальних даних критерій міцності О. Шашенко дозволяє більш точно, ніж критерій Кулона – Мора, описати властивості міцності ґрунту.

При цьому встановлено, що при екстраполяції кривих в область малих тисків найкращим є критерій міцності Кулона – Мора.

Вперше з використанням конкретних експериментальних даних досліджено питання про використання критерію міцності О. Шашенко для обліку фізичної нелінійності характеристик міцності властивостей супіщаного ґрунту.

Отримані нами результати дозволяють обґрунтовано застосовувати для обліку нелінійних властивостей супіщаного ґрунту критерій міцності О. Шашенко.

***Ключові слова**: випробування на зріз, критерій міцності Мора – Кулона, критерій міцності О. Шашенко, прилад одноплощинного зсуву, міцність на зріз, консолідоване зрушення.*

В.Г. Шаповал, А.А. Пащенко, С.Р. Жилинская, В.Л. Хоменко, А.П. Иванова

Национальный технический университет «Днепровская политехника»

ПРИМЕНЕНИЕ КРИТЕРИЯ ШАШЕНКО ДЛЯ ПРОГНОЗА ПРОЧНОСТИ СУПЕСЧАНЫХ ГРУНТОВ ПРИ ГОРИЗОНТАЛЬНО-НАПРАВЛЕНОМ БУРЕНИИ

Нами преследовалась цель оценить, насколько приемлем для учета физической нелинейности супесчаных грунтов критерий прочности А. Шашенко.

Теоретические исследования геомеханических процессов с использованием аналитических и численных математических методов. Анализ и обобщение результатов теоретических исследований.

Показано, что в области изменения экспериментальных данных критерий прочности А. Шашенко позволяет более точно, чем критерий Кулона – Мора, описать прочностные свойства грунта.

При этом установлено, что при экстраполяции кривых в область малых давлений наиболее предпочтительным является критерий прочности Кулона – Мора.

Впервые с использованием конкретных экспериментальных данных исследован вопрос об использовании критерия прочности А. Шашенко для учета физической нелинейности прочностных свойств супесчаного грунта.

Полученные нами результаты позволяют обоснованно применять для учета нелинейных свойств супесчаного грунта критерий прочности А. Шашенко.

***Ключевые слова**: испытания на срез, критерий прочности Мора – Кулона, критерий прочности А. Шашенко, прибор одноплоскостного сдвига, прочность на срез, консолидированный сдвиг.*

Література

1. Горизонтально-направленное бурение: учебное пособие. / Пащенко А.А., Ратов Б.Т., Хоменко В.Л. и др. – С.: КОУ, 2020. – 367 с.
2. Механика грунтов, основания и фундаменты: учебник / Л. Н. Шутенко, А. Г. Рудь, О. В. Кичаева и др.; под ред. Л. Н. Шутенко; Харьков. нац. ун-т гор. хоз-ва им. А. Н. Бекетова. – Харьков: ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2015. – 501 с.
3. Шашенко А. Н., Пустовойтенко В. П., Сдвижкова Е. А. Геомеханика. – К.: Новый друк, 2016. – 560 с.
4. Shapoval, V., Shashenko, O., Hapieiev, S. et al. (2020). Stability assessment of the slopes and side-hills with account of the excess pressure in the pore liquid // Mining of Mineral Deposits. – 2020. – 14, N 1. – С. 91–99; doi: 10.33271/mining14.01.091.
5. ДСТУ Б В.2.1-2-96. Ґрунти. Класифікація. К.: Державний комітет України у справах містобудування і архітектури. Київ, 1997. – 47 с.
6. ДСТУ Б В.2.1-17-2009. Ґрунти. Методи лабораторного визначення фізичних властивостей. К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 32 с.

Received 07.06.21

References

1. Pashchenko, A.A., Ratov, B.T., Khomenko, V.L. et al. (2020). *Gorizontalno-napravlennoe burenie [Horizontal directional drilling]*. S.: KOU [in Russian].
2. Shutenko, L. N., Rud, A.G., Kichaeva, O.V. et al. (2015). under.. *Mekhanika gruntov, osnovaniia i fundamenty [Soil mechanics, foundations and foundations]*. L.N. Shutenko (Ed.). Kharkiv: A.N. Beketov KhNUGH [in Russian].
3. Shashenko, A.N., Pustovoitenko, V. P., Sdvizhkova, E. A. (2016). *Geomekhanika [Geomechanics]*. – Kyiv: Novyj druk [in Russian].
4. Shapoval, V., Shashenko, O., Hapieiev, S. et al. (2020). Stability assessment of the slopes and side-hills with account of the excess pressure in the pore liquid. *Mining of Mineral Deposits, 14*, *1*, 91–99.
5. Grunty. Klasyfikatsiia [Soils. Classification]. (1997). *DSTU B V.2.1-2-96*. Kyiv: Derzhavnyi komitet Ukrainy u spravakh mistobuduvannia i arkhitektury [in Ukrainian].
6. Grunty. Metody laboratornoho vyznachennia fizychnykh vlastyvostei [Soils. Methods for laboratory measurement of physical powers]. (2010). *DSTU B V.* 2.1-17-2009. Kyiv: Minrehionbud Ukrainy [in Ukrainian].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-121-134

О.А. Пащенко, **А.О. Ігнатов**, **О.Б. Владико**, кандидати технічних наук

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: pashchenko.o.a@nmu.one

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ РУЙНУВАННЯ ГІРСЬКОГО МАСИВУ НА ВИБОЇ СВЕРДЛОВИНИ

Мета роботи – встановлення фізичної суті явищ, що відбуваються при відділенні елементу гірської породи від масиву в умовах дії зовнішнього тиску і циркуляції активованих промивальних рідин. Останнє дозволить визначити найбільш раціональні параметри процесу руйнування гірської породи на вибої свердловини і гідравлічної програми циркуляції очисного агента, причому результатом позначеного повинне стати отримання максимальної продуктивності бурового циклу при мінімальних витратах енергії.

Комплексними лабораторними і аналітичними прийомами досліджені особливості технології руйнування порід з урахуванням впливу гідростатичного тиску, фізико-хімічних параметрів очисного агента, особливостей гідравлічної програми і властивостей гірського масиву.

Виявлені основні закономірності руйнування гірських порід при високому гідростатичному тиску безпосередньо в натурних умовах. Покладений в основу позначених досліджень метод фізичного моделювання характеризується, передусім, тим, що здійснення досліджень можливе на зразках, які забезпечують максимальну подібність процесу руйнування, при лабораторних випробуваннях, натурних свердловинним умовам. В ході експерименту створені граничні умови, відповідні цілісному масиву порід, і вони зберігаються незмінними протягом усього часу досліджень. Для вивчення фізичної картини процесу впливу гідростатичного тиску на енергоємність руйнування породи, при різних параметрах циркуляційного середовища, застосовувалися відомі закони гідродинаміки і опору матеріалів, результати досліджень інших авторів, а також дані, отримані в лабораторних і промислових умовах.

Проектування ефективних режимів руйнування гірських порід і раціональних конструкцій технічних засобів можливе тільки на основі знання характеристик міцності гірських порід, які вони мають в натурних умовах.

Отримані результати досліджень є базовими для проектування раціональної гідравлічної програми очищення свердловин в умовах дії гідростатичного тиску. Отримані експериментальні залежності, що характеризують процес руйнування гірських порід на вибої свердловини при прояві гідростатичного тиску, можуть бути покладені в основу конструювання і експлуатації інноваційного бурового інструменту.

Ключові слова: *гірська порода, свердловина, гідростатичний тиск, бурова промивальна рідина, міцність, осьове навантаження, потік, процес руйнування.*

Постановка проблеми

Без перебільшення, вельми складний виробничий цикл спорудження свердловин різного призначення складається з великої кількості трудомістких та енергоємних взаємопов'язаних основних процесів [1], таких як: руйнування гірської породи на вибої; видалення зруйнованої породи з-під торця породоруйнівного інструменту і транспортування її на поверхню; підтримка стінок свердловини в стійкому стані; спуск і підйом бурового інструменту. Ефективність здійснення кожного з названих процесів в значній мірі визначається способом і умовами реалізації руйнування гірського масиву на вибої свердловини. В свою чергу, руйнівні процеси залежать від способу і режиму циркуляції, а також властивостей бурових промивальних рідин, вибір яких визначається екологічними і технологічними вимогами до них, а також гірничо-геологічними умовами спорудження свердловин.

Є показовим те, що майже всі широко застосовувані сучасні способи руйнування гірських порід засновані, за загально фізичним визначенням, на механічному розділенні деякого об'єму твердої маси (гірської породи) на окремі елементи – частки невеликого розміру, яке відбувається під дією локальної концентрованої напруги, перевищуючої опір сил внутрішніх зв'язків [2]. Руйнівна напруга, у випадку реалізації бурових технологій, може створюватися за наявності зовнішніх сил, що виникають при зануренні в гірську породу спеціальних інструментів, які мають значно більшу твердість, аніж сама порода. Причому, в залежності від значного числа техніко-технологічних чинників, на вибої свердловини може встановитися деякий характер руйнування породи, а саме один з названих: об'ємний, поверхневий, втомний тощо.

Механічні способи руйнування передбачають багатократну силову дію відповідного інструменту, за рахунок чого в гірській породі розвивається система тріщин, твердість її знижується, і, як наслідок, періодично на вибої свердловини виникають умови для прояву об'ємного руйнування [3]. В цілому, більшість гірських порід можна віднести до розряду неоднорідних тріщинуватих крихких тіл, активний розвиток руйнівних явищ в яких починається поблизу включень і тріщин – внаслідок локальної концентрації напруги. Неможливо залишити поза увагою і те, що в сучасній практиці спорудження свердловин ведуться значні науково-дослідні роботи, спрямовані на оптимізацію вибійних руйнівних процесів та розробку нових високоефективних способів буріння; в комплексі це дозволить, з одного боку, скоротити витрати енергії і часу, а з іншого, підвищити рівень потужності, яка реалізовується на вибої.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Вивчення широкого кола інформаційних джерел науково-виробничого характеру [1, 4] переконливо доводить наступне: значного розвитку отримали окремі важливі положення теорій механіки руйнування гірських порід та фізико-хімічних поверхневих явищ, зокрема, набув деяких уточнень механізм процесів, що відбуваються на межах розділу «гірська порода – промивна рідина» і «породоруйнівний інструмент – промивна рідина»; встановлено прийнятний кореляційний зв'язок між діючими факторами і властивостями гірських порід і бурового інструменту; обґрунтовано механізм впливу промивальних рідин на процес руйнування гірських порід, стійкість бурового інструменту та стійкість стінок свердловин; розроблені наукові основи прогнозування якісних і кількісних показників процесів при бурінні свердловин з урахуванням впливу промивальних рідин; теоретично обґрунтована і експериментально підтверджена необхідність врахування термодинамічного і кінетичного аспектів при прояві ефекту адсорбційного зниження міцності гірських порід; розроблені наукові підходи до конструювання бурових снарядів і породоруйнівних інструментів, які забезпечують підвищення ефективності процесів при бурінні свердловин. Також значно збільшилася кількість робіт, присвячених застосуванню водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) при бурінні свердловин [5], як одного з найбільш перспективних наукових напрямів у цій області. Встановлено, що ПАР можуть чинити істотний вплив на енергоємність процесу руйнування гірських порід, стійкість породоруйнівного інструменту, підтримання стінок свердловини, реологічні властивості дисперсних систем тощо. Разом з тим, в такій важливій справі, як створення методики вибору складів промивних рідин, іншими словами – активації останніх, та технології їх приготування і застосування, що забезпечують підвищення ефективності різних процесів при бурінні свердловин, переважає чисто емпіричний підхід.

Однак об’єктивна складність всіх перерахованих аспектів, їх взаємопроникнення, неоднозначність властивостей гірського масиву, деяка обмеженість вихідних положень неодмінно потребують проведення подальших досліджень усього комплексу тісного зв'язку між зазначеними вище обставинами, які і визначають ефективність руйнування порід [6].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

Руйнування гірської породи у водному середовищі супроводжується утворенням різниці тисків на вільну і на знову утворювану поверхню. Вона залежить від величини гідростатичного тиску, швидкості відриву елементу від масиву, в'язкості рідини, її густини і багатьох інших чинників. Робота інструменту у водному середовищі потребує певних витрат енергії на переміщення зруйнованої породи і подолання гідродинамічного опору руху самого інструменту [5].

Тиск на вибої свердловини обумовлений наявністю стовпа промивальної рідини; при цьому, якщо промивальна рідина знаходиться в нерухомому стані, тиск називається гідростатичним, а якщо потік рідини знаходиться в русі, то тиск є гідродинамічним. Оскільки при бурінні свердловини циркулююча рідина повинна забезпечувати промивання свердловини, тобто переміщатися, то на вибій діятиме гідродинамічний тиск. У загальному випадку вплив тиску промивальної рідини чинить складну дію, він є комбінацією гідростатичного і гідродинамічного тисків. Деякі дослідники називають цей тиск пригноблюючим, тобто таким, що перешкоджає руйнуванню [7]. Такий термін узагальнює всі сторони негативної дії рідини у свердловині на процес буріння. Величина гідродинамічного тиску залежить від глибини свердловини, тобто гідростатичного тиску, густини промивальної рідини і надлишкового тиску, що виникає в затрубному просторі через наявність місцевих гідравлічних опорів при циркуляції промивальної рідини і, у свою, чергу є залежним від напряму, швидкості і характеру потоку рідини.

У такій постановці питання нескладно побачити, що всі розробки, які стосуються вдосконалення інструментального забезпечення циклу деформування гірського масиву та обґрунтування режимно-технологічних параметрів циркуляційних процесів для бурової промивальної рідини, в обов’язковому порядку повинні узгоджуватися із вибійними умовами розвитку елементарного акту руйнування породи [8].

Нині майже відсутні методики з проектування технічних засобів і технологій проведення робіт за дії значного гідростатичного тиску, а також недостатньо досліджені процеси, що протікають при руйнуванні гірських порід в означених умовах [9]. Отже, вивчення основних деформаційних характеристик гірських порід в умовах дії гідростатичного тиску дозволить виявити чинники, що впливають на енергоємність процесу руйнування, і визначити параметри технічних засобів для проведення бурових робіт.

Мета статті – вибір і обґрунтування критеріїв ефективності циклів руйнування гірських порід в умовах дії гідростатичного тиску і застосування активованих промивальних рідин, та очищення вибою і стовбуру свердловини від зруйнованої породи, що в комплексі забезпечують вірну ідентифікацію процесу поглиблення свердловини з високою мірою продуктивності і економічності.

Обґрунтування вживання і опис вибраної авторами методики

Механічні властивості вивчених зразків гірської породи визначалися за допомогою стенду для дослідження впливу гідростатичного тиску на процес руйнування гірських порід, обладнаного: приладом УМГП-3, індикаторами, барокамерою. В процесі підготовки до проведення досліджень було проведено тарирування установки УМГП-3 за допомогою динамометра ДОСМ-3-1 в діапазоні навантажень від 0 до 10000 Н. При проведенні досліджень зразки гірських порід були випробувані в повітряному і водному середовищах при тисках до 10 МПа. При цьому вимірювалися і задавались наступні параметри: висота відриву елементу, що відокремився; діаметр нижньої основи елементу, що відокремився; діаметр пуансона; зусилля відриву. Кількість випробовуваних зразків складала шість екземплярів для кожного виду гірської породи при проведенні досліджень в однотипному середовищі. Після визначення геометричних параметрів відокремленого елементу розраховувалися відповідні характеристики порід і енергоємність його відриву.

Дослідження особливостей реалізації гідравлічної програми виконано із застосуванням сучасних методів аналітичного аналізу й експериментальних досліджень, зокрема шляхом використання методів математичного й фізичного моделювання, методик обробки результатів досліджень у середовищі MATHCAD, контрольно-вимірювальних приладів і матеріалів [10].

Протікання циркуляційних процесів моделювалось на спеціальному лабораторному стенді, обладнаному контрольно-вимірювальним блоком (витратомір, манометр).

Виклад основного матеріалу дослідження

При виборі способу буріння гірських порід в умовах дії зовнішнього тиску, зокрема гідростатичного, одним з найважливіших є питання впливу цього тиску на фізико-механічні властивості та умови руйнування порід, а також на характер напруженого стану; неодмінно слід враховувати не лише узагальнений показник – міцність гірських порід, але і такі фізико-механічні параметри, як крихкість, пластичність, твердість, абразивність, тріщинуватість, щільність, пористість [11]. На ефективність руйнування впливає також і технологія проведення робіт: зусилля подачі інструменту, швидкість обертання (різання, дрібнення), час контакту породоруйнівного інструменту з масивом, прийоми відділення зруйнованих елементів гірської породи, значення витрат промивальної рідини та ін.

Встановлено, що кожний зі способів руйнування є ефективним в певних породах. Саме тому створення універсального робочого органу для руйнування гірських порід в широкому діапазоні їх міцності і умов залягання представляється надскладним і не вирішуваним завданням.

На руйнування витрачається енергія, причому, як правило, чим більше витрачено енергії, тим більший об'єм буде відокремлений від масиву. При будь-якому виді руйнування результати оцінюють питомими витратами енергії. Зрозуміло, з позиції енергозбереження кращим способом і оптимальним режимом створення свердловини необхідно вважати такий, який забезпечує мінімальну енергоємність. Тому, з точки зору скорочення витрат енергії, необхідно вибирати породоруйнівний інструмент і технологію руйнування так, щоб досягти мінімуму енергоємності руйнування. Останнє дає можливість врахувати вплив гідростатичного тиску на основні показники характеристик міцності гірських порід, що визначають навантаження на робочий інструмент.

Ефективність руйнування порід обертальним способом залежатиме від властивостей гірських порід, а також від технічних і технологічних чинників. Перераховані чинники зрештою визначають умови, в яких відбуваються процеси руйнування порід, формування стовбура свердловини і керна, викривлення свердловин і інші процеси [12]. Від них також залежить вибір найбільш раціонального способу буріння свердловин, типу (конструкції) вибійного інструменту, бурового снаряда і режиму його роботи, і інші технологічні параметри і операції.

До технологічних умов спорудження свердловини належать: режим роботи вибійного інструменту, режим видалення продуктів руйнування породи зі свердловини, гідродинамічна дія потоку промивальної рідини на вибій свердловини, динамічність дії колони бурильних труб і інші чинники.

Технічні умови, що визначають ефективність руйнування порід, включають: конструкцію (типорозмір) породоруйнівного інструменту і бурового снаряда, стан вибою свердловини – насамперед міру анізотропії породи, наявність шламу, стан стінок свердловини та ін.

Отже, на процес буріння значною мірою чинять вплив параметри зовнішнього середовища, зокрема: гідростатичний тиск, густина, в'язкість рідини у свердловині, а також параметри технології буріння.

Основним енергетичним показником процесів руйнування гірських порід є питома об'ємна робота руйнування, під якою розуміється відношення витраченої в процесі руйнування енергії до об'єму зруйнованої породи. Саме величина питомої об'ємної роботи характеризує енергоємність процесів руйнування.

Вивчення впливу гідростатичного тиску на фізико-механічні властивості гірських порід здійснювали на стенді, який включає: прилад УМГП-3, барокамеру і насос для створення в ній гідростатичного тиску; його загальна схема представлена на рис. 1.

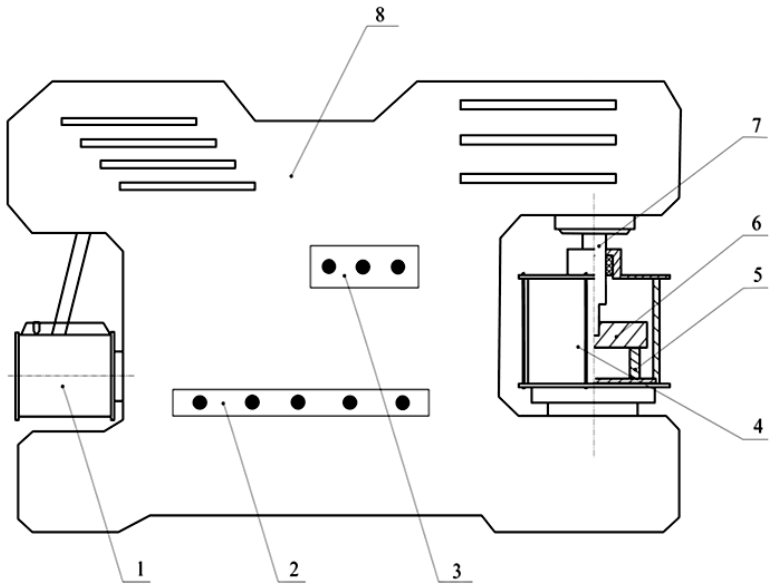


Рис. 1. Схема стенду для дослідження впливу гідростатичного тиску на процес руйнування гірських порід: 1 – барабан; 2 – перемикачі приладу УМГП-3; 3 – індикатори; 4 – барокамера; 5 – оправка; 6 – зразок гірської породи; 7 – пуансон; 8 – прилад УМГП-3

Вивчення енергоємності процесу руйнування було почате з дослідження процесу руйнування в повітряному середовищі. Серія досліджень з вивчення процесів руйнування відривом елементу породи від масиву проводилася на вапняку, мармурі і граніті. При відриві елементу від зразка породи утворюється конусоподібне поглиблення, відповідне розмірам відірваного елементу. Його діаметр по поверхні зразка є діаметром більшої основи відірваного елементу *D*. На рис. 2–4 показані перерізи відірваного елементу у вертикальній площині для випробовуваних матеріалів.

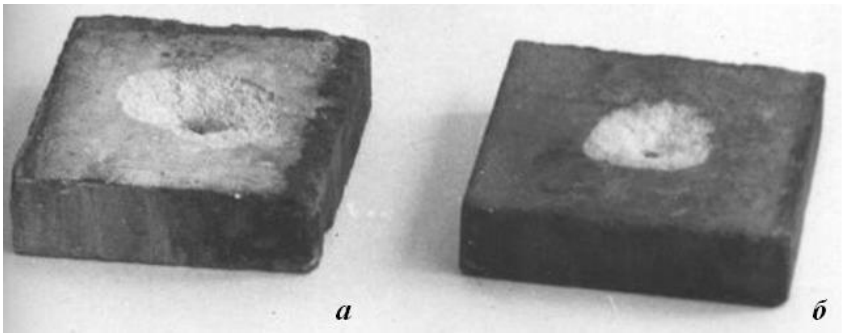


Рис. 2. Вигляд зразків вапняку після експерименту: а – повітряне середовище; б – водне середовище

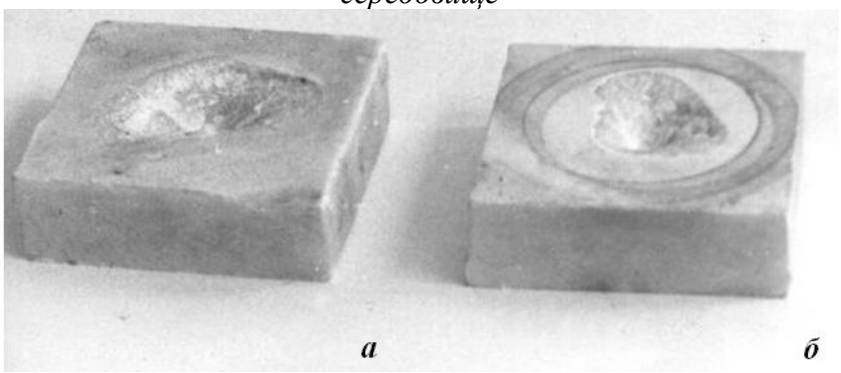


Рис. 3. Вигляд зразків мармуру після експерименту: а – повітряне середовище; б – водне середовище

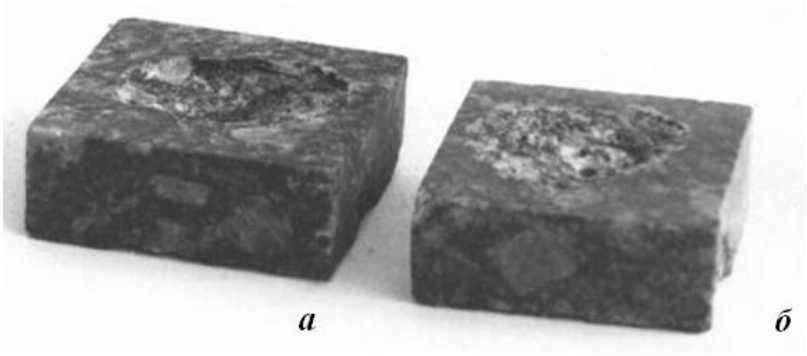


Рис. 4. Вигляд зразків граніту після експерименту: а – повітряне середовище; б – водне середовище

Знову утворювана поверхня руйнування в середовищі повітря має неоднорідний вигляд, що, напевно, пов'язано з анізотропією матеріалу, наявністю мікроскопічних тріщин і інших дефектів. Характер кривих «навантаження – деформація» мало залежить від типу породи. Як в щільних породах (граніт, мармур), так і в пористих (вапняк) пружна деформація практично (5 – 10% від повної) закінчується руйнуванням, не переходячи в пластичну.

При проведенні досліджень у водному середовищі перед випробуваннями зразки були витримані у водопровідній воді протягом 48 годин для попереднього насичення пор порід водою. Характер руйнування зразків такий же, як і в повітрі: відокремлений елемент має вигляд усіченого конуса з бічною поверхнею, що описується криволінійною твірною.

Енергоємність руйнування мармуру і граніту при їх руйнуванні у водному середовищі значно збільшилася в порівнянні з повітрям, за винятком вапняку, енергоємність якого збільшилася незначно, що, очевидно, пов'язано з високою пористістю (до 28%), насиченням пор останнього водою і розмоканням.

Дослідження впливу гідростатичного тиску на енергоємність руйнування гірських порід проводилися при тиску 10 МПа (рис. 5). Використані ті ж породи, що і в попередніх випробуваннях. Зростання гідростатичного тиску відбувалося протягом 1,5 годин.

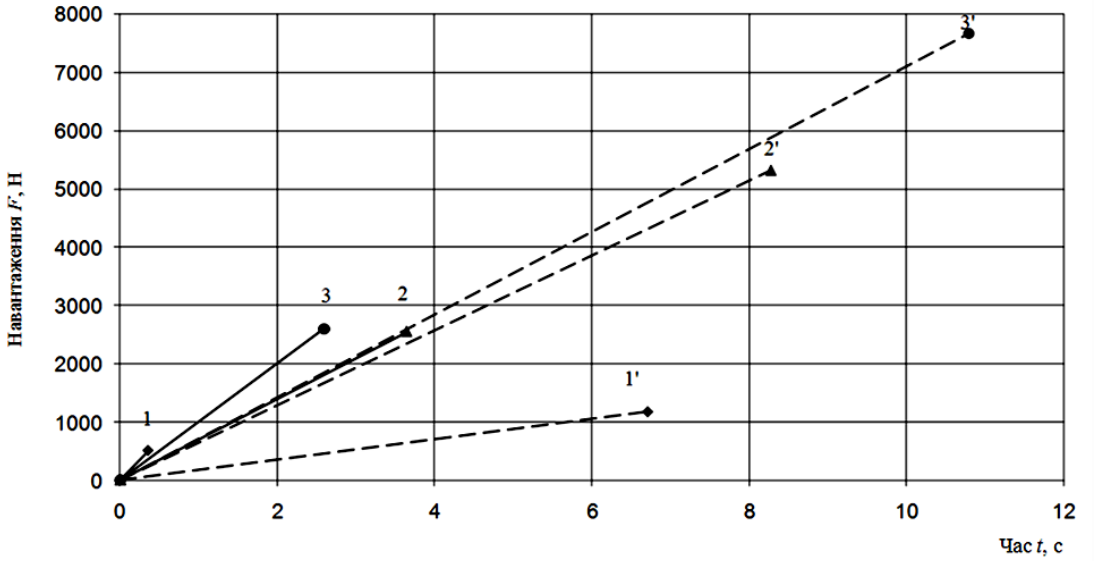


Рис. 5. Залежність величини навантаження на гірську породу від часу та гідростатичного тиску: 1, 2, 3 – вапняк, мармур, граніт відповідно (тиск 0,1 МПа); 1', 2', 3' – вапняк, мармур, граніт відповідно (тиск 40 МПа)

Як видно з даних рис. 5, швидкість навантаження залежить від пружно-пластичних властивостей зразка і параметрів зовнішнього середовища; швидкість переміщення в усіх дослідженнях залишалася постійною.

Проведення експериментів у водному середовищі при гідростатичному тиску показало, що характер руйнування гірських порід під тиском у водному середовищі змінюється мало. Відзначається зменшення нижньої основи конуса відриваного елементу. Причому, краї відокремленого під тиском елементу гірської породи мають чітко виражений обривистий характер. Відзначається більше зростання енергоємності руйнування граніту в порівнянні з вапняком і мармуром, а також розмокання цих порід.

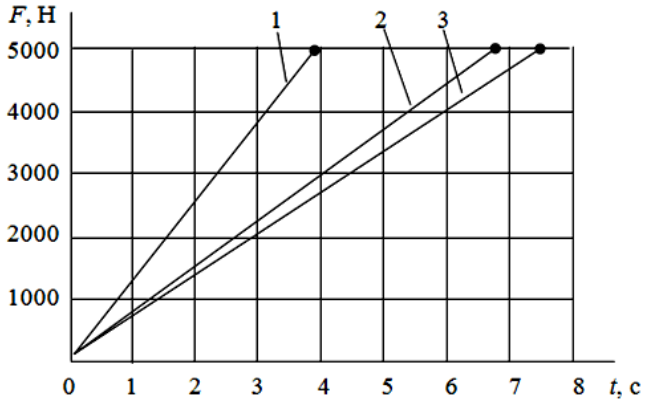


Рис. 6. Час досягнення заданого навантаження: 1, 2, 3 – у водному середовищі при тисках 0,1; 20 та 40 МПа відповідно

На рис. 6 представлено тарирувальний графік часу досягнення заданого навантаження в 5000 Н у водному середовищі за тиску 0,1; 20 та 40 МПа.

На підставі отриманих експериментальних даних розраховані енергоємність руйнування випробовуваних порід і визначений характер впливу гідростатичного тиску на параметри руйнування (рис. 7).

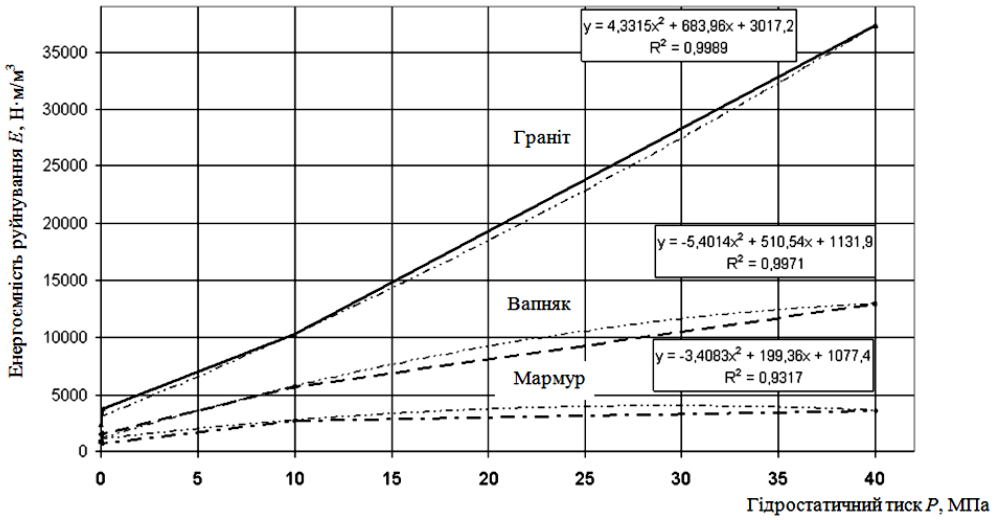


Рис. 7. Залежність енергоємності руйнування гірських порід від гідростатичного тиску при відриві елементу

Збільшення гідростатичного тиску до 10 МПа привело до збільшення енергоємності руйнування в порівнянні з 0,1 МПа: вапняку – у 4,0 рази, мармуру – 3,7 рази, граніту – 2,7 рази. Збільшення гідростатичного тиску до 40 МПа збільшило енергоємність руйнування в порівнянні з 0,1 МПа: вапняку – у 5,3 рази, мармуру – 8,3 рази, граніту – 9,9 рази. В той же час, зусилля відриву F_0 із збільшенням гідростатичного тиску до 40 МПа збільшилося для вапняку у 1,03 рази, мармуру – 2,08 рази, граніту – 3,95 рази.

Руйнування твердого тіла завжди полягає в поступовому розвитку нових поверхонь розділу з навколишнім середовищем, і величина вільної поверхневої енергії тіла, що руйнується, в основному визначає роботу поділу твердого тіла на частини – роботу диспергування як міру твердості. З іншого боку, з термодинаміки відомо, що позитивна адсорбція речовини, введеної в навколишнє середовище, тобто концентрація її молекул поблизу поверхні, завжди супроводжується відповідним зниженням вільної поверхневої

енергії [13]. Рідина, в якій відбуваються процеси деформування і руйнування твердого тіла, може активно брати участь в означених процесах, полегшуючи і прискорюючи їх. У процесах механічного руйнування твердого тіла під впливом зовнішніх зусиль, переданих тілу якимось інструментом, в деформованих шарах, прилеглих до поверхні руйнування, утворюються зони передруйнування та створюється область підвищеної тріщинуватості. Підвищенням молекулярної спорідненості промивальної рідини до поверхні твердого тіла можна значно полегшити процеси його деформування і руйнування, викликаючи розм'якшення твердого тіла в зоні пружних або пластичних деформацій, і таким чином викликати зниження твердості або міцності тіла, що деформується під впливом проникнення рідини в зону передруйнування.

Адсорбційне зниження твердості відбувається внаслідок підвищення спорідненості гірської породи і промивальної рідини. Це проявляється в інтенсивному зв'язуванні водних (гідратних) оболонок на внутрішній поверхні мікрощілин або їх устях. Утворення водних оболонок на поверхнях твердого тіла і зміна їх товщини може відбуватися при зміні концентрації позитивно або негативно заряджених іонів (іони водню H^+ та гідроксилу OH^-), які можуть адсорбуватися на поверхні твердого тіла з утворенням так званого подвійного електричного шару. Такий шар складається з двох частин: адсорбційного, пов'язаного з поверхнею, і рухомого – дифузного.

Падіння електричного потенціалу в дифузійній частині подвійного шару, тобто різниці потенціалів між нерухомим адсорбційним шаром і зовнішньою межею дифузійної оболонки, є електрокінетичним потенціалом твердої поверхні в даній рідини і характеризує її заряд. При малих концентраціях дисоційованих іонів нерухомий адсорбційний шар насичений. Підвищення концентрації іонів в рідині викликає адсорбцію їх з однойменно зарядженими іонами адсорбційного шару. При цьому відбувається перехід відповідної кількості протиіонів з рідини в дифузний шар. Цей процес супроводжується збільшенням електрокінетичного потенціалу поверхні твердого тіла.

Зниження твердості гірських порід при бурінні з використанням активованої промивальної рідини пов'язано зі зниженням значення поверхневого натягу останньої. Це узгоджується з відомим явищем адсорбційного зниження міцності твердих тіл – ефектом П.А. Ребіндера [14]. При цьому енергія змочування на одиницю змоченої поверхні тим більше, чим більше фізико-хімічна спорідненість тіла до рідини. Енергія змочування і є кількісною мірою цієї спорідненості, тобто мірою здатності даної рідини насичувати вільні молекулярні сили на утворюючих поверхнях в твердому тілі.

Гірські породи є в основному полікристалічними багатокомпонентними структурами з різними фізико-механічними характеристиками. Тому взаємодія промивальної рідини з різними елементами гірської породи неоднакова. До більшого впливу схильна цементуюча складова гірських порід, до меншого – кристалічні включення, в силу своєї більш міцної структури. Цю особливість необхідно враховувати при моделюванні процесу руйнування гірської породи буровим долотом на вибої при спорудженні свердловини.

Для визначення зміни міцності гірських порід використовувався метод Шрейнера, який полягає в тому, що для досліджуваних зразків гірських порід задають площу контакту і вимірюють навантаження на індентор, під дією якого відбуваються деформування і руйнування породи. Метод вдавлення штампа дозволяє не тільки визначати твердість гірських порід, а й оцінювати їх пружні і пластичні характеристики на невеликих зразках і на кернах.

Метою лабораторних досліджень було визначення зміни значень механічних властивостей гірських порід при впливі на них активованої (у т.ч. електрохімічно) рідини.

Завдання досліджень: визначення пружних і пластичних сил деформації гірських порід при вдавлюванні індентора; встановлення значень питомої об'ємної роботи руйнування породи; визначення твердості гірських порід за штампом і її зміни при впливі на породу активованої рідини (табл. 1).

Таблиця 1. **Результати випробувань структурно-механічних властивостей гірських порід на установці УМГП-3 (граніт середньозернистий)**

Види досліджуваних секторів	Найбільше навантаження P_p, кН	Середнє значення P'_p, кН	Твердість за штампом $p_ш$, кН/мм^2	Питома об'ємна робота руйнування, A_V	
1. Необроблена поверхня (суха)	4,7; 4,86; 5,9; 3,1; 6,1; 4,4	4,84	$6{,}16 \cdot 10^6$	5237	108%
2. Поверхня, оброблена водопровідною водою (pH = 6,5)	5,67; 5,1; 4,45; 4,6; 5,22; 7,35	5,4	$6{,}88 \cdot 10^6$	4850	100%
3. Поверхня, оброблена кислотною рідиною (аноліт pH = 3)	4,42; 6,35; 4,6; 4,23; 4,95; 6,1	5,1	$6{,}5 \cdot 10^6$	6704	138%
4. Поверхня, оброблена лужною рідиною (католіт pH = 9)	4,8; 5,9; 3,9; 5,05; 5,4; 4,23	4,88	$6{,}21 \cdot 10^6$	3870	80%

Узагальнені результати експериментальних досліджень свідчать про те, що вплив кислотної складової обробленої рідини дозволяє знизити величину навантаження, при якій відбувається руйнування породи, в середньому на 7 – 8%, а вплив лужної складової – відповідно на 9 – 10%, в порівнянні з впливом необробленої рідини.

Раціональна витрата очисного агента повинна забезпечувати найкращі результати буріння за даних геолого-технічних умов [15]. Нині використовуються такі критерії для визначення мінімальної витрати промивальної рідини: величина швидкості висхідного потоку, питома витрата на одиницю діаметру долота; конкретні значення витрати для кожного типу і розміру породоруйнівного інструменту і властивостей порід. Крім того, на практиці використовують рекомендації зі швидкості висхідного потоку промивальної рідини (табл. 2).

Таблиця 2. **Рекомендовані швидкості висхідного потоку**

Породоруйнівний інструмент	Швидкість висхідного потоку при промиванні, м/с	
	водою або розчинами ПАР	глинистим розчином
Долота різального типу	0,6–1,0	0,6–0,8
Шарошкові долота	0,6–0,8	0,4–0,6

Швидкість винесення часток [16] $V_Ч$ повинна забезпечити достатню чистоту кільцевого простору стовбура свердловини, яка залежить від допустимого збагачення об'єму промивальної рідини в кільцевому просторі свердловини частками твердого тіла, що у свою чергу залежить від механічної швидкості буріння. Тому цю величину слід визначати за формулою

$$V_{\text{Ч}} = \frac{f_{\text{З}} V_{\text{М}} (\rho - \rho_{\text{З}})}{f_{kn} \lambda (\rho_{kn} - \rho)}, \qquad (1)$$

де $f_з$ і $f_{кп}$ – площі перерізу вибою і кільцевого простору між стінками свердловини і бурильними трубами відповідно; V_M – механічна швидкість буріння; λ – коефіцієнт, що враховує гвинтоподібний рух часток у висхідному потоці в процесі буріння; ρ – щільність часток зруйнованої породи; $\rho_{кп}$ – густина промивальної рідини в кільцевому просторі.

Згідно з рекомендаціями [15], різниця густини низхідного і висхідного потоку очисного агента не повинна перевищувати 10 кг/м^3 для води, а для глинистого розчину вона знаходиться в межах 20 – 30 кг/м^3.

При проектуванні режиму промивання також широко використовують рекомендовані значення питомої витрати промивальної рідини на 1 мм діаметру породоруйнівного інструменту. Необхідну подачу насоса в цьому випадку визначають з наступного співвідношення

$$Q = q_n D \tag{2}$$

де q_n – питома витрата рідини на 1 мм діаметру породоруйнівного інструменту; D – діаметр породоруйнівного інструменту.

У табл. 3 приведені результати розрахунку $V_Ч$ для свердловини одноколонної конструкції, буримої із застосуванням шарошкового долота діаметром 190,5 мм. Значення ρ приймається рівним 2500 кг/м^3, густина глинистого розчину складає 1200 кг/м^3.

Таблиця 3. **Результати розрахунку швидкості винесення шламу для свердловини одноколонної конструкції (з промиванням водою і глинистим розчином), м/с**

Тип промивальної рідини	Категорія порід за твердістю											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Вода або розчин ПАР	1,52	0,74	0,45	0,25	0,17	0,12	0,11	0,09	0,056	0,035	0,023	0,012
Глинистий розчин	0,53	0,26	0,16	0,09	0,06	0,04	0,038	0,031	0,019	0,012	0,008	0,004

Наведені в табл. 3 дані свідчать про те, що рекомендовані початкові дані для розрахунку $V_Ч$ не відповідають практиці. Так, наприклад, при бурінні в породах VIII категорії за твердістю і промиванні водою швидкість винесення часток шламу на поверхню складає 0,09 м/с. При цій швидкості винесення шлам, за глибини свердловини 1000 м, почне поступати на поверхню тільки після трьох годин після початку буріння. Розрахункова швидкість винесення часток шламу знижується із зростанням категорії породи за твердістю. Значення $V_Ч$ при бурінні з промиванням водою дещо вищі, ніж при промиванні глинистим розчином. Таким чином, для забезпечення якісних умов очищення забою свердловини, і особливо у разі підвищеного ступеня шламоутворення (це явище спостерігається при бурінні схильних до осипів порід), продуктивність насосів необхідно визначати виключно за умов дотримання необхідних висхідних швидкостей потоку промивальної рідини.

Висновки

1. Отримані в процесі експериментальних досліджень дані дозволяють перейти до математичного моделювання – дослідження диференціального рівняння, що описує процес руйнування гірської породи в умовах дії зовнішнього середовища і значних гідростатичних тисків; математичне моделювання має на меті перенесення результатів одиничних експериментів на цілий ряд процесів, які супроводжують цикл руйнування гірських порід механічним способом.

2. Встановлення фізичної суті явищ, що відбуваються при відділенні елементу гірської породи від масиву в умовах дії зовнішнього тиску, дозволяє визначити найбільш раціональні параметри руйнування гірської породи на вибої свердловини, тобто максимальну продуктивність при мінімальних витратах енергії; проектування ефективних режимів

руйнування гірських порід і раціональних конструкцій технічних засобів можливо тільки на основі знання характеристик міцності гірських порід, які вони мають в натурних умовах.

3. Детальним аналізом конкретних робіт і досліджень показана перспективність вивчення ролі дисперсних систем на водній основі, як фактору інтенсифікації циклу руйнування і, в багатьох випадках, безпосередніх визначальних учасників процесів позитивної трансформації значень міцності і терміну служби матеріалів; у зв'язку із зазначеним, особливий інтерес представляють існуючі гіпотетичні пояснення і моделі впливу робочих середовищ на водній основі на процес руйнування і міцність твердих тіл.

4. Підняті і досліджені в статті питання: впливу параметрів гідравлічної програми і властивостей очисного агента на вибійні процеси руйнування порід, взаємозв'язку між фізико-геометричними характеристиками продуктів руйнування і циркуляційними процесами на вибої і в стовбурі свердловини – повинні продовжуватися в напрямку уніфікації техніко-технологічного супроводжування бурового циклу для всього різноманіття геолого-технічних факторів споруджування свердловин різного призначення.

O.A. Pashchenko, **A.O. Ihnatov**, **O.B. Vladyko**

Dnipro University of Technology

SOME FEATURES OF ROCK DESTRUCTION AT THE BOTTOM OF THE WELL

Purpose of the work was establishment of the physical nature of the phenomena occurring during the separation of a rock element from the massif under the action of external pressure and circulation of activated flushing fluids. The latter will make it possible to determine the most rational parameters of the process of destruction of rocks at the bottom of the well and the hydraulic program of circulation of the cleaning agent, and the result of this should be obtaining the maximum productivity of the drilling cycle with minimum energy consumption.

Complex laboratory and analytical techniques were used to study the features of rock destruction technology, taking into account the influence of hydrostatic pressure, physicochemical parameters of the cleaning agent, features of the hydraulic program and properties of the rock mass.

The main regularities of the destruction of rocks at high hydrostatic pressure are revealed directly in natural conditions. The method of physical modeling, which is the basis for the indicated studies, is characterized, first of all, by the fact that research is possible on samples that provide the maximum similarity of the destruction process, during laboratory tests, in full-scale well conditions. In the course of the experiment, boundary conditions were created that correspond to an integral rock mass, and they remain unchanged during the entire study period. To study the physical picture of the process of the influence of hydrostatic pressure on the energy intensity of rock destruction, with various parameters of the circulating medium, the well-known laws of hydrodynamics and resistance of materials, the results of experiments by other researchers, as well as data obtained in laboratory and industrial conditions were used.

Designing effective modes of destruction of rocks and rational structures of technical means are possible only on the basis of knowledge of the strength characteristics of rocks that they have in natural conditions.

The obtained research results are basic for the design of a rational hydraulic well cleaning program under the conditions of the action of hydrostatic pressure. The obtained experimental dependences characterizing the process of destruction of rocks at the bottom of the well with the manifestation of hydrostatic pressure can be used as the basis for the design and operation of an innovative drilling tool.

Key words: *rock, well, hydrostatic pressure, drilling fluid, strength, axial load, flow, fracture process.*

А.А. Пащенко, **А.А. Игнатов**, **А.Б. Владыко**

Национальный технический университет «Днепровская политехника»

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНОГО МАССИВА НА ЗАБОЕ СКВАЖИНЫ

Цель работы – установление физической сущности явлений, происходящих при отделении элемента горной породы от массива в условиях действия внешнего давления и циркуляции активированных промывочных жидкостей. Последнее позволит определить наиболее рациональные параметры процесса разрушения горной породы на забое скважины и гидравлической программы циркуляции очистного агента, причем результатом обозначенного должно стать получение максимальной производительности бурового цикла при минимальных затратах энергии.

Комплексными лабораторными и аналитическими приемами исследованы особенности технологии разрушения пород с учетом влияния гидростатического давления, физико-химических параметров очистного агента, особенностей гидравлической программы и свойств горного массива.

Выявлены основные закономерности разрушения горных пород при высоком гидростатическом давлении непосредственно в натурных условиях. Положенный в основу обозначенных исследований метод физического моделирования характеризуется, прежде всего, тем, что осуществление исследований возможно на образцах, обеспечивающих максимальное подобие процесса разрушения, при лабораторных испытаниях, натурным скважинным условиям. В ходе эксперимента созданы граничные условия, соответствующие целостному массиву пород, и они сохраняются неизменными в течение всего времени исследований. Для изучения физической картины процесса влияния гидростатического давления на энергоемкость разрушения породы, при различных параметрах циркуляционной среды, применялись известные законы гидродинамики и сопротивления материалов, результаты опытов других исследователей, а также данные, полученные в лабораторных и промышленных условиях.

Проектирование эффективных режимов разрушения горных пород и рациональных конструкций технических средств возможно только на основе знания прочностных характеристик горных пород, которые они имеют в натурных условиях.

Полученные результаты исследований являются базовыми для проектирования рациональной гидравлической программы очистки скважин в условиях действия гидростатического давления. Полученные экспериментальные зависимости, характеризующие процесс разрушения горных пород на забое скважины при проявлении гидростатического давления, могут быть положены в основу конструирования и эксплуатации инновационного бурового инструмента.

Ключевые слова: *горная порода, скважина, гидростатическое давление, буровая промывочная жидкость, прочность, осевая нагрузка, поток, процесс разрушения.*

Література

1. Войтенко В., Вітрик В. Технологія і техніка буріння. – Київ: Центр Європи, 2012. – 708 с.
2. Калинин А. Г., Ошкордин О.В, Питерский В.М. Разведочное бурение. – Москва: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 748 с.
3. Ihnatov A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., Rastsvietaiev V.O., Dmytruk O. O. Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu.– 2021. – V. 1. – P. 11–18.
4. Hossain M.E. Fundamentals of drilling engineering. – Wiley & Sons, Incorporated, John, 2016. – 736 p.
5. Давиденко А.Н., Ратов Б.Т., Пащенко А.А., Игнатов А.А. Влияние гидростатического давления на ударное абразивно-механическое бурение скважин. – Алматы: Каспийский общественный университет, 2018. – 171 с.

6. Lopez J.C., Lopez J. E., Javier F. Drilling and blasting of rocks. – CRC Press Taylor & Francis, 2017. – 408 p.
7. Azar J.J., Robello S.G. Drilling Engineering. – PennWell Books, 2007. – 486 p.
8. Давиденко А.Н., Игнатов А.А. Абрзивно-механическое ударное бурение скважин. – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2013. – 110 с.
9. Давиденко А.Н., Дудля Н.А., Хоменко В.Л., Пащенко А.А. Разрушение горных пород планетарными долотами в условиях действия гидростатического давления – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2010. – 196 с.
10. Curry G.L., Feldman R.M. Manufacturing systems. Modeling and analysis. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – 338 p.
11. Hossain M.E. Fundamentals of drilling engineering. – Wiley & Sons, Incorporated, John, 2016. – 736 p.
12. Вирвінський П.П., Кузін Ю.Л., Хоменко В.Л. Геологорозвідувальна справа і техніка безпеки. – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2010. – 368 с.
13. Sharma, K.K., & Sharma L.K. A textbook of physical chemistry. – Vikas Publishing, 2016. – 880 p.
14. Давиденко А.Н., Игнатов А.А., Полищук П.П. Транспортировка продуктов разрушения при бурении скважин. – Д.: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2016. – 116 с.
15. Давиденко А.Н., Игнатов А.А. Прямая и обратная схемы очистки при бурении скважин. – Д.: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2012. – 101 с.
16. Гукасов Н.А., Кочиев А.М. Гидравлика в разведочном бурении. – Москва: Недра, 1991. – 237 с.

Надійшла 16.07.21

References

1. Voitenko, V., & Vitryk, V. (2012). *Tekhnolohiia i tekhnika burinnia [Technology and technique of the drilling]*. – Kyiv: Tsentr Yevropy [in Ukrainian].
2. Kalinin, A.G, Oshkordin, O.V, Piterskiy, V.M. (2000). *Razvedochnoe burenie [Prospecting drilling]*. – Moscow: OOO "Nedra-Biznestsentr" [in Russian].
3. Ihnatov, A.O., Koroviaka, Ye.A., Pinka, J., et al. (2021). Geological and mining-engineering peculiarities of implementation of hydromechanical drilling principles. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 1, 11 – 18.
4. Hossain, M.E. (2016). *Fundamentals of drilling engineering*. Wiley & Sons, Incorporated, John.
5. Davydenko, A.N., Ratov, B.T., Pashchenko, A.A. et al. (2018). *Vliianie hidrostaticheskoho davleniia na udarnoe abrazivno-mehanicheskoe burenie skvazhin [Influence of hydrostatical pressure on percussion abrasive mechanical well drilling]*. – Almaty: Kaspiyskiy obschestvennyiy universitet [in Russian].
6. Lopez, J.C., Lopez, J. E., & Javier, F. (2017). *Drilling and blasting of rocks*. CRC Press Taylor & Francis [in English].
7. Azar, J.J., & Robello, S.G. (2007). *Drilling Engineering*. PennWell Books [in English].
8. Davidenko, A.N., & Inatov, A.A. (2013). *Abrazivno-mekhanicheskoe udarnoe burenie skvazhin [Abrasive mechanical percussion well drilling]*. – Dnipropetrovsk: Derzh. visch. navch. zakl. «Nats. girn. un-t» [in Russian].
9. Davydenko, A.N., Dudlia, N.A., Khomenko, V.L. et al. (2010). *Razrushenie gornykh porod planetarnymi dolotami v usloviyakh deistviia hidrostaticheskoho davleniia [Destruction of rocks by planetary bits under the action of hydrostatic pressure]*. DnIpropetrovsk: Derzh. visch. navch. zakl. «Nats. gIrn. un-t» [in Russian].

10. Curry, G.L. & Feldman, R.M. (2012). *Manufacturing systems. Modeling and analysis*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
11. Hossain, M.E. (2016). *Fundamentals of drilling engineering*. Wiley & Sons, Incorporated, John.
12. Vyrvinskyi, P.P., Kuzin, Yu.L., & Khomenko V.L. (2010). *Heolohorozviduvalna sprava i tekhnika bezpeky [Geological prospecting business and safety engineering]*. Dnipropetrovsk: Derzh. vyshch. navch. zakl. «Nats. hirn. un-t» [in Ukrainian].
13. Sharma, K.K., & Sharma L.K. (2016). *A textbook of physical chemistry*. Vikas Publishing.
14. Davydenko, A.N., Ihnatov A.A., & Polyshchuk, P.P. (2016). *Transportirovka produktov razrusheniia pri burenii skvazhin [Transporting of rock destruction at well drilling]*. Dnipropetrovsk: Derzh. vyshch. navch. zakl. «Nats. hirn. un-t» [in Russian].
15. Davydenko, A.N., & Ihnatov, A.A. (2012). *Priamaia i obratnaia shemy ochistki pri burenii skvazhin [Direct and reverse cleaning schemes at well drilling]*. Dnipropetrovsk: Derzh. vyshch. navch. zakl. «Nats. hirn. un-t» [in Russian].
16. Gukasov, N.A., & Kochiev, A.M. (1991). *Gidravlika v razvedochnom burenii [A hydraulics in the prospecting drilling]*. – Moscow: Nedra [in Russian].

УДК 622.24.051 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-134-138

В.В. Квач, інженер

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04047, М. Київ, e-mail: apz146@gmail.com

ЕТАПИ РОЗВИТКУ КОНСТРУКЦІЙ ДОЛІТ ІНМ ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИН НА НАФТУ І ГАЗ

Представлені етапи розробки і промислові випробування бурових доліт, армованих надтвердим композиційним алмазоносним матеріалом (НКАМ) «Славутич». Розроблено бурове шарошкове долото з твердосплавними опорами ковзання і варіанти доліт з герметизованою опорою. Проведено буріння на свердловині. Розроблено долото ІНМ-188 МС, з цільнофрезерованим корпусом, і прийшла рацпропозиція зі зміненою схемою розташування породоруйнівних вставок з НКАМ. Були побудовані і проаналізовані дві схеми розташування вставок по відношенню до коефіцієнта перекриття для м'яких і середніх порід. Порівнювалися схеми по відношенню до лінії різання вставок з НКАМ за сумою алмазовмісту їх в частині ΣL_a до довжини до всієї лінії різання ΣL_r. Кількість займаної площі породоруйнівних вставок до повної ріжучої площі корпусу для доліт ІНМ становила K_o=0,1÷0,68. Проведено випробування колонковими долотами ІНМ-132/52с для буріння Кольської свердловини СГ-3 по твердих породах. При бурінні твердих порід розроблено долото ІСМ-214,3т з максимальним оснащенням вставками НКАМ, яке знайшло застосування в кущовому бурінні в Тюменському регіоні. В ІНМ АН України були розроблені бурголовки, зарізні долота, фрезери, розширювачі. Для буріння твердих порід і підвищення ефективності розроблені долота з АТП і з АТП з CVD-алмазом (SU-CVD алмаз), що відзначаються більш високою твердістю.

***Ключові слова**: долото, колонкове долото, алмазоносний матеріал НКАМ, типи доліт, зарізне долото, фрезер, розширювач, АТП, CVD-алмаз, SU-CVD алмаз, SV-CVD алмаз.*

В СРСР випускалися два типи алмазних доліт: ∅188мм та ∅212 мм. Проводилось патентне опрацювання по алмазним і шарошечним долотам США та інших країн, включаючи

технології виготовлення алмазних твердосплавних виробів. Було проведене ознайомлення з роботою доліт фірм «*Christensen*» та «*DiamantBoart*» 1962-1963 рр., армованих алмазно-твердосплавними вставками (АТП). В журналі «*OIL & GAS*» в кінці 60-х років була опублікована інформація про конструкцію твердосплавних опор ковзання для шарошкового долота. В Інституті надтвердих матеріалів НАН України ім. В.М. Бакуля (ІНМ) було запропоноване креслення шарошкового долота ∅245мм і поставлене завдання розробити елементи опори ковзання на цапфі з кільцями з твердого сплаву. Конструкція була виконана і твердосплавні елементи опори ковзання були виготовлені для комплектації долота. Шарошкове долото було зібрано на Дрогобицькому долотному заводі. Випробування долота проводилося на свердловині №555 Посечанської УБР по породам середньої міцності. Долото пробурило 47 метрів і вийшло з ладу. В подальшому було розроблено ще шість конструкцій бурових доліт з варіантами опор ковзання, елементами герметизації опор і конструкцією лубрикатора. У 1967 році розроблено шестилопастне долото ІНМ-188МС з цільнофрезерованим корпусом, армоване вставками з надтвердого композиційного алмазовмісного матеріалу (НКАМ) з плоскими торцями породоруйнівної поверхні і з клиновими вставками в центрі долота. Для зниження гідроабразивного зносу поверхні лопастей на виході з отворів промивної рідини виконувалася наплавка релітом. При розробці бурового інструменту враховувалися фізико-механічні властивості гірських порід Дніпровсько-Донецької западини. Промислові випробування доліт ІНМ-188МС проводилися на бурових підприємствах України. У Шебелінському УБР на Єфремівської площі долотом було пробурено понад 1000 метрів. До кінця 1967 року в ІНМ було розроблено близько десяти типорозмірів доліт і бурголовок діаметрами від 160мм і до 267 мм. Долото ІНМ-188МС2 [1] було армовано вставками НКАМ з клиновою породоруйнівною частиною і мало промивні канали з гідромоніторними насадками, на відміну від долота ІНМ-188С5, армованого вставками зі сферичною алмазною частиною, а в промивних каналах були встановлені дифузорні насадки. З Держплану УРСР надійшла рацпропозиція з новою схемою розміщення вставок на корпусі долота ІНМ-188МС. Робота для порівняння схем армування доліт була виконана. В системі X-Y по ординаті була розташована лінія паралельна осі X з показником типу долота для м'яких і середніх порід. При ознайомленні з рацпропозицією нова схема передбачала збільшення розмірів між вставками, було побудовано два графіка схем розташування вставок, встановлених за координатами на поздовжніх контурах лопастей для кожного долота. У кожній лінії різання сума хорд, отриманих від складання діамантової породоруйнівної частини ΣL_a на довжині різання ΣL_r на її радіусі, дає графік коефіцієнта оснащення $K_o = \Sigma L_a / \Sigma L_r$ алмазної поверхні. Породоруйнівна поверхня корпусів доліт заповнювалася алмазовмісними вставками ∅ 5÷14мм з K_o = 0,1÷0,67 від площі поверхні. У 1973-1976 р.р. були розроблені колонкові долота ІНМ-132/60 і ІНМ-132 / 52С (2) з конструкцією розширювача РВА-217 для буріння методом без підйому труб на Кольській свердловині СГ-3 з проектною глибиною 15000 метрів. Під час буріння колонковим долотом ІНМ-132/52С по габро-діабазу з твердістю за штампом 300-450 кг/мм^2 і абразивністю 30 од. за шкалою професора Барона були отримані позитивні результати по виносу керна і механічній швидкості буріння. Породоруйнівні вставки були виготовлені з алмазовмісного матеріалу НКАМ з підвищеною концентрацією та вольфрамокобальтовою зв'язкою, що забезпечувала високе утримання алмазів [2]. Відповідно до договору з Кольською ДРЕ, було проведено дослідне буріння колонковими долотами ІНМ-132/52С з калібратором ∅212мм на електробурі в свердловинах СКТБ та ХЕМЗ в 1977 році. Було проведено дослідне буріння по

дрібнозернистому граніту Забайкальського родовища долотами ІНМ-188/МС4 і ІНМ-188/МС5, виконаними з найбільшим армуванням породоруйнівними вставками, і результат показав найбільшу механічну швидкість буріння в порівнянні з долотами з меншою оснащеністю. При виборі параметрів конструкції проектованого долота ІНМ-214,3Т [3] для буріння твердих гірських порід фактор максимального армування вставками НКАМ був виконаний.

В ІНМ був розроблений цілий типаж бурових інструментів ∅92–455мм, і при використанні алмазного буріння в СРСР на ці долота припадала більша частина його обсягу. У перелік бурового інструменту увійшли бурголовки, алмазні зарізні долота [4], стабілізатори, розширювачі, фрезери [5]. Для ліквідації аварії на свердловині "ЗБІЙ-1" на глибині 4243 метри в ЧССР використовували зарізне долото ІНМ-212А-МС, з долотом ІСМ-212с. Буріння здійснювалося за твердими гірських порід із зливним кварцом радянським турбобуром і з інклінометром ІК1, який виявився кращим, ніж «*SingleShot*» американської фірми. Ефективними були конструкції фрезерів ІНМ для буріння та ремонту з розконсервації видобувних свердловин, забурювання в нафтогазопроводи, ліквідації аварій з розбурювання металу та ін. Спільно з підприємством «Океанмаш» були виконані роботи і розроблений фрезер для умов ліквідації аварії на четвертому блоці Чорнобильської АС [6]. Для розробки технічного завдання (ТЗ) для конструкції долота необхідні: його діаметр, для приєднання трубопроводів різьблення, конструктивні елементи корпусу, вставки з матеріалу НКАМ, його марка, коефіцієнт оснащення $К_о$ для типу долота, система промивання і елементи необхідні для умов буріння. Для розрахунку координат схеми розташування вставок по САПР-АЛМАЗ необхідний ескіз торцевої поверхні корпусу, на якому від його поздовжньої осі проти годинникової стрілки вказують координати розташування вставки: кут від поздовжньої осі і відстань від центру долота. Для буріння твердих гірських порід і надглибоких свердловин розроблена конструкція долота ІНМ-214,3Т. В умовах буріння Комінефті і Полтаванафтогазгеологія таке долото показало ефективне буріння завдяки високому ступеню оснащення вставками з НКАМ, розташованих на криволінійній породоруйнівній поверхні корпусу з шістьма промивними пазами. У Тюменському регіоні це долото знайшло широке застосування в кущовому способі буріння свердловин, завдяки його орієнтуванню в свердловині по куту місця і по куту мети. Важливим фактором для ефективного буріння є виконання стабілізації долота від дії коливальних навантажень з боку става бурильних труб, що створюють поздовжні, поперечні та крутильні коливання. Від дії осьового навантаження, як і від впровадження різця в поверхню вибою, змінюються напрямки буріння. Елементи конструкції долота, його схема розташування різців, довжина калібрувальної лопасті, наявність стабілізуючої муфти на різьбовій частини долота та центратора в ставі бурильних труб підвищують показники буріння. Це особливо стосується доліт ріжучого типу, армованих різцями АТП або АТП з алмазом (SV-CVD-алмаз), які відзначаються високою твердістю. Досвід розробки ІНМ НАН України по НКАМ необхідний для створення нових інструментів для буріння, різання і стирання різцями з АТП і з АТП з CVD-алмазом (SU-CVD алмаз). Розширення типів і призначення породоруйнівного інструменту дозволить поліпшити основні показники буріння свердловин.

Висновки

Досвід ІНМ НАН України по розробленню конструкцій бурових доліт, від проектування до буріння в свердловині, наразі використовується під час створення нових конструкцій бурового інструменту з АТП і з АТП з CVD-алмазом (SU-CVD алмаз), які мають

високу зносостійкість, що дозволить в подальшому при використанні таких типів доліт поліпшити показники буріння свердловин.

V.V. Kvach

V.Bakul Institute for Superhard materials NAS UKRAINE

STAGES OF DEVELOPMENT OF IMS BITS CONSTRUCTION FOR DRILLING OIL AND GAS WELLS

The stages of development and industrial testing of drill bits reinforced with superhard composite diamond-bearing material (SCDM) «Slavutich» are presented. A rotary drilling bit with hard-alloy sliding bearings and options for bits with a sealed bearing have been developed. Drilling at the well has been done. A chisel ISM-188 MS with an all-milled body was developed and a rationalization proposal with a changed layout of rock-cutting inserts was received from SCDM. Two insertion layouts were constructed and analyzed in relation to the overlap ratio for soft and medium rocks. The schemes were compared with respect to the relation in the cutting line of inserts from SCDM according to the sum of their diamond content in the part ΣL_a *to the length to the entire cutting line* ΣL_r*. The number of occupied area of rock cutting inserts to the total cutting area of the body for ISM bits was* $K_o=0.1 \div 0.68$*. Tests were carried out with ISM-132/52s core bits for drilling the Kola well SG-3 in hard rocks. When drilling hard rocks, a bit ISM-214.3t with maximum equipment with SCDM inserts was developed, which was used in cluster drilling in the Tyumen region. The ISM has developed drilling heads, cutting bits, milling cutters, and reamers. For drilling hard formations and increasing efficiency, bits with PDC and PDC with CVD diamond (SU-CVD diamond) have been developed, which have a higher hardness.*

Key words*: drill bit, core bit, SCDM diamond-bearing material, types of bits, cut-off bit, milling cutter, reamer, PDC, CVD diamond, SU-CVD diamond, SV-CVD diamond.*

В.В. Квач, инженер

Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ КОНСТРУКЦИЙ ДОЛОТ ИСМ ДЛЯ БУРЕНИЯ СКВАЖИН НА НЕФТЬ И ГАЗ

Представлены этапы разработки и промышленные испытания буровых долот, армированных сверхтвердым композиционным алмазоносным материалом (СКАМ) "Славутич". Разработано буровое шарошечное долото с твёрдосплавными опорами скольжения и варианты долот с герметизированной опорой. Проведено бурение на скважине. Разработано долото ИСМ-188 МС, с цельнофрезерованным корпусом, и пришло рацпредложение с измененной схемой расположения породоразрушающих вставок из СКАМ. Были построены и проанализированы две схемы расположения вставок по отношению к коэффициенту перекрытия для мягких и средних пород. Сравнивались схемы по отношению в линии резания вставок из СКАМ по сумме алмазосодержания их в части ΣL_a *к длине ко всей линии резания* ΣL_r*. Количество занимаемой площади породоразрушающих вставок к полной режущей площади корпуса для долот ИСМ составляло* $K_o=0,1 \div 0,68$*. Проведены испытания колонковыми долотами ИСМ-132/52с для бурения Кольской скважины СГ-3 по твердым породам. При бурении твердых пород разработано долото ИСМ-214,3т с максимальным оснащением вставками СКАМ, которое нашло применение в кустовом бурении в Тюменском регионе. В ИСМ разработаны бурголовки, зарезные долота, фрезеры, расширители. Для бурения твердых пород и повышения эффективности разработаны долота с АТП и с АТП с CVD-алмазом (SU-CVD алмаз), обладающие более высокой твердостью.*

Ключевые слова*: долото, колонковое долото, алмазоносный материал СКАМ, типы долот, зарезное долото, фрезер, расширитель, АТП, CVD-алмаз, SU-CVD алмаз, SV-CVD алмаз.*

Література

1. А.с. СССР № 466315, МПК Е21В 9/02. Буровое долото режуще-истирающего типа /И.Ф.Вовчановский, В.В.Квач, Г.И.Матвеев и др. – Заявл. 26.01.73; Опубл. 05.04.75, Бюл.№13.
2. Г.С.Баршай, М.Я.Гельфгат, И.Ф.Вовчановский, В.В.Квач и др. Вставной инструмент, оснащенный Славутичем, для бурения сверхглубоких скважин / Синтетические алмазы. –1977,№4.–С.59-62.
3. Технические условия ТУ 88 УССР ИСМ 964-84. Долото буровое микрорежущего типа, оснащенное сверхтвердым композиционным материалом. – Киев: ИСМ АН УССР, 1983.
4. А.с. СССР №386118, МПКЕ21В 7/08. Буровое долото/ Я.М.Струс, Р.Д.Тычинский, И.Ф.Вовчановский, В.В.Квач и др. – Заявл. 27.12.71;Опубл. 14.06.73, Бюл. №26.
5. А.с. СССР №1803523, МПК Е21В29/00. Буровой фрезер и способ его изготовления / В.В.Квач, А.В.Бляхер, В.Ф.Кошовский и др. – Заявл. 09.01.91; Опубл. 23.03.93, Бюл. № 11.
6. В.В.Квач. О стабилизации бурового инструмента при бурении глубоких скважин // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения /Тезисы докладов 5 Международной конференции. – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2002. – С. 152–154.

Надійшла 18.05.21

References

1. Vovchanovskii I.F., Kvach V.V., Matveev G.I., et al. (1975). Patent of USSR 466315 [in Russian].
2. Barshai, G.S., Gelfgat, M.Y., Vovchanovskii, I.F., Kvach, V.V., et al. (1977). Vstavnoi instrument, osnashhennyi Slavutichem, dlia bureniia sverkhhlubokikh skvazhin [Plug-in tool equipped with Slavutich for drilling ultra-deep wells]. *Sinteticheskie almazy* – Synthetic diamonds, *2,* 59–62 [in Russian].
3. Doloto burovoe mikrorezhushchego tipa, osnashchennoe sverkhtverdym kompozitsionnym materialom [Micro-cutting drill bit equipped with superhard composite material]. (1984). *TU 88 Ukrainian SSR ISM 964-84*. K.: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
4. Strus, Y.M., Tychinsky, R.D., Vovchanovskii, I.F., Kvach,V.V., et al. (1973). Patent of USSR 386118 [in Russian].
5. Kvach, V.V., Blyakher, A.V., Koshovskii ,V.F., et al. (1993). Patent of USSR1803523 [in Russian].
6. Kvach, V.V. (2002). O stabilizatsii burovoho instrumenta pri burenii hlubokikh skvazhin [Stages of development of ims bits construction for drilling oil and gas wells]. Proceedings from Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications'02: *V Mezhdunarodnaia konferentsiia – 5nd International Scientific Conference*. (pp. 152–154) [in Russian].

Розділ 2

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ, КОНСТРУКЦІЙНІ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АЛМАЗУ І КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ

УДК 004.942:621.921.34:62-987 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-139-147

Т. В. Коваленко, канд, техн. наук; **В. В. Лисаковський**, д-р техн. наук;
С. О. Гордєєв, мол. наук. співр.; **С. О. Івахненко**, чл.-кор. НАН України;
О. О. Заневський, канд. хім. наук; **О. В. Савіцький**, мол. наук. співр.;
А. В. Бурченя, **О. М. Супрун**, кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: tetiana.v.kovalenko@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ НАПРАВЛЕНОГО РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Fe–Co–Mg–C

Досліджено особливості вирощування монокристалів алмазу типу Ib в розчин-розплавній системі Fe–Co–Mg–C методом температурного градієнта в шестипуансонному апараті високого тиску CS-VII при тиску 6,0–6,2 ГПа та температурі 1500–1750 ℃; визначено концентраційні інтервали утворення алмазу різних типів в залежності кількості добавки Mg; встановлено, що в межах 1,8–2,2; 2,2–3,5; 3,5–4,5 і 4,5–5,7 ат. % Mg відбувається зміна типу вирощених кристалів в послідовності Ib → Ib+IIa →Ib+ IIb → Ib, відповідно. Встановлено зростання масової швидкості росту монокристалів в 2 – 2,5 рази, в залежності від температури і часу вирощування.

Ключові слова: *монокристали алмазу, метод температурного градієнту, Fe–Co–Mg–C, дефектно-домішковий склад.*

Вступ

Основним методом вирощування кристалів алмазу є метод температурного градієнта [1, 2] при умові знаходження ростової системи в області термодинамічної стабільності алмазу. Як показали проведені раніше дослідження, монокристали алмазу, отримані таким способом (НТНР-кристали), можливо вирощувати з високим ступенем структурної досконалості та забезпеченням варіювання дефектно-домішкового складу в широких межах шляхом відповідного вибору умов проведення процесу – складу ростової системи, температури, тиску та їх розподілу в об’ємі кристалізації [3–5].

Раніше нами було вивчено особливості кристалізації алмазу в розчин-розплавній системі Fe–Mg–C та вперше встановлено, що розчинники на основі Fe–Mg є перспективними для отримання структурно досконалих монокристалів алмаза різних типів [6–8]. Головною перевагою використання таких сплавів є забезпечення високих швидкостей росту, що у декілька разів перевищують швидкості, характерні для вирощування монокристалів з використанням розчинників вуглецю Fe–Ni, Fe–Al та Fe–Co. Суттєвим недоліком системи Fe–Mg для її використання є досить високі значення тиску для початку кристалізації (~7 ГПа). Такий рівень тисків є занадто високим на сьогодні для функціонування шестипуансонних кубічних пресів з розробленими конструкціями контейнерів [9, 10]. В роботі представляло інтерес дослідити вплив кількості добавки Mg на особливості росту монокристалів алмазу типу Ib у розчин-розплавній системі Fe–Co–Mg–C.

Матеріали та методи дослідження

Вирощування монокристалів алмазу в розчин-розплавній системі Fe–Co–Mg–C проводили в шестипуансонному апараті високого тиску CS-VII при тиску 6,0–6,2 ГПа та температурі 1500–1750 °C. Точність керування тиском та температурою становила ± 0,1–0,2 ГПа і ± 3–5 °C, відповідно. Для приготування сплавів-розчинників використовувались вихідні компоненти з чистотою не нижче 99,99 %.

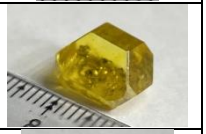
Дефектно-домішковий склад монокристалів алмазу було досліджено методом ІЧ-спектроскопії. Концентрації домішок азоту і бору в кристалах визначали за методом внутрішнього стандарту, згідно з яким в якості еталона приймають одну з смуг поглинання, які обумовлені коливаннями ґратки (2030 $см^{-1}$), для якої коефіцієнт поглинання відомий [11, 12]. Концентрацію парамагнітного азоту (N_C, $см^{-3}$) у кристалі у вигляді одиночних атомів заміщення (центр С) розраховували по інтенсивності смуги 1135 $см^{-1}$: $N_C = k \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{1135}$, де α_{1135} – коефіцієнт поглинання в максимумі смуги 1135 $см^{-1}$; k – коефіцієнт пропорційності [13–16]. Концентрацію нескомпенсованих акцепторів бору ($N_A–N_D$, $см^{-3}$) визначали за співвідношенням [12]: $N_A–N_D = 0{,}7 \cdot 10^{16} \alpha_{2810}$, де $N_A–N_D$ – концентрація нескомпенсованої домішки бору, $см^{-3}$; α_{2810} – коефіцієнт поглинання в максимумі смуги 2810 $см^{-1}$.

Результати досліджень та їх обговорення

Вирощування монокристалів алмазу проводили в ростовій системі Fe–Co–Mg–C з вмістом магнію 1,8–5,7 ат. % методом температурного градієнта, згідно з яким при тиску та температурі, достатніх для того, щоб ростова система знаходилась в області термодинамічної стабільності алмазу, сплав-розчинник розміщується в зоні необхідного градієнта температури, щоб джерело вуглецю мало змогу розчинятися у більш розігрітій частині розчинника і кристалізуватись в зоні з меншою температурою. Рухомою силою процесу кристалізації та росту затравок служить різниця в розчинності вуглецю в залежності від значень температури в характеристичних точках розміщення затравки та джерела.

В цій системі експериментально було визначено концентраційні інтервали утворення алмаза типів I*b*, I*b*+II*a* і I*b*+II*b*, табл. 1. При збільшенні концентрації магнію у розчиннику спостерігалось суттєве зростання, в 2–2,5 рази, масової швидкості монокристалів в залежності від температури впродовж часу вирощування до 200 годин. Приведені в табл. 1 значення вмісту магнію в ат. % відносяться до вихідної маси базового сплаву-розчинника Fe – 40 ат. % Co.

Таблиця 1. **Експериментально визначені концентраційні інтервали утворення алмаза типів I*b*, I*b*+II*a* і I*b* + II*b* та масові швидкості росту кристалів, в залежності від температури і вмісту Mg, у розчиннику на базі Fe – 40 ат. % Co; *p* = 6,0–6,2 ГПа**

№ п/п	Вміст Mg у розчин-нику, ат. %	Температур-ний діапазон, °C	Тип криста-лу	Масова швид-кість росту, мг/год	Вміст азоту, ppm	Вміст бору, ppm	Маса, карат	Фото кристалу
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1,80–2,20	1500–1560	I*b*	6,1–7,0	30–40	–	2,12	
2	2,20–3,50	1520–1600	I*b*+II*a*	6,8–7,4	5–10	–	8,14	
3	3,50–4,50	1560–1650	I*b* + II*b*	8,1–9,5	5–25	5–15	3,28	

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	4,50–5,70	1650–1750	I*b*	10,3–13,5	30–35	–	3,93	

Отримані дані (табл. 1) демонструють мінімальний вміст домішки азоту від концентрації магнію в розчинниках (в межах 1,8–5,7 ат. %), що дорівнює 10–15 ppm $N_{(x)}$, для складу з 3,5 ат. % Mg; монокристали, одержані при температурах 1520–1600 °С, відносяться до типу I*b*+II*a* та мають яскраво жовтий колір (fancy yellow). Підвищення температури у ростовій системі такого ж складу на 100 – 120 °С, призводить до зміни типу монокристалів I*b*+II*a* → I*b*+II*b*. Слід підкреслити, що для розчинників з вмістом магнію 4,5 ат. % і більше не спостерігається утворення кристалів типу I*b*+II*a*. Експерименти показали, що для розчинника з вмістом 3,5 ат. % магнію при варіюванні температури від 1500 до 1650 °С можливе утворення двох змішаних типів монокристалів алмаза – I*b*+II*a* (при низьких температурах) та I*b*+II*b* (при більш високих температурах); цей результат можливо пояснити конкуруючим рівнем термодинамічної активності домішок, азоту і бору між собою, а також з вуглецем, на фронті кристалізації алмаза.

Вирощені монокристали алмазу мають кубооктаедричний або октаедричний габітус, табл. 1; ступінь розвитку габітусних граней мало змінюється при варіюванні кількості магнію в ростовій системі і температурах 1500–1650 °С; площа розвитку граней октаедра значно збільшується при підвищенні температури понад 1650 °С.

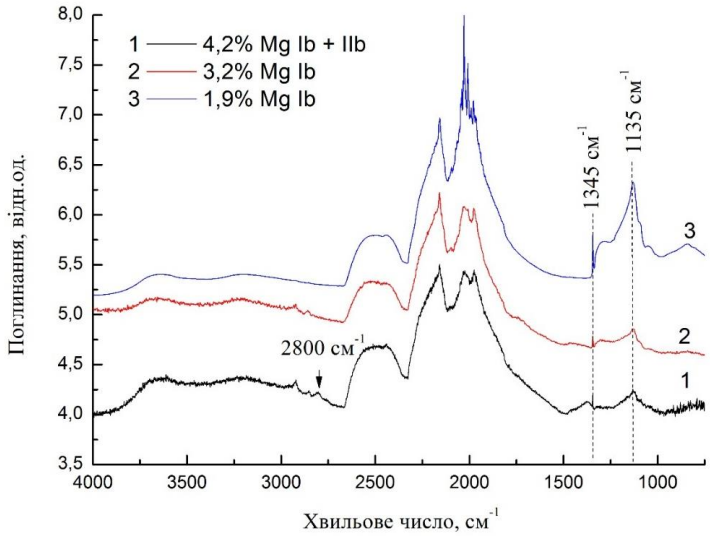


Рис. 1. ІЧ-спектри монокристалів алмазу, вирощеного в системі Fe–Co–Mg–C при вмісті Mg 4,2; 3,2; 1,9 ат. %

Легування розчинника вуглецю Fe–Co магнієм в межах 1,80–2,20 ат. % суттєво не впливає на характер змінення дефектно-домішкового складу і тип монокристалів алмазу. На ІЧ-спектрах таких кристалів в однофононній області спостерігаються піки 1345, 1135 $см^{-1}$ (рис. 1, крива 3). Такі кристали містять домішку азоту в кількості 30–50 ppm, що дозволяє віднести їх до типу I*b* згідно фізичної класифікації.

Додавання до розчинника вуглецю Fe-Co магнію в межах 2,20 – 3,50 ат. % дещо знижує концентрацію парамагнітного азоту в кристалах (до 30–35 ppm). ІЧ-спектри таких кристалів – це типові спектри кристалів типу I*b*; спостерігається зниження інтенсивності піків 1345, 1135$см^{-1}$ (рис. 1, крива 2).

При вирощуванні монокристалів алмазу в ростовій системі з додаванням магнію в межах 2,20–3,50 та 3,50–4,60 ат. % відбувається утворення змішаних типів кристалів I*b*+II*a* та I*b*+II*b*, відповідно.

Вперше встановлено, що легування розчинника вуглецю Fe-Co магнієм в межах 1,8–5,7 ат. % дозволяє в 2 рази та більше підвищити масову швидкість росту монокристалів типу I*b* (рис. 2).

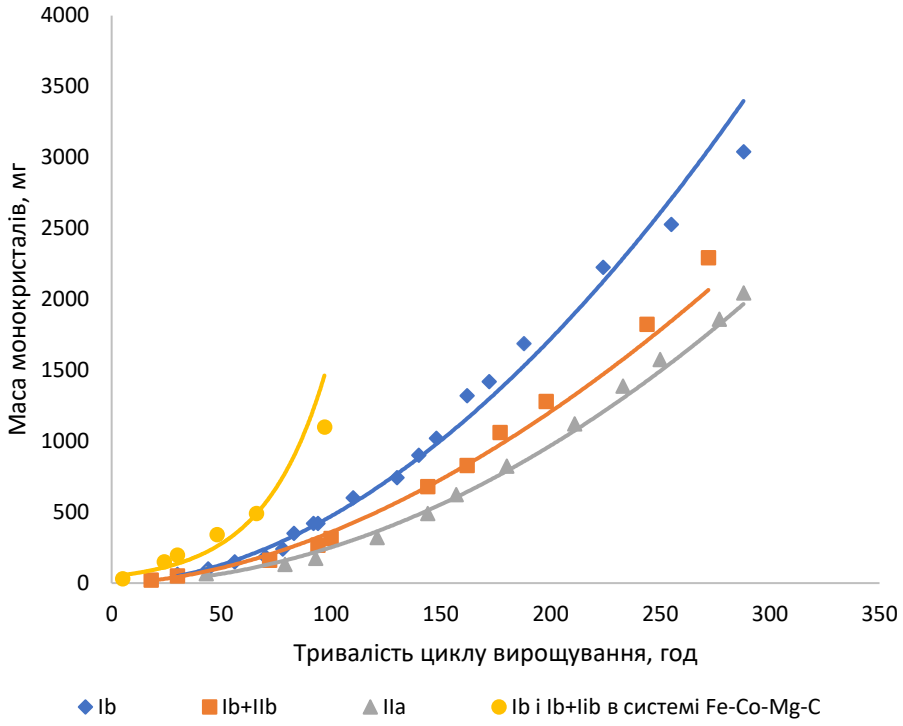
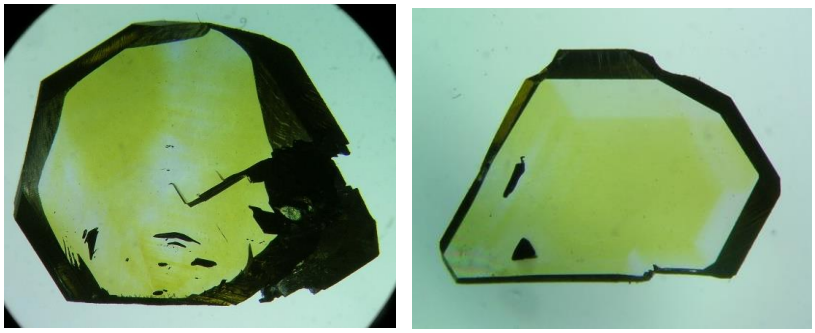


Рис. 2. Узагальнені кінетичні залежності маси монокристалів алмазу від тривалості циклу вирощування, отриманих при використанні сплаву-розчинника на основі Fe–Co із додаванням Ti, Zr і Mg



а *б*

Рис. 3. Пластини монокристалів алмазу, вирощених в ростовій системі Fe–Co–Mg–C: а – при вмісті Mg 2,90 ат. %, з орієнтацією в напрямку <111>, товщина 1 мм; б – при вмісті Mg 1,80 ат. %, зорієнтована в напрямку <110>, товщина 0,3 мм

Для середньої маси отриманих кристалів ≈ 5,0 каратів швидкості росту становлять 11,6 мг/год; для порівняння, середня масова швидкість росту кристалів до 5 каратів в системах Fe–Co і Fe–Ni складає 6,4 і 5,6 мг/год, відповідно. Як свідчать дані, отримані з використанням термопар, температура кристалізації алмазу в розчинниках Fe–Co при легуванні Mg підвищується на 150–200 °C (p = 5,7–6,0 ГПа). Це є, скоріш за все, причиною зростання величин дифузії, як об'ємної, так і поверхневої, а також швидкостей просування ступенів росту на гранях кристалу.

Для встановлення природи утворення змішаних типів з кристалів, вирощених при легуванні сплаву-розчинника Fe–Co магнієм в межах 2,20–3,50 ат. %, було виготовлено плоскопаралельні пластини, зорієнтовані в напрямку <111> та <110> (рис. 3, *а* та рис. 3, *б*, відповідно).

Відповідно до проведених спектроскопічних досліджень, обидва кристали належать до типу I*b* з характерними смугами і лініями поглинання; спостерігаються перегини при 850 см$^{-1}$ і 1110 см$^{-1}$, що пов'язані між собою. Інтенсивність вказаних смуг і ліній в секторах росту граней октаедра (жовті області пластинок) на декілька порядків вища, ніж у секторах росту граней куба (світлі області пластинок) (рис. 4, 5).

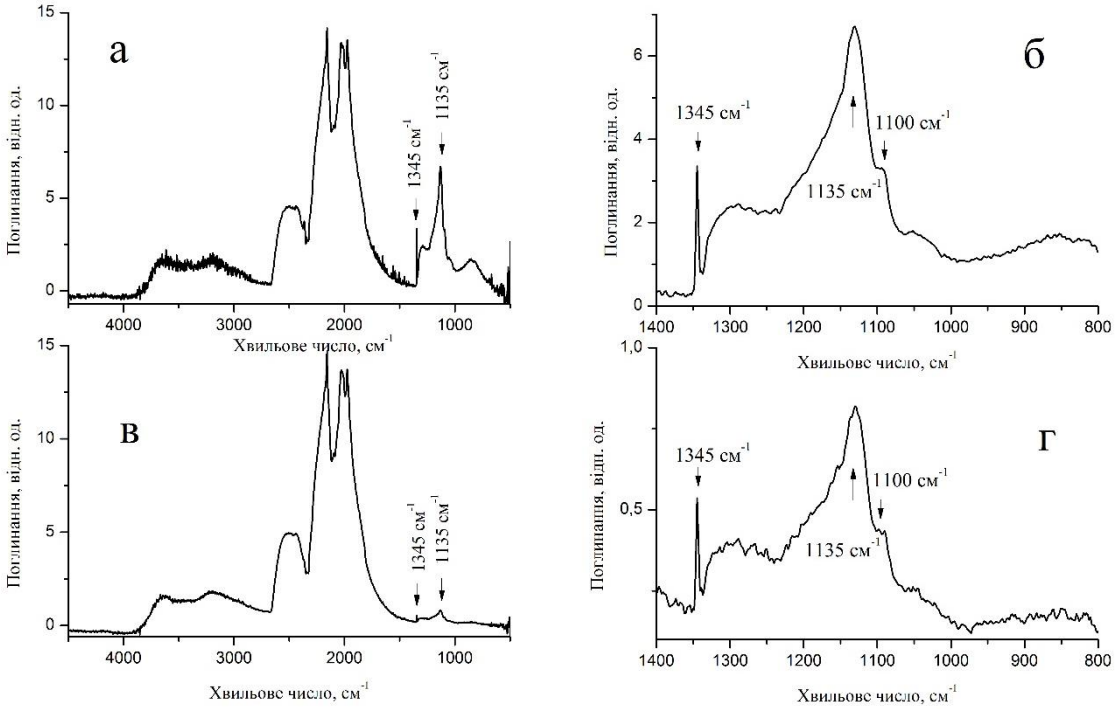


Рис. 4. ІЧ-спектри пластини монокристала алмазу змішаного типу Ib+IIa (рис. 3, а), вирощеного в системі Fe–Co–Mg–C при вмісті Mg 2,90 ат. %, зорієнтованої в напрямку <111>: область з жовтим забарвленням (а, б), безбарвна область (в, г); б, г - однофононна область ІЧ-спектрів

На рис. 4 зображені ІЧ-спектри поглинання в різних секторах росту монокристалу алмазу, вирощеного в системі Fe–Co–Mg–C, досліджувались сектори росту куба і октаедра. Із таких спектрів видно, що інтенсивність поглинання в секторах росту куба значно менша і наближається до нуля, причому настільки знижується, що піки 1135 см$^{-1}$ і 1345 см$^{-1}$ проявляються на рівні шумів і становить 0,6 і 0,7 відносних одиниць (рис. 4, *в*). Тому такі сектори росту нами були класифіковані як тип II*a*.

На рис. 4, *б, г* ретельно розглянуті однофононні області ІЧ-спектрів для різних секторів росту в пластині, вирізаній в напрямку <111>, з яких чітко видно, що основним дефектним центром в таких кристалах є С-центри, тобто дефекти типу заміщення, а саме парамагнітний азот в заміщуючому положенні атома вуглецю, про що свідчить наявність піків поглинання на лінії 1135 см$^{-1}$.

Аналогічна картина розподілу азоту в секторах росту спостерігається для пластини, вирізаної в напрямку <110>, рис. 5. Однак, відносна інтенсивність піків поглинання в кубічних секторах росту також незначна, але вона вдвічі більша в порівнянні з інтенсивністю для пластини, вирізаної в напрямку <110>; такий кристал був класифікований як тип I*b*.

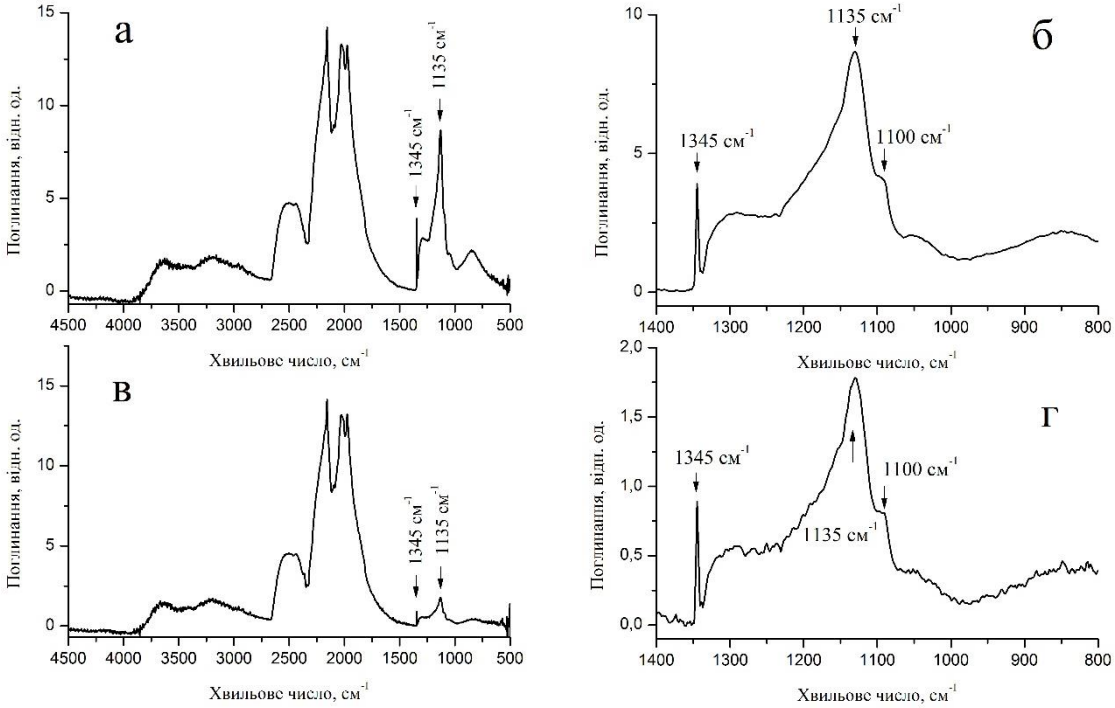


Рис. 5. ІЧ-спектри пластини монокристала алмазу змішаного типу Ib+IIa (рис. 3, б), вирощеного в системі Fe–Co–Mg–C при вмісті Mg 1,80 ат. %, зорієнтованої в напрямку <110>: область з жовтим забарвленням (а, б), безбарвна область (в, г); б, г - однофононна область ІЧ-спектрів

Висновки

1. Отримані результати по вирощуванню монокристалів алмазу в розчиннику на базі Fe–Co з добавкою магнію у кількості до 5,7 ат. % і при температурах 1500–1650 ºС показують, що існує мінімум вмісту азоту в отриманих кристалах (~ 5–10 ppm) при кількості добавки магнію, що дорівнює ~ 3,5 ат. %; подальше збільшення кількості вмісту азоту в 2–3 рази у кристалах, вирощених в системі Fe–Co–Mg–C такого складу, можливо досягти за рахунок підвищення температури вирощування до 1700–1750 °С.

2. Використання розчин–розплавних систем Fe–Co–Mg–C для направленої кристалізації алмазу в області термодинамічної стабільності дозволяє підвищити швидкості росту монокристалів алмазу типу Ib і Ib+IIa практично в 2 рази, в порівнянні з раніше використаними системами Fe–Co–Ti(Zr)–C.

3. Вперше досліджено вплив легування Mg розчинника вуглецю Fe–Co на особливості росту і дефектно–домішковий склад отриманих монокристалів алмазу та встановлено, що в межах 1,8–2,2, 2,2–3,5, 3,5–4,5 і 4,5–5,7 ат. % Mg відбувається зміна типу вирощених кристалів в послідовності Ib → Ib+IIa →Ib+ IIb → Ib, відповідно.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2020.02/0160 «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів».

T.V. Kovalenko, V. V. Lysakovskyi, S. O. Gordieiev, S. O. Ivakhnenko, O. O. Zanevskyy, O. V. Savitskyi, A. V. Burchenia, O. M. Suprun

V.M. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine

FEATURES OF DIRECTED GROWTH OF DIAMOND SINGLE CRYSTALS IN THE Fe–Co-Mg–C SYSTEM

The features of growing type Ib diamond single crystals in the Fe–Co–Mg–C solution-melt system by the temperature gradient method in a six-punch high-pressure apparatus CS-VII at a pressure of 6,0–6,2 GPa and a temperature of 1500–1750 ℃ have been investigated; the concentration intervals of the formation of diamonds of different types are determined depending on the amount of Mg addition; it was found that within 1,8–2,2; 2,2–3,5; 3,5–4,5 and 4,5–5,7 at. % Mg, the type of grown crystals changes in the sequence Ib → Ib + IIa → Ib + IIb → Ib, respectively. An increase in the mass growth rate of single crystals was established by a factor of 2–2,5, depending on the temperature and growth time.

Key words: *diamond single crystals, temperature gradient method, Fe–Co–Mg–C, defect-impurity state.*

Т. В. Коваленко, В. В. Лысаковский, С. А. Гордеев, С. А. Ивахненко О. А. Заневский, А. В. Савицкий, А. В. Бурченя, Е. М. Супрун

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ОСОБЕННОСТИ НАПРАВЛЕННОГО РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ Fe–Co–Mg–C

Исследованы особенности выращивания монокристаллов алмаза типа Ib в раствор–расплавной системе Fe–Co–Mg–C методом температурного градиента в шестипуансонном аппарате высокого давления CS-VII при давлении 6,0–6,2 ГПа и температуре 1500–1750 ℃; определены концентрационные интервалы образования алмазов разных типов в зависимости от количества добавки Mg; установлено, что в пределах 1,8–2,2; 2,2–3,5; 3,5–4,5 и 4,5–5,7 ат. % Mg происходит изменение типа выращенных кристаллов в последовательности Ib → Ib+IIa →Ib+ IIb → Ib, соответственно. Установлено возрастание массовой скорости роста монокристаллов в 2–2,5 раза, в зависимости от температуры и времени выращивания.

Ключевые слова: *монокристаллы алмаза, метод температурного градиента, Fe–Co–Mg–C, дефектно-примесный состав.*

Література

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschften. – 1972. – Vol. 59, № 1. – P. 1–7.
2. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75, № 12. – P. 1833–1837.
3. Sumiya H., Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal // J. Diamond and Related Materials. – 1996. – Vol. 5, № 11. – P. 1359–1365.
4. Sumiya H., Toda N., Nishibayashi Y., Satoh S. Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal // J. Crystal Growth. – 1997. – Vol. 178, № 4. – P. 485–494.
5. Sumiya H., Satoh S., Yazu S. High-quality synthetic diamond crystals // Rev. High Press. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 7. – P. 960–965.
6. Defect-and-impurity state of diamond single crystals grown in the Fe–Mg–Al–C system / T. V. Kovalenko, S. A. Ivakhnenko, V. V. Lysakovsky, et al. // J. Superhard Mater. – 2017. – № 39. – C. 83–87.
7. Lysakovskyi V., Kovalenko T., Ivakhnenko S., Zanevskyy O. Change of the thermodynamic activity of growth system components as a factor determining the diamond crystals type at HPHT crystallization / The 26th International Conference on High Pressure

Science & Technology (AIRAPT 26): Books of abstracts (August 18th - 23rd, 2017 Beijing, China), Beijing, 2017, – P. 269.
8. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Катруша А. Н., Лысаковский В. В. Si–V центр в монокристаллах алмаза, выращенных в системах на основе магния // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. – 2012. – Вып. 15. – С. 268-271.
9. Ivakhnenko S., Lysakovskyi V., Savitskyi O., Burchenia A. Determining high quasi-hydrostatic pressure up to 7 GPa at temperature to 1400 °C using resistive sensors //Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2019. – 3/5 (99). – P. 13–21.
10. Використання диференційного методу визначення квазігідростатичних тисків в комірках шестипуансонних пресів / А. В. Бурченя, С. О. Івахненко, В. В. Лисаковський та ін. // Надтверді матеріали. – 2021. – № 2. – С. 15–24.
11. High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond / A. I. Chepurov, A. P. Yelisseyev, E. I. Zhimulev, et al. // Inorganic Materials. – 2008. –Vol. 4, № 4. – P. 377–381.
12. Физические свойства алмаза : справочник / под ред. Н. В. Новикова. – К. : Наукова думка, 1987. – 191 с.
13. Клюев Ю. А., Непша В. И., Безруков Г. Н. Инфракрасные спектры синтетических алмазов // Алмазы. – 1972. – Вып. 5. – С. 5–10.
14. Спектроскопические исследования поликристаллов, спеченных из алмазных микропорошков / Т. А. Начальная, Г. А. Подзярей, А. И. Прихна и др. // Сверхтвердые материалы. – 1981. – № 3. – С. 23–27.
15. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе / Е. В. Соболев, Ю. А. Литвин, Н. Д. Самсоненко и др. // ФТТ.– 1968. – Вып. 10, № 7. – С. 2266–2268.
16. Chrenko R. M., Strong H. M., Tuft R. E. Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond // Phil. Mag. – 1971. – Vol. 23, № 182. – P. 313–318.

Надійшла 30.06.21

References

1. Strong, H. M., Wentorf, R. H. (1972). The growth of large diamond crystals. *J. Naturwissenschften, 59, 1,* 1–7.
2. Wentorf, R. H. (1971). Some studies of diamond growth rates. *J. Phys. Chem., 75, 12,* 1833–1837.
3. Sumiya, H., Satoh, S. (1996). High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal. *J. Diamond and Related Materials, 5, 11,* 1359–1365.
4. Sumiya, H., Toda, N., Nishibayashi, Y., Satoh, S. (1997). Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal. *J. Crystal Growth, 178, 4,* 485–494.
5. Sumiya, H., Satoh, S., Yazu, S. (1998). *High-quality synthetic diamond crystals. Rev. High Press. Sci. Technol., 7,* 960–965.
6. Kovalenko, T. V., Ivakhnenko, S. A., Lysakovsky, V. V., et al. (2017). Defect-and-impurity state of diamond single crystals grown in the Fe–Mg–Al–C system. *J. Superhard Mater., 39,* 83–87.
7. Lysakovskyi, V., Kovalenko, T., Ivakhnenko, S., Zanevskyy, O. (2017). Change of the thermodynamic activity of growth system components as a factor determining the diamond crystals type at HPHT crystallization. *The 26th International Conference on High Pressure Science & Technology (AIRAPT 26): Books of abstracts (p. 269.) August 18th–23rd, 2017 Beijing, China.*
8. Kovalenko, T. V, Ivakhnenko, S. O., Katrusha, A. N., Lysakovskyi, V. V. (2012). Si–V tsentr v monokristallakh almaza, vyraschennykh v sistemakh na osnove magniia [Si – V

center in diamond single crystals grown in magnesium-based systems]. *Porodorazrushaushchii I metalloobrabatyvaushchii instrument – tekhnika I tekhnologiia ego izgotovleniia I primeneniia – Rock-cutting and metal-working tools - equipment and technology for their manufacture and use, 15,* 268–271 [in Russian].

9. Ivakhnenko, S., Lysakovskyi, V., Savitskyi, O., Burchenia, A. (2019). Determining high quasi-hydrostatic pressure up to 7 GPa at temperature to 1400 °C using resistive sensors. *Eastern-European journal of enterprise technologies, 99, 3/5,* 13–21.
10. Burchenia, A. V., Ivakhnenko, S. O., Lysakovskyi, V. V. (2021). Vykorystannia dyferentsiinoho metodu vyznachennia kvazihidrostatychnykh tyskiv v komirkakh shestypuansonnykh presiv [Using of the differential method for determining quasi-hydrostatic pressures in six-punch presses cells]. *Nadtverdi materialy – Superhard materials, 2,* 15–24 [in Ukrainian].
11. Chepurov, A. I., Yelisseyev, A. P., Zhimulev, E. I., et al. (2008). High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond. *Inorganic Materials, 4, 4,* 377–381.
12. Novikov N. V. (Eds.) (1987). *Physical properties of diamond: a reference.* Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
13. Kluiev, Yu. A., Nepsha, V. I., Bezrukov, G. N. (1972). Infrakrasnye spektry sinteticheskilh almazov [Infrared spectra of synthetic diamonds]. *Almazy – Diamonds, 5,* 5–10 [in Russian].
14. Nachalnaya, T. A., Podzerei, G. A., Prikhna, A. I., et. al. (1981). Spectroskopicheskie issledovaniia polikristallov, spechennykh iz almaznykh mikroporoshkov [Spectroscopic studies of polycrystals sintered from diamond micropowders]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 3,* 23–27 [in Russian].
15. Sobolev, E. V., Litvin, Yu. A., Samsonenko, N. D., et. al. (1971). O sostoianii primesnogo azota v iskusstvennom almaze [On the state of impurity nitrogen in artificial diamond]. *FTT – PhSS, 10, 7,* 2266–2268 [in Russian].
16. Chrenko, R. M., Strong, H. M., Tuft, R. E. (1971). Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond. *Phil. Mag., 23, 182,* 313–318.

УДК 004.942:621.921.34:62-987 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-147-152

В. В. Лисаковський, д-р техн. наук; **С. О. Гордєєв**, м.н.с.; **С. О. Івахненко**, чл.-кор. НАН України; **О. О. Заневський**, канд. хім. наук; **О. В. Савіцький**, м.н.с.

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул.. Автозаводська, 2, 04074. м. Київ, e-mail: sioz@ismv13.kiev.ua

НТНР-КРИСТАЛІЗАЦІЯ АЛМАЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ВУГЛЕЦЮ, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

У роботі досліджена можливість компактування заготовок вихідних зразків сплавів-розчинників при використанні принципів порошкової металургії для отримання циліндричних заготовок діаметром більше 30 і заввишки понад 16 мм. Застосування попереднього формування заготовок із суміші порошків Fe і Co, які в початковому стані мають певні співвідношення компонентів і значення розмірів зерен, і подальше термобаричне спікання при 4–4,5 ГПа і температурі, що складає 0,8 від температури плавлення сплаву при атмосферному тиску, дозволили отримати вихідні заготовки з пористістю менше 2 %.

Випробування сплавів-розчинників, отриманих методом порошкової металургії, показало їх високу ефективність для вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу Ib і масою до 2 карат, а також перспективність використання для промислового виробництва алмазів.

***Ключові слова**: сплави-розчинники, порошкова металургія, монокристали алмазу, високі тиску.*

Металічні сплави-розчинники визначають якість та дефектно-домішковий склад при вирощуванні монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності; розчин-розплавна кристалізація з використанням металів-розчинників при високих тисках і температурах (НТНР-кристалізація) базується на первинних засадах, обґрунтованих О. І. Лейпунським [1], і на сьогодні є основним методом вирощування алмазів як шляхом спонтанного зародкоутворення, так і при стимуляції процесу росту від затравок.

Для практичного використання сплавів-розчинників важливою задачею є створення рівномірного розподілу компонентів, який визначає рівень структурної досконалості кристалів. Класичні методи одержання розчинників на основі сплавів заліза з використанням вакуумного лиття при виготовленні злитків великих розмірів призводять до неоднорідності складу в ростовому об'ємі за рахунок процесів ліквації при їх кристалізації, а також виникнення раковин безпосередньо всередині злитку, які в більшості випадків містять велику кількість шлакових включень. Через хімічну ліквацію злитків сплаву-розчинника виникає проблема забезпечення необхідних умов для одержання монокристалів алмазу з необхідними властивостями, оскільки зразки сплавів-розчинників, що застосовуються, можуть суттєво відрізнятись один від одного в межах одного злитку та, як наслідок, можуть мати відмінний один від одного фазовий склад ростових систем. Використання ж сплавів з прихованими раковинами може призводити до утворення спонтанних зародків на поверхні тугоплавких шлакових включень та подальшим порушенням ростових умов для кристала, що вирощується. Можливим способом вирішення проблем ліквації є зменшення розмірів одержуваних злитків, однак такий підхід обмежуватиме розмір монокристалів, що отримуються; крім того, він не вирішує проблеми утворення раковин всередині злитку.

Використання принципів та засад порошкової металургії дозволяють уникнути вищеперелічених проблем, оскільки можливо одержувати зразки сплавів-розчинників шляхом використання порошків з заздалегідь визначеним елементним складом і мінімальними відхиленнями від нього при вирощуванні за рахунок ліквації компонентів.

Проблеми ліквації по об'єму і утворення раковин в злитках можливо вирішити використанням попередньої термобаричної обробки з формуванням заготовок порошків визначеного хімічного складу з конфігурацією форми для безпосереднього використання у ростовому процесі. З метою одержання зразків сплаву-розчинника з високою густиною було розроблено методику, яка подібна до відомого варіанту гарячого ізостатичного пресування (ГІП) [2]. Послідовність операцій одержання зразків сплавів-розчинників з порошків була наступна:

1. Процес виготовлення шихти для формування сплаву-розчинника, що включав в себе змішування порошків заліза та кобальту з чистотою 99,99%, розміром 0,03–0,05 мм у співвідношенні 60:40, до яких з метою забезпечення процесу очищення від оксидних плівок, що могли утворитись на поверхні в процесі зберігання, було додано 1% дрібнодисперсного графіту (фракції -0,08 мкм) чистотою 99,998 %. Тривалість змішування з використанням обладнання типу «п'яна діжка» складала 4 години (частота обертання 60 об/хв).

2. Компактування заготовок окремих зразків сплаву-розчинника у вигляді циліндрів висотою 15–16 мм та діаметром 37 мм в прес-формах при кімнатній температурі.

3. Компактування зразків до високої щільності шляхом стиснення в апараті високого тиску при квазігідростатичних умовах; параметри обробки: тиск 4–4,5 ГПа та температура T =

0,8 $T_{пл}$, де $T_{пл}$ – температура плавлення відповідного сплаву при нормальних умовах. Нагрівання забезпечувалось резистивним графітовим елементом контейнера після квазігідростатичного навантаження сформованого сплава-розчинника. Завдяки дії високих тисків та температур забезпечується досягнення високого ступеню щільності заготовки.

Проведення операцій 1–3, що перелічені вище, дозволило забезпечити спікання порошкової заготовки в умовах високих квазігідростатичних тисків, усадку заготовки на 29,8 % та одержання зразків сплаву-розчинника з густиною 8,056 г/см^3. Пористість була визначена в результаті порівняння отриманої величини з розрахунковою пористістю 8,22 г/см^3 і дорівнювала 1,995 %.

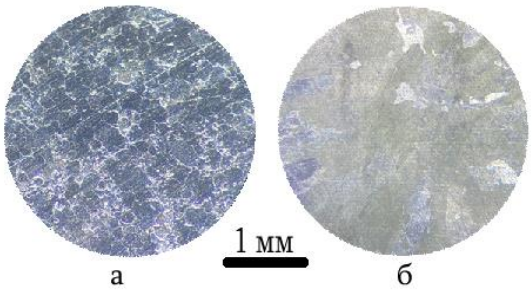


Рис. 1. Мікроструктури сплавів системи Fe–Co: а – сплав-розчинник, одержаний спіканням під дією високих тисків окремо частки заліза і кобальта; б – сплав-розчинник, одержаний способом лиття α-твердого розчину Fe–Co

Дослідження мікроструктури одержаного сплаву-розчинника згідно рекомендацій для металографічного аналізу структурних характеристик таких сплавів [3] показало утворення сформованої рівномірної структури із відсутністю округлих границь зерен, рис. 1 *а*, що свідчить про взаємну дифузію компонентів та, імовірно, є результатом утворення твердого розчину кобальту в залізі.

Аналіз мікроструктур показує, що литий сплав-розчинник має явно більш виражену нерівномірність зернової структури, що, імовірно, пов'язано з протіканням процесів кристалізації сплаву і зміненням вмісту компонентів при його виготовленні (рис. 1, *б*), що і є основною причиною ліквації. Для сплаву-розчинника, одержаного шляхом спікання під дією високобаричної обробки порошкової шихти, спостерігається значно більша однорідність розподілу зерен. Структура кожного з них відтворює однаковість структури вихідного злитка.

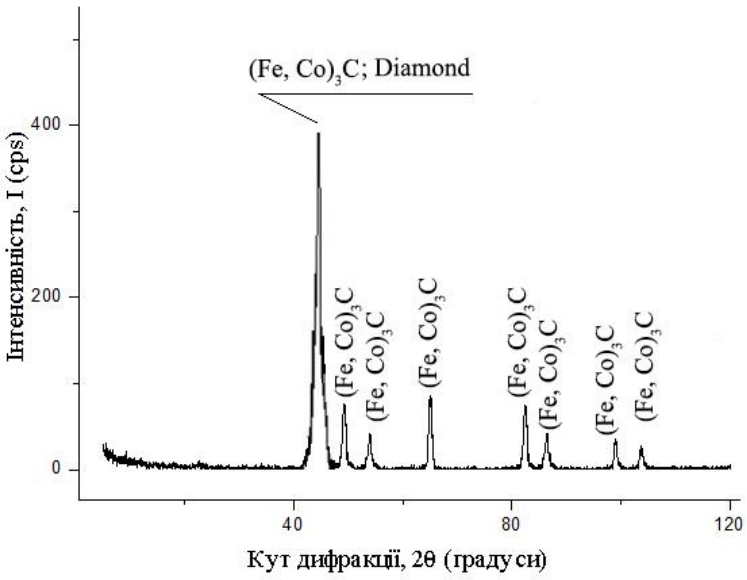


Рис. 2. Рентгенофазова дифрактограма спеченого порошкового славу-розчинника на базі Fe-Co після циклу вирощування

Визначення складу спеченого сплаву-розчинника після процесу вирощування з використанням рентгенофазового аналізу показало наявність в ростовій системі фаз подвійних карбідів $(FeCo)_3C$, рис. 2, що у рідкому стані служили провідниками дифузії вуглецю від джерела через ростовий об'єм до затравочного кристалу.

Як видно із рис. 2, переважаючою фазою є фаза подвійного карбіду $(Fe,Co)_3C$, яка у розплавленому стані забезпечувала масоперенесення вуглецю від джерела до зростаючого кристалу; також присутній пік від фази алмазу, що

співпадає з одним із піків фази подвійного карбіду $(Fe,Co)_3C$; це призводить до суттєвого збільшення загальної величини спостерігаємого дифракційного максимуму.

Випробування сплавів-розчинників, одержаних методами порошкової металургії для проведення процесу вирощування, було проведено при кристалізації монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнту при тиску 6,2 ГПа та температурі 1460 °С. Одержано монокристали алмазу жовтого забарвлення, рис. 3; вони були класифіковані за допомогою дослідження спектрів поглинання інфрачервоного випромінювання, рис. 4, як тип Ib.

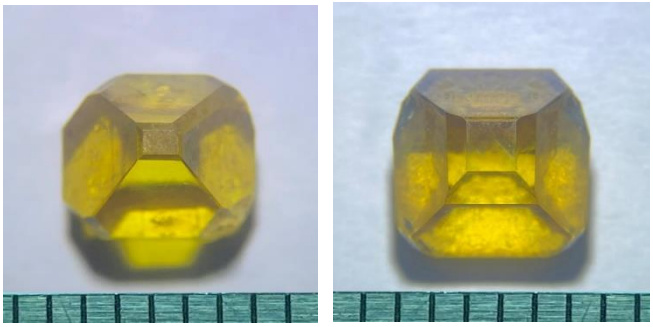


Рис. 3. Монокристали алмазу, одержані із використанням спеченого порошкового сплаву-розчинника системи Fe–Co із масами: а – 1,6 ct; б – 1,8 ct

Наявність піка в околі 1130 $см^{-1}$ потребує віднести обидва кристали до типу Ib та вказує на наявність домішкових атомів азоту у кількості більш ніж 10^{18} $см^{-3}$.

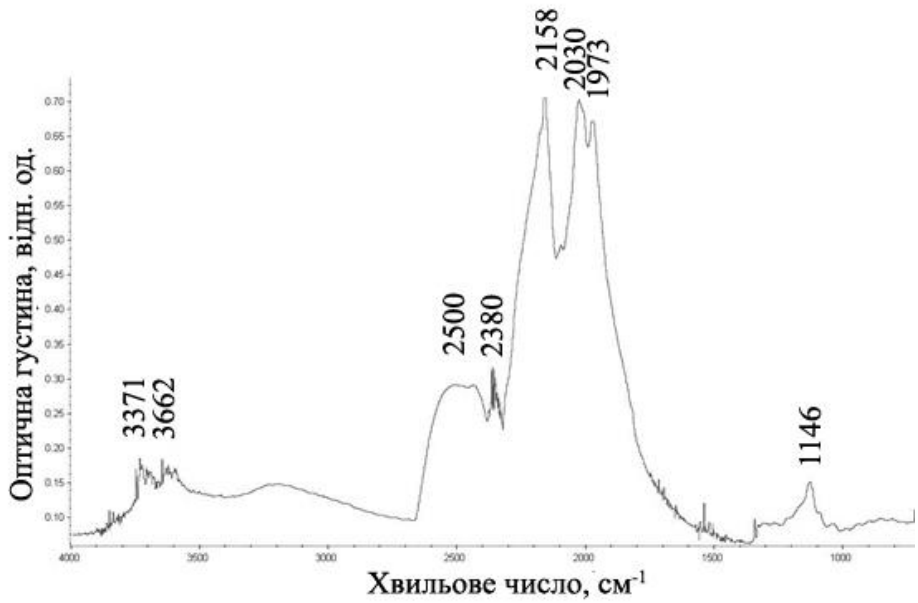


Рис.4. Спектри поглинання ІЧ випромінювання кристалом, одержаним із використанням порошкового сплаву-розчинника системи Fe–Co

Висновки

Використання принципів та засад порошкової металургії дають можливість одержувати зразки сплавів-розчинників з визначеними елементним складом і мінімальними відхиленнями від нього зразків, передбачених для проведення процесу розчин-розплавної кристалізації. Такі сплави-розчинники дозволяють вирішити проблему ліквації компонентів по складу, а також уникнути виникнення прихованих раковин усадки, які призводять до спонтанної нуклеації і подальшого порушення умов вирощування кристалів.

Застосовані принципи порошкової металургії для формування зразків сплавів-розчинників, що при вирощуванні служать ростовим середовищем кристалізації алмазу на затравках, дозволяють вирішити проблеми ліквації по складу компонентів та по об’єму шляхом:

- попередньої підготовки складових розчинника, порошків сплавів заліза та кобальту, для забезпечення процесу очищення їх поверхні від оксидних плівок та подальшого приготування шихти з використанням спеціального обладнання;

- вихідного компактування приготовлених порошкових сумішей з використанням прес-форм при кімнатній температурі;

- подальшої термобаричної обробки для компактування зразків до високої щільності шляхом стиснення при квазігідростатичних умовах (p = 4 – 4,5 ГПа, T = 0,8 $T_{пл}$ при нормальних умовах).

Підготовлені вказаним способом зразки сплаву-розчинника дозволяють досягти пористості зразків, передбачених для подальшого використання, до рівня не більше 2 %. Випробування розробленого методу дозволило здійснювати вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу Ib жовтого забарвлення і вмістом домішкового азоту більше 10^{18} см$^{-3}$.

Розроблені методи підготовки металічних розчинників вуглецю, одержаних методом порошкової металургії, відкривають перспективу широкого їх використання у промисловому виробництві.

Подяка

Автори висловлюють подяку Національному фонду досліджень України за фінансову підтримку роботи (проект № 2020.02/0160) та допомогу відносно матеріального забезпечення по виготовленню сплавів і проведенню експериментальних досліджень кристалізації алмаза при високих тисках і температурах.

V. V. Lysakovskyi, **S.O. Gordeev**, **S. O. Ivakhnenko**, **O.O. Zanevskyi**, **O.V. Savitskyi1**

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine

DIAMOND HTHP-CRYSTALLIZATION USING METALLIC CARBON SOLVENTS OBTAINED BY POWDER METALLURGY

The paper explores the possibility of compacting the blanks of the initial of solvent alloys samples using the principles of powder metallurgy to obtain cylindrical blanks with diameter of more than 30 and height of more than 16 mm. The use of pre-molding of blanks from a mixture of Fe and Co powders, which in the initial state have certain ratios of the components and the values of grain size, and the subsequent thermobaric sintering at 4–4,5 GPa and a temperature of 0.8 from the melting point of the alloy at atmospheric pressure allowed getting source blanks with porosity less than 2 %.

Tests of solvent alloys obtained by powder metallurgy showed their high efficiency for growing structurally perfect diamond single-crystals of type Ib and weighing up to 2 carats, as well as the prospect of use for industrial diamond production.

***Key words**: solvent alloys, powder metallurgy, diamond single crystals, high pressure.*

В. В. Лысаковский, **С. А. Гордеев**, **С. А. Ивахненко**, **А. А. Заневский**, **А. В. Савицкий**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

HTHP-КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В работе исследована возможность компактирования заготовок исходных образцов сплавов-растворителей при использовании принципов порошковой металлургии для получения цилиндрических заготовок диаметром более 30 и высотой более 16 мм. Применение предварительного формования заготовок из смеси порошков Fe и Co, которые в исходном состоянии имеют определенные

соотношения компонентов и значения размеров зерен и последующее термобарическое спекание при 4 – 4,5 ГПа и температуре, составляющей 0,8 от температуры плавления сплава при атмосферном давлении, позволили получить исходные заготовки с пористостью меньше 2 %.

Испытания сплавов-растворителей, полученных методом порошковой металлургии, показало их высокую эффективность для выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза типа Ib и массой до 2 карат, а также перспективность использования для промышленного производства алмазов.

***Ключевые слова**: сплавы-растворители, порошковая металлургия, монокристаллы алмаза, высокие давления.*

Література

1. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – Вып. 8. – С. 1519–1534.
2. Степанчук А.М. Теорія і технологія пресування порошкових матеріалів. К.: ЗАО «ВІПОЛ», 2012. – 321 с.
3. Физическое металловедение: В 3-х т., 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Кана Р.У., Хаазена П. // Т. 2: Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

Надійшла 28.06.21

Reference

1. Leypunskii, O.I. (1939). Ob iskustvennikh almazakh [About synthetic diamonds]. *Uspekhi khimii – Successes of chemistry, 8,* 1519–1534 [in Russian].
2. Stepanchuk, A.M. (2012). *Teoriia i tekhnolohiia presuvannia poroshkovykh materialiv [Theory and technology of pressing powder materials]*. Kyiv.: ZAO «VIPOL» [in Ukrainian].
3. Kan R.U., Haazen P. (Ed.). (1987). Fazovie prevracheniia v metallakh i splavakh i splavi s osobimi fizicheskimi svoistvami. *Fizicheskoe metallovedenie.* V. II. (Vols. 1–3; Vol. 2). Moskow: Metallurgiia [in Russian].

УДК 548.736 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-152-159

А.В. Бурченя, канд. техн. наук; **В.В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **С.О. Івахненко**, член-корр. НАН України; **Т.В. Коваленко**, канд. техн. наук; **С.О. Гордєєв**, м.н.с.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: burcheniaav@gmail.com

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕМПЕРАТУРИ СЕРЕДОВИЩА НАВКОЛО ШЕСТИПУАНСОННИХ ПРЕСОВИХ УСТАНОВОК СТИСКАННЯ РОСТОВИХ КОМІРОК ВЕЛИКОГО ОБ'ЄМУ ДЛЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ

В роботі проведено дослідження впливу змінення температури повітря навколо шестипуансонних пресів на ростові умови для вирощування структурно досконалих алмазів на затравці методом температурного градієнта. Використано комп'ютерне моделювання з застосуванням розрахункового методу скінченних елементів. Розглянуто формування розподілу температури та її градієнтів в залежності від параметрів нагрівання електрорезистивних систем, що забезпечують створення і підтримання ростових умов при тисках 6–6,5 ГПа та температурах 1300–1600 °С, та їх залежність від коливань температури повітря, що оточує великогабаритні

складові частини пресових установок; показано, що за рахунок таких процесів температура в ростовому об'ємі може змінюватись в межах ± 50 °С.

Отримані дані дозволили дійти до висновку про необхідність стабілізації температури повітря навколо пресу на рівні 21 ± 1 °С, що дозволяє покращити якісні характеристики вирощених монокристалів.

***Ключові слова**: монокристал алмазу, шестипуансонний прес, градієнт температури.*

Вирощування монокристалів алмаза в умовах термодинамічної стабільності базується на проведенні процесів розчин-розплавної кристалізації при високих тисках та температурах (HPHT–кристалізація) [1–3]. В останній час широкого застосування знайшли АВТ кубічного типу [4], що дозволили, за рахунок значних величин ростового об'єму (1 дм^3 та більше), отримувати зразки монокристалів з масою до кількох десятків каратів [5, 6]. Однак значна кількість дефектів в таких кристалах, недосконаліть гранних форм, висока щільність дислокацій, наявність скелетних форм росту [7, 8] свідчать про необхідність прецизійного керування та підтримання необхідних температурних режимів вирощування протягом часу проведення циклів вирощування, який досягає 200–300 год. При цьому, значний вплив на стабільність процесу вирощування монокристалів алмазу мають навколишні температурні умови. Значні величини маси пресових установок, до 50–80 т, та габарити, що досягають 5–6 м, потребують стабілізації їх теплового стану при здійсненні процесу кристалізації.

Мета даної роботи полягала у визначенні зміни розподілу теплових полів в ростовій комірці кубічних апаратів високого тиску та їх вплив на якість монокристалів алмаза в залежності від температури навколишнього середовища.

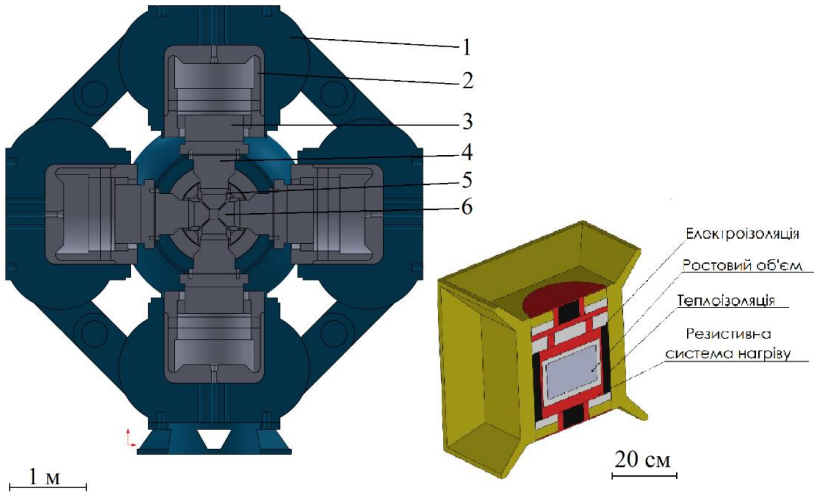


Рис. 1. Зображення перерізів кубічного пресу моделі CS-XII (а) та ростової комірки (б) в розрізі вертикальної симетрії: 1 – шість складових деталей корпусу пресу, в яких розміщено плунжерні пари для передачі зусиль стискання твердосплавним пуансонам, які мають натискні площадки, розміщені паралельно граням кубічного контейнеру; 2 – циліндр високого тиску; 3 – плунжер; 4 – опорні плити; 5 – охолоджуюча обойма з каналами для циркуляції холодоагенту; 6 – твердосплавний пуансон для стискання пірофілітового контейнеру

Визначення розподілу температурних полів в ростових комірках апаратів високого тиску було проведено методом скінченних елементів з застосуванням програмного комплексу *Ansys* [9]. Комп'ютерне моделювання процесу розігріву виконували для ростових комірок апаратів високого тиску кубічного типу моделі *CS–XII* з зусиллям 3–х вісного навантаження 6х48,5 МН. Використано розрахункові методи визначення розподілу температур, що у порівнянні з експериментальними методами дозволили значно пришвидшити отримання результатів дослідження.

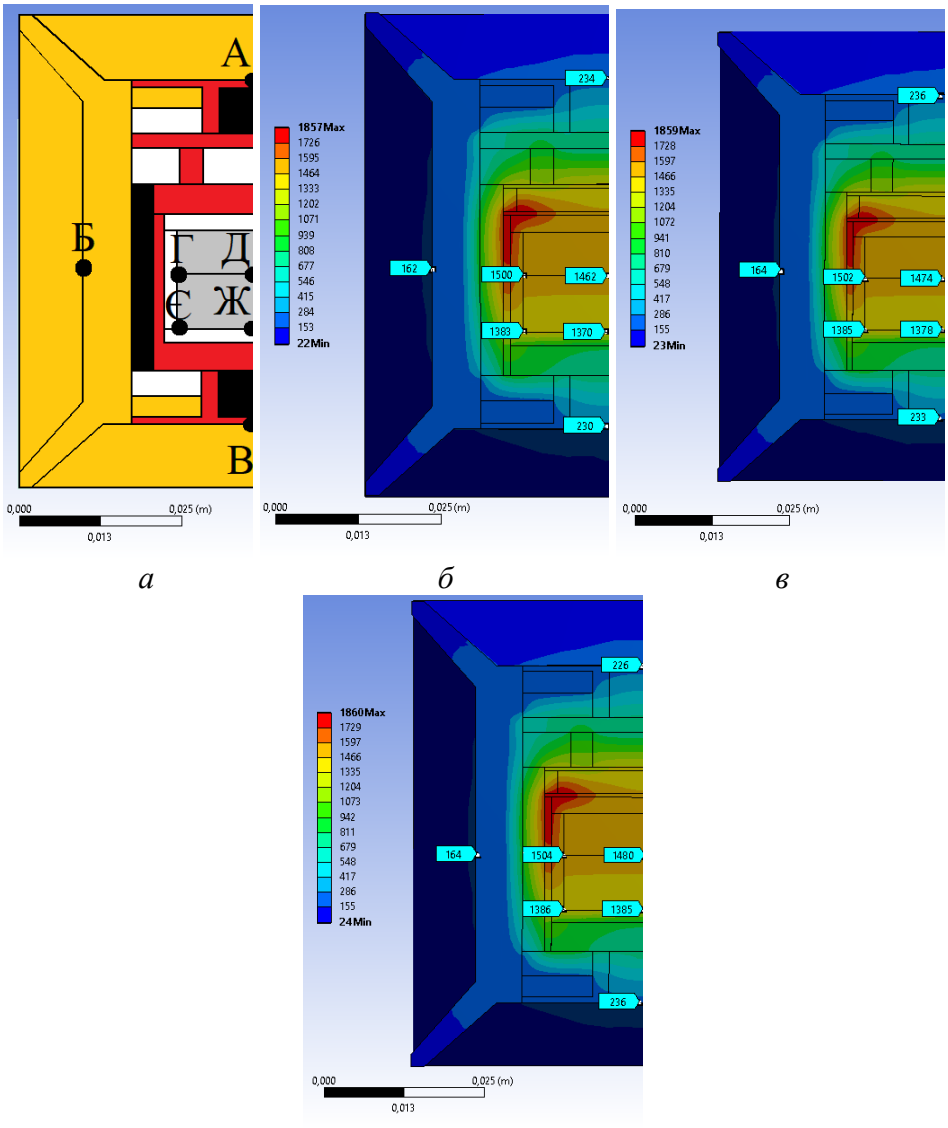
Розрахункова модель дозволила отримати результати розподілу температури для осьового перерізу по вертикальній осі апарату високого тиску з ростовою коміркою (рис.1, *а*).

Контейнер високого тиску у формі куба з довжиною ребра 74,5 мм та співвісним отвором циліндричної симетрії з діаметром 58 мм розміщувався між твердосплавними

пуансонами з розмірами нажимної площадки 68×68 мм. Конструкція ростової комірки, що використовувалась для проведення розрахунків, представлена на рис. 1, *б*.

Розв'язання задачі електропровідності виконано шляхом задання значень електричного потенціалу між верхнім та нижнім пуансонами; бокові пуансони при цьому були ізольовані від системи нагріву. Електричний потенціал на початковому етапі підбирався таким чином, щоб температура в зоні ініціації росту алмаза на затравці складала ≈ 1400 ℃, що обумовлено вимогами до забезпечення термодинамічних параметрів кристалізації, які відповідають області стабільності алмаза [10]. Використані величини електро- та теплофізичних властивостей матеріалів, з яких виготовляються складові контейнеру високого тиску, ростової комірки та елементи апарата високого тиску, описані в [11, 12].

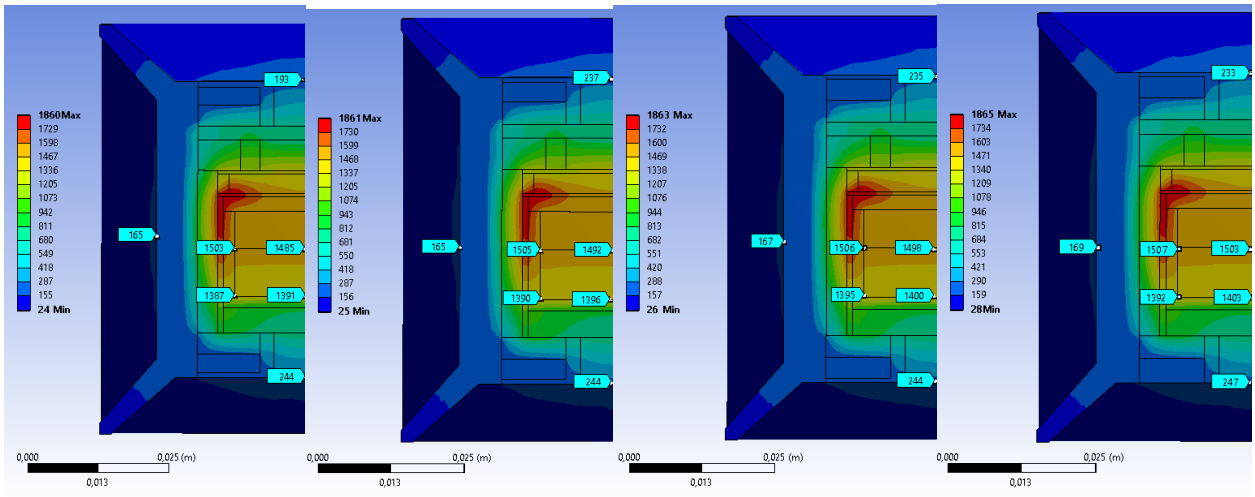
Визначення впливу температури навколишнього середовища на розподіл температур в ростовій комірці проводили розрахунковим та експериментальним шляхами; для цього на ділянках комп'ютерної моделі апарату високого тиску, які контактують з навколишнім середовищем, задавали значення температури в діапазоні 5–100 ℃, які експериментально вимірювались за умови температури повітря в виробничому приміщенні 5–35 ℃.



а *б* *в*

г

Рис. 2. Змінення розподілу температур в ростовій комірці в залежності від температури навколишнього середовища (Тнс): а – характеристичні точки ростової комірки для порівняння; б – з Тнс дорівнює 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ℃, відповідно

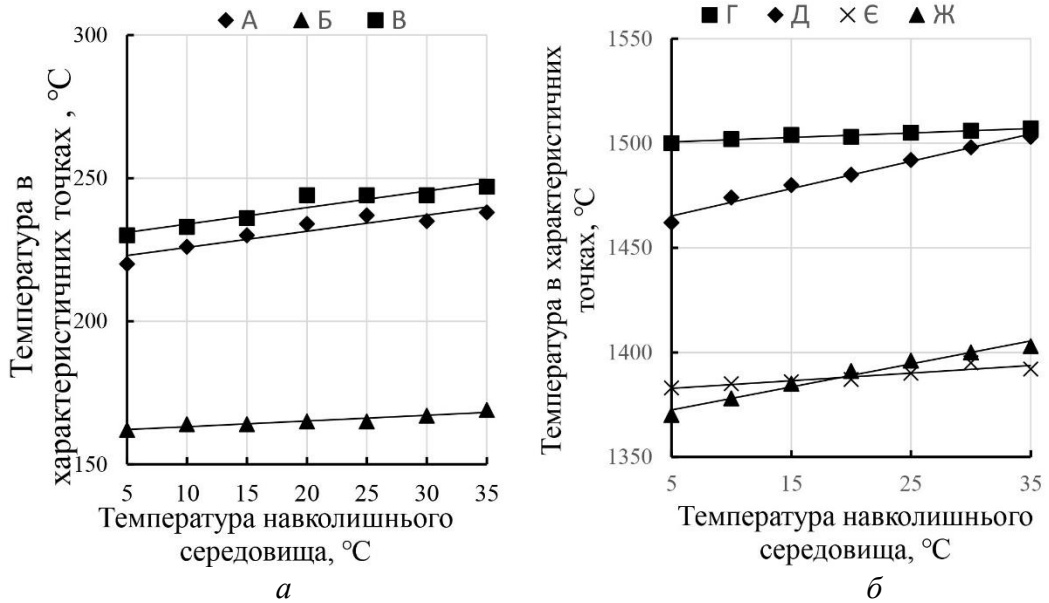


д *є* *ж* *з*

Рис. 2 (закінчення)

Результати розрахунків з впливу температури навколишнього середовища на розподіл температури в ростовій комірці зображені на рис. 2. Контроль температур після проведення розрахунків проводили в характеристичних точках ростової комірки (рис. 2, *а*). При виборі розміщення характеристичних точок виходили з міркувань контролю зміни температури в місцях контакту контейнеру з нажимними площадками твердосплавних пуансонів (т. А, Б, В) та контролю зміни осьового та радіального перепадів температур (т. Г, Д, Є, Ж).

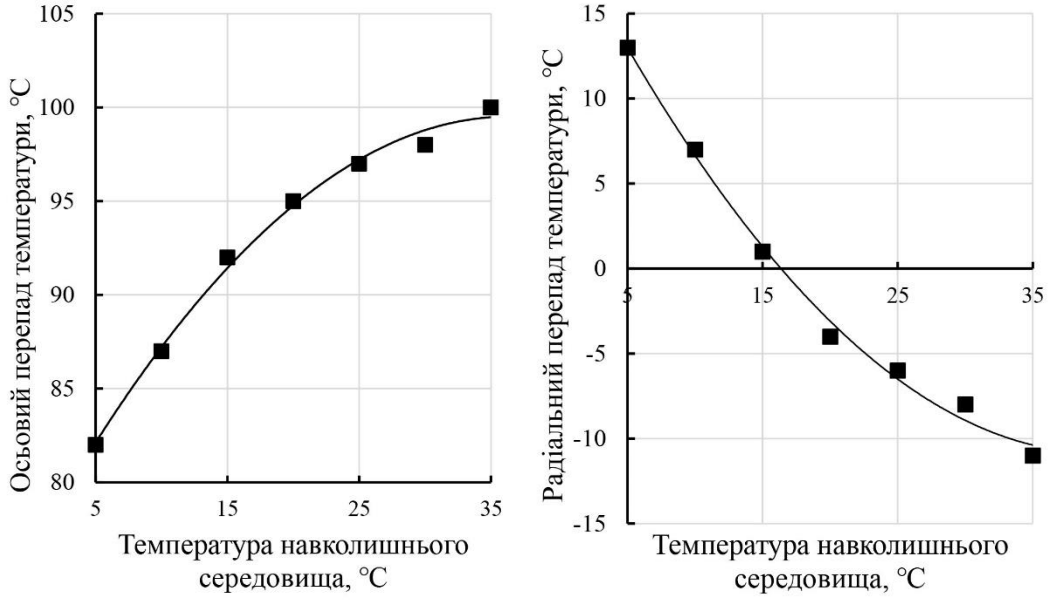
Результати розрахунків показали, що при зміненні температури навколишнього середовища 5 *℃* → 35 *℃* спостерігається поступове підвищення температури по всьому об'єму ростової комірки (рис. 2, *б-з*): для точок А, Б, В температура підвищується на 18, 7 та 17 *℃*, відповідно (рис. 3, а); для характеристичних точок Г, Д, Є, Ж температура підвищується на 7, 41, 9, 33 *℃*, відповідно (рис. 3, *б*).



а *б*

Рис. 3. Залежність змінення температури в характеристичних точках ростової комірки від температури навколишнього середовища (Тнс): а – для характеристичних точок А, Б, В; б – для характеристичних точок Г, Д, Є, Ж

Слід відмітити, що при підвищенні $T_{нс}$ відбувається зменшення осьового перепаду температури 100 ℃ до 82 ℃ (рис. 4, *а*); при цьому радіальний перепад температури спочатку зменшується з 13 ℃ до 0 ℃ (рис. 4, *б*) за температури навколишнього середовища ≈ 18 ℃ з направленням від центру ростового шару (Ж, рис. 2, *а*) до його периферії (Є, рис. 2, *а*), а потім збільшується до 11 ℃ зі зміною напрямку на протилежний від периферії ростового шару до центру, чим пояснюються від'ємні значення на рис. 4, *б*. В цілому така зміна градієнтів температури в процесі проведення циклів вирощування може негативно впливати на якість монокристалів алмазу і стимулювати появу включень сплаву-розчиннику в монокристалах у зв'язку зі зміненням (зменшенням) значень розчинності вуглецю при більш низьких температурах та менших величинах її градієнтів.



а *б*

Рис. 4. Змінення осьового (а) та радіального (б) перепадів температур в залежності від температури навколишнього середовища

Таким чином, моделювання закономірностей формування теплового стану в шестипуансонних АВТ з ростовою коміркою дозволяє визначити, що коливання температури навколишнього середовища може суттєво змінювати умови вирощування кристалів. Це особливо стосується тих умов росту, які створюються при використанні керування пресом за допомогою каліброваної потужності електричного струму. У цьому випадку моделювання дозволяє зробити оцінку величини теплообміну (прес *CS–XII*, *D* = 750 мм) з навколишнім середовищем і встановити, що нагрівання оточуючого повітря з 5 до 35 °С може привести до підвищення температури у ростовому середовищі на величину ΔТ=45 ℃ та змінення величин осьових та радіальних перепадів температур у межах 10–20 ℃.

Отримані результати дозволили прийти до висновку про безперечну доцільність стабілізації температурних умов навколо ростової установки та створенню умов її термостатування при тривалій роботі. Оптимальним для функціонування пресових установок з метою вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу буде створення умов, в яких температура оточуючого повітря стабілізована на рівні нормальних значень роботи пресової установки та обслуговуючого персоналу, але вона не повинна перевищувати значення 21 ± 1 ℃. Робота пресових установок при температурах нижче вказаної межі призводить до утворення роси на деталях пресу – контактуючих поверхнях

пуансони/перехідні плити/плунжери, через які відбувається передача зусиль стиснення. Ефект утворення роси і присутність вологи на контактних поверхнях натискних деталей дає можливість утворення окисних плівок заліза (іржі), що з часом може змінити умови теплообміну і характеристики нагріву складових конструкцій АВТ зі значною втратою точності керування процесом вирощування. З другого боку, підтримання температури оточуючого повітря вище значення 21 ± 1 ℃ знижує ефективність роботи холодоагенту в охолоджуючому контурі.

Таким чином, при експлуатації шестипуансонних пресових установок великого об'єму, що використовуються для кристалізації структурно досконалих алмазів, температурні умови навколишнього середовища повинні строго контролюватись з метою забезпечення стабільного значення $T_{нс}$ = 21±1 ℃.

Дана робота виконана за підтримки Національного Фонду Досліджень України, проєкт № 2020.02/0160 «Розробка нових розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмаза в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту та бору з ціллю створення концептуальних конструкцій електронних приладів»

A.A. Burchenia, **V.V. Lysakovskyi**, **S.O. Ivakhnenko**, **T.V. Kovalenko**, **S.O. Gordieiev**

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine

OPTIMIZATION OF THE AMBIENT TEMPERATURE AROUND SIX-PUNCH HIGH-VOLUME APPARATUS TO COMPRESSION CELL FOR DIAMOND SINGLE CRYSTALS CRYSTALLIZATION

The influence of changes in ambient temperature around six-punch press on the formation of growth condition for growing structurally perfect diamond single crystals by temperature gradient method is studied in this work. Computer simulation of finite element method was used to obtain pictures of temperature distribution inside of growth volume. The formation of temperature distribution and its gradients depending on growth conditions at pressure 6–6.5 GPa and temperature 1300–1600 ℃ and their dependence on heating–cooling of air surrounding large press components was studied. It was shown that the temperature in the growth container can vary within ± 50 ℃.

Obtained data allowed us to conclude that it is necessary to stabilize air temperature around press at the level of 21 ± 1 ℃, which allows to improve quality of the grown diamond single crystals.

Key words: *diamond single crystal, six-punch press, temperature gradient.*

А.В. Бурченя, **В.В. Лысаковский**, **С.А. Ивахненко**, **Т.В. Коваленко**, **С.А. Гордеев**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ РАБОТЫ ШЕСТИПУАНСОННЫХ ПРЕССОВЫХ УСТАНОВОК ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В РОСТОВЫХ ЯЧЕЙКАХ БОЛЬШОГО ОБЪЕМА

В работе проведено исследование влияния температуры воздуха вокруг шестипуансонных прессов на ростовые условия для выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза на затравке методом температурного градиента. Использовано компьютерное моделирование з применением расчетных методов конечных элементов. Рассмотрено формирование распределения температуры и ее градиентов в зависимости от параметров нагрева электрорезистивных систем, которые обеспечивают создание и поддержание ростовых условий при давлениях 6–6,5 ГПа и температурах 1300–1600 ℃, и их зависимость от колебаний температуры воздуха, который окружает крупногабаритные составные части прессовых установок; показано, что за счет таких процессов температура в ростовом объеме может изменяться в пределах ±50 ℃.

Полученные данные позволили прийти к выводу про необходимость стабилизации температуры воздуха вокруг пресса на уровне 21 ± 1 ℃, что позволяет улучшить качественные характеристики выращенных монокристаллов.

***Ключевые слова**: монокристалл алмаза, шестипуансонный пресс, градиент температуры.*

Література

1. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46, N 9. – P. 3668–3676.
2. Nassau K., Nassau J. The history and present status of synthetic diamonds // Journal of Crystal Growth. – 1979. – N 46. – P. 157–172.
3. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т. 1. / Редкол.: Новиков Н.В. (отв. ред.) и др. – К.: Наукова думка. – 1986. – 280 с.
4. Сайт компанії з виробництва кубічних пресів «Gulin guiye machinery Co., Ltd» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https//glguiye.en.made-in-china.com/Product-Catalogs.
5. H. Sumiya, K. Harano, K. Tamasaku, HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals // Diamond and Related Materials. – 2015. – V. 58. – P. 221–225.
6. Khokhryakov A. F., Yu. N.Palyanov, Igor N. Kupriyanov, Yu.M.Borzdov, Sokol A. G., Härtwig J., Masiello F. Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds // Journal of Crystal Growth. – 2011. – V. 317, N 1 – P. 32–38.
7. Lysakovskyi V.V., Ivakhnenko S.O., Kvasnytsy V.M., Burchenia A.V., Kovalenko T.V., Bovsunivskyi O.V. Features of morphogenesis of diamond single crystals more than 2 carats grown by temperature gradient method // Journal of Crystal Growth. – 2020. – V. 550. – 125890.
8. Katrusha A. N. Fabrication and properties of ultra-large type IIa colorless synthetic diamonds / 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials (3–7 September, 2017), Goteburg, Sweden. – P. INV11.
9. Бруяка В.А. Инженерный анализ в Ansys Workbench: учеб. пос. – Самар: Гос. техн. ун-т, 2008. – 271 с.
10. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Бучнев Л.М., Дымов Б.К. Условия термодинамического равновесия алмаза с различными углеродными материалами // Теплофизика высоких температур. – 1977. – № 2. – С. 316–321.
11. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справ. / под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия. 1975. – 336 с.
12. Теплопроводность твердых тел: Справ. / Под ред. В.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат. 1984. – 320 с.

Надійшла 29.06.21

Reference

1. Strong, H. M. & Hanneman, R. E. (1967). Crystallization of diamond and graphite *J. Chem. Phys., 46, 9,* 3668–3676.
2. Nassau, K. & Nassau, J. (1979). The history and present status of synthetic diamonds *Journal of Crystal Growth, 46, 2,* 157–172.
3. Aleshin, V. H., Andreev, V. D., Bohatireva, H. P. et al. (1986). *Sinteticheskie sverhtverdie materiali [Synthetic superhard materials*] N. V. Novikov (Ed.). (Vols. 1–3). Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].

4. Sait kompanii z vyrobnytstva kubichnykh presiv «Gulin guiye machinery Co., Ltd» [Site of company that produce cubic presses «Gulin guiye machinery Co., Ltd»]. *glguiye.en.made-in-china.com.* Retrieved from https//glguiye.en.made-in-china.com/Product-Catalogs.
5. Sumiya, H., Harano, K., & Tamasaku, K. (2015). HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals. *Diamond and Related Materials, 58,* 221–225.
6. Khokhryakov, A. F., Palyanov, Y. N., Kupriyanov, I. N., et. al. (2011). Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds. *Journal of Crystal Growth, 317, 1,* 32–38.
7. Lysakovskyi, V. V. Ivakhnenko, S. O., Kvasnytsya, V. M., et. al. (2020). Features of morphogenesis of diamond single crystals more than 2 carats grown by temperature gradient method. *Journal of Crystal Growth, 550,* 125890.
8. Katrusha, A. N. (2017). Fabrication and properties of ultra-large type IIa colorless synthetic diamonds. Proceedings from Diamond and Carbon Materials'17: *28th International Conference (3–7 September, 2017).* (p. INV11). Goteburg, Sweden.
9. Buryakova V. A. (2008). *Inzhenernii analiz v Ansys Workbench [Engineer analysis in Ansys Workbench]*. Samara: Samarskyi gos. tehn. un-t. [in Russian].
10. Verezchahin, L. F., Yakovlev, E. N., Buchnev, L. M. et. al. (1977). Usloviia termodinamicheskoho ravnovesiia almaza s razlichnimi uhlerodnimi materialami [Conditions of thermodynamic equilibrium of diamond with various carbon materials] *Thermal physics of high temperatures, 2,* 316–321. [in Russian].
11. Sosedov V.P. (Eds.). (1975). *Svoistva konstruktsionnikh materialov na osnove uhleroda [Properties of constructional materials based on carbon]*. Moskow: Metalurgiia [in Russian].
12. Okhotin V.S. (Eds.). (1984). *Teploprovodnost tverdikh tel [Thermal conductivity of solid states]*. Moskow: Nauka [in Russian].

УДК 004.94:539.893:539.4 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-159-168

С. Б. Полотняк, канд. техн. наук; **О. О. Лєщук**, д-р техн. наук;
С. О. Івахненко, чл.-кор. НАН України; **О. О. Заневський**, канд. хім. наук;
О. В. Савіцький, асп.; **С. О. Гордєєв**, мол. наук. спів.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, e-mail: psb@ism.kiev.ua

ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛУ ПУАНСОНІВ ШЕСТИПУАНСОННОГО КУБІЧНОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ НА РІВЕНЬ ДОСЯЖНОГО ТИСКУ ТА ГРАНИЧНИЙ СТАН ПУАНСОНІВ

Метою роботи є визначення впливу фізико-механічних властивостей матеріалу пуансонів на рівень згенерованого тиску в шестипуансонному кубічному апараті та граничний стан пуансонів. Проведено комп'ютерне моделювання з використанням методу скінченних елементів процесу стиснення піrофілітового контейнера між пуансонами із вольфрам-кобальтових твердих сплавів ВК6, NF, HB02UF та KF308 і досліджено напружено-деформований і граничний стани контейнера і пуансонів в процесі деформування. Рекомендовано використовувати пуансони із зарубіжних сплавів марок KF308, HB02UF та NF, що забезпечують міцність аппарата за тиску 5–7 ГПа.

***Ключові слова**: апарат високого тиску, комп'ютерне моделювання, границя плинності, тиск, напружено-деформований стан.*

Вступ. Постановка задачі

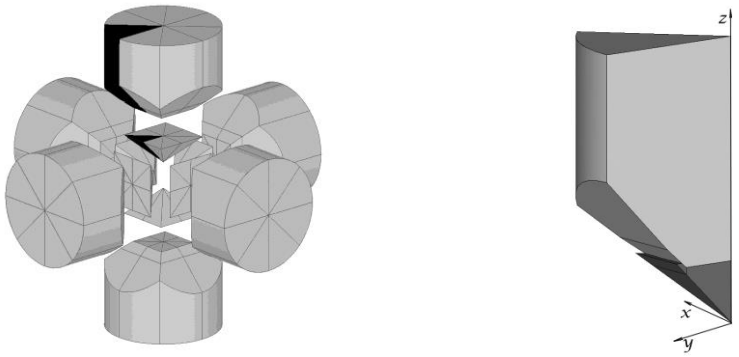
В останні роки для вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу методом температурного градієнта широко використовують шестипуансонні кубічні апарати високого тиску (АВТ) [1], оснащені пуансонами з подвійно скошеною робочою поверхнею у вигляді двоступінчастих пірамідальних площадок [2–4]. АВТ такого типу здатні створювати в достатньо великих ростових об'ємах (понад 10 см^3) високий квазігідростатичний тиск 6–8 ГПа при температурі до 1800 °С та можуть підтримувати такі параметри протягом тривалого часу. Рівень досяжного в АВТ тиску обумовлений як конструкційними (розмірними) параметрами пуансонів і кубічного контейнера, так і фізико-механічними характеристиками матеріалу пуансонів. Тому при виготовленні найнавантаженіших елементів АВТ – пуансонів – використовують найміцніші на даний час конструкційні матеріали, а саме високоякісні вольфрам-кобальтові тверді сплави різних марок – ВК6, *HB*02*UF*, *KF*308 та ін.

Метою даної роботи є визначення впливу фізико-механічних властивостей матеріалу пуансонів на рівень згенерованого в АВТ тиску та їх граничний стан. Для цього проведено комп'ютерне моделювання з використанням методу скінченних елементів процесів стиснення в шестипуансонному АВТ пірофілітового контейнера між пуансонами із вольфрам-кобальтових твердих сплавів ВК6, *NF*, *HB*02*UF* та *KF*308 і досліджено напружено-деформований і граничний стани контейнера і пуансонів в процесі деформування.

В якості об'єкту дослідження розглянуто шестипуансонний АВТ з діаметром плунжерів 560 мм, що використовують при вирощуванні монокристалів алмазу на затравці в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України (ІНМ) [5]. Пуансони мають подвійно скошену робочу поверхню у вигляді двоступінчастих пірамідальних площадок з горизонтальною площадкою розмірами 46×46 мм. Пірофілітовий контейнер має форму куба з розміром ребра 58 мм.

Для визначення напружено-деформованого і граничного станів контейнера і пуансонів в процесі деформування використано розроблену в ІНМ методику чисельного моделювання процесу стиснення пірофілітового контейнера між пуансонами шестипуансонного АВТ [6].

У зв'язку із симетрією АВТ та умов його навантаження в якості розрахункової схеми обрано 1/48 його частину (рис. 1). Очевидно, що таке спрощення дає можливість значного скорочення часу розрахунків.



а *б*

Рис. 1. Розрахункова схема шестипуансонного АВТ, що складається з контейнера та шести стискаючих пуансонів (а), та її 1/48 частина (б)

Як і в роботі [6], процес навантаження контейнера в шестипуансонному АВТ поділено на два етапи. На першому етапі матеріал контейнера починає витікати в зазори між пуансонами і утворює так звані деформуючі прокладки довжиною 3–4 мм. Величина тиску в контейнері становить ~ 0,2 ГПа з практично рівномірним його розподілом. На другому етапі

довжина деформуючих прокладок досягає кінцевих значень у 11–13 мм, ростова комірка герметизується зі створенням робочого тиску ~ 5,5 ГПа.

Моделювання процесу стиснення контейнера починали з другого етапу, тобто кінцева стадія першого етапу була прийнята як початкова умова. Таке допущення дозволяє уникнути розбіжності у розв'язку задачі через високу спотвореність геометрії скінченних елементів і складний механізм пластичної течії матеріалу контейнера в кутах кубічних пуансонів на першому етапі стиснення.

Для визначення впливу фізико-механічних характеристик матеріалу пуансона на рівень досяжного в АВТ тиску та граничний стан пуансонів проведено чисельне моделювання процесу стиснення пірофілітового контейнера за умов використання в якості матеріалу пуансона вольфрам-кобальтових твердих сплавів ВК6 (модуль Юнга E = 645 ГПа, коефіцієнт Пуассона ν = 0,215, границя плинності за атмосферного тиску $R^0_{p0,2}$ = 4,9 ГПа), *NF* (E = 635 ГПа, ν = 0,21, $R^0_{p0,2}$ = 8,11 ГПа), *HB*02*UF* (E = 670 ГПа, ν = 0,20, $R^0_{p0,2}$ = 6,80 ГПа) та *KF*308 – «стандартного» для шестипуансонного АВТ (E = 650 ГПа, ν = 0,3, $R^0_{p0,2}$ = 6,25 ГПа).

При моделюванні було задано наступні граничні і контактні умови:

– на торцевій поверхні пуансона – осьове переміщення u_z = -3,0 мм. (В подальшому в тексті будемо використовувати абсолютне значення u_z.);

– на поверхнях симетрії пуансона, куба та деформуючих прокладок – умова симетрії;

– на плоскій ділянці робочої поверхні контакту пуансона з контейнером – умова контактної взаємодії з коефіцієнтом тертя 0,95 (практично абсолютне зчеплення);

– на поверхнях контакту деформуючої прокладки з пуансоном – умова контактної взаємодії з коефіцієнтом тертя 0,05 (практично абсолютне прослизання).

При проведенні розрахунків застосовували розроблене в ІНМ програмне забезпечення для скінченно-елементного розв'язання контактних термопружнопластичних задач при скінченних деформаціях. Були прийняті вихідні положення, що матеріал пуансонів деформується пружно, пластичне деформування пірофілітового контейнера визначається моделлю лінійно-зміцненого тіла. Значення механічних властивостей пірофіліту і твердого сплаву прийняті з урахуванням їх залежностей від тиску [7–12].

Для оцінки граничного стану твердосплавних пуансонів використано критерії найбільших дотичних напружень

$$\sigma_e^{III} = \sigma_1 - \sigma_3 \le R_{p0,2}$$

та питомої потенціальної енергії формозміни

$$\sigma_e^{IV} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2} \le R_{p0,2},$$

де σ_e^{III}, σ_e^{IV} – відповідно еквівалентні напруження за третьою і четвертою теоріями міцності; σ_1, σ_2, σ_3 – головні напруження.

Напружено-деформований та граничний стан АВТ

Характер розподілу тиску в кубічному контейнері АВТ з довжиною ребра 58 мм при переміщенні пуансонів u_z = 3,0 мм показано на рис. 2.

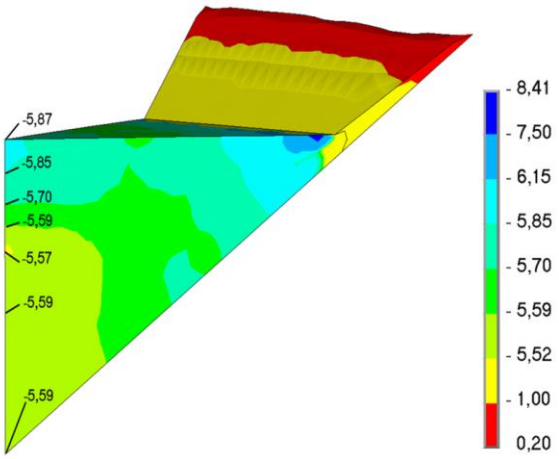
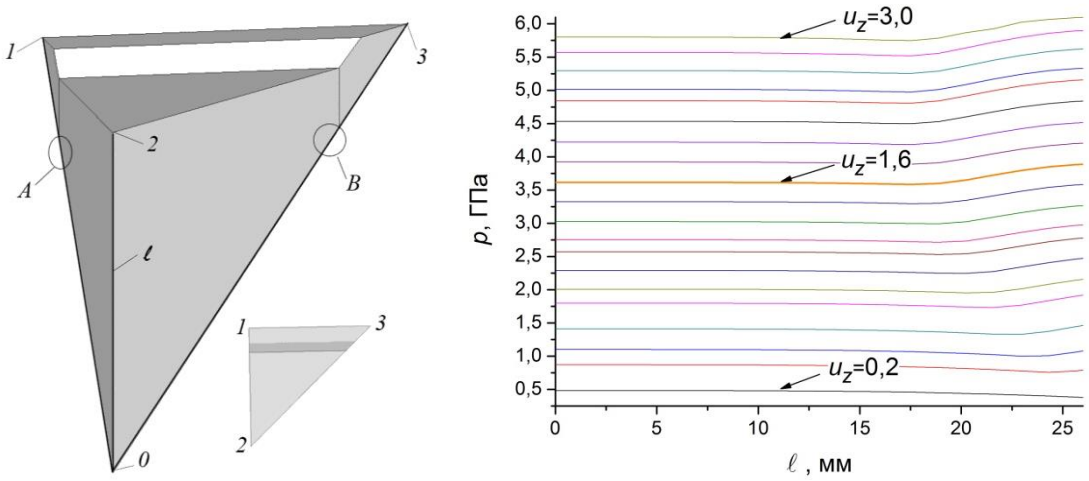


Рис. 2. Розподіл гідростатичного тиску (ГПа) в кубічному контейнері при стисненні його в АВТ

На рис. 3, *б* наведено зміну тиску в здеформованому контейнері вздовж напрямку від його центру (рис. 3, *а*).



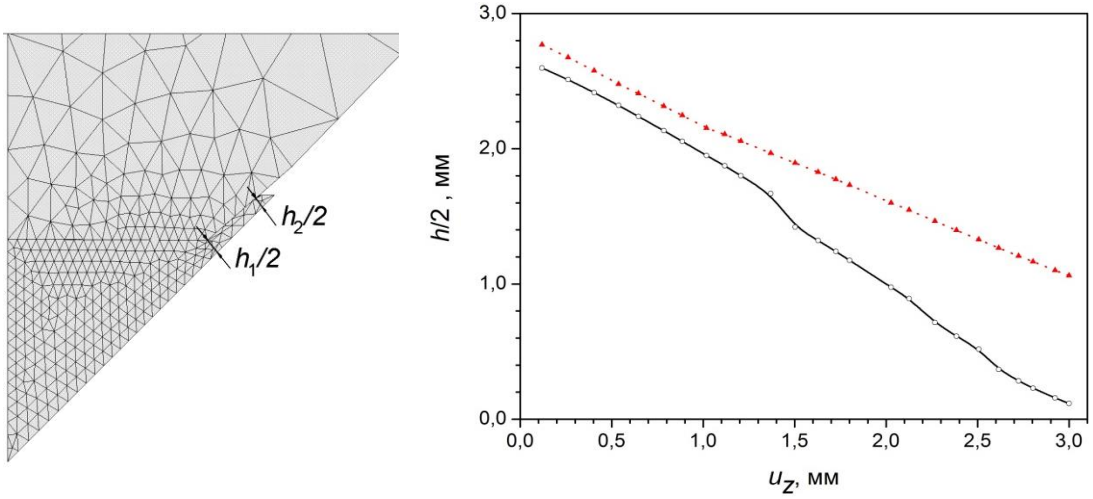
а *б*

Рис. 3. Схема розрахункової частини здеформованого контейнера (а) та зміна тиску в ньому вздовж напрямку 0–2 (б) в процесі стиснення

Як видно з рисунків, градієнт тиску на відстані 12–13 мм від центру контейнера практично відсутній (< 0,001 ГПа/мм), що пояснюється віддаленістю даної частини матеріалу контейнера від пуансонів – вона не бере участі в утворенні деформуючої прокладки, а лише стискається рівномірно з усіх сторін. В областях сходження пуансонів має місце суттєва концентрація напружень, обумовлена витіканням матеріалу контейнера з утворенням деформуючої прокладки. По мірі навантаження збільшення сили тертя між пуансоном і прокладкою призводить до сповільнення витікання матеріалу контейнера, ростова комірка герметизується і тиск підвищується у всьому об'ємі контейнера. Рівень напружень в прокладці суттєво зростає і забезпечує достатню силову підтримку бокових поверхонь пуансона.

На рис. 4 показано зміну товщини деформуючої прокладки на початку та в кінці зони контакту з бічною поверхнею пуансона в процесі навантаження. По мірі стискання контейнера товщина прокладки зменшується практично лінійно. При досягненні значень товщини прокладки $h_1/2$ ~ 1,4 мм та $h_2/2$ ~ 0,6 мм пуансони починають через дуже тонкий прошарок пірофіліту тиснути один на одного, що призводить до різкого збільшення напружень в цих

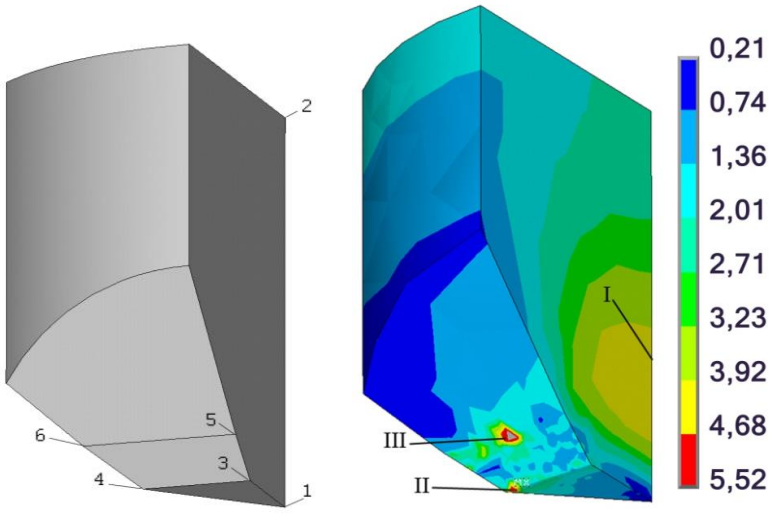
областях. При подальшому стисненні контейнера рівень еквівалентних напружень в пуансонах перевищує допустимі значення, в них виникають і починають розвиватися мікротріщини, що в підсумку призводить до їх руйнування.



а *б*

Рис. 4. Схема визначення товщини деформуючої прокладки (а) та її зміна в процесі стиснення контейнера (б) (пунктирна лінія – $h_1/2$, суцільна – $h_2/2$)

На рис. 5 наведено розподіл інтенсивності напружень в пуансоні із сплаву *KF*308 при стисненні піpофілітового контейнера. Можна виділити три області можливого руйнування пуансона при навантаженні: *I* – на осі симетрії над плоскою ділянкою робочої поверхні, *II* – на ребрі плоскої ділянки, *III* – на бічній поверхні поблизу лінії зміни кута її нахилу.



а *б*

Рис. 5. Схема розрахункової частини пуансона (а) та розподіл інтенсивності напружень (ГПа) в пуансоні із сплаву KF308 при стисненні піpофілітового контейнера (б)

На рис. 6 наведено одержані в результаті моделювання дані зі зміни величини гідростатичного тиску в центрі кубічного контейнера (p_0) та товщини деформуючої прокладки на початку та в кінці зони контакту з бічною поверхнею пуансона в процесі навантаження АВТ з пуансонами із досліджуваних твердих сплавів.

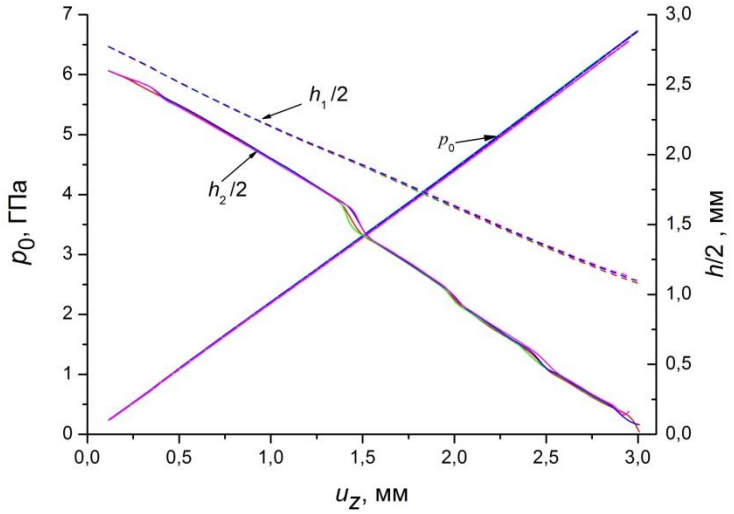
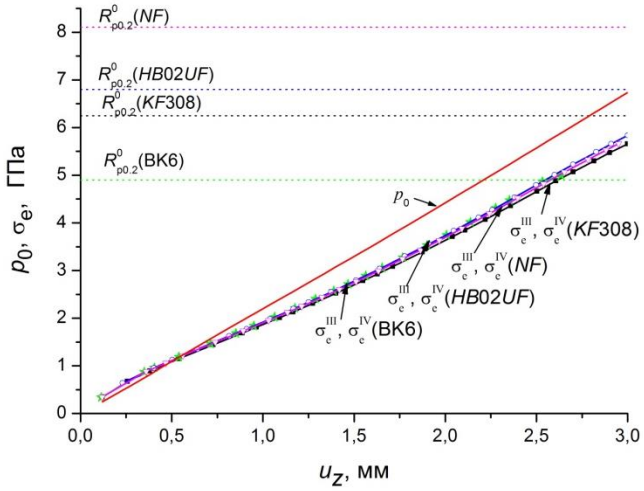


Рис. 6. Зміна гідростатичного тиску в центрі кубічного контейнера p0 та товщини деформуючої прокладки на початку h1/2 та в кінці h2/2 зони контакту з бічною поверхнею пуансона в процесі навантаження АВТ з пуансонами із твердих сплавів ВК6, NF, HB02UF та KF308

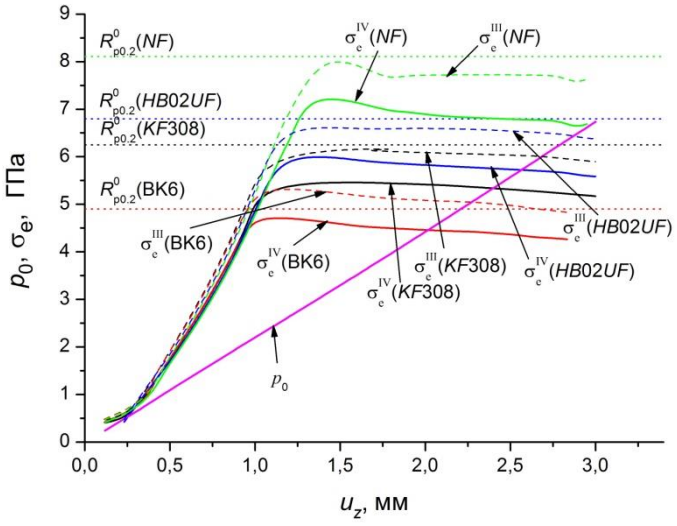
Як видно з наведених даних, характеристики матеріалу пуансону практично не впливають на зміну величини гідростатичного тиску в центрі кубічного контейнеру і товщини деформуючої прокладки в процесі навантаження АВТ. Будь яке відхилення даних на графіку лежить в межах похибки розрахунків.

На рис. 7 наведено одержані в результаті моделювання величини зміни гідростатичного тиску в центрі кубічного контейнера, товщини деформуючої прокладки в кінці зони контакту з бічною поверхнею пуансона та еквівалентних напружень в пуансоні із розглянутих твердих сплавів в областях його можливого руйнування в процесі навантаження АВТ.

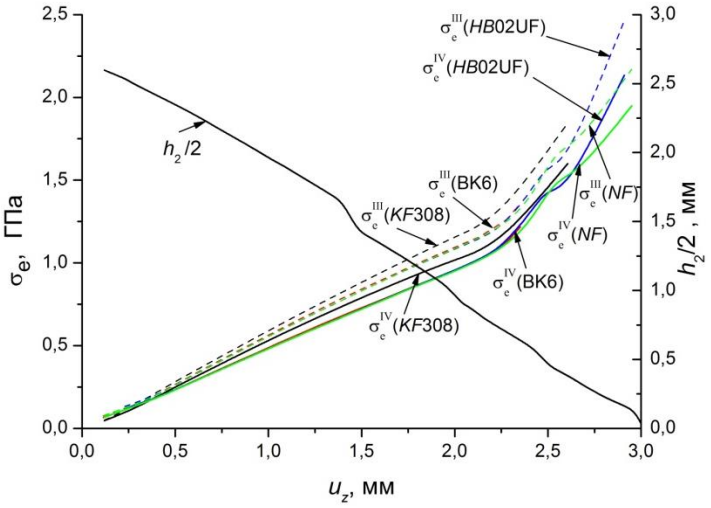


а

Рис. 7. Зміна гідростатичного тиску в центрі кубічного контейнера p_0, товщини деформуючої прокладки в кінці зони контакту з бічною поверхнею пуансона $h_2/2$ (в) та еквівалентних напружень σ_e^{III}, σ_e^{IV} в пуансоні із твердих сплавів різних марок в областях його можливого руйнування I (а), II (б) та III (в) (див. рис.5, б) в процесі навантаження АВТ



б



в

Рис. 7 (закінчення)

Розрахунки підтверджують, що на величину гідростатичного тиску в центрі кубічного контейнера і товщину деформуючої прокладки в кінці зони контакту з бічною поверхнею пуансона фізико-механічні характеристики розглянутих твердих сплавів практично не впливають. Як показано в [6], на ці параметри суттєвий вплив мають розмір і властивості матеріалу пірофілітового контейнера.

В області *I* можливого руйнування пуансона (рис. 7, *а*) характеристики його матеріалу мають незначний вплив (1,5–3%) на величину еквівалентних напружень σ_e^{III} і σ_e^{IV}. Беручи до уваги характеристики міцності розглянутих сплавів, можна розрахувати запас міцності, що мають пуансони, виготовлені з різних матеріалів для досягнення робочого для синтезу монокристалів алмазу тиску 5,5 ГПа в центрі кубічного контейнера. Так, сплав ВК6 має запас міцності близько 3%, сплав *KF*308 – 27%, *HB*02*UF* – 31%, *NF* – 42%. Тобто, використання сплаву ВК6 є недоцільним для отримання тисків понад 4,5 ГПа.

В області *II* можливого руйнування пуансона (рис. 7, *б*) характеристики його матеріалу мають вже суттєвий вплив на величину еквівалентних напружень σ_e^{III} і σ_e^{IV}. Так, для сплаву ВК6 рівень максимальних еквівалентних напружень досягає 5,45 ГПа, що перевищує його характеристики міцності. Для сплаву *KF*308 рівень максимальних еквівалентних напружень на 5–7 % нижчий за його характеристики міцності і, беручи до уваги вплив гідростатичного

тиску на характеристики міцності твердих сплавів із вмістом кобальту 3–8 мас. % [11, 12], запас міцності становитиме 15–17%. Високоякісні тверді сплави *HB*02*UF* і *NF* мають ще більш значний запас міцності і можуть бути використані в якості матеріалу пуансонів для досягнення робочих тисків, вищих за 5,5 ГПа.

В області *III* можливого руйнування пуансона (рис. 7, *в*) величина еквівалентних напружень σ_e^{III} і σ_e^{IV} досягає значень в 1,5–2 ГПа, що суттєво нижче характеристик міцності матеріалу пуансонів. Але при досягненні критичної товщини прокладки $h_2/2 \sim 0{,}6$ мм пуансони починають через дуже тонкий прошарок пірофіліту тиснути один на одного, що призводить до різкого збільшення напружень в цій області. І при подальшому стисненні контейнера рівень напружень в пуансонах може перевищити допустимі значення, що в підсумку призведе до їх руйнування.

Висновки

Результати комп'ютерного моделювання напружено-деформованого стану та міцності елементів шестипуансонного АВТ показали:

– марка типу матеріалу твердосплавних пуансонів практично не впливає на величину згенерованого в пірофілітовому контейнері тиску та товщину сформованих деформуючих прокладок;

– пуансони зі сплаву ВК6 придатні для генерації тиску в контейнері, що не перевищує 4,5 ГПа;

– для генерації вищого тиску рекомендується використовувати пуансони із зарубіжних сплавів марок *KF*308, *HB*02*UF* та *NF*, що забезпечують міцність АВТ за тиску 5–7 ГПа.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2020.02/0160 «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів».

S. B. Polotnyak, O. O. Lyeshchuk, S. O. Ivakhnenko,
O. O. Zanevskyi, O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev

Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine

NUMERICAL SIMULATION OF THE INFLUENCE OF PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE PUNCH MATERIAL OF A SIX-PUNCH HIGH-PRESSURE CUBIC APPARATUS ON THE LEVEL OF ACHIEVABLE PRESSURE AND PUNCH STRENGTH

The aim of the work is to determine the influence of the physico-mechanical properties of the material of the punches on the level of the generated pressure in the six-punch cubic apparatus and the limit state of the punches. Computer modeling using the finite element method of compression of a pyrophyllite container between punches made of tungsten-cobalt hard alloys VK6, NF, HB02UF and KF308 has been carried out, and the stress-strain and limit states of the container and punches in the process of deformation have been investigated. It is recommended to use punches from foreign alloys KF308, HB02UF and NF, which ensure the strength of the apparatus at a pressure of 5–7 GPa.

***Key words**: high pressure apparatus, computer modeling, yield strength, pressure, stress-strain state.*

С. Б. Полотняк, А. А. Лещук, С. А. Івахненко, О. А. Заневский, А. В. Савицкий, С. А. Гордеев

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА ПУАНСОНОВ ШЕСТИПУАНСОННОГО КУБИЧЕСКОГО АППАРАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА УРОВЕНЬ ДОСТИЖИМОГО ДАВЛЕНИЯ И ПРЕДЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПУАНСОНОВ

Целью работы является определение влияния физико-механических свойств материала пуансонов на уровень сгенерированного давления в шестипуансонном кубическом аппарате и предельное состояние пуансонов. Проведено компьютерное моделирование с использованием метода конечных элементов процесса сжатия пирофиллитового контейнера между пуансонами из вольфрам-кобальтовых твердых сплавов ВК6, NF, HB02UF и KF308 и исследовано напряженно-деформированное и предельное состояния контейнера и пуансонов в процессе деформирования. Рекомендуется использовать пуансоны из зарубежных сплавов марок KF308, HB02UF и NF, обеспечивающих прочность аппарата при давлении 5–7 ГПа.

***Ключевые слова**: аппарат высокого давления, компьютерное моделирование, предел текучести, давление, напряженно-деформированное состояние.*

Література

1. Chien-Min J. Sung. Optimised cell design for high-pressure synthesis of diamond // High Temp. – High Press. – 2001. – V. 33. – P. 489–501.
2. Han Q. G., Yang W. K., Zhu P. W. et al. Design and performance of tapered cubic anvil used for achieving higher pressure and larger sample cell // Rev. Sci. Instrum. – 2013. – V. 84. – P. 073902-1–073902-5.
3. Wang H. K., He D. W. A hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide to extend the pressure range for large volume cubic presses // High Press. Res. – 2012. – V.32. – P. 186–194.
4. Han Q. G., Jia X. P., Qin J. M. et al. FEM study on a double-beveled anvil and its application to synthetic diamonds // High Press. Res. – 2009. – V. 29. – P. 449–456.
5. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Ивахненко С. А. и др. Выращивание структурно совершенных монокристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах. Обзор // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 5. – С. 25–37.
6. Бовсунівський О. В., Полотняк С. Б., Лисаковський В. В. та ін. Комп’ютерне моделювання напружено-деформованого і граничного станів пірофілітового контейнера та пуансонів шестипуансонного апарата високого тиску // Сверхтв. материалы. – 2020. – № 2. – С. 12–23.
7. Бакуль В. Н., Герасимович А. В., Ивахненко С. А. Зависимость напряжений сдвига литографского камня и пирофиллита от давления // Синт. алмазы. – 1976. – Вып. 2. – С. 25–30.
8. Edmont J. M., Paterson M. S. Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1971. – V. 30, N 2. – P. 141–160.
9. Sachse W., Ruoff A. L. Elastic moduli of precompressed pyrophyllite used in ultrahigh pressure research // J. Appl. Phys. – 1975. – V. 46, N 9. – P. 3725–3730.
10. Герасимович А. В., Григорьев Н. М. Сопротивление сдвигу материалов деформируемых уплотнений твердофазовых аппаратов высокого давления // Сверхтв. материалы. – 1996. – № 1. – С. 36–43.

11. Малиновский И. Ю., Ран Э. Н. Влияние изостатического давления на прочность материалов. Общие закономерности и прочность твердых сплавов // Исследования по экспериментальной минералогии. – Новосибирск, 1978. – С. 117–137.
12. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 328 с.

Надійшла 07.06.21

References

1. Chien-Min, J. Sung. (2001). Optimised cell design for high-pressure synthesis of diamond. *High Temp. – High Press., 33*, 489–501.
2. Han, Q. G., Yang, W. K., Zhu, P. W., et al. (2013). Design and performance of tapered cubic anvil used for achieving higher pressure and larger sample cell. *Rev. Sci. Instrum., 84*, 073902-1–073902-5.
3. Wang, H. K., & He, D. W. (2012). A hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide to extend the pressure range for large volume cubic presses. *High Press. Res., 32*, 186–194.
4. Han, Q. G., Jia, X. P., Qin, J. M., et al. (2009). FEM study on a double-beveled anvil and its application to synthetic diamonds. *High Press. Res., 29*, 449–456.
5. Lysakovskyi, V. V., Novikov M. V., Ivakhnenko S. O., et al. (2018). Vyrashchivanie strukturno sovershennykh monokristallov almaza pri vysokikh davleniiakh i temperaturakh. Obzor [Growing structurally perfect diamond single crystals at high pressure and temperature. Overview]. *Sverkhtv. Materialy. – Superhard Materials, 5*, 25–37 [in Russian].
6. Bovsunovskyi, O. V., Polotnyak, S. B., Lusakovskyi, et al. (2020). Computer-aided simulation of the stress-strain and limit states of the pyrophyllite cell and punches of a six-punch high-pressure apparatus. *J. Superhard Mater., 42, 2*, 58–67.
7. Bakul, V. M., Gerasymovych, O. V., & Ivakhnenko, S. O. (1976). Zavisimost napriazhenii sdviga litografskogo kamnia i pirofillita ot davlenyia [Dependence of shear stresses of lithographic stone and pyrophyllite on pressure]. *Sint. Almazy. – Synthetic Diamonds, 2*, 25–30 [in Russian].
8. Edmont, J. M., & Paterson, M. S. (1971). Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 30*, *2*, 141–160.
9. Sachse, W., & Ruoff, A. L. (1975). Elastic moduli of precompressed pyrophyllite used in ultrahigh pressure research. *J. Appl. Phys, 46*, *9*, 3725–3730.
10. Gerasymovych, O. V., & Hryhoriev M. M. (1996). Soprotivlenie sdvigu materialov deformiruemykh uplotnenii tverdofazovykh apparatov vysokogo davleniia [Shear resistance of materials of deformable seals of solid-phase high pressure apparatuses]. *Sverkhtv. Materialy. – Superhard Materials, 1*, 36–43 [in Russian].
11. Malinovskii, I. Yu., & Ran, E. N. (1978). Vliianie izostaticheskogo davleniia na prochnost materialov. Obshchie zakonomernosti i prochnost tverdykh splavov [Effect of isostatic pressure on the strength of materials. General laws and strength of hard alloys]. *Issledovaniia po eksperimentalnoi mineralogii. – Research in experimental mineralogy*. (pp. 117–137). Novosibirsk [in Russian].
12. Loshak, M. H. (1984). *Prochnost i dolgovechnost tverdykh splavov [Strength and durability of hard alloys]*. Kiev: Nauk. Dumka [in Russian].

УДК 621.762.4.045; 621.921.34 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-169-175

М.О. Цисар, **А.П. Закора**, кандидати технічних наук;
С.А. Івахненко, член-кор. НАН України; **Г.Д. Ільницька**, канд. техн. наук,
О.О. Заневський, канд. хім. наук, **С.О. Гордєєв,** м.н.с.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04047, м. Київ, e-mail: ts_maxim@ukr.net

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТАТИЧНОЇ МІЦНОСТІ КРУПНИХ МОНОКРИСТАЛІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ТИПУ IIA ОКТАЕДРИЧНОГО ГАБІТУСУ ВІД ЇХ РОЗМІРУ

Методом співвісного стискання визначено статичну міцність синтетичних монокристалів алмазу типу IIa розміром 2-2,5 мм, вирощених шляхом спонтанної кристалізації при високому тиску і температурах. Вихідні монокристали для проведення випробувань на міцність були попередньо відсортовані і класифіковані за розміром і формою, а також піддані магнітній сепарації для відбору зразків з мінімальною кількістю включень металу-розчинника з метою забезпечення однакових структурних характеристик. Для визначення величини статичної міцності розроблений спеціальний маніпулятор, що дозволив випробовувати зразки монокристалів синтетичного алмазу при одноосьовому стисканні з зусиллями до 50 кН. Отримано залежність статичної міцності від розмірів кристалів. Ці дані дозволили прийти до висновку про перспективність використання структурно досконалих монокристалів типу IIa для застосування в якості ріжучих елементів в різних видах бурового і однокристального інструменту.

***Ключові слова**: монокристал, HTHP-алмази типу IIa, октаедричний габітус, статична міцність, алмазний інструмент.*

Вступ

При виготовленні інструменту з використанням монокристалічних алмазів важливо знати, в якій мірі вихідні властивості кристалів будуть забезпечувати його експлуатаційні характеристики. Слід зазначити, що в процесі експлуатації бурових коронок та доліт, через неоднорідність гірських порід, відбувається перепад навантажень в процесі експлуатації; також, відсутня можливість операційного контролю стану ріжучої частини. Як наслідок, що використання неякісної алмазної сировини призводить до швидкого їх зносу і дає зменшення ефективності використання. Перспектива можливого керування властивостями кристалів, що вирощуються, особливо міцністю та мікротвердістю, дозволяють обґрунтовано використовувати їх при виробництві ріжучого, правлячого та породоруйнівного інструменту згідно вимог технологічних процесів із забезпеченням стабільності роботи та високої економічної ефективності. Можливість контролю швидкості вирощування кристалів при виробництві обумовлює отримання гранних форм, необхідний ступінь розвитку тих чи інших граней та формування потрібного габітусного типу. Прогрес у виробництві високоякісних структурно досконалих синтетичних алмазів дозволяє ефективно використовувати їх замість природної сировини з досягненням ефективності при використанні в операціях геологічної розвідки та проходки.

В даній роботі представлено результати дослідження статичної міцності монокристалів синтетичного алмаза типу IIa октаедричного габітусу розміром до 2–3 мм, отриманих шляхом спонтанної кристалізації при тисках 6–6,5 ГПа і температурах 1300–1700 ºС. Як показано нами раніше, такі кристали мають найбільшу мікротвердість у порівнянні зі зразками типів Ib та IIb – в 1,2–1,5 разів вищу при температурі 900–950 ºС [1]. Отримання даних при нормальних

лабораторних умовах, а також визначення термостійкості кристалів після термічної обробки дозволить обґрунтувати можливість використання даних монокристалів в алмазному правлячому та породоруйнівному інструменті.

Методика експерименту

Монокристали типу IIa були отримані шляхом спонтанної розчин-розплавної кристалізації з графіту з використанням апаратури високого тиску типу «тороїд». Після проведення процесу кристалізації та вилучення кристалів зі сплаву-розчинника вони були відсортовані по розміру, формі, якості поверхні та рівню металевих включень розчинника стандартними способами. Використання магнітної сепарації кристалів, які вміщували феромагнітні частинки розчинника, на останній стадії сортування дозволили досягти практично нульового вмісту металевих включень в монокристалах, після чого з них були виділені зразки розмірами 2,0–3,0 мм для подальших випробувань по визначенню статичної міцності. Візуальний аналіз поверхні кристалів здійснювався з використанням оптичного мікроскопу моделі Skydust XSP-1406, оснащеного цифровою камерою роздільної здатності 5 мегапікселів. Він показав, що кристали мають мінімальну кількість дефектів граней у вигляді нерівностей, обумовлених ростовими особливостями вирощування. Кристали мають октаедричний габітус з розвитком форми {111} на рівні не менш 75 % поверхневої площі, притуплення вершин гранню куба та притуплення ребер між гранями октаедр-октаедр та октаедр-куб формами ромбододекаедра {110} та тетрагонтриоктаедра {311}, відповідно.

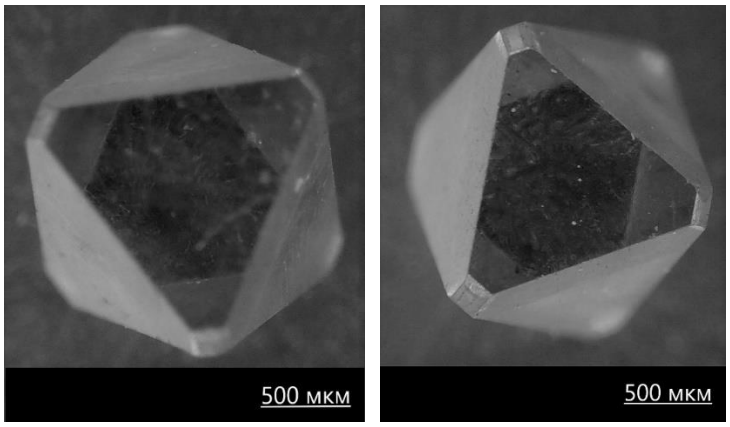


Рис. 1. Загальний вигляд відсортованих монокристалів алмазу типу IIa октаедричного габітусу, які були одержані для дослідної партії

Загальний вигляд зразків типових форм відсортованих кристалів приведено на рис. 1.

Для кожного кристалу з партії в 146 зразків проводились вимірювання довжин ребер за допомогою цифрового штангенциркуля фірми *UKS* моделі *DCzag*81520773 з точністю вимірювання до другого знаку після зап'ятої та похибкою ±0,01 мм [2].

Згідно ДСТУ 3292-95, характеристикою міцності кристалу є статична міцність, яка відповідає максимальному навантаженню, при якому відбувається руйнування кристала, розташованого між двома паралельними пластинами з твердого сплаву ВК6. Для навантаження зразків неможливо було використати регламентовану в методиках апаратуру типу РМУ-05-1, а також рекомендовану для використання автоматизовану установку ДДА-33МП [3] по причині недостатньої спроможності, яка обмежена зусиллями до 275 Н.

При збільшенні розмірів кристалів очікувана міцність руйнування алмазів може зменшуватись [4, 5], за рахунок ефекту накопичування пошкоджень. Наші попередні дослідження показали, що кристали визначених розмірів можуть руйнуватися при зусиллях, що перевищують максимальну межу зусиль випробувальної установки ДДА-33МП 180 Н [6, 7]. Тому для проведення досліджень використовувались експериментальні установки FP-10 та P-5 [8], з максимальним зусиллям випробувань 10 та 50 кН відповідно та похибкою вимірювання зусилля $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ кН.

Установки FP-10 та P-5 розраховані на макрозразки; в свою чергу, розміри зразків монокристалів синтетичного алмазу типу IIa є малими (не перевищують 3 мм) в порівнянні із стандартними зразками для цього устаткування. В зв'язку з цим для роботи було сконструйовано та виготовлено спеціальний маніпулятор з твердосплавними опорами. Спеціальна конструкція маніпулятору, зображена на рис. 2, дозволяє створювати максимальне співвісне стискання зразків з плоскопаралельними базовими поверхнями за рахунок наявності кульового з'єднання в верхній частині.



Рис. 2. Вигляд маніпулятору, розробленого для експериментів з визначення статичної міцності зразків монокристалів синтетичного алмазу

Розміщення зразка в маніпуляторі виконується шляхом наступних послідовних операцій. Спочатку в центрі нижньої опори, розташованої в нижній обоймі, розміщується диск з алюмінієвої фольги товщиною 0,3 мм і діаметром 5 мм [8], на нижню та верхню поверхні якого наноситься шар густої змащувальної речовини. Потім в центрі диску з фольги розміщується дослідний монокристал алмазу гранню октаедра. Розміщення кристалу необхідно виконувати точно по центру опори, бажано користуватися спеціальною збільшувальною оптикою [9]. Верхня опора монтується в верхній обоймі таким же чином, як і нижня. На ній таким же чином розміщується ідентичний алюмінієвий диск з аналогічними операціями його розміщення на верхній опорі.

Після цього нижня та верхні обойми монтуються в корпусі із оглядовими віконцями. За допомогою рухливого поршня верхню опору притискаємо до зразку так, щоб не було видимого зазору, контролюється це за допомогою оглядових віконець. Це необхідно для уникнення динамічного навантаження при неконтрольованому проковзуванні опори в процесі експерименту. Останнім етапом є встановлення маніпулятора в дослідній установці і безпосереднє навантаження до зусилля руйнування.

Результати досліджень

Дослідження виконано на партії ідентичних по формі зразків, відібраних з відсортованих вказаним вище способом монокристалів типу IIa у кількості 146 штук, з якої, згідно з розміром, було відібрано 10 штук таким чином, щоб середня довжина ребра змінювалась межах 2,0–2,3 мм. Було прийняте рішення за розрахункову величину середньої довжини ребра брати значення за восьма вимірами. Значення середнього розміру ребра октаедру, розраховувалось за формулою:

$$a = \frac{a_1 + \ldots + a_8}{8},$$

де $a_1, \ldots, a_8$ – значення вимірів ребр октаедра; дані за вимірами приведені в табл. 1, в яку також занесені критичні зусилля руйнування кристалів, які вимірювались експериментально при навантаженні зразків. Графік залежності величини статичної міцності від розміру кристала приведено на рис. 3.

Таблиця 1. **Результати випробовувань з визначення статичної міцності**

№	Розмір бічної грані *a*, мм	Критичне зусилля руйнування $F_{кр}$, кН	Границя міцності, ГПа
1	2,02	5,00	4,24
2	2,03	4,15	3,49
3	2,06	25,75	21,02
4	2,10	9,10	7,15
5	2,16	3,54	2,63
6	2,19	4,18	3,02
7	2,22	3,85	2,71
8	2,27	3,95	2,66
9	2,28	3,75	2,50
10	2,29	4,12	2,72

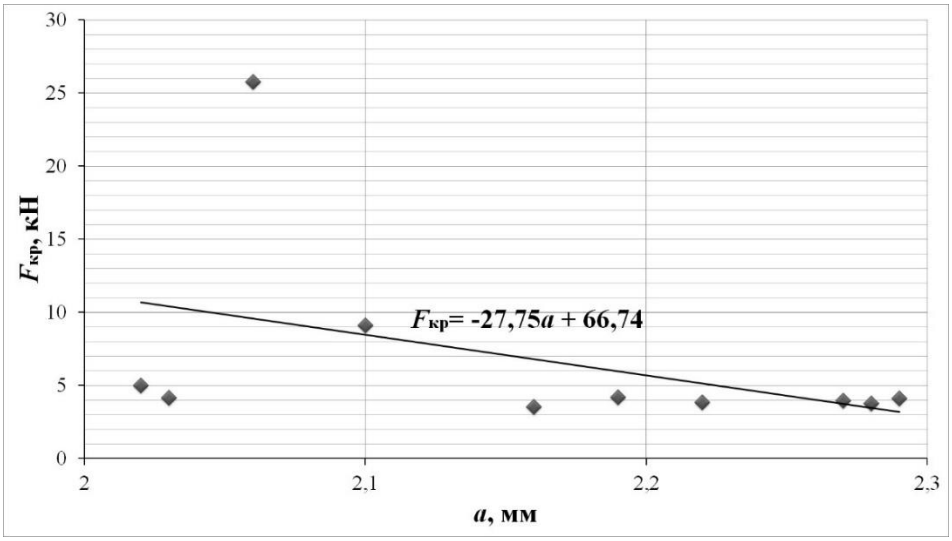


Рис. 3. Залежність статичної міцності від середнього значення довжини ребра між гранями (111) монокристалів синтетичного алмазу типу IIа октаедричного габітусу

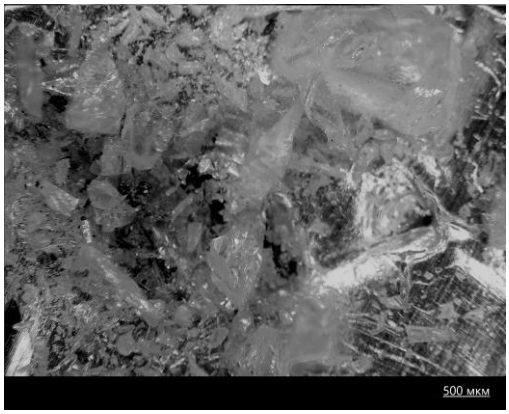


Рис. 4. Загальний вигляд уламків після руйнування в процесі визначення граничної міцності кристала № 9, табл. 1, значення зусилля навантаження Fкр=3,75 кН

Руйнування більшості зразків має крихкий характер. Повне руйнування монокристалу при досягненні граничного значення міцності відбувається майже миттєво. Для кристалу №3 (див. табл. 1), розміром 2,06 мм статична міцність склала 25,75 кН, розмір уламків був лише 40–80 мкм. У цього зразка спостерігається сильне відхилення від лінійної залежності $F_{кр}$ = -27,75a + 66,74. Слід зазначити, що збільшення навантаження 2 → 10 кН приводить до зменшення розміру уламків, які мають діапазон від декількох мкм до 1,5 мм, як видно з рис. 4.

Висновки

Проведені дослідження показали, що монокристали синтетичного алмазу типу IIa октаедричного габітусу ідентичної форми з розміром ребер між гранями (111), що складають 2,1–2,3 мм, мають високу статичну міцність. Експериментально показано, що при одновісному стисканні експериментальні значення цієї величини мають суттєву розбіжність. Із збільшенням розміру кристалів відбувається зменшення зусиль, необхідних для руйнування кристалів, залежність величини статичної міцності від розміру зразка визначена як $F_{кр}$ = -27,75a+66,74. Незважаючи на розбіжність величин, що характеризують статичну міцність НТНР-монокристалів алмаза при одновісному стисканні, отримані дані вказують на можливість використання методу визначення зусиль руйнування кристалів при стисканні, як спосіб контролю їх якості. Ці дані також будуть використані для вдосконалення операцій технологічних процесів при вирощуванні монокристалів алмаза в області термодинамічної стабільності. Особливо перспективним може бути використання монокристалів типу IIa в буровому інструменті прохідного та геолого-розвідницького напрямків, а також у правлячому інструменті.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2020.02/0160 «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів».

M.O. Tsysar, **A.P. Zakora**, **S.A. Ivakhnenko**, **H.D. Ilnytska**, **O.O. Zanyevsky**, **S.O. Gordeiv**

V.Bakul Institute for Superhard materials NAS Ukraine

DEPENDENCE OF THE SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRISTALS OF IIa TYPE WITH OCTAHEDRAL HABIT STATIC STRENGTH ON THEIR SIZE

The method of coaxial compression was used to determine the static strength of the synthetic diamond single crystals of IIa type and the size of 2–2,5 mm, grown by spontaneous crystallization at high pressures and temperatures. The original single crystals for strength testing were pre-sorted and classified by size and shape, as well as subjected to magnetic separation to collect samples with a minimum amount of solvent metal inclusions in order to ensure uniform structural characteristics. To determine the value of static strength, a special manipulator has been developed, which made it possible to test samples of synthetic diamond single crystals under uniaxial compression with forces up to 50 kN. The dependence of the static strength on the crystal size is obtained. These data allowed us to conclude that the use of structurally perfect type IIa single crystals is promising for use as cutting elements in various types of drilling and single-chip tools.

***Key words**: single crystal, IIa type HTHP-diamond, octahedral habit, static strength, diamond tool.*

А.М. Цысарь, А.П. Закора, С.А. Ивахненко, Г.Д. Ильницкая, О.А. Заневский, С.А. Гордеев

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ЗАВИСИМОСТЬ СТАТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ТИПА IIa ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ГАБИТУСА ОТ ИХ РАЗМЕРА

Методом соосного сжатия определена статическая прочность синтетических монокристаллов алмаза типа IIa размером 2–2,5 мм, выращенных путем спонтанной кристаллизации при высоких давлениях и температурах. Исходные монокристаллы для проведения прочностных испытаний были предварительно отсортированы и классифицированы по размеру и форме, а также подвергнуты магнитной сепарации для отбора образцов с минимальным количеством включений металла-растворителя с целью обеспечения единообразных структурных характеристик. Для

определения величины статической прочности разработан специальный манипулятор, позволивший испытывать образцы монокристаллов синтетических алмазов при одноосном сжатии с усилиями до 50 кН. Получена зависимость статической прочности от размеров кристалла. Эти данные позволили прийти к заключению о перспективности использования структурно совершенных монокристаллов типа IIа для применения в качестве режущих элементов в различных видах бурового и однокристального инструмента.

***Ключевые слова**: монокристалл, HTHP-алмазы типа IIа, октаэдрический габитус, статическая прочность, алмазный инструмент.*

Література

1. Suprun O. M., Il'nitskaya G. D., Kalenchuk V. A., Zanevskii O. A., Shevchuk S. N., Lysakovskii V. V. Change of dislocations density in single crystals of various types diamonds depending on the growth temperature and rate // Functional materials. – 2016. – V. 23, №. 4. – P. 552–556.
2. Кадомський С.В. Взаємозамінність, стандартизація та технічні вимірювання деталей машин. – Київ: НУХТ, 2016. – 169с.
3. Лошак М.Г., Шульженко А.А., Александрова Л.И., Гаргин В.Г., Заика Н.И., Лысаковский В.С., Гомеляко В.М. Влияние свойств микропорошков алмаза на прочность и долговечность изготовленных на их основе поликристаллических сверхтвердых материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: Сб. науч. тр.– Вып. 11. –К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С.218–221.
4. Дронова Н.Д., Кузьмина И.Е. Характеристика и оценка алмазного сырья. – М.: МГГУ, 2004. – 400 с.
5. Епифанов В.И., Песина А.Я., Зыков Л.В. Технология обработки алмазов в бриллианты: учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 1987. – 337с.
6. Физические свойства алмаза: справочник / Н. В. Новиков, Ю. А. Кочержинский, Л. А. Шульман и др.; под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наукова думка, 1987. – 189 с.
7. Шульженко А.А., Лошак М.Г., Девин Л.Н. и др. Механические характеристики алмазных композиционных материалов, полученные с использованием алмазов различных размеров// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: Сб. науч. тр.– Вып. 9. – К: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 139–145.
8. ISO 4506:2018 Hardmetals — Compression test. –
9. ISO 15253:2000 Ophthalmic optics and instruments – Optical devices for enhancing low vision.

Надійшла 25.06.21

References

1. Suprun, O. M., Il'nitskaya, G. D., Kalenchuk, V. A., et al. (2016). Change of dislocations density in single crystals of various types diamonds depending on the growth temperature and rate. *Functional materials*, *23*, *4*, 552–556.
2. Kadomskiy, S.V. (2016). *Vzaiemozaminnist, standartyzatsiia ta tekhnichni vymiriuvannia detalei mashyn [Interchangeability, standardization and technical measurements of machine parts]*. Kyiv: NUHT [in Ukrainian].
3. Loshak, M.G., Shulzhenko, A.A., Aleksandrova, L.I., et al. (2008). Vliianie svoistv mikroporoshkov almaza na prochnost i dolgovechnost izhotovlennykh na ikh osnove polikristallicheskikh sverkhtverdykh materialov [Influence of the properties of diamond micropowders on the strength and durability of polycrystalline superhard materials made on their basis]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i*

tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 11, 218–221 [in Russian].
4. Dronova, N.D., & Kuzmina I.E. (2004). *Kharakteristika i otsenka almaznoho siria [Characterization and evaluation of rough diamonds]*. Moskow: MGGU [in Russian].
5. Epifanow, V.I., Pesina, A.Y., & Zykov, L.V. (1987). *Tehnolohiia obrabotki almazov v brilianty [Technology of processing diamonds into polished diamonds]*. Moscow: High school [in Russian].
6. Novikov, N.V., Kocherginskii U.A., Shulman L.A. et al. (1987). *Fizicheskie svoistva almaza [Physical properties of diamond]*, N.V. Novikov (Eds). Kyiv: Naukova dymka [in Russian].
7. Shulzenko A.A., Loshak M.G., Devin L.N. et al. (2006). Mekhanicheskie kharakteristiki almaznikh kompozitsionnykh materialov, poluchenikh s ispolzovaniem almazov razlichnikh razmerov [Mechanical characteristics of diamond composites obtained using diamonds of various sizes]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 9*, 139–145 [in Russian].
8. ISO 4506:2018 Hardmetals — Compression test.
9. ISO 15253:2000 Ophthalmic optics and instruments – Optical devices for enhancing low vision.

УДК 549.211:549.07:535.33.36 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-175-186

А.С. Ніколенко, канд. фіз.-мат. наук; **І.М. Даниленко**; **В.В. Стрельчук**[1], д-р фіз.-мат. наук; **О.О. Шульженко**, чл.-кор. НАН України; **О.М. Соколов**, **В.Г. Гаргін**, кандидати технічних наук; **О.В. Савіцький**; **В.В. Лисаковський**, д-р техн. наук[2]

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028, Київ-28, просп. Науки, 41, e-mail: nikolenko.andrii@gmail.com
[2]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, 04074 м. Київ-74, вул. Автозаводська, 2, Україна, e-mail: kybor@ism.kiev.ua

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ТИПУ IIa і Ib, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ Т-ГРАДІЄНТУ В НРНТ УМОВАХ

Оптичними методами вивчено структурно-домішковий стан монокристалів алмазу типу IIa і Ib, одержаних методом Т-градієнту в НРНТ умовах, визначено їх теплопровідність і електроопір.

Встановлено для зразка типу IIa значне пропускання в ультрафіолетовій (УФ) області спектру з краєм пропускання від 221 нм, що говорить про високий ступінь структурної досконалості кристала. Зразок типу Ib є непрозорим в УФ області, незначне пропускання реєструється в області від 290 нм з різким краєм пропускання поблизу 450 нм. В області довжин хвилі 800–1100 нм обидва зразки демонструють пропускання на рівні ~73%. Вимірюванням теплопровідності зразків визначено, що зразок монокристалу алмазу типу IIa має теплопровідність 1804± 36 Вт/(м·К), а зразок монокристалу алмазу типу Ib – відповідно 948 ± 47 Вт/(м·К). Електричний опір пластини алмазу типу IIa складає $\rho_s = 1{,}3 \cdot 10^{11}$ Ом·см, а для пластини типу Ib (жовтої) був за межами діапазону вимірювань ($\rho_s > 10^{12}$ Ом·см).

Ключові слова: *монокристал алмазу, структурно-домішковий стан, раманівська спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, ультрафіолетова спектроскопія, теплопровідність, електроопір*

Вступ

Бурхливий розвиток в останні роки досліджень по вирощуванню структурно-досконалих монокристалів алмазу з подальшим їх впровадженням в промислове виробництво став можливим в тому числі завдяки застосуванню і різкому зростанню потреби в них в оптиці і науковому приладобудуванні, причиною якого став швидкий розвиток електротехніки та електроніки.

Поряд з стрімким розвитком елементної бази для систем обробки інформації, цілеспрямованими дослідженнями в області НВЧ і оптоелектронних систем, до їх числа, безсумнівно, відноситься так звана екстремальна електроніка, яка об'єднує прилади, призначені для екстремальних умов експлуатації, і забезпечує при їх використанні екстремальні характеристики.

Прилади екстремальної електроніки умовно об'єднують в три взаємопов'язані групи [1]: для експлуатації в умовах високих температур, радіації і агресивних середовищ; для систем з підвищеними значеннями напруг і щільності струму; для систем з підвищеними значеннями показника «потужність–частота». Визначальним фактором у розвитку всіх трьох груп приладів стало використання широкозонних алмазоподібних матеріалів: карбіду кремнію, нітриду алюмінію, галію і бору, а також алмазу.

В ряду цих матеріалів перспективи абсолютного лідерства алмаза в екстремальній електроніці визначають наступні його рекордні параметри: критична напруженість електричного поля E_c = 10 МВ/см; теплопровідність λ = 2000 Вт(/см·К); ширина забороненої зони ΔE = 5,45 еВ; температура Дебая T_D = 1860 К; швидкість поширення звуку υ_s = 10 км/с.

Ряд найважливіших електрофізичних параметрів, що визначають швидкодію приладу, в тому числі V_s – швидкість насичення при дрейфі носіїв в електричному полі для електронів ($1{,}6\cdot10^7$ см/с) і дірок ($1{,}1\cdot10^7$ см/с), знаходяться на рівні аналогічних параметрів напівпровідникових матеріалів, які використовують при створенні високочастотних приладів. Однак, традиційні матеріали – арсенід і нітрид галію – значно програють алмазу по теплопровідності, критичній напруженості поля і ширині забороненої зони. Останній параметр є одним з визначальних з точки зору досягнення максимально високих робочих температур.

Стосовно екстремального мікроприладобудування, слід звернути увагу також на рекордно низький коефіцієнт розширення алмазу (10^{-6} $К^{-1}$) і порівняно невисоке значення відносної діелектричної проникності ε = 5,5.

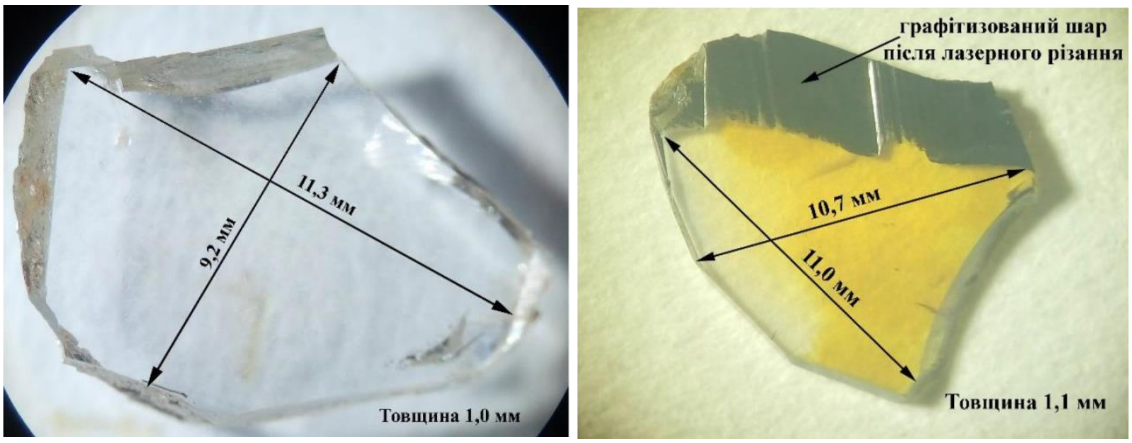
Однак розвиток даного напрямку стримувався нестачею високоякісних кристалів алмазу з необхідними характеристиками. У зв'язку з цим актуальною науково-технічною задачею є синтез великих структурно-досконалих монокристалів алмазу з використанням нових технологічних прийомів і комплексне дослідження їх фізичних властивостей, перш за все оптичних.

Комерційна доступність різного роду алмазних детекторів стала можливою завдяки значному прогресу в технологіях вирощування алмазу, що дозволило за останнє десятиліття практично реалізувати отримання великих монокристалів приладової якості. На даний час одним з перспективних способів, що дозволяє отримувати великі структурно-досконалі кристали з контрольованим домішковим складом і рівномірним розподілом легуючих і фонових домішок, є метод температурного градієнта, тобто перекристалізація вуглецю в області термодинамічної стабільності алмазу на затравці в розчинниках на основі перехідних металів. [2–4].

Метою даної роботи є визначення фізичних властивостей двох зразків синтетичних монокристалів алмазу, що були вирощені методом температурного градієнту в кубічному апараті високого тиску китайського виробництва.

Зразки монокристалів синтетичного алмазу та методи їх дослідження

Для вивчення фізичних властивостей монокристалів алмазу були виготовлені два вихідні зразки монокристалів алмазу IIa і Ib типів, вагою 8,14 і 7,43 карат відповідно (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Зразки монокристалів синтетичного алмазу: а – типу IIa; б – типу Ib

Зразки були вирощені методом температурного градієнту в кубічному апараті високого тиску китайського виробництва з діаметром плунжера 750 мм [5]. Вирощування проводили в сплаві на основі Fe–Co, для вирощування зразку типу IIa в сплав основу додавали Ti. Обидва зразки були кубоктаедричного габітусу з гарно розвинутими гранями октаедру, при цьому зразок IIa типу мав досить гарно розвинуті грані ромбододекаедра і тетрагонтриоктаедра. Дослідну пластину із монокристалу алмаза Ib типу вирізали в напрямку 110. Кристал типу IIa розрізали в напрямку 111 паралельно найбільшій грані октаедра. Різали вихідні зразки за допомогою лазера «*Quazer 3*» фірми *Sarine*, оснащеного системою зеленого лазерного розпилювання, яка пропонує комбіновані переваги високої продуктивності та економічності, низького ризику поломки та гнучкості профілів різання. Завдяки системі двостороннього різання втрати ваги монокристалів були мінімальні. Після різання виготовлені пластини шліфували на алмазних кругах для огранювання алмазів.

Спектри інфрачервоного (ІЧ) поглинання вимірювались при кімнатній температурі з допомогою вакуумного ІЧ Фур'є спектрометра *Bruker Vertex* 70V. Спектри ІЧ пропускання з роздільною здатністю 1.0 $см^{-1}$ (усереднення за 32 скани) реєструвались в діапазоні 7000 – 200 $см^{-1}$ з використанням глобару в якості джерела випромінювання та детектору *DLaTGS*.

Раманівські спектри та спектри фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювались з допомогою потрійного спектрометра *T*-64000 *Horiba Jobin-Yvon*, обладнаного електрично-охолоджуваним Si CCD детектором та мікроскопом *Olympus BX*41. Для збудження використовувалась лінія лазера Ar-Kr з довжиною хвилі 488 нм. Раманівські спектри вимірювались при кімнатній температурі в геометрії на відбивання з роздільною здатністю 0.15 $см^{-1}$ у потрійній моді спектрометру з додаванням дисперсії. Збуджуюче випромінювання потужністю ~ 10 мВт фокусувалось на поверхні зразка з допомогою об'єктиву ×50/NA 0.75 в пляму розміром ~0,8 мкм. Спектри ФЛ вимірювались в одинарній моді спектрометру при температурі 77K з використанням температурної комірки *Linkam THM*S600. Збуджуюче випромінювання потужністю ~ 10 мВт фокусувалось на поверхні зразку з допомогою об'єктиву ×50*xlwd/NA* 0.5 в пляму розміром ~1,2 мкм.

Спектри оптичного пропускання в діапазоні 200–1100 нм вимірювались при кімнатній температурі з допомогою спектрометру *StellarNet EPP*2000-*UVN-SR* з використанням дейтерієвої та галогенової ламп в якості джерела світла.

Питомий електричний опір пластин алмазу при кімнатній температурі вимірювали чотирьохконтактним зондовим методом.

Визначення теплопровідності зразків проводили за допомогою двох пристроїв для вимірювання теплопровідності [6]. Принципи дії обох ґрунтуються на нестаціонарних методах дослідження.

Перший пристрій – це вимірювач теплопровідності ІТ-02Ц, призначений для експериментального визначення питомої теплопровідності матеріалів контактним методом [7]. Вимірювання теплопровідності проводили методом порівняння з еталонним зразком того ж розміру з матеріалу, теплопровідність якого відома. У наших експериментах використовували еталонний диск з хімічно чистої міді (99,9%), теплопровідність якої згідно табличних даних становила 400 Вт/(м×К).

Другий пристрій – це прилад *LFA 427 NetzschCompany* для вимірювання теплопровідності методом лазерного спалаху (LFA-метод). Для визначення величини температуропровідності використовували розрахункову модель «Кейп-Леман + імпульсна корекція»[1].

Результати вимірювань та їх обговорення

Спектроскопія ІЧ поглинання (FTIR spectroscopy)

Спектри ІЧ поглинання досліджуваних пластин алмазу (рис. 2) є типовими для алмазу типу Ib та IIa [8].

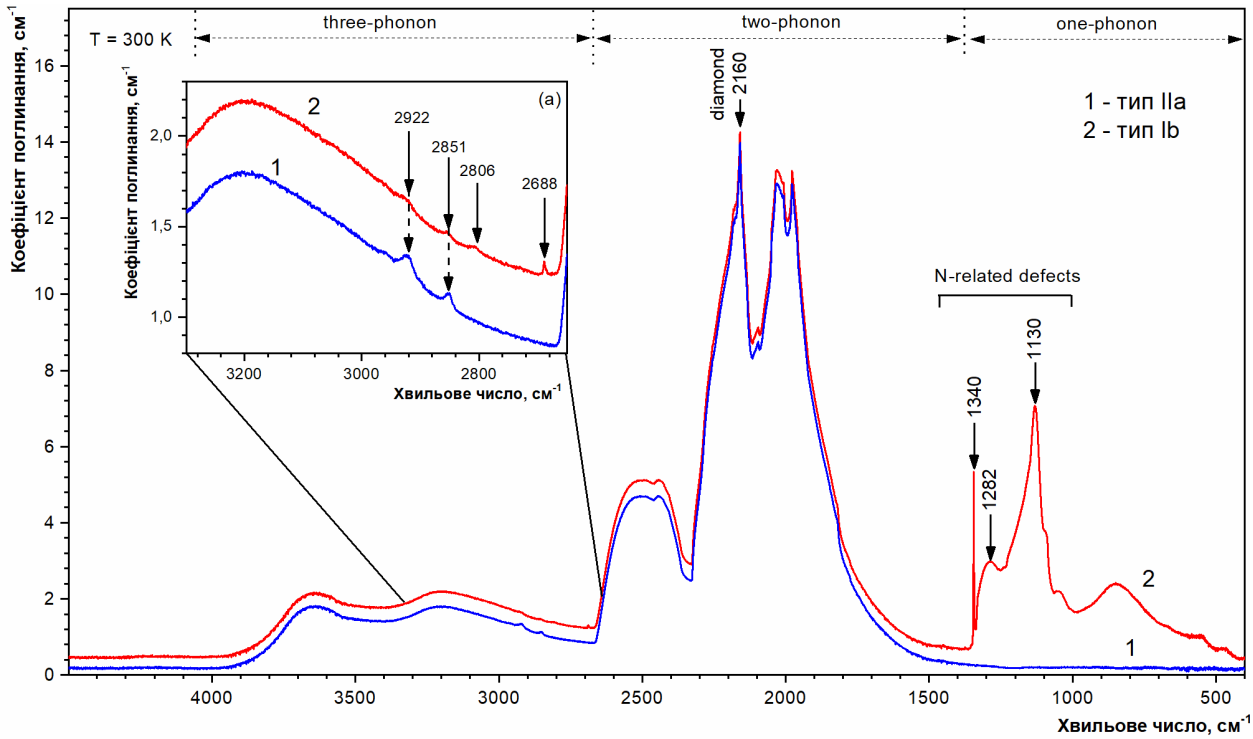


Рис. 2. Спектральна залежність коефіцієнту ІЧ поглинання досліджуваних пластин алмазу типу Ib та IIa (T = 300 K. $\lambda_{зб}$ = 488 нм). На вставці (а) у збільшеному масштабі наведено спектри в діапазоні 3300–2650 см$^{-1}$

[1] Вимірювання були виконані в лабораторії теплофізичних досліджень в м. Краков (Department of Ceramics and Refractories, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology in Krakow, Poland)

В спектрах обох зразків в області двофононного (2600–1400 $см^{-1}$) та трьохфононного (4000–2600 $см^{-1}$) поглинання реєструються смуги поглинання гратки алмазу з чітко вираженою вузькою двофононною смугою поглинання оптичними фононами алмазу з частотою 2160 $см^{-1}$. Для алмазу типу Ib в діапазоні однофононного поглинання (1400–400 $см^{-1}$) додатково реєструється серія дефекто-індукованих коливних смуг, зумовлених домішкою азоту з чітко вираженими вузькими смугами на частотах 1345 та 1131 $см^{-1}$, що є типовим для ізольованої домішки азоту в гратці алмазу. Слід відзначити, що слабка відносна інтенсивність смуги поглинання на частоті 1286 $см^{-1}$ свідчить про незначну кількість агрегатів домішки азоту у вигляді *A*-центрів. Аналіз інтенсивності даних смуг поглинання за відомими емпіричними співвідношеннями [9] дозволяє провести оцінку концентрації домішки азоту в алмазі. Так, аналіз коефіцієнта поглинання на частоті смуги 1131 $см^{-1}$, отриманий з врахуванням товщини досліджуваного зразка 1050 мкм, дає значення концентрації азоту для зразка алмазу типу Ib в околі 160 ± 12 ppm. Відзначимо також, що в спектрах обох зразків не зареєстровано смуг поглинання, зумовлених переходами з основного в збуджені стани акцепторного центру домішки бору, найбільш інтенсивні смуги якого очікуються при ~ 2800 $см^{-1}$ (347 меВ) та 2454 $см^{-1}$ (304 меВ) [10], що свідчить про відсутність даної домішки, принаймні в концентрації вище детектуючої здатності даного методу.

Смуги при 2922 та 2851 $см^{-1}$ для зразка типу Ib, а також додаткові смуги при 2806 та 2688 $см^{-1}$ для зразка типу IIa можуть бути обумовлені присутністю в алмазі домішки водню [8]. Зокрема дублет зі спектральним положенням смуг, що може змінюватися в межах від 2840 до 2862 $см^{-1}$ та від 2904 до 2927 $см^{-1}$ залежно від походження та структурної досконалості алмазу, завжди реєструється в *CVD* алмазних плівках [8]. Природа даного дублету пов'язана асиметричними та симетричними валентними C-H коливаннями в метиленових -CH_2- групах з sp^3-зв'язками [11]. Подібна дублетна структура, а також додаткові смуги в діапазоні 2800–2680 $см^{-1}$ реєструються в деяких кристалах алмазу, синтезованих з розчинів вуглецю в розплавах металів в області термодинамічної стабільності алмазу [12].

Раманівська спектроскопія (Raman spectroscopy)

В раманівських спектрах кристалів кубічної сингонії з просторовою групою симетрії O_h^7 до яких відноситься алмаз, дозволеним є коливання, яке відповідає хвильовому числу ~1332 $см^{-1}$, а також обертони і складові коливання за участю інших фононів [15]. Спектр КР першого порядку кристалів алмазу складається з однієї вузької лінії з хвильовим числом 1332 $см^{-1}$. Домішки, включення, внутрішня напруга в кристалі, присутність розупорядкованих або сегрегованих фаз призводять до уширення і зміщення раманівської лінії, появи додаткових широких смуг в спектрі. Півширина лінії 1332 $см^{-1}$ (*FWHM*-фактор) служить критерієм чистоти і якості алмазу [16].

В раманівських спектрах обох зразків (рис. 3) реєструються інтенсивна коливна F_{2g}-смуга алмазу з частотою 1333,1 $см^{-1}$, зумовлена розсіянням першого порядку на оптичних фононах центру зони Бріллюена алмазу. Півширина даної смуги для зразків Ib та IIa складає 2,2 та 2,1 $см^{-1}$ відповідно (таблиця).

Таблиця 1. **Частотне положення ω та півширина Γ фононної смуги F2g алмазу**

Sample	ω, cm-1	Γ, cm-1
Ib	1333.1	2.2
IIa	1333.1	2.1

В області 2100–2700 $см^{-1}$ для обох зразків також реєструється серія двохфононних смуг розсіяння, а для зразка Ib поблизу 780 $см^{-1}$ також реєструється широка смуга розсіяння, зумовлена сигналом ФЛ від нейтральних 2*N*-*V* (*H*3) чи 4*N*-2*V* (*H*4) центрів [8, 13]. Для підтвердження даного припущення додатково проводились вимірювання спектрів ФЛ при низьких температурах.

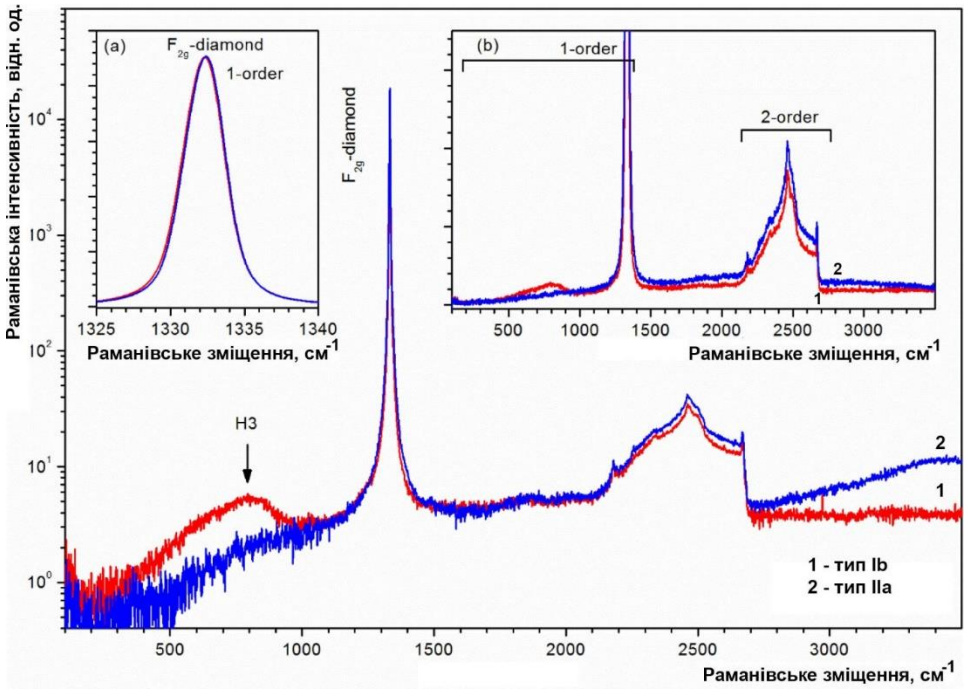


Рис. 3. Раманівські спектри пластин алмазів типу Ib та IIa, подані в логарифмічному масштабі (T = 300 K. λзб = 488 нм). На вставці (a) наведено нормовані раманівські спектри в області F2g смуги алмазу. На вставці (b) показано раманівські спектри у збільшеному масштабі

Спектри фотолюмінесценції (PL spectroscopy)

Спектри ФЛ зразків наведено на рис. 4.

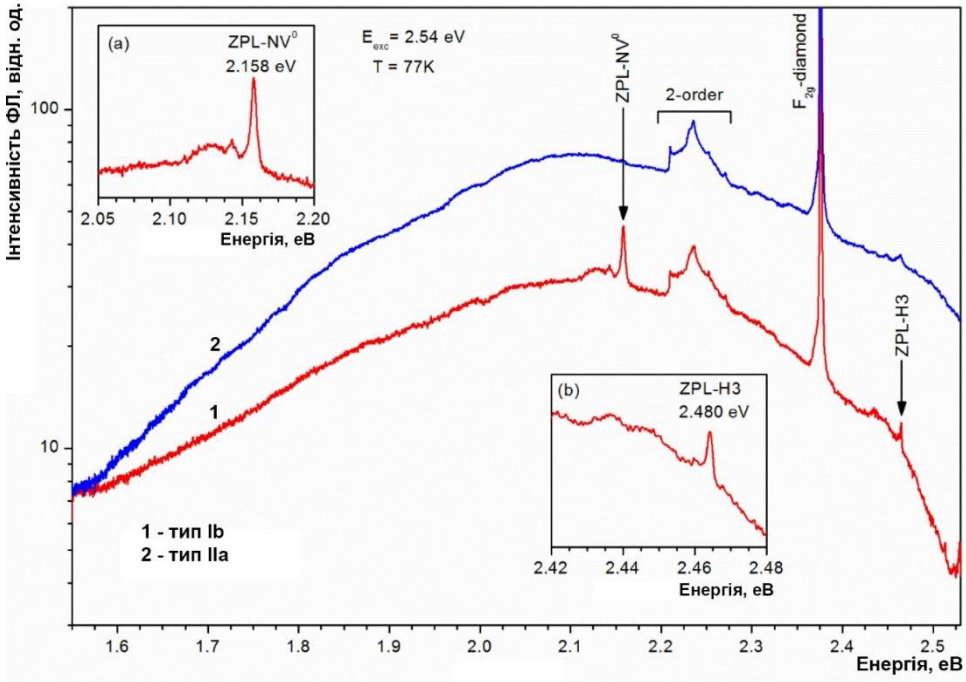


Рис. 4. Спектри ФЛ пластин алмазів типу Ib та IIa, виміряні при T = 77 K та λзб = 488 нм

В спектрах ФЛ обох зразків при температурі 77 К та збудженні 488 нм (2,54 еВ) реєструється широка смуга в діапазоні 1,6–2,5 еВ. Для зразка алмазу типу Ib додатково реєструються вузька смуга з максимумом при 2,158 еВ (574,6 нм) та півширину 3,9 меВ, яка може бути віднесена до нуль-фононної смуги випромінювання нейтральних NV^0 центрів, які є типовими для кристалів алмазу з домішками азоту [8, 14].

Слід зазначити, що сигнал від заряджених *NV*-центрів, нуль-фононна смуга яких очікується при 1,94 (637 нм), в спектрі не реєструється. Для кристалів алмазу типу Ib з високою концентрацією азоту інтенсивність смуги випромінювання нейтральних NV^0 центрів, як правило, є низькою, що зумовлено тим фактом, що за високого положення рівня Фермі основним є заряджений NV^0-стан даного центру. Зниження рівня Фермі внаслідок, наприклад, нейтронного опромінення призводить до поступового зниження інтенсивності смуги випромінювання NV^0-центру та зростання інтенсивності смуги центру NV^0 [17].

Спектроскопія поглинання в видимій та ультрафіолетовій областях (VIS-UV optical spectroscopy)

Відомо, що практично всі дефекти кристалічної решітки алмазу, які мають істотний вплив на його властивості, проявляються в поглинанні світла в УФ та видимому діапазонах спектру [18].

Отримані нами спектри оптичного пропускання в цілому є типовими для алмазів типу IIa та Ib (рис. 5) і добре узгоджуються зі спектрами монокристалів синтетичного алмазу, приведеними в [19].

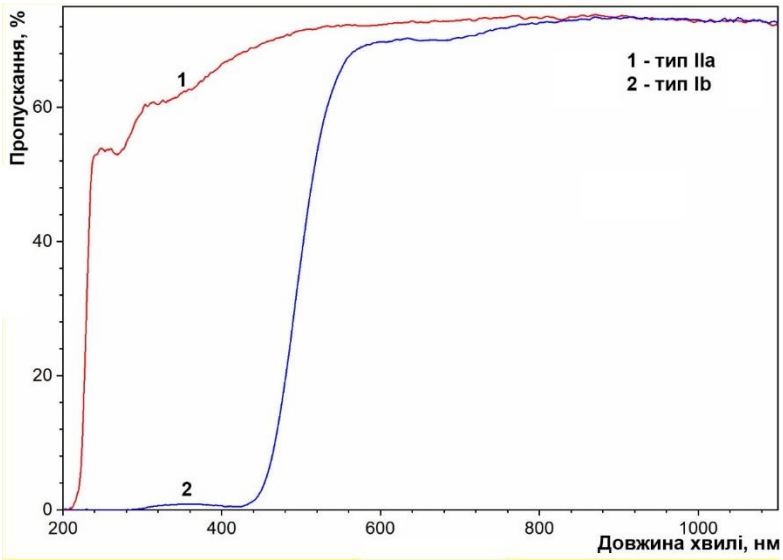


Рис. 4. Спектри оптичного пропускання пластин алмазів типу Ib та IIa, виміряні при кімнатній температурі

Так, для зразка типу IIa реєструється значне пропускання в ультрафіолетовій (УФ) області спектру з краєм пропускання від 221 нм, що говорить про високий ступінь структурної досконалості кристала. Поряд з цим спостерігається зниження пропускання в області з максимумом ~275 нм, пов'язане з наявністю в решітці алмазу *C*-дефектів – поодиноких атомів азоту в заміщуючому положенні [18].

Зразок типу Ib є непрозорим в УФ області, незначне пропускання реєструється в області від 290 нм з різким краєм пропускання поблизу 450 нм. Оптичне поглинання в синій області спектру для алмазів типу Ib обумовлено поглинанням домішки азоту у вигляді одиночних атомів заміщення (*C*-центри), агрегатів (*A*- та *B*-центри) або комплексів з власними дефектами,

зокрема, вакансіями (*N*3- та *H*3-центри), що зумовлює жовтий колір таких кристалів [8]. В області довжин хвилі 800–1100 нм обидва зразки демонструють пропускання на рівні ~73%.

Теплопровідність

Вимірюванням теплопровідності зразків за допомогою вимірювача теплопровідності ІТ-02Ц встановлено, що зразок монокристалу алмазу типу IIa має теплопровідність 1804± 36 Вт/(м·К), а зразок монокристалу алмазу типу Ib – відповідно 948 ± 47 Вт/(м·К). Одержані значення теплопровідності добре корелюють з результатами, наведеними в [20–22]. Більш низька теплопровідність в монокристалі алмазу типу Ib є наслідком наявності в ньому домішки азоту в різних структурних станах [23].

Вимірювання теплопровідності зразка монокристалу алмазу типу Ib за допомогою вимірювача теплопровідності прилад LFA 427 дало значення теплопровідності – 681 ± 16 Вт/(м·К). Більш низьке значення теплопровідності монокристалу алмазу типу Ib, виміряне за допомогою приладу *LFA* 427, пояснюється тим, що, по-перше, зразок мав неправильну форму. По-друге, сигнал знаходився на межі виявлення вимірювання для утримувача зразка, яким оснащений прилад, на якому проводили вимірювання.

Електрофізичні властивості

Електрофізичними дослідженнями встановлено, що обидві пластини характеризуються досить високим питомим опором. Так, електричний опір пластини алмазу типу IIa складав $\rho_s = 1{,}3\cdot10^{11}$ Ом·см, а для пластини типу Ib (жовтої) був за межами діапазону вимірювань ($\rho_s > 10^{12}$ Ом·см).

Таким чином, одержані експериментальні дані по структурно-домішковому стану монокристалів алмазу типу IIa і Ib, одержаних методом *T*-градієнту в *HPHT* умовах, та їх теплопровідності і електроопору будуть сприяти подальшому удосконаленню технології вирощування структурно-досконалих монокристалів алмазу, придатних для використання в електронному приладобудуванню взагалі і в пристроях екстремальної електроніки зокрема.

Висновки

1. В ІЧ спектрах обох зразків в області двофононного (2600–1400 $см^{-1}$) та трьохфононного (4000–2600 $см^{-1}$) поглинання реєструються смуги поглинання гратки алмазу з чітко вираженою вузькою двофононною смугою поглинання оптичними фононами алмазу з частотою 2160 $см^{-1}$.

2. В ІЧ спектрах обох зразків не зареєстровано смуг поглинання, зумовлених переходами з основного в збуджені стани акцепторного центру домішки бору, що свідчить про відсутність даної домішки, принаймні в концентрації вище детектуючої здатності даного методу.

3. В раманівських спектрах обох зразків в області двофононного (2600–1400 $см^{-1}$) та трьохфононного (4000–2600 $см^{-1}$) поглинання реєструються смуги поглинання гратки алмазу з чітко вираженою вузькою двофононною смугою поглинання оптичними фононами алмазу з частотою 2160 $см^{-1}$. Для алмазу типу Ib в діапазоні однофононного поглинання (1400–400 $см^{-1}$) додатково реєструється серія дефекто-індукованих коливних смуг, зумовлених домішкою азоту з чітко вираженими вузькими смугами на частотах 1345 та 1131 $см^{-1}$, що є типовим для ізольованої домішки азоту в гратці алмазу.

4. Для зразка типу IIa реєструється значне пропускання в ультрафіолетовій (УФ) області спектру з краєм пропускання від 221 нм, що говорить про високий ступінь структурної досконалості кристала. Зразок типу Ib є непрозорим в УФ області, незначне пропускання реєструється в області від 290 нм з різким краєм пропускання поблизу 450 нм. Оптичне поглинання в синій області спектру для алмазів типу Ib обумовлено поглинанням домішки

азоту у вигляді одиночних атомів заміщення (*C*-центри), агрегатів (*A*- та *B*-центри) або комплексів з власними дефектами, зокрема, вакансіями (*N*3- та *H*3-центри), що зумовлює жовтий колір таких кристалів в області довжин хвилі 800–1100 нм. Обидва зразки демонструють пропускання на рівні ~73%.

5. Вимірюванням теплопровідності зразків за допомогою вимірювача теплопровідності ІТ-02Ц встановлено, що зразок монокристалу алмазу типу IIa має теплопровідність 1804± 36 Вт/(м·К), а зразок монокристалу алмазу типу Ib – відповідно 948 ± 47 Вт/(м·К).

6. Електричний опір пластини алмазу типу IIa складає $\rho_s = 1{,}3\cdot10^{11}$ Ом·см, а для пластини типу Ib (жовтої) був за межами діапазону вимірювань ($\rho_s > 10^{12}$ Ом·см).

Дана робота виконана за підтримки Національного Фонду Досліджень України, проект № 2020.02/0160 «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів».

A.S. Nikolenko, **I. M. Danylenko**, **V.V. Strelchuk**[1]; **A.A. Shulzhenko**, **A.N. Sokolov**, **V.H. Harhin**, **O.V. Savitskyi**, **V.V. Lysakovskyi**[2]

[1]*V.Ye. Loshkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Science of Ukraine*
[2]*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine*

PHYSICAL PROPERTIES OF TYPE IIa AND Ib DIAMOND SINGLE CRYSTALS OBTAINED BY THE T-GRADIENT METHOD AT HRHT CONDITIONS

The structural impurity state of diamond single crystals of type IIa and Ib obtained by the T-gradient method in NRNT conditions was studied by optical methods, and their thermal conductivity and electrical resistance were determined.

A significant transmission in the ultraviolet (UV) region of the spectrum with a transmission edge of 221 nm was found for the type IIa sample, which indicates a high degree of structural perfection of the crystal. The type Ib sample is opaque in the UV region, low transmission is registered in the region from 290 nm with a sharp transmission edge near 450 nm. In the wavelength range of 800–1100 nm, both samples show transmission at the level of ~ 73%. By measuring the thermal conductivity of the samples, it was determined that the sample of diamond single crystal type IIa has a thermal conductivity of 1804 ± 36 W/(m·K), and the sample of diamond single crystal type Ib - respectively 948 ± 47 W/(m·K). The electrical resistance of the type IIa diamond plate is $\rho_s = 1.3\cdot10^{11}$ Ohm·cm, and for the type Ib plate (yellow) it was outside the measurement range ($\rho_s > 10^{12}$ Ohm·cm).

***Key words**: diamond single crystal, structural impurity state, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, thermal conductivity, electrical resistance*

А.С. Николенко, **И.Н. Даниленко**, **В.В. Стрельчук**[1]; **А.А. Шульженко**, **А.Н. Соколов**, **В.Г. Гаргин**, **А.В. Савицкий**, **В. В. Лысаковский**[2]

[1]*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины*
[2]*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины*

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ТИПА IIa И Ib, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ Т-ГРАДИЕНТА В НРНТ УСЛОВИЯХ

Изучено оптическими методами структурно-примесное состояние монокристаллов алмаза типа IIa, и Ib, полученных методом Т-градиента в НРНТ условиях, определены их теплопроводность и электросопротивление.

Установлено для образца типа IIa значительное пропускание в ультрафиолетовой (УФ) области спектра с краем пропускания от 221 нм, что говорит о высокой степени структурного

совершенства кристалла. Образец типа Ib является непрозрачным в УФ области, незначительное пропускание регистрируется в области от 290 нм с резким краем пропускания вблизи 450 нм. В области длин волны 800–1100 нм оба образца демонстрируют пропускание на уровне ~73%. Измерением теплопроводности образцов определено, что образец монокристалла алмаза типа IIa имеет теплопроводность 1804±36 Вт/(м·К), а образец монокристалла алмаза типа Ib – соответственно 948±47 Вт / (м·К). Электрическое сопротивление пластины алмаза типа IIa составляет $\rho_s = 1.3 \cdot 10^{11}$ *Ом·см, а для пластины типа Ib (желтой) был вне диапазона измерений (*$\rho_s > 10^{12}$ *Ом·см).*

Ключевые слова: *монокристалл алмаза, структурно-примесное состояние, рамановская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ультрафиолетовая спектроскопия, теплопроводность, электросопротивление*

Література

1. Лучинин В., Мальцев П., Маляков Е. Карбид кремния стратегический материал электроники будущего // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 1997. – № 3–4. – С. 61–64.
2. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of Diamond and Graphite // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – V. 46, N 9. – P. 3668–3676; doi:10.1063/1.1841272.
3. Strong H. M. Chrenko R. M. Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 75, N 12. – P. 1838–1843.
4. Новиков Н. В., Балабанов П. А., Лысаковский В. В., Шевчук С. Н. Применение аппарата высокого давления «BELT-40» для выращивания монокристаллов алмаза на затравках // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 15. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – С. 227–231.
5. Лысаковский В.В. Проблемы выращивания монокристаллов алмаза на затравках с использованием шестипуансонных аппаратов высокого давления большого объема // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 17. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – С. 204–208.
6. Шульженко О.О., Jaworska L., Соколов О.М., Лисаковський В.В., Гаращенко В.В., Гаргін В.Г., Кузьменко Є.Ф. Теплопровідність пластинок монокристалів алмазу типу Ib і IIa, одержаних методом Т-градієнту в НРНТ умовах // Інструментальне матеріалознавство. Вип. 23. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 261–269.
7. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулакова М.В. Устройство для измерения теплопроводности высокотеплопроводных материалов // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 248.
8. Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. – 502 p.
9. Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., Van Wyk J.A., Woods G. S. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond // Philosophical Magazine B. – 1994. – V. 69. – P. 1141–1147.
10. Thonke K. The boron acceptor in diamond // Semicond. Sci. Technol. – 2003. – V. 18. – P. S20–S26.
11. Phillips R., Wei J., Tzeng Y. High quality flame-deposited diamond films for IR optical windows // Thin Solid Films. – 1992. – V. 212. – P. 30–34.

12. Ekimov E.A., Klimim S.A., Borovikov H.F., Saparin G.V., SObyden.K., Rulev G.B. Optically Active Centers in Diamond As-Grown at Temperatures 1200–1350°C // Scanning. – 1997. – V. 19. – P. 469–476.
13. Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kalinin A.A., Shatsky V.S. Effect of HPHT Treatment on Spectroscopic Features of Natural Type Ib-IaA Diamonds Containing Y Centers // Crystals. – 2020. – V. 10. – P. 378.
14. Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J., Nesladek M. Photochromism of vacancy-related centres in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. – V. 12. – P. 189–199.
15. Lawson S. C., Kanda H. // Diam. Rel. Mater. – 1993. – V. 2, N 2-4. – P. 130–135.
16. Соловьев В.С., Гусаков Г.А., Крекотень О.В., Семенов Е.А., Воропай Е.С., Самцов М.П., Деменщенок А.Н. Состав и пространственное распределение атомов примесей в монокристаллах синтетического алмаза // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2000. – № 2. – С. 31–37.
17. Mita Y. / Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation // Phys. Rev. – 1996. – B 53, N 17. – P. 11360–11364.
18. Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Клюев и др.; Отв. ред. И.И. Шафрановский; АН СССР, Ин-т геологии руд. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – М.: Наука, 1986. – 220 с.
19. Strong H. M., Chrenko R. M. Further Studies on Diamond Growth Rates and Physical Properties of Laboratory-Made Diamond // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 76, N 28. – P. 1838–1843.
20. Berman R., Hudson P. R. W., Martinez M. Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1975. – Vol. 8, N 21. – P. L430–L434.
21. Slack G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – Vol. 34. – P. 321–335.
22. ОситинскаяТ.Д. Теплопроводность монокристаллов природных и синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1980. – № 4. – С. 13–16.
23. Physical Properties of Diamond / R. Berman (Ed.). – Clarendon Press/Oxford Univ. Press, 1965. – 443 p.

Надійшла 02.06.21

References

1. Luchinin, V., Maltsev, P., & Mliakov, E. (1997). Karbid kkremniia stratehicheskii material elektronoki budushcheho [Silicon carbide a strategic material for the electronics of the future]. Elektronika: *Nauka, Tekhnolohiia, Biznes – Electronics: Science, Technology, Business, 3–4,* 61–64.
2. Strong, H. M., & Hanneman, R. E. (1967). Crystallization of Diamond and Graphite. *The Journal of Chemical Physics, 46, 9,* 3668–3676 [In Russian].
3. Strong, H. M., & Chrenko, R. M. (1971). Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *The Journal of Physical Chemistry, 75, 12,* 1838–1843.
4. Novikov, N.V., Balabanov, P.A., Lysakovskii, V.V., & Shevchuk, S.N. (2012). Primenenie apprata vysokoho davleniia «BELT-40» dlia vyrashchivaniia monokristallov almaza na zatravke. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 15,* 227–231 [In Russian].
5. Lysakovskii, V.V. (2014). Problemy vyrashchivaniia monokristallov almaza na zatravkakh s ispolzovaniem shestipuansonnykh apparatov vysokoho davleniia bolsoho obema. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia*

ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 17, 204–208 [In Russian].
6. Shulzhenko, A.A., Jaworska, L., Sokolov, A.N., et al. (2020). Teploprovidnist plastynok monokrystaliv almazu typu Ib i IIa, oderzhanykh metodom T-hradiientu v HPHT umovakh [Thermal conductivity of diamond single crystal plates of type Ib and IIa obtained by T-gradient method in HRHT conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental materials science, 23,* 261–269 [In Russian].
7. Azima, Yu.I., Beliaev, Yu.I., & Kulakova, M.V. (1985). Ustroistvo dlia izmereniia teploprovodnosti vysokoteploprovodnykh materialov. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and experimental technique, 4,* 248 [In Russian].
8. Zaitsev, A. M. (2001). *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
9. Kiflawi, I., Mayer, A.E., Spear, P.M., et al. (1994). Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond. *Philosophical Magazine B, 69,* 1141–1147.
10. Thonke, K. (2003). The boron acceptor in diamond. *Semicond. Sci. Technol, 18,* S20–S26.
11. Phillips, R., Wei, J., & Tzeng, Y. (1992). High quality flame-deposited diamond films for IR optical windows. *Thin Solid Films, 212,* 30–34.
12. Ekimov, E.A., Klimim, S.A., Borovikov, H.F., et al. (1997). Optically Active Centers in Diamond As-Grown at Temperatures 1200–1350°C. *Scanning, 19,* 469–476.
13. Kupriyanov, I.N., Palyanov, Y.N., Kalinin, A.A., & Shatsky, V.S. (2020). Effect of HPHT Treatment on Spectroscopic Features of Natural Type Ib-IaA Diamonds Containing Y Centers. *Crystals, 10,* 378.
14. Iakoubovskii, K., Adriaenssens, G.J., & Nesladek, M. (2000). Photochromism of vacancy-related centres in diamond. J. *Phys.: Condens. Matter, 12,* 189–199.
15. Lawson, S. C., & Kanda, H. (1993). *Diam. Rel. Mater, 2, 2-4,* 130–135.
16. Soloviev, V.S., Husakov, H.A., Krekoten, O.V., et al. (2000). Sostav I prostranstvennoe raspredelenie atomov primesei v monokristallakh sinteticheskoho almaza [Composition and spatial distribution of impurity atoms in synthetic diamond single crystals]. *Vestnik Belorusskoho hosudarstvennoho universiteta/ Ser. 1, Fizika. Matematika. Informatika – Bulletin of the Belarusian State University. Ser. 1, Physics. Maths. Computer science, 2,* 31–37 [In Russian].
17. Mita Y. (1996). Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation. *Phys. Rev., B 53,* 17, 1136011364.
18. Bokii, H.B., Bezrukov, H.N., Kliuev, Yu.A., et al. (1986). *Prirodnye I sinteticheskie almazy [Natural and synthetic diamonds].* I.I. Shafranovskii (Ed.). Moscow: Nauka [In Russian].
19. Strong, H. M., & Chrenko, R. M. (1971). Further Studies on Diamond Growth Rates and Physical Properties of Laboratory-Made Diamond. *The Journal of Physical Chemistry, 76, 28,.* 1838–1843.
20. Berman, R., Hudson, P. R. W., & Martinez, M. (1975). Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity. *Journal of Physics C: Solid State Physics, 8, 21,* L430–L434.
21. Slack, G. A. (1973). Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids, 34,* 321–335.
22. Ositinskaia, T.D. (1980). Teploprovodnost monokristallov prirodnykh I sinteticheskikh almazov [Thermal conductivity of single crystals of natural and synthetic diamonds*]. Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 4,* 13–16 [In Russian].
23. Berman, R. (Ed.). (1965). *Physical Properties of Diamond.* Clarendon Press/Oxford Univ. Press.

УДК 671.152 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-187-195

А.В. Ножкина, д-р техн. наук[1, 2*], **Э.Р. Катаева**[1, 2], **А.П. Кручинина**[1, 2]

[1]Акционерное общество «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента», Россия, 107996, г. Москва, ул. Гиляровского, д. 65, стр. 1
[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, 4
**e-mail: nojkina@inbox.ru*

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОБРАБОТКУ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

В данной работе представлены результаты исследования свойств алмазных микропорошков с покрытиями Ni-Si-Sn и Fe-Si-Sn, применяемых для шлифования алмазов. Экспериментально установлены методом рентгенофазового анализа составы покрытий, включающие ингибиторы и катализаторы графитизации. Исследован процесс обработки монокристаллов синтетических алмазов микропорошками с разработанными покрытиями в сравнении с непокрытыми порошками. Показано увеличение скорости обработки монокристаллов синтетических алмазов в результате применения химически активных по отношению к углероду соединений.

Ключевые слова: *алмазный микропорошок, покрытие, синтетический алмаз, физико-химическая обработка.*

Введение

Развитие современной промышленности требует специальных свойств материалов, которыми обладает алмаз. В настоящее время алмаз широко используется как в традиционных ювелирной и обрабатывающей промышленностях [1], так и во многих высокотехнологичных сферах [2]. Способность синтезировать крупные алмазы методом высокой температуры и высокого давления (HPHT) открывает новые возможности в различных областях. Кристаллы весом более пяти карат уже производятся в больших объемах [3]. За последнее десятилетие в технологии синтеза алмазов совершен «прорыв»: компания «*New Diamond Technology*» (Россия) смогла синтезировать рекордно большой монокристаллический алмаз (62 кар) [4]. Однако, благодаря сочетанию высочайшей твердости и хрупкости превратить алмазное сырье в качественную алмазную продукцию (ограненную ювелирную вставку, линзу, пластину, наковальню и др.) является сложной задачей, которая требует профессиональных навыков обработчиков. Для повышения качества и эффективности данного процесса, а также возможности его автоматизации, разработан инновационный способ обработки алмаза.

Традиционно алмаз обрабатывают механически с применением алмазного микропорошка. При этом зерна алмазного микропорошка «выкалывают» частицы из обрабатываемого алмазного монокристалла по «мягкому» направлению. Такое воздействие приводит к возникновению микротрещин и очагов напряжений, которые являются причинами разрушения кристаллов. Инновационный способ обработки алмаза основан на явлении его графитизации. Графитизированная поверхность обрабатываемого алмаза разрушается намного легче, не образуя при этом описанных дефектов. При нормальных условиях, являющихся метастабильными для алмаза [5], графитизации алмаза не происходит из-за чрезвычайно малой скорости процесса. Однако, ее можно ускорить повышением температуры, а также применяя активные по отношению к углероду элементы, такие как переходные и

карбидообразующие непереходные металлы [6]. При шлифовании алмаза активные элементы могут входить в состав шаржированной в ограночный диск абразивной смеси.

Природа взаимодействия алмаза с металлом описана в работе [7]: взаимодействие алмаза с карбидообразующими металлами проходит через стадию каталитического фазового превращения алмаза в графит (рис. 1).

$$C_{алм} + Me \xrightarrow{R_1} C_{аморф} \xrightarrow{R_2} C_{графит} \xrightarrow{R_3} MeC$$

Рис. 1. Схема взаимодействия алмаза с карбидообразующими непереходными металлами [7]

В результате такого взаимодействия углерод аморфизируется со скоростью реакции R_1, далее аморфный углерод рекристаллизуется в графит со скоростью реакции R_2, после чего образуется карбид со скоростью реакции R_3. Если реакция карбидообразования проходит с большей скоростью, чем разрушение кристаллической решетки алмаза ($R_3 > R_1$), поверхность алмаза покрывается карбидами, которые ограничивают взаимодействие алмаза и металла, защищая алмаз от графитизации. При ином соотношении скоростей ($R_3 < R_1$) поверхность алмаза оказывается покрытой слоем графита.

Активные по отношению к углероду элементы в контакте с алмазом уменьшают необходимую для разрушения прочных связей между углеродом в алмазе энергию (рис. 2).

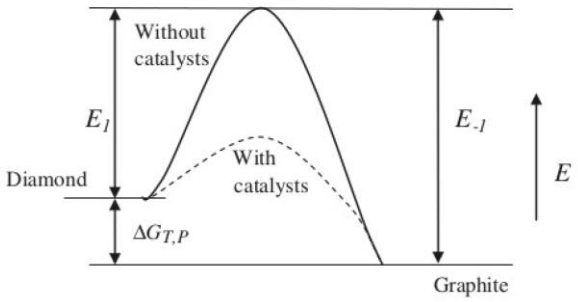


Рис. 1. Энергетическая диаграмма перехода алмаза в графит [8]

В данной работе в качестве активных по отношению к углероду элементов — металлов-катализаторов графитизации использованы никель и железо. Из приведенных в работе [6] данных видно, что при контакте алмаза с никелем энергия графитизации уменьшается с 479 кДж/моль до 458 кДж/моль, а с железом – с 479 кДж/моль до 430 кДж/моль.

Кремний образует прочные в термодинамическом отношении карбиды [6], которые защищают зерна алмазного микропорошка от графитизации. Таким образом, идея применения покрытия заключается в одновременной защите алмазного микропорошка от разрушения и ускорении графитизации обрабатываемого алмазного монокристалла.

В работе [9] представлены результаты исследования влияния покрытия *Ni-Si-Sn* (КМ20) на шлифование монокристалла природного алмаза и установлено, что микропорошок с покрытием КМ20 имеет вдвое больший коэффициент съёма с природного алмаза по сравнению с микропорошком без покрытия за счет эффекта влияния физико-химической среды на скорость обработки кристалла.

Материалы и методы исследования

Данная работа посвящена исследованию влияния химически активных к углероду элементов, входящих в состав исследуемых покрытий алмазных микропорошков, на процессы механической обработки синтетических алмазов.

Материалами исследования являются:

- алмазные микропорошки непокрытые: АСМ 10/7 и АСМ 14/10;
- алмазные микропорошки с покрытием Ni-Si-Sn: АСМ 10/7 КМ20;
- алмазные микропорошки с покрытием Fe-Si-Sn, изготовленные по различным технологиям: АСМ 10/7 КМ20-Fe (С) и АСМ 10/7 КМ20-Fe (Ш);

- монокристаллы синтетических алмазов диаметрами 3,8 мм (рис. 3) и 5,2 мм (рис. 4).

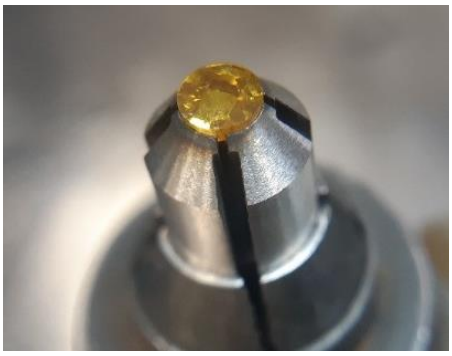


Рис. 2. Образец алмаза, закрепленный в цанге, d = 3,8 мм

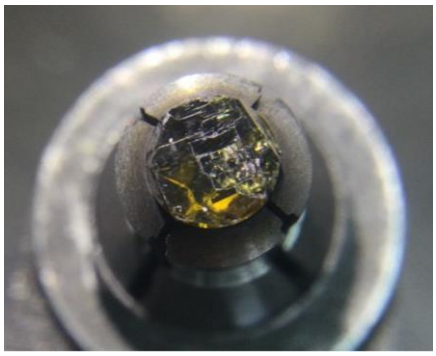


Рис. 3. Образец алмаза, закрепленный в цанге, d = 5,2 мм

Методами исследования являются:

- рентгенофазовый анализ (РФА) алмазных микропорошков с покрытием на автоматизированной рентгеновской установке ДРОН-3;
- исследование съема массы обрабатываемых монокристаллов синтетических алмазов с применением алмазных микропорошков с покрытиями и без на ограночных станках *Lexus SoftMac Polishing Mill (WD)*.

Сущность метода исследования съема массы обрабатываемых монокристаллов синтетических алмазов заключается в определении массы [взвешиванием на весах] обрабатываемых алмазов до и после обработки за единицу времени.

Результаты

1. Фазовый состав алмазных микропорошков с исследуемыми покрытиями

1.1 алмазные микропорошки с покрытием Ni–Si–Sn

Фазовый состав микропорошков покрытием КМ20 приведен в табл. 1.

Таблица 1. **Фазовый состав алмазного микропорошка с покрытием КМ20**

Простые элементы	Соединения Si-C	Соединения Ni-Si; Ni-Sn; Ni-C
C (A4, diamond)	Si C – beta (type B3)	$Ni_{197} C_3$ (type A1)
Si (type A4)	Si C (polytype II)	$Ni_{41} Si_9$ (type A1)
Ni (A1, fcc)	Si C, 24R-polytype	$Ni_3 Si_2$
Sn (A5, metallic, T > 13.2~C)	$Si_5 C_3$ – gamma	Ni_2 Si - delta (type Co_2 Si)
	Si C – alpha II (type C Si)	$Ni_{31} Si_{12}$ (type $Ni_{31} Si_{12}$)
		Ni_3 Sn (type Ni_3 Sn)
		Ni Si

1.2 алмазные микропорошки с покрытием Fe–Si–Sn

Фазовый состав алмазных микропорошков с покрытиями КМ20-Fe представлен в табл. 2 и 3.

Таблица 2. **Количественный анализ алмазного микропорошка с покрытием КМ20–Fe (С)**

Фаза	Структурный тип	Объемная доля фазы, %	Массовая доля фазы, %	Объемная доля фазы в покрытии, %	Массовая доля фазы в покрытии, %
C – diamond (type A4)	cF8/1	93,8	90,6	–	–
Fe Si (type B20)	cP8/2	4,6	7,7	74,2	81,9
Fe Si2	tP3/2	0,2	0,3	3,2	3,2
beta-Sn (type A5)	tI4/1	0,1	0,2	1,6	2,1
beta-Si C (type B3)	cF8/3	1,3	1,1	30,0	11,7

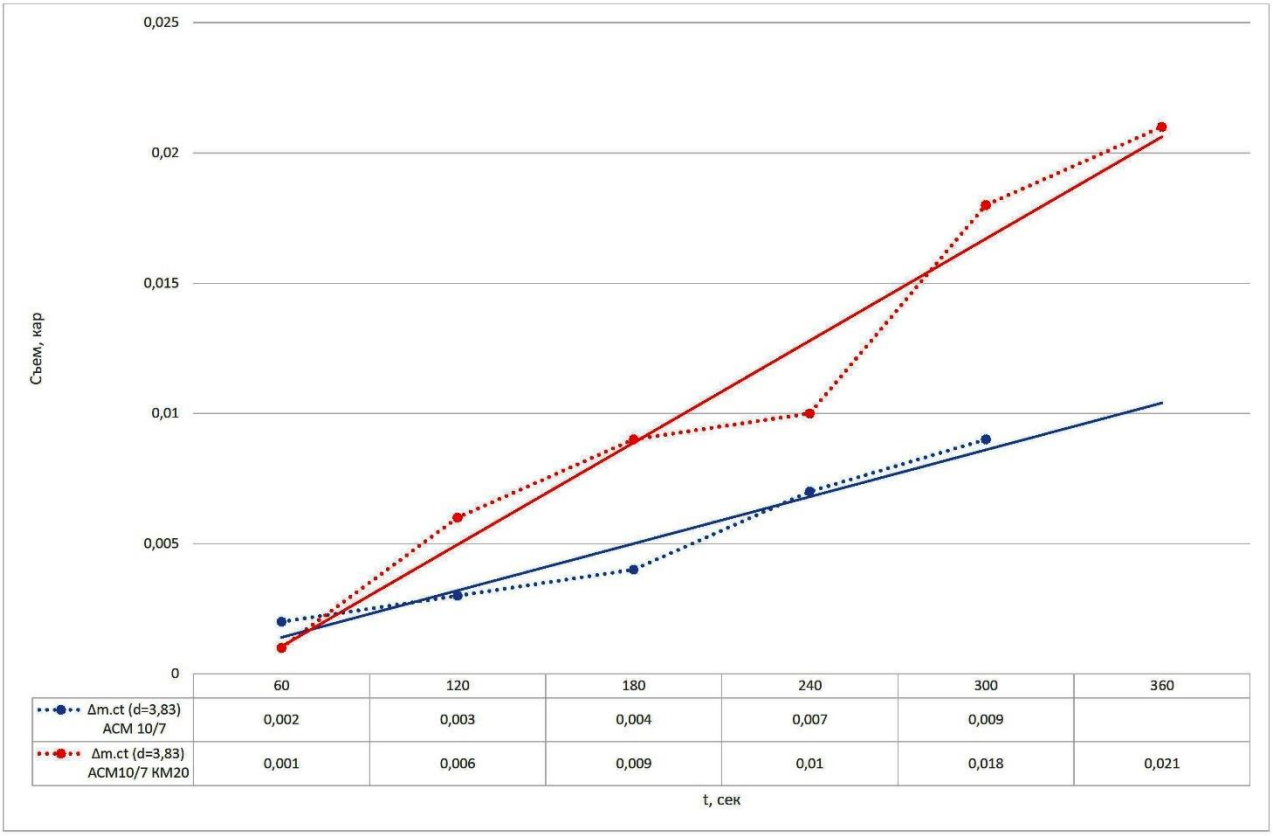
Таблица 3. **Количественный анализ алмазного микропорошка с покрытием КМ20–Fe (Ш)**

Фаза	Структурный тип	Объемная доля фазы, %	Массовая доля фазы, %	Объемная доля фазы в покрытии, %	Массовая доля фазы в покрытии, %
C – diamond (type A4)	cF8/1	98,3	97,7	–	–
Fe Si (type B20)	cP8/2	0,5	0,8	29,4	34,8
Fe Si_2	tP3/2	1,1	1,3	64,7	56,5
beta-Sn (type A5)	tI4/1	следы	следы	–	–
beta-Si C (type B3)	cF8/3	0,1	0,1	5,9	4,3

2. Обработка монокристаллов синтетических алмазов

2.1 Обработка синтетических алмазов алмазными микропорошками с покрытием Ni–Si–Sn

На рис. 5 приведены данные об обработке синтетического алмаза синтетического алмаза d = 3,8 мм алмазными микропорошками с покрытием *Ni-Si-Sn*; на рис. 6 изображен средний съем в минуту (Δm, кар).



	60	120	180	240	300	360
Δm.ct (d=3,83) АСМ 10/7	0,002	0,003	0,004	0,007	0,009	
Δm.ct (d=3,83) АСМ10/7 КМ20	0,001	0,006	0,009	0,01	0,018	0,021

Рис. 4. Съем массы синтетического алмаза d=3,8 мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Ni–Si–Sn

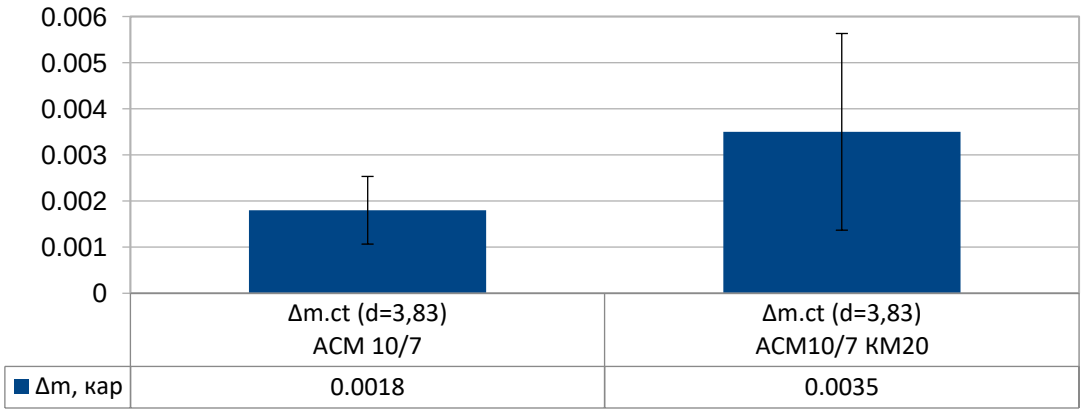
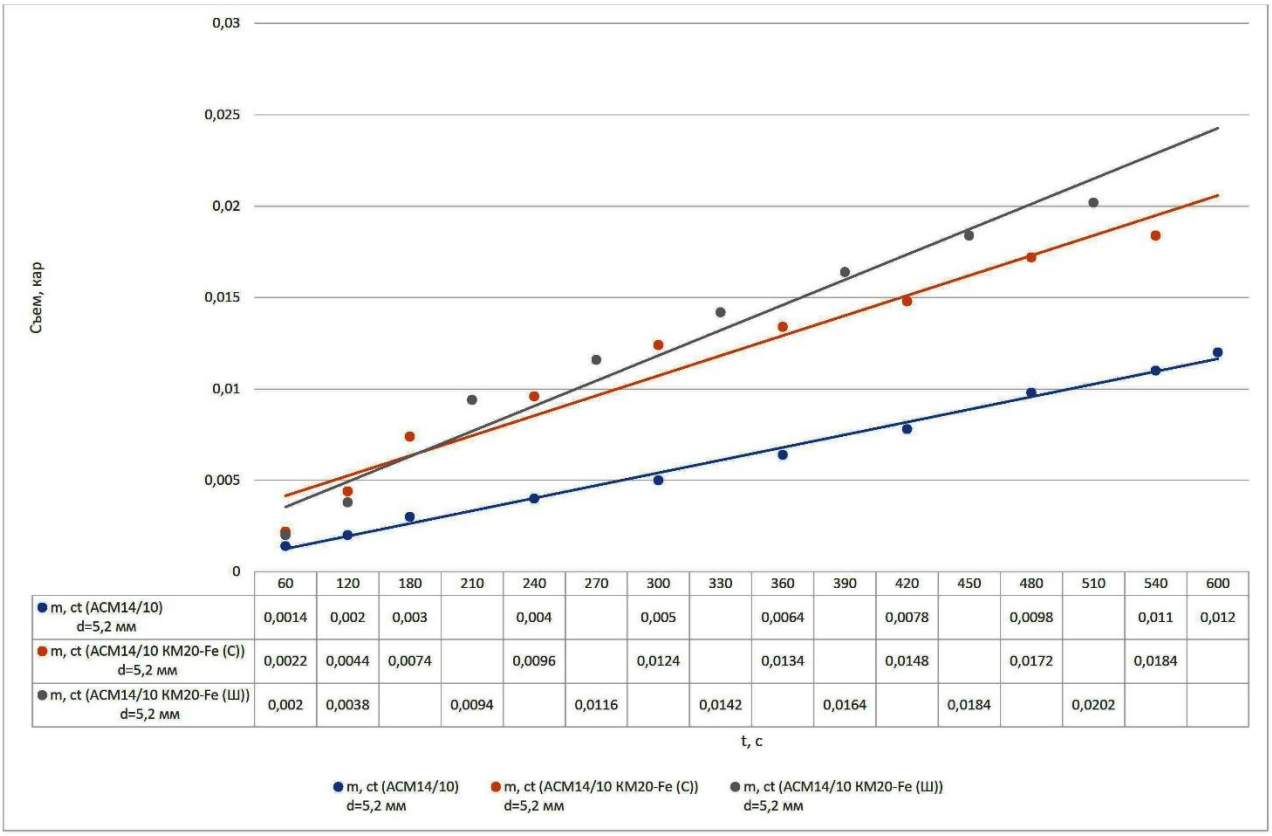


Рис. 5. Средний съем массы синтетического алмаза d=3,8 мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Ni–Si–Sn

2.2. Обработка синтетических алмазов алмазными микропорошками с покрытием Fe-Si-Sn

На рис. 6 приведены результаты обработки синтетического алмаза d = 5,2 мм алмазными микропорошками с покрытием Fe-Si-Sn; на рис. 7 изображен средний съем в минуту (Δm, кар).



	60	120	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	480	510	540	600
m, ct (АСМ14/10) d=5,2 мм	0,0014	0,002	0,003		0,004		0,005		0,0064		0,0078		0,0098		0,011	0,012
m, ct (АСМ14/10 КМ20-Fe (С)) d=5,2 мм	0,0022	0,0044	0,0074		0,0096		0,0124		0,0134		0,0148		0,0172		0,0184	
m, ct (АСМ14/10 КМ20-Fe (Ш)) d=5,2 мм	0,002	0,0038		0,0094		0,0116		0,0142		0,0164		0,0184		0,0202		

Рис. 6. Съем массы синтетического алмаза d=5,2 мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Fe-Si-Sn

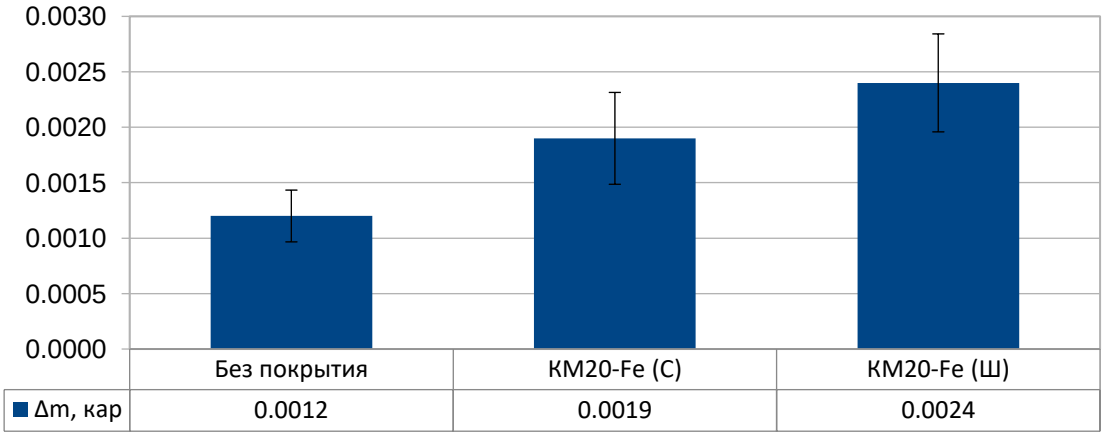


Рис. 7. Средний съем массы синтетического алмаза d=5,2 мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Fe–Si–Sn

Обсуждение

В результате проведенного исследования алмазных микропорошков с покрытиями Ni–Si–Sn и Fe–Si–Sn установлен их фазовый состав. Все исследованные покрытия содержат карбид кремния, который защищает алмаз от графитизации при контакте с кислородом воздуха и катализатором графитизации, содержащимся в покрытии.

Исследуемый композиционный материал с покрытием КМ-20 (Ni–Si–Sn) имеет сложный фазовый состав, включающий:

- углерод в форме алмаза и графита;
- модификации карбида кремния, которые защищают поверхность алмазного зерна от графитизации и окисления:
- никель, присутствующий в виде тонкой прослойки, является сильным катализатором фазового превращения алмаза в графит;
- двухкомпонентные соединения никеля с кремнием, оловом и углеродом, возможно, также являются катализаторами фазового превращения алмаза в графит.

Исследуемые порошки с покрытиями Fe–Si–Sn содержат: алмаз, карбид кремния и силициды железа. В соответствии с результатами РФА в алмазных микропорошках с покрытиями Fe–Si–Sn графит не обнаружен, следовательно, скорость карбидообразования кремния, больше, чем скорость графитизации, в результате чего взаимодействие углерода с кремнием способствует образованию прочного карбида кремния, который защищает зерна алмазного микропорошка от графитизации. Полученные результаты демонстрируют и отличия покрытий КМ20–Fe (Ш) и КМ20-Fe (С): покрытие КМ20–Fe (Ш) содержит дисилицид железа в большем количестве, чем КМ20–Fe (С), что показывает, что соединения железа с кремнием также могут быть катализаторами графитизации.

Применение покрытий Ni–Si–Sn и Fe–Si–Sn увеличивает эффективность обработки монокристалла синтетического алмаза при шлифовании в результате каталитического действия покрытий. Применение алмазного микропорошка АСМ 10/7 КМ20 увеличивает скорость обработки монокристалла синтетического алмаза в 1,94 раза по сравнению с применением алмазных микропорошков без покрытия. Приведенные результаты связаны с наличием тонкой пленки никеля на поверхности алмазного микропорошка.

Согласно полученным данным, применение алмазного микропорошка АСМ 14/10 КМ20–Fe (С) увеличивает эффективность шлифования алмаза в 1,67 раз по сравнению с использованием микропорошка без покрытия, применение алмазного микропорошка с покрытием КМ20–Fe (Ш) увеличивает эффективность шлифования алмаза практически в 2 раза. Сравнение полученных результатов показывает, что применение микропорошка с покрытием КМ20–Fe (Ш) обладает большей эффективностью, чем применение микропорошка с покрытием КМ20–Fe (С) приблизительно в 1,2 раза, что является следствием различного фазового состава покрытий и различной их каталитической активности.

Алмазные микропорошки с покрытиями КМ20 и КМ20–Fe (Ш) дают сравнимое, приблизительно в 2 раза, увеличение скорости обработки. Данное явление связано с тем, что покрытия содержат катализаторы графитизации – никель и железо, которые при взаимодействии с обрабатываемым монокристаллом алмаза способствуют графитизации его поверхности.

В составе покрытий Fe–Si–Sn пленки железа на поверхности алмазного микропорошка не обнаружено. Учитывая повышение эффективности обработки при применении алмазных микропорошков с покрытиями КМ20–Fe (С) и КМ20–Fe (Ш), можно предположить о каталитической активности силицидов железа. При этом, по-видимому, дисилицид железа обладает большей каталитической способностью. Данный вывод позволяет сделать предположение о том, что эффективным может оказаться не только введение в зону обработки алмаза чистых металлов-катализаторов, но и введение их соединений.

Выводы

Полученные в результате исследования влияния химически активных по отношению к углероду элементов на шлифование монокристаллов синтетических алмазов экспериментальные данные показывают, что дисилициды железа также являются катализаторами графитизации алмаза.

Применение покрытий на алмазных микропорошках, содержащих химически активные по отношению к углероду элементы, повышает эффективность обработки монокристалла синтетического алмаза примерно в 2 раза.

А.В. Ножкіна[1, 2], **Е.Р. Катаєва**[1, 2], **А.П. Кручініна**[1, 2]

[1]*Акціонерне Товариство «Науково-дослідний інститут природних, синтетичних алмазів та інструменту»*
[2]*Федеральна державна автономна освітня установа вищої освіти «Національний дослідницький технологічний університет «МІСіС»*

ВПЛИВ ХІМІЧНО АКТИВНИХ ДО ВУГЛЕЦЮ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОБРОБКУ МОНОКРИСТАЛІВ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

В даній роботі представлені результати дослідження властивостей алмазних мікропорошків з покриттями Ni–Si–Sn і Fe–Si–Sn, які використовують для шліфування алмазів. Експериментально встановлено методом рентгенофазового аналізу склади покриттів, що включають інгібітори і стимулятори графітізації. Досліджено процес обробки монокристалів синтетичних алмазів мікропорошками з розробленими покриттями в порівнянні з непокритими порошками. Показано збільшення швидкості обробки монокристалів синтетичних алмазів в результаті застосування хімічно активних по відношенню до вуглецю сполук.

***Ключові слова**: алмазний мікропорошок, покриття, синтетичний алмаз, фізико-хімічна обробка.*

A.V. Nozhkina[1,2], **E.R. Kataeva**[1,2], **A.P. Kruchinina**[1,2]

[1]*Joint-Stock Company «Scientific-research institute for natural, synthetic diamonds and tools»*
[2]*National university of science and technology «MISIS»*

THE EFFECT OF CHEMICALLY ACTIVE TO CARBON ELEMENTS ON SYNTHETIC DIAMOND GRINDING

The properties of diamond micro-powders with Ni–Si–Sn and Fe–Si–Sn coatings used for diamond grinding are discussed in this research. X-ray phase analysis was used to determine the compositions of coatings, including inhibitors and catalysts for graphitization. In comparison to uncoated powders, the technique of processing single crystals of synthetic diamonds with micro-powders with created coatings is explored. The addition of chemically active chemicals with regard to carbon results in an improvement in the processing speed of single crystals of synthetic diamonds.

***Key words:** diamond micro-powder, coating, synthetic diamond, physical and chemical processing.*

Литература

1. Palyanov Y. N. The Many Facets of Diamond Crystals // Crystals. – 2018. – V. 8, N 2. – 72.
2. Rogalin V. E., Krymskii M. I., Krymskii K. MSeveral Applications of Diamonds in High-Power Optics and Electronics // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2018. – N 11. – P. 1326–1334.
3. Eaton-Magana S., Shigley J. E., Breeding C. M. Observations on hpht-grown synthetic diamonds: a review // Gems & Gemology. – 2017. – V. 53, N 3. – P. 262–284.
4. Stoupin S., Antipov S., Butler J. E., Kolyadin A. V., Katrusha A. Large-surface-area diamond (111) crystal plates for applications in high-heat-load wavefront-preserving X-ray crystal optics // Journal of Synchrotron Radiation. – 2016. – V. 23. – P. 1118–1123.

5. Bundy F. P., Bassett W. A., Weathers M. S., Hemley R. J., Mao H. K., Goncharov A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; Updated through 1994 // Carbon. – 1996. – V. 34, N 2. – P. 141–153.
6. Ножкина А.В., Костиков В.И., Дудаков В.Б. Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 15. –К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – С. 351–358.
7. Ножкина А.В. Каталитическое фазовое превращение алмаза в графит // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. Киев – 1984. – С. 83–87.
8. Chen Y. Zhang L. Polishing of Diamond Materials. – Springer-Verlag London, 2013. – 174 p.
9. Ножкина А.В., Костиков В.И., Ральченко В.Г., Стопарева Н.Н., Разбегаев А.Ю., Катаева Э.Р., Заведеев Е.А. Механическая обработка алмазных монокристаллов алмазными микропорошками с покрытием // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 21 – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2018. – С. 315–324.

Поступила 06.07.21

References

1. Palyanov, Yu. (2018). The Many Facets of Diamond Crystals. *Crystals, 8,* 72.
2. Rogalin, V. E., Krymskii, M. I., Krymskii, K. M. (2018) Several Applications of Diamonds in High-Power Optics and Electronics. *Journal of Communications Technology and Electronics, 11,* 1326–1334.
3. Eaton-Magaña, S., Shigley, J. & Breeding, C. (2017). Observations on HPHT-Grown Synthetic Diamonds: A Review. *Gems and Gemology, 53, 3,* 262–284.
4. Stoupin, S. & Antipov, S. & Butler, J. et al. (2016). Large-surface-area diamond (111) crystal plates for applications in high-heat-load wavefront-preserving X-ray crystal optics. *Journal of Synchrotron Radiation, 23,* 1118–1123.
5. Bundy, F.P. & Bassett, W.A. & Weathers, et al. (1996). The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; Updated through 1994. Carbon, *34, 2,* 141-153.
6. Nozhkina, A.V., Kostikov, V.I., Dudakov, V.B. (2012) Fiziko-khimicheskie processy na mezhfaznoi poverhnosti almaza s obrabatyvaemym materialom. [Physicochemical processes on the interfacial surface of the diamond with the processed material]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 15,* 351–358. [in Russian]
7. Nozhkina, A.V. (1984) Kataliticheskoe fazovoe prevrashchenie almaza v grafit [Catalytic phase transformation of diamond into graphite]. *Vzaimodejstvie almazov s zhidkimi i hazovymi sredami [Interaction of diamonds with liquid and gas media]*. Kiev [in Russian].
8. Chen, Y., Zhang, L. (2013). *Polishing of Diamond Materials*. Springer-Verlag London.
9. Nozhkina, A.V., Kostikov, V.I., Ralchenko, V.G., et al. (2018) Mekhanicheskaya obrabotka almaznyh monokristallov almaznymi mikroporoshkami s pokrytiem [Mechanical processing of diamond monocrystals by diamond micropowders with coating]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 21,* 315-324. [in Russian].

УДК 621.921.34 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-196-207

Т. О. Пріхна, член-кор. НАН України; **Г. Д. Ільницька**, канд. техн. наук;
В. І. Лавріненко, д-р техн. наук; **О. Б. Логінова,** д-р хім. наук; **О. М. Соколов**,
І. М. Зайцева, **В. В. Смоквина**, **А. П. Закора**, кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: izaitseva@ukr.net

ПІДВИЩЕННЯ ОДНОРІДНОСТІ ЗА ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МІЦНОСТІ ШЛІФПОРОШКІВ АЛМАЗУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ ПРАВЛЯЧОГО ІНСТРУМЕНТУ

Розглянуто фізико-механічні та експлуатаційні характеристики синтетичних алмазів, які отримано в ростовій системі Fe–Co–C. Проведені дослідження показали, що термічна обробка алмазів при температурі 0,8 температури плавлення сплаву-розчинника вуглецю дозволяє збільшити кількість електропровідних металевих частинок, що адгезійно закріплюються на поверхні кристалів алмазу і, як наслідок, підсилюють селективність розділення на 10–20 % і підвищують коефіцієнт однорідності за міцністю не менше ніж на 10 %. Встановлено, що проведення попередньої термічної обробки зерен алмазу перед сортуванням алмазів марки АС100 зернистості 315/250 сприяє збільшенню виходу шліфпорошків алмазу з високою міцністю марки АС125 і вище приблизно в 1,4 рази і зниженню виходу з низькою міцністю (марки АС65) на 7 %, що забезпечує підвищення однорідності за міцністю. На підставі проведених досліджень розроблена технологія, що дозволяє отримувати термостійкі алмазні шліфпорошки з високою однорідністю за міцністю і лінійними розмірами. Показано, що при розділенні алмазних шліфпорошків марки АС200 зернистості 500/400 за розробленою технологією отримано порошки, що відрізняються між собою за величиною коефіцієнта поверхневої активності від 0,03 до 0,29 %; показник міцності при статичному стисненні зерен алмазу знижується в 1,9 рази. Вміст домішок у вигляді неспалимого залишку (н/з) в 1-му продукті в порівнянні з вихідним порошком зменшується майже в 2 рази, що сприяє збільшенню термостабільності алмазів 1-го продукту в порівнянні з вихідним порошком на 13 %. За коефіцієнтом однорідності за міцністю шліфпорошки алмазів відрізняються в порівнянні з вихідними порошками приблизно в 1,50–1,25 рази, за коефіцієнтом однорідності за лінійними розмірами – в 1,35–1,14 рази. За результатами випробування шліфпорошки алмазу зернистості 500/400, що виділені в 1-й продукт з високою міцністю 469,0 Н, термостійкістю ($К_{ТС}$ = 96 %), однорідністю за міцністю ($К_{одн.міц.}$ = 79 %) і лінійними розмірами ($К_{одн.л.р.}$ = 80 %), відповідні елітній марці алмазів АС250-Е, показали найвищу зносостійкість. Питома витрата склала 4,5 мг/кг, що приблизно в 1,5 разів нижче, ніж питома витрата вихідних шліфпорошків марки АС200.

Ключові слова: *фізико-механічні та експлуатаційні характеристики синтетичних алмазів, однорідність шліфпорошків алмазу за міцністю і за лінійними розмірами, розділення за величиною дефектності поверхні, зносостійкість правлячого інструменту.*

Вступ

Працездатність алмазного інструменту, як правило, значною мірою визначається властивостями алмазів. У свою чергу, властивості алмазних порошків обумовлюються технологіями синтезу, вилучення, класифікації за розмірами і формою, сортування за фізико-хімічними властивостями, що забезпечують отримання порошків із заданими властивостями. У міру розвитку і вдосконалення процесу синтезу, а також у міру зростання вимог до алмазного інструменту, зростають вимоги до характеристик якості алмазних порошків [1, 2]. Виходячи з вимог, що пред'являються до сучасного алмазного інструменту, основними характеристиками якості шліфпорошків алмазу є крупність у вигляді зернистості і зернового

складу, а також характеристики міцності: міцність і термостабільність. Однак для поліпшення роботи алмазного інструменту велике значення має отримання шліфпорошків алмазу, однорідних за цими характеристиками.

Однорідність є важливою характеристикою якості порошків надтвердих матеріалів, що дозволяє об'єктивно відображати стан їх якості. На даний час спостерігається тенденція підвищення інтересу до однорідності порошків за різними технологічними характеристиками. Для оцінки величини однорідності розроблені методи, що дозволяють оцінювати однорідність шліфпорошків за основними технологічними характеристиками якості і, перш за все, за характеристиками міцності і геометричними (у вигляді лінійних розмірів зерен алмазу) характеристиками зерен шліфпорошків алмазу [3–6]. Порошки синтетичного алмазу, що мають високу однорідність за міцністю, лінійними розмірами і мають високу термостабільність, належать до розряду елітних порошків.

Вітчизняними та зарубіжними дослідниками показано істотний вплив на характеристики міцності алмазних шліфпорошків включень металу-розчинника, інших об'ємних і поверхневих дефектів форми зерен. Тому для отримання алмазних порошків різних марок необхідне застосування процесів класифікації за розміром зерен і різних способів сортування за певними властивостями. Найбільше застосування у вітчизняних і зарубіжних технологіях знайшов спосіб сортування алмазних порошків за формою на вібростолі, крім того, широко використовується розділення алмазних порошків в магнітному полі за вмістом в них внутрішньокристалічних включень.

Аналіз відомої інформації про методи отримання нових матеріалів і їх властивості дозволяє зробити висновок, що подальший розвиток способів сортування надтвердих матеріалів для отримання шліфпорошків з високою однорідністю за міцністю ґрунтується на створенні і виявленні нових властивостей поверхні зерен порошків. Розроблені і застосовуються різні методи сортування алмазних зерен за дефектністю їх поверхні. Так, в методі флотації зернистих матеріалів використовуються фізико-хімічні властивості поверхні зерен, які визначають вибірковість прилипання зерен алмазу до бульбашок повітря [7].

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України розроблені і промислово освоєні адгезійно-магнітний та адгезійно-електричний способи сортування, що засновані на відмінності кристалів алмазу за рівнем дефектності їх поверхні [8–11]. Дефектність поверхні тісно пов'язана з міцністю кристалів. У той же час поверхня кристала алмазу містить багато активних зв'язків, які за певних умов, міцно утримують тверді мікрочастинки. При цьому мікрочастинки, що наносяться, мають сильні магнітні або електричні властивості, що призводять до посилення магнітних або електричних властивостей шліфпорошків алмазу, яке пропорційне ступеню дефектності їх поверхні і дозволяє розділяти їх у відповідних полях на кілька фракцій, що відрізняються між собою за дефектністю поверхні і за міцністю.

В результаті вдосконалення процесу синтезу рядом провідних зарубіжних фірм отримані синтетичні алмази з дуже високою міцністю, з яких можуть бути виготовлені високоміцні шліфпорошки алмазу марок до АС300 [3]. Зазвичай такі високоміцні шліфпорошки алмазу виготовляються із застосуванням при їх синтезі феросплавів в якості каталізаторів розчинення вуглецю.

Тому метою даної роботи було дослідження фізико-механічних властивостей високоміцних шліфпорошків синтетичних алмазів, синтезованих з використанням феросплавів, що застосовуються для оснащення прецизійного правлячого інструменту, і розробка методів підвищення їх однорідності.

Матеріали і методи дослідження

Дослідження проводили на алмазах марки АС100 зернистості 315/250, синтезованих в системі Fe–Co–C. Алмазні шліфпорошки оцінювали за зерновим складом, міцністю (*P*),

коефіцієнтом форми (K_f), дефектністю поверхні алмазів (K_a); для вимірювання електрофізичних характеристик: питомої магнітної сприйнятливості (χ), питомого електроопору (ρ), використовувалися методики, розроблені в ІНМ ім. В. М. Бакуля [12–15]. Елементний склад домішок і включень в шліфпорошках алмазу визначали шляхом рентгенофлуоресцентного інтегрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа *BS*-340 і енергодисперсного аналізатора рентгенівських спектрів *Link*-860, а елементний склад домішок – за допомогою вдосконаленої програми кількісного аналізу *ZAF*-4*FLS*, яка розроблена фірмою «*Link*», Великобританія [16]. Термостійкість шліфпорошків алмазу оцінювали за коефіцієнтом термостабільності (K_{TC}), який дорівнює відношенню статичної міцності алмазного порошку після термообробки до показника міцності при статичному стисненні зерен шліфпорошку до термообробки. Коефіцієнт термостабільності є характеристикою алмазних порошків, що дозволяє оцінювати здатність порошку зберігати міцність після нагрівання [17]. Коефіцієнт однорідності за міцністю ($K_{\text{одн.міц.}}$) певної зернистості і марки визначали за сумарним вмістом зерен, руйнівне навантаження яких знаходиться в інтервалах міцності для номінальної марки відповідно до ДСТУ 3292 та ТУ У 28.4-05417344-075 [18]. Коефіцієнт однорідності за лінійними розмірами ($K_{\text{одн.л.р.}}$) певної зернистості оцінювали за сумарним вмістом зерен із середнім лінійним розміром в пробі. За лінійний розмір зерна алмазу ρ приймається напівсума довжини (l) і ширини (b) проекції зерна: $\rho = (l+b)/2$ [19]. Для випробування на зносостійкість правлячого інструменту застосований круглошліфувальний верстат мод. 3Б151 та спеціально замовлені та закуплені абразивні круги ПП 600×63×305 24А40СТ1К6 підвищеної твердості (СТ1). Режими правки: швидкість обертання кругу – 35 м/с, подовжня подача – 1,0 м/хв., поперечна подача – 0,02 мм/хід.

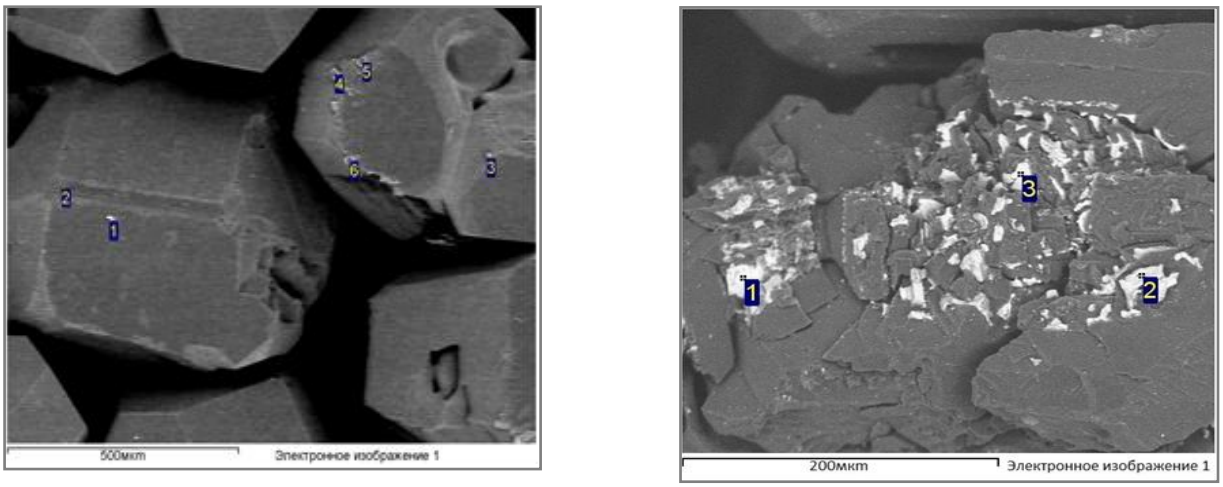
Результати досліджень

На дефектні ділянки поверхні кристалів алмазу марки АС100 зернистості 315/250, вихідних і підданих термічній обробці в інертному середовищі при температурі 0,8 температури плавлення сплаву-розчинника вуглецю, наносили тонкодисперсні металеві порошки нікелю. Температура термічної обробки склала 1100 °С (при температурі плавлення сплаву Fe–Co 1400 °С).

На рис. 1 представлені фотографії алмазів марки АС100 зернистості 315/250 після термообробки (1, *а*) а також з закріпленими тонкодисперсними металевими частинками на поверхні зерен алмазу після їх термічної обробки (1, *б*). В алмазах визначали елементний склад виплавлених включень на поверхні алмазів після їх термообробки, а також після закріплення на цих ділянках поверхні кристалів алмазу частинок нікелю.

Як випливає з рис. 1, в результаті селективного адгезійного закріплення тонкодисперсні частинки нікелю переважно закріплювалися на поверхні виплавлених при термічній обробці включень сплаву-розчинника вуглецю (Fe–Co), про що свідчать елементні склади включень, виплавлених на поверхні алмазів після термічної обробки, і з закріпленими на цих ділянках поверхні металевими частинками нікелю.

Поява на поверхні таких утворень може бути пояснена явищем капілярного виштовхування. При високих температурах це явище можливо, якщо захоплені в процесі росту кристала алмазу домішки металу-розчинника, починають плавитися. Завдяки силам поверхневого натягу вони виштовхуються на поверхню капілярними силами. Особливості змочування вуглецевих матеріалів розплавами металів VIII групи за різних концентрацій вуглецю в розплавах описано в роботі [22]. У складі виплавлених включень на поверхні алмазів після термічної обробки нікель не виявлено. У той же час після селективного адгезійного закріплення частинок нікелю на поверхні термооброблених алмазів вміст нікелю склав 12,9 мас.%.



а *б*

Спектр	Елементний склад, мас.%				
	C	O	Fe	Co	Cu
1	69.6	7.11	17.8	5.0	0.53
2	74.5	6.12	11.13	7.5	0.75
3	61.8	8.12	19.77	8.9	1.41
4	80.1	5.1	10.63	3.8	0.37
5	75.1	6.5	13.49	4.5	0.41
6	69.8	8.5	11.19	9.4	1.11
Усереднене значення	71.8	6.91	14.0	6.5	0.76

Спектр	Елементний склад, мас.%					
	C	O	Fe	Co	Cu	Ni
1	54.11	6.22	15.0	6.86	0.76	16.2
2	80.42	3.55	7.08	1.28	1.12	6.6
3	67.81	2.96	7.85	4.46	1.06	15.9
Усереднене значення	67,4	4.24	10.0	4.2	0.98	12.9

Рис. 1. Закріплення металевих тонкодисперсних частинок нікелю на поверхні кристалів алмазу марки АС100 зернистості 315/250, синтезованих в системі Fe-Co-C: а – поверхня алмазу після термообробки, б – закріплення частинок нікелю на поверхні алмазу після їх термообробки

Було проведено сортування за дефектністю поверхні шліфпорошків алмазу, що пройшли термічну обробку, і з закріпленими на їх поверхні частинками нікелю, які розділяли в електричному полі при різній напруженості з отриманням 5-ти продуктів розділення, що відрізняються між собою за дефектністю поверхні і за характеристиками міцності [9].

Паралельно при тих же умовах проводили розділення алмазів без попередньої термічної обробки з закріпленими частинками нікелю на поверхні зерен.

Результати характеристик міцності шліфпорошків алмазу марки АС100 зернистості 315/250 після їх розділення за ступенем дефектності поверхні вихідних і після попередньої термічної обробки представлені в табл. 1.

Таблиця 1. **Результати розділення за дефектністю поверхні шліфпорошків алмазу марки АС100 зернистості 315/250, синтезованих в системі Fe-Co-C, вихідних і після попередньої термічної обробки**

Фракції розділення	Вихід, γ, %	Міцність, P, Н	Однорідність за міцністю, $K_{одн.міц.}$,%	Марка
1	2	3	4	5
Без попередньої термічної обробки				
1	7,3	237,7	63,1	АС160
2	16,9	195,1	69,6	АС125
3	33,2	158,5	67,5	АС100

Закінчення табл.1

1	2	3	4	5
4	32,1	127,7	63,1	АС80
5	10,5	94,2	51,1	АС65
Вихідна	100,0	153,9	36,2	АС100
З попередньою термічною обробкою				
1	9,6	249,7	75,2	АС160
2	21,1	191,8	71,1	АС125
3	29,3	148,3	70,4	АС100
4	30,2	120,7	70,2	АС80
5	9,8	84,9	65,3	АС65
Вихідна	100,0	153,9	36,2	АС100

Як випливає з табл. 1, проведена попередня термічна обробка зерен алмазу сприяє збільшенню виходу шліфпорошків алмазу з високою міцністю марки АС125 і вище приблизно в 1,4 рази і зниженню виходу з низькою міцністю (марки АС65) на 7 %, що забезпечує підвищення однорідності за міцністю. Так, однорідність за міцністю порошків алмазу після розділення їх за дефектністю поверхні без термічної обробки в порівнянні з однорідністю вихідних порошків збільшилася в 1,74–1,41 рази, а з попередньою термічною обробкою в 2,1–1,8 разів.

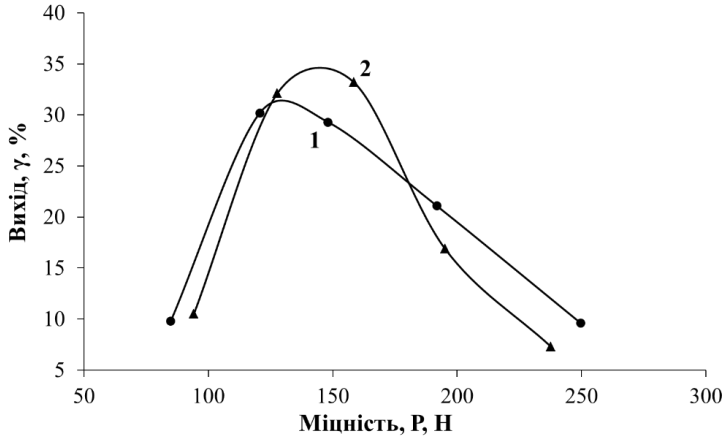


Рис. 2. Вихід шліфпорошків алмазу, синтезованих в системі Fe–Co–C, марки АС100 зернистості 315/250 після розділення зерен алмазу за дефектністю поверхні: 1 – що пройшли попередню термічну обробку в інертному середовищі, 2 – без термічної обробки

На рис. 2 графічно представлені результати розділення шліфпорошків алмазу, синтезованих в системі Fe–Co–C, марки АС100 зернистості 315/250 після розділення зерен алмазу за дефектністю поверхні, що пройшли термічну обробку в інертному середовищі (1) і без попередньої термічної обробки (2).

Як видно з рис. 2, розділення за дефектністю поверхні шліфпорошків алмазу, виконане після попередньої термічної обробки в інертному середовищі (1) більш ефективно, ніж сортування без попередньої термічної обробки (2), через посилення селективності процесу розділення, що дозволило збільшити вихід шліфпорошків алмазу з високою міцністю АС125 і вище і знизити вихід з низькою міцністю (АС65).

Результати проведених досліджень лягли в основу технології отримання шліфпорошків синтетичного алмазу елітних марок АС400-Е – АС50-Е, синтезованих в різних ростових системах [21].

За розробленою технологією алмази марки АС200 зернистості 500/400, синтезовані в ростовій системі Fe–Co–C, при виготовленні високоміцних термостійких шліфпорошків синтетичного алмазу з високою однорідністю за міцністю та лінійними розмірами, вихідні порошки сортували за дефектністю поверхні їх зерен з проведенням попередньої термічної

обробки зерен алмазу в інертному середовищі. При розділенні за дефектністю поверхні зерен для підвищення контрастності властивостей шліфпорошків алмазу, що розділяються, синтезованих із застосуванням феросплавів для розчинення вуглецю, застосовували електропровідні тонкодисперсні порошки нікелю. Формування за допомогою селективного адгезійного закріплення електропровідних частинок на дефектних ділянках поверхні посилених електричних властивостей порошків дозволяє розділити порошок в електричному полі на чотири фракції, що відрізняються між собою за дефектністю поверхні і за характеристиками міцності.

Для збільшення вмісту основної фракції і підвищення коефіцієнта однорідності за розмірами зерен алмазу використовували остаточну класифікацію за зернистостями на ситах ряду R-20 з метою виділення вузьких класів зернистостей або додаткову класифікацію за формою зерен алмазу на вібраційному столі.

В отриманих порошках, вихідних і після розділення, визначали вихід отриманих окремих продуктів, їх фізико-механічні характеристики: міцність у вигляді руйнуючого навантаження при статичному стисненні при кімнатній температурі (P, Н) за методиками ДСТУ 3292, розраховували термостійкість (K_{TC}), коефіцієнт однорідності за міцністю ($K_{одн. міц.}$), коефіцієнт однорідності за лінійними розмірами ($K_{однл.р.}$), вимірювали питому магнітну сприйнятливість (χ) і оцінювали дефектність поверхні зерен алмазу за коефіцієнтом поверхневої активності (K_a), вміст домішок в зернах алмазу у вигляді неспалимого залишку (н/з), які визначали за методиками, розробленими в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України.

Результати розділення за дефектністю поверхні алмазів марки АС200 зернистості 500/400, синтезованих в системі Fe-Co-C, представлені в табл. 2.

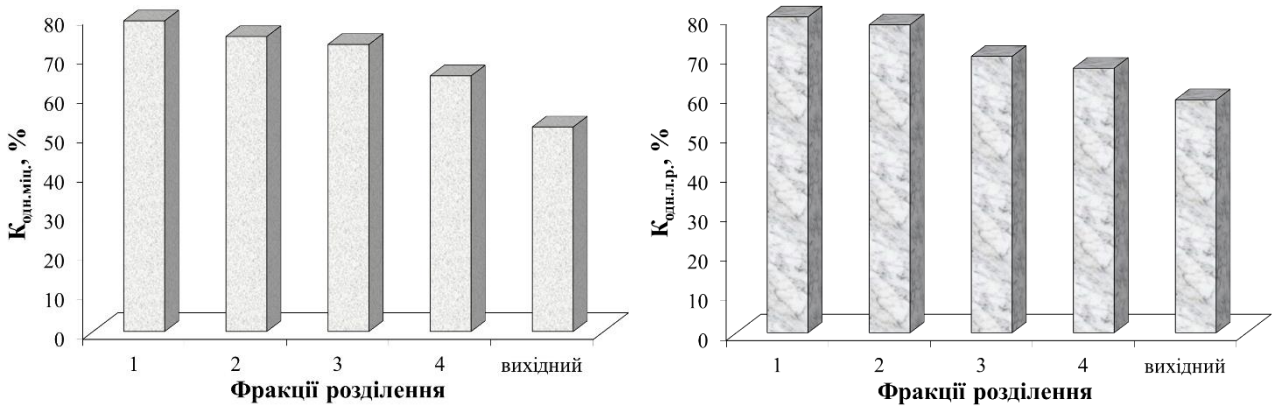
Таблиця 2. **Результати розділення за дефектністю поверхні алмазів марки АС200 зернистості 500/400, синтезованих в системі Fe–Co–C**

Продукти розділення	Вихід, %	K_a, %	$\chi\times10^{-8}$, м^3/кг	P, Н	K_{TC}, %	н/з	Марка
1	11,2	0,03	7,5	469,0	96	0,08	АС250-Е
2	71,3	0,10	20,5	415,7	89	0,10	АС200-Е
3	10,1	0,16	30,7	327,8	87	0,11	АС160-Е
4	7,4	0,29	41,3	250,4	80	0,18	АС125
Вихідний	100,0	–	25,0	409,8	83	0,15	АС200

Як випливає з табл. 2, при розділенні алмазних шліфпорошків за дефектністю їх поверхні алмазів марки АС200 зернистості 500/400 отримано 4 продукти, що відрізняються між собою за величиною K_a, і що дозволило виділити з вихідної маси порошки алмазів з різними характеристиками міцності. При збільшенні дефектності поверхні зерен алмазу знижуються їх характеристики міцності. Так, при збільшенні K_a від 0,03 до 0,29 % показник міцності при статичному стисненні зерен алмазу знижується в 1,9 рази. Вміст домішок у вигляді неспалимого залишку (н/з) в 1-му продукті порівняно з вихідним порошком зменшується майже в 2 рази, що сприяє збільшенню термостабільності (K_{TC}) алмазів 1-го продукту в порівнянні з вихідним порошком на 13 %.

Проведене сортування забезпечило можливість підвищення однорідності шліфпорошків алмазу за міцністю і за лінійними розмірами.

На рис. 3 наведено зміни коефіцієнтів однорідності за міцністю і лінійними розмірами алмазів марки АС200 зернистості 500/400.



а *б*

Рис. 3. Однорідність шліфпорошків алмазу марки АС200 зернистості 500/400 за міцністю (а) і за лінійними розмірами (б)

Як випливає з рис. 3, після розділення за дефектністю поверхні зерен алмазу за коефіцієнтом однорідності за міцністю шліфпорошки алмазів відрізняються у порівнянні із вихідними порошками приблизно в 1,50–1,25 рази, за коефіцієнтом однорідності за лінійними розмірами – в 1,35–1,14 рази.

Таким чином, в результаті проведення розділення високоміцних шліфпорошків алмазу марки АС200 зернистості 500/400, синтезованих в системі Fe–Co–C, були отримані високоміцні термостабільні шліфпорошки алмазу з високою однорідністю за міцністю і лінійними розмірами зерен алмазу, які відповідають технічним умовам ТУ У 23.9-05417377-367:2020 «Шліфпорошки з синтетичних алмазів елітні для оснащення алмазного інструменту».

Шліфпорошки алмазу зернистості 500/400 вихідні і виділені в 1-й продукт були використані для оснащення правлячих роликів. Виготовлені правлячі ролики були випробувані. При випробуваннях оцінювалася зносостійкість роликів у вигляді питомої витрати алмазів. Результати випробувань представлені в табл. 3.

Таблиця 3. **Результати фізико-механічних та експлуатаційних характеристик шліфпорошків алмазу зернистості 500/400 вихідних та виділених в 1-й продукт розділення**

Продукти розділення	Характеристики міцності			$К_{одн.л.р.}$, %	Марка	Питома витрата алмазів, мг/кг
	$Р$, Н	$К_{ТС}$, %	$К_{одн.міц.}$, %			
1	469,0	96	79	80	АС250-Е	4,5
Вихідний	409,8	83	52	59	АС200	6,5

Як випливає з результатів випробування, шліфпорошки алмазу зернистості 500/400 з високою міцністю 469,0 Н, термостійкістю ($К_{ТС}$ = 96 %), однорідністю за міцністю ($К_{одн.міц.}$ = 79 %) і лінійними розмірами ($К_{одн.л.р.}$ = 80 %), відповідні елітній марці алмазів АС250-Е, показали найвищу зносостійкість. Питома витрата склала 4,5 мг/кг, що приблизно в 1,5 разів нижче, ніж питома витрата вихідних шліфпорошків марки АС200.

Висновки

1. Вперше виявлено, що термічна обробка алмазів, синтезованих в системі Fe–Co–C, при температурі 0,8 температури плавлення сплаву-розчинника вуглецю дозволяє збільшити

кількість електропровідних металевих частинок, що адгезійно закріплюються на поверхні кристалів алмазу і, як наслідок, підсилюють селективність розділення на 10–20 % і підвищують коефіцієнт однорідності за міцністю не менше ніж на 10 %.

2. Встановлено, що проведена попередня термічна обробка зерен алмазу перед сортуванням алмазів марки АС100 зернистості 315/250 сприяє збільшенню виходу шліфпорошків алмазу з високою міцністю марки АС125 і вище приблизно в 1,4 рази і зниженню виходу з низькою міцністю (марки АС65) на 7 %, що забезпечує підвищення однорідності за міцністю. Так, однорідність за міцністю порошків алмазу після розділення їх за дефектністю поверхні без термічної обробки в порівнянні з однорідністю вихідних порошків збільшилася в 1,74–1,41 рази, а з попередньою термічною обробкою в 2,1–1,8 разів.

3. Встановлено, що при розділенні алмазних шліфпорошків марки АС200 зернистості 500/400 за дефектністю їх поверхні отримано 4 продукти, що відрізняються між собою за величиною коефіцієнта поверхневої активності (K_a) від 0,03 до 0,29 %, показник міцності при статичному стисненні зерен алмазу знижується в 1,9 рази. Вміст домішок у вигляді неспалимого залишку (н/з) в 1-му продукті в порівнянні з вихідним порошком зменшується майже в 2 рази, що сприяє збільшенню термостабільності (K_{TC}) алмазів 1-го продукту в порівнянні з вихідним порошком на 13 %. За коефіцієнтом однорідності за міцністю шліфпорошки алмазів відрізняються в порівнянні з вихідними порошками приблизно в 1,50–1,25 рази, за коефіцієнтом однорідності за лінійними розмірами – в 1,35–1,14 рази.

4. Показано, за результатами випробування, що шліфпорошки алмазу зернистості 500/400, які виділені в 1-й продукт з високою міцністю 469,0 Н, термостійкістю (K_{TC} = 96 %), однорідністю за міцністю ($K_{\text{одн.міц.}}$ = 79 %) і лінійними розмірами ($K_{\text{одн.л.р.}}$ = 80 %), відповідні елітній марці алмазів АС250-Е показали найвищу зносостійкість. Питома витрата склала 4,5 мг/кг, що приблизно в 1,5 разів нижче ніж питома витрата вихідних шліфпорошків марки АС200.

T. Prikhna, **H. Ilnytska**, **V. Lavrinenko**, **O. Loginova**, **A. Sokolov**, **I. Zaitseva**, **V. Smokvyna, A. Zakora**

V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

IMPROVING THE UNIFORMITY OF THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF DIAMOND GRINDING POWDERS TO IMPROVE THE RULING TOOL EFFICIENCY

The physico-mechanical and operational characteristics of synthetic diamonds obtained in the Fe–Co–C growth system are considered. The conducted studies have shown that the heat treatment of diamonds, at a temperature of 0.8 of the melting point of the carbon solvent alloy, allows to increase the number of electrically conductive metal particles that adhere to the surface of diamond crystals and, as a result, increase the selectivity of separation by 10–20% and the coefficient of uniformity in strength by at least 10 %. It was found that the preliminary heat treatment of diamond grains before sorting AC100 grade diamonds with a grain size of 315/250 increases the yield of diamond grinding powders with high strength of the AC125 grade and higher by approximately 1.4 times and reduces the yield with low strength (AC65 grade) by 7 %, which increases the uniformity in strength. Based on the conducted research, a technology has been developed that makes it possible to obtain heat-resistant diamond grinding powders with high uniformity in strength and linear dimensions. It is shown that when separating diamond grinding powders of the AC200 grade with a grain size of 500/400 according to the developed technology, powders are obtained that differ in the value of the surface activity coefficient from 0.03 to 0.29%, and the strength index under static compression of diamond grains decreases by 1.9 times. The content of impurities in the form of a non-combustible residue (n/r) in 1 product in comparison with the initial powder is reduced by almost 2 times, which contributes to an increase in the thermal stability of diamonds of the 1st product by 13 % in comparison with the initial powder. In terms of the coefficient of uniformity in strength, diamond grinding powders differ in comparison with the original powders by about 1.50–1.25 times, in terms of the coefficient of uniformity in linear dimensions – by 1.35–1.14 times. According to the test results, diamond grinding powders of 500/400 grain size isolated in the 1st product with high strength of 469.0 N, thermostability (C_{TS} = 96 %), uniformity in strength ($C_{un.str.}$ = 79%) and linear dimensions ($C_{un.l.d.}$ = 80%), which correspond to the elite brand of diamonds AC250-E, showed the highest

wear resistance. The specific consumption was 4.5 mg/kg, which is approximately 1.5 times lower than the specific consumption of the original AC200 grinding powders.

Key words: *physico-mechanical and operational characteristics of synthetic diamonds, uniformity of diamond grinding powders in strength and in linear dimensions, separation by the size of the surface defect, wear resistance of the ruling tool.*

Т. А. Прихна, Г. Д. Ильницкая В. И. Лавриненко, О. Б. Логинова, А. Н. Соколов, И. Н. Зайцева, В. В. Смоквина, А. П. Закора

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ПОВЫШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ПО ПРОЧНОСТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ШЛИФПОРОШКОВ АЛМАЗА, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ПРАВЯЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Рассмотрены физико-механические и эксплуатационные характеристики синтетических алмазов, полученных в ростовой системе Fe–Co–C. Проведенные исследования показали, что термическая обработка алмазов при температуре 0,8 температуры плавления сплава-растворителя углерода позволяет увеличить количество электропроводных металлических частичек, адгезионно закрепившихся на поверхности кристаллов алмаза и, как следствие, усиливают селективность разделения на 10–20 % и повышают коэффициент однородности по прочности не менее чем на 10 %. Установлено, что проведенная предварительная термическая обработка зерен алмаза перед сортировкой алмазов марки АС100 зернистости 315/250 способствует увеличению выхода шлифпорошков алмаза с высокой прочностью марки АС125 и выше приблизительно в 1,4 раза и снижению выхода с низкой прочностью (марки АС65) на 7 %, что обеспечивает повышение однородности по прочности. На основании проведенных исследований разработана технология, позволяющая получать термостойкие алмазные шлифпорошки с высокой однородностью по прочности и линейным размерам. Показано, что при разделении алмазных шлифпорошков марки АС200 зернистости 500/400 по разработанной технологии получены порошки, отличающиеся между собой по величине коэффициента поверхностной активности от 0,03 до 0,29 %; показатель прочности при статическом сжатии зерен алмаза снижается в 1,9 раза. Содержание примесей в виде несгораемого остатка (н/о) в 1-м продукте по сравнению с исходным порошком уменьшается почти в 2 раза, что способствует увеличению термостабильности алмазов 1-го продукта по сравнению с исходным порошком на 13 %. По коэффициенту однородности по прочности шлифпорошки алмазов отличаются по сравнению с исходными порошками примерно в 1,50–1,25 раза, по коэффициенту однородности по линейным размерам – в 1,35–1,14 раза. По результатам испытания, шлифпорошки алмаза зернистости 500/400, выделенные в 1-й продукт с высокой прочностью 469,0 Н, термостойкостью ($К_{ТС}$ = 96 %), однородностью по прочности ($К_{одн.пр.}$ = 79 %) и линейными размерами ($К_{одн.л.р.}$ = 80 %), соответствующие элитной марке алмазов АС250-Э, показали наивысшую износостойкость. Удельный расход составил 4,5 мг/кг, что приблизительно в 1,5 раз ниже, чем удельный расход исходных шлифпорошков марки АС200.

Ключевые слова: *физико-механические и эксплуатационные характеристики синтетических алмазов, однородность шлифпорошков алмаза по прочности и по линейным размерам, разделение по величине дефектности поверхности, износостойкость правящего инструмента.*

Література

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: монография: в 6 т. Т. 2 / под общ. ред. Н. В. Новикова – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2004. – 288 с.
2. Лавріненко В. І., Новіков М. В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопедичний довідник. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2013. – 456 с.

3. ТУ У 28.4–05417344–075–2003. Шлифпорошки синтетических алмазов марок АС200, АС250, АС300, АС350, АС400. Технические условия. Введ. 01.09.03. – К.: Госстандарт Украины, 2003. – 10 с.
4. Novikov N. V., Shulzhenko A. A., Bogatyreva G. P., Sokolov A. N., Nevstruev G. F., Ilnitckaya G. D. Uniformity of superhard material grinding powders // NATO Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing, 2005. – P. 391–402.
5. Новиков Н. В., Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. Однородность шлифпорошков синтетических алмазов и критерии ее количественной оценки // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №5. – С. 65–74.
6. Новиков Н. В., Невструев Г. Ф., Ильницкая Г. Д. и др. Оценка качества порошков сверхтвердых материалов. Часть 1. Теоретические основы метода оценки характеристик качества // Сверхтвердые материалы. - 2006. - № 5. - С. 74–83. и Часть 2. Практическое применение нового метода оценки характеристик качества // Сверхтвердые материалы. - 2006. - № 6. - С. 58–67.
7. Богатырева Г. П. Сортировка алмазов по прочности флотацией // Синтетические алмазы. – 1972. – Вып. 3. – С.23–25.
8. Патент на винахід 65128 А Україна, МПК B03C 7/00, B03C 1/00 № 200703805. Спосіб розподілу зернистого матеріалу за дефектністю поверхні зерен / М. В. Новіков, Г. Д. Ільницька, Г. П. Богатирьова, Г. Ф. Невструєв – Заявл. 12.01.2009; Опубл.12.01.2009, Бюл. № 1.
9. Патент на винахід 85284 Україна, МПК B03C 7/00, B03C 1/00 № 2003065195. Спосіб розподілу зернистого матеріалу за дефектністю поверхні зерен. / М. В. Новіков, Г. П. Богатирьова, Г. Ф. Невструєв, Г. Д. Ільницька – Заявл. 05.06.2003, Опубл.15.03.2004, Бюл. № 3.
10. Ильницкая Г. Д. Влияние структуры кристаллов алмаза на физико-механические свойства алмазных порошков // Надтверді матеріали: створення та застосування. К.: ІНМ НАН України. – 2007. - С. 189–196.
11. Ильницкая Г. Д., Богатырева Г. П., Невструев Г. Ф. Получение высококачественных алмазных шлифпорошков // Сб. науч. тр. «Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов». – К.: ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 63–71.
12. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – К.: Госстандарт Украины. – 1995. – 71 с.
13. М 88 Украины 90.258–2004. Методика определения коэффициента поверхностной активности порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К.: ИСМ НАН Украины, 2004. – 11 с.
14. М 88 Украины 90.256–2004. Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К.: ИСМ НАН Украины, 2004. – 9 с.
15. М 23.9-303:2014. Методика определения удельного электрического сопротивления дисперсных порошков сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ НАН Украины, 2014. – 6 с.
16. Loubser J. H. A., Wik J. A. Electron spin resonce in the study of diamond // Rep. Progr. Phys. – 1978. – 41. – P. 1201–1248.
17. М 26.8–299:2010. Определение коэффициента термостабильности шлифпорошков синтетических алмазов. Методика; Введ. 01.01.10. – ИСМ НАН Украины, 2010. – 7 с.
18. М 28.5–272:2008 «Методика аналитической оценки прочностных характеристик шлифпорошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К: ИСМ НАН Украины, 2008. – 14 с.
19. М 28.5–271:2008. Методика аналитической оценки линейных размеров зерен порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К: ИСМ НАН Украины, 2008. – 18 с.

20. Perevertailo V. M., Loginova O. B. Contact interaction in Carbon-metal systems for joining and integration. // Ceramic integration and joining technologies: from macro to nanoscale. – Publisher: John Wiley & Sons Inc., 2011. – P. 193–229.
21. ТУ У 23.9-05417377-367:2020. Шліфпорошки з синтетичних алмазів елітні для оснащення алмазного інструменту. Технічні умови. – К.: Держстандарт України, 2020. – 8 с.

Надійшла 16.05.21

References

1. *Sverkhtverdye materialy. Polucheniie i primeneniie* [*Superhard materials. Obtaining and applying*]. (2004). N. V. Novikova (Ed.) (Vols. 1–6). Kiev: ISM im. V.N. Bakulia NAN Ukrainy. IPTs «ALKON» NAN Ukrainy [in Russian].
2. Lavrinenko, V. I., & Novikov, M. V. (2013). *Nadtverdi abrazyvni materialy v mekhanoobrobtsi* [*Superhard abrasive materials in machining*]. Kyiv: INM im. V. M. Bakulia NAN Ukrainy [in Ukrainian].
3. Shlifporoshki sinteticheskih almazov marok AS200, AS250, AS300, AS350, AS400. Tekhnicheskie usloviia [Grinding powders of synthetic diamonds of grades AS200, AS250, AS300, AS350, AS400. Technical conditions]. (2003). *TUU 28.4-05417344-2003*. – Kiev: Hosstandart Ukrainy [in Russian].
4. Novikov, N. V., Shulzhenko, A. A., Bogatyreva, G. P., Sokolov, A. N., Nevstruev, G. F., Ilnitckaya, G. D. (2005). Uniformity of superhard material grinding powders – *NATO Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing*, 391–402.
5. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., & Petasiuk, G. A. (1999). Odnorodnost shlifporoshkov sinteticheskikh almazov i kriterii yeie kolichestvennoi otsenki [Uniformity of synthetic diamond grinding powders and criteria for its quantitative assessment]. *Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials, 5,* 65–74 [in Russian].
6. Novikov, N. V., Nevstruev, G. F., Ilnitskaia, G. D., et al. (2006). Otsenka kachestva poroshkov sverhtverdykh materialov [Evaluation of the quality of powders of superhard materials]. Part 1. Teoreticheskie osnovy metoda otsenki harakteristik kachestva – Theoretical foundations of the method for evaluating quality characteristics / *Sverhtverdye materialy – Superhard materials, 5,* 74–83. Part 2. Prakticheskoe primenenie novogo metoda ocenki harakteristik kachestva – Practical application of a new method for evaluating quality characteristics / *Sverhtverdye materialy – Superhard materials, 6,* 58–67 [in Russian].
7. Bogatyreva, G. P. (1972). Sortirovka almazov po prochnosti flotatsiei [Sorting diamonds by strength by flotation]. *Sinteticheskiie almazy – Synthetic diamonds, 3,* 23–25 [in Russian].
8. Novikov, M. V., Ilnytska, H. D., Bogatyreva, G. P., & Nevstruev, G. F. (2009). Patent of Ukraine 65128 A. [in Ukrainian].
9. Novikov, M. V., Bogatyreva, G. P., Nevstruev, G. F., & Ilnytska, H. D. (2004). Patent of Ukraine 85284 [in Ukrainian].
10. Ilnitskaia, G. D. (2007). Vliianie struktury kristallov almaza na fiziko-mekhanicheskie svoistva almaznykh poroshkov [Influence of the structure of diamond crystals on the physical and mechanical properties of diamond powders]. *Nadtverdi materialy: stvorennia ta zastosuvannia – Superhard Materials: creation and application.* Kyiv: INM NAN Ukrainy, 189–196 [in Russian].
11. Ilnitskaia, G. D., Bogatyreva, G. P., & Nevstruev, G. F. (2005). Poluchenie vysokokachestvennykh almaznykh shlifporoshkov [Obtaining high-quality diamond grinding powders]. *Sintez, spekanie i svoistva sverhtverdyh materialov. – Synthesis,*

sintering and properties of superhard materials. Kiev: ISM NAN Ukrainy, 63–71 [in Russian].
12. Poroshki almaznye sinteticheskie. Obshchie tekhnicheskie usloviia [Synthetic diamond powders. General specifications]. (1995). *DSTU 3292-95*. Kiev: Hosstandart Ukrainy [in Russian].
13. Metodika opredeleniia koeffitsienta poverkhnostnoi aktivnosti poroshkov sverkhtverdykh materialov (STM) [Method for determining the surface activity coefficient of superhard material powders (STM)]. (2004). *M88 Ukrainy 90.258-2004.* Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
14. Metodika opredeleniia udel'noi magnitnoi vospriimchivosti poroshkov sverhtverdyh materialov (STM) [Method for determining the specific magnetic susceptibility of powders of superhard materials (SHM)]. (2004). M88 Ukrainy 90.256-2004. Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
15. Metodika opredeleniia udelnogo elektricheskogo soprotivleniia dispersnykh poroshkov sverkhtverdykh materialov [Method for determining the electrical resistivity of dispersed powders of superhard materials]. (2014). *M 23.9-303:2014*. Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
16. Loubser, J. H. A., Wik, J. A. (1978). Electron spin resonce in the study of diamond – *Rep. Progr. Phys, 41,* 1201–1248.
17. Metodika opredeleniya koefficienta termostabil'nosti shlifporoshkov sinteticheskih almazov [Method for determining the coefficient of thermal stability of synthetic diamond grinding powders]. (2010). *M 26.8-299:2010*. – Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
18. Metodika analiticheskoi otsenki prochnostnyh harakteristik shlifporoshkov sinteticheskogo almaza [Method for the analytical evaluation of the strength characteristics of synthetic diamond grinding powders]. (2008). *M 28.5-272:2008*. – Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
19. Metodika analiticheskoi otsenki lineinykh razmerov zeren poroshkov sverkhtverdykh materialov (STM) [Method of analytical estimation of linear grain sizes of superhard material powders (STM)]. (2008). *M 28.5–271:2008.* Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
20. Perevertailo, V. M., Loginova, O. B. (2011). Contact interaction in Carbon-metal systems for joining and integration. – *Ceramic integration and joining technologies: from macro to nanoscale.* Publisher: John Wiley & Sons Inc.
21. Shlifporoshky z syntetychnykh almaziv elitni dlia osnashchennia almaznoho instrumentu. Tekhnichni umovy [Elite synthetic diamond grinding powders for equipping diamond tools. Technical specifications]. (2020). *ТУ У 23.9-05417377-367:2020*. Kyiv: Derzhstandart Ukrainy [in Ukrainian].

УДК 541.183.03:53: 666.233:534.222 DOI: DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-208-217

В.Ю. Долматов, д-р техн. наук[1]; **А.П. Возняковский**, д-р хим. наук[2]; **V. Myllymäki**, **A. Vehanen**, PhD[3]; **А.А. Возняковский**, инж.[4]; **Н.М. Лапчук**, канд. физ.-мат. наук[5]; **В.А. Марчуков**, канд. хим. наук[1]

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Советский пр., д. 33-а, 192076, Россия, e-mail: diamondcentre@mail.ru
[2]Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», Россия, 198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1
[3]CarbodeonLtd. Oy, Vantaa, Pakkalankuja 5, 01510, Финляндия
[4]ФТИ им. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
[5]Белорусский государственный университет, Физический факультет, Беларусь, 220030 Минск, ул. Бобруйская, 5

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ.

В работе проанализированы ИК-спектры детонационных наноалмазов (ДНА), полученных из различных взрывчатых веществ (ВВ): из сплава тротила и гексогена; тетрила; тетрила с гексогеном и тройной смеси: смеси тротила, гексогена и тетрила. Полученные ДНА были обработаны: водным аммиаком при 220 ℃, в газовой среде (воздух и аргон) при 430 ℃. Показано, что высокотемпературное воздействие на различные ДНА приводит к идентичному результату – все образцы наноалмазов, вне зависимости от ВВ и характера модификации, имеют сильные полосы поглощения азотных примесных центров (826,~1100, 1255, 1328, 1558 см$^{-1}$). Кроме того, у всех образцов присутствуют ярко выраженные полосы поглощения адсорбированной воды (1625–1637 см$^{-1}$), карбонильной группы (1742–1790 см$^{-1}$), валентные колебания C_{sp3}-H-группы (2853–2958 см$^{-1}$) и валентные колебания ОН-группы (3330–3397 см$^{-1}$).

***Ключевые слова**: детонационные наноалмазы, тротил, гексоген, тетрил, модификация наноалмазов, инфракрасная спектроскопия, функциональные поверхностные группы, азотные примесные центры.*

Введение

При образовании ДНА, в связи с громадным градиентом давления и температуры, образуются кристаллиты алмазов с дефектной структурой, в которой, наряду с вакансиями в кристаллической решетке и разорванными связями, имеются поверхностные включения атомов химических элементов, присутствующих во взрывчатом веществе (ВВ) – C, H, N, O. Доказанное внутри кристаллическое включение имеет только азот (~2,5% мас.) [1, 2].

Очищенный от неалмазного углерода и основной части неорганических примесей (металлы, их оксиды) ДНА представляет собой порошок серого цвета, который содержит агрегаты первичных частиц наноалмазов (4–6 нм). Агрегаты обладают различным размером (до мм) и имеют различную прочность. Чем меньше размер агрегатов, тем больше энергии требуется для их дальнейшего разрушения.

Водород, азот и кислород молекул ВВ находится в составе поверхностных функциональных групп и сорбированных поверхностью ДНА соединений (CO_2, CO, N_2, H_2O). Последние могут находиться на доступной поверхности наноалмаза или быть «замурованными» в закрытых порах агрегатов частиц ДНА. Функциональные группы

являются неотъемлемой частью надмолекулы наноалмаза: их можно удалить, обменять на другие, но они всегда присутствуют на поверхности ДНА.

Эффективность введения ДНА в композиционные материалы (металл-алмазные покрытия, полимеры, топлива, масла и смазки, полированные системы и т. д.) прямо связана с размером агрегатов наноалмаза и равномерностью их распределения в матрице. Для разрушения агрегатов используются механические [3], термохимические [4] и термические [5] методы.

Минимальные затраты по энергии, времени и применяемому оборудованию характерны для термического воздействия на агрегаты ДНА. Последующее применение частично дезагрегированных наноалмазов связано, в том числе, с возможными химическими реакциями матрицы с функциональными группами ДНА. Поэтому весьма важно определить состав функциональных групп на поверхности модифицированных наноалмазов.

ИК-спектры широко использовали для получения данных по функциональным группам поверхности ДНА, полученных исключительно подрывом зарядов из смеси тротила с гексогеном (ТГ) в соотношении ~50/50 [6, 7]. Однако, как правило, в предыдущих работах по ИК-спектрам наноалмазов не прослеживалась их предыстория, а именно – особенности методов их получения, химической очистки, возможность модификации и их влияния спектра ИК. Редко указывали производителей ДНА.

В настоящий момент существует только два способа промышленного получения ДНА – из смесей тротила с гексогеном ~ 50/50 и из тетрила (2,4,6-тринитро-N-метил-N-нитроанилин), разработанный в последнее время [8]. Соответственно, встает вопрос об отличии или тождестве таких наноалмазов. В работе [9] показано, что кристаллическая структура ДНА, полученных из тротил-гексогеновых смесей, тетрила и тройной смеси – тротила, гексогена и тетрила, идентичны. В этой работе решается вопрос о возможной идентичности (или ее отсутствии) функциональных групп на поверхности ДНА, полученных из тех же составов ВВ.

Целью работы являлось определение особенностей ИКС ДНА, полученных из смеси ТГ 50/50 и тетрила (2,4,6-тринитро-N-метил-N-нитроанилин) и подвергнутых различной модификации.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались детонационные наноалмазы, полученные подрывом тротила с гексогеном (50/50), тетрила (2,4,6-тринитро-N-метил-N-нитроанилин), их смесей и обработанные, после химической очистки, водным аммиаком (температура 200 ºС и давление ~ 40 атм) [4], воздухом и аргоном при 430 ºС (сухой порошок наноалмазов). Данные об обработке ДНА приведены в табл. 1.

ИК-спектры поглощения регистрировали на приборе *Perkin ElmerSpectrum 100 FT-1R* (*USA*) в таблетках KBr. Таблетки готовили, перетирая в агатовой ступке порошок KBr и ДНА, взятые в соотношении 100:1 соответственно. Давление прессования соответствовало 250 МПа, толщина таблетки не превышала 0,11 мм. Подготовку образцов и регистрацию спектров осуществлял один и тот же исполнитель.

Таблица 1. **Исследованные наноалмазы, производитель ФГУП «СКТБ «Технолог»**

№ п/п	Образец ДНА	Метод воздействия
1	2	3
1	Получен подрывом заряда ТГ 50/50 в водной среде	Обработан NH_4OH при температуре 220 ºС и давлении 40–50 атм [4]
2	Получен подрывом заряда ТГ 50/50 в водной среде	Термообработка при 430 ºС на воздухе в течение 2-х часов
3	Получен подрывом заряда тетрила в водной среде	Термообработка при 430 ºС на воздухе в течение 2-х часов

Окончание таблицы

1	2	3
4	Получен подрывом заряда из 70% мас. тетрила и 30% мас. гексогена	Термообработка при 430 ºС в аргоне в течение 2х часов
5	Получен подрывом заряда из 50% мас. тетрила, 30% мас. тротила и 20% мас. гексогена	Термообработка при 430 ºС в аргоне в течение 2х часов

Обсуждение результатов

На рис. 1–5 представлены ИК-спектры исследованных образцов наноалмазов (см. табл. 1).

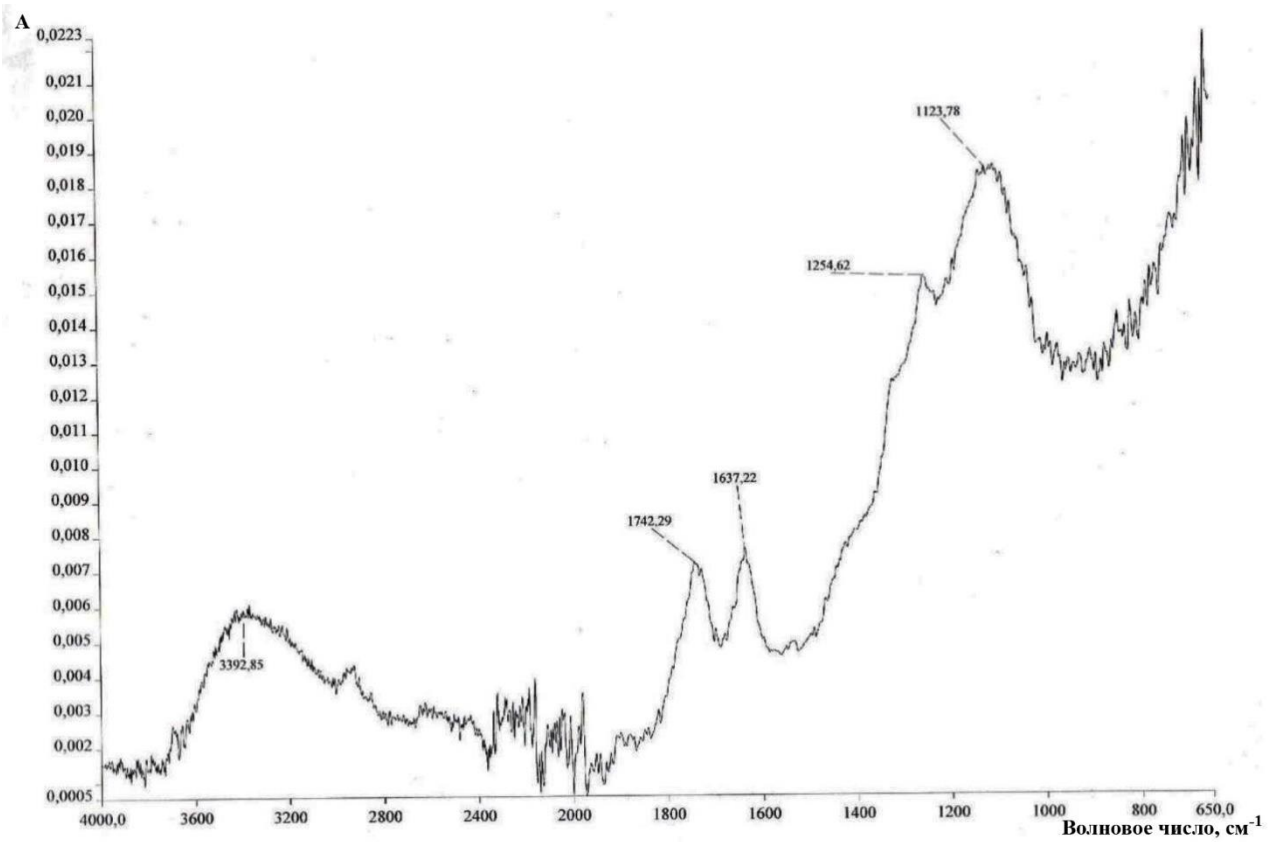


Рис. 1. ИК-спектр тротил-гексогеновых ДНА–ТАН, термообработанных аммиаком при 220 ℃ (обр. 1, см. табл. 1)

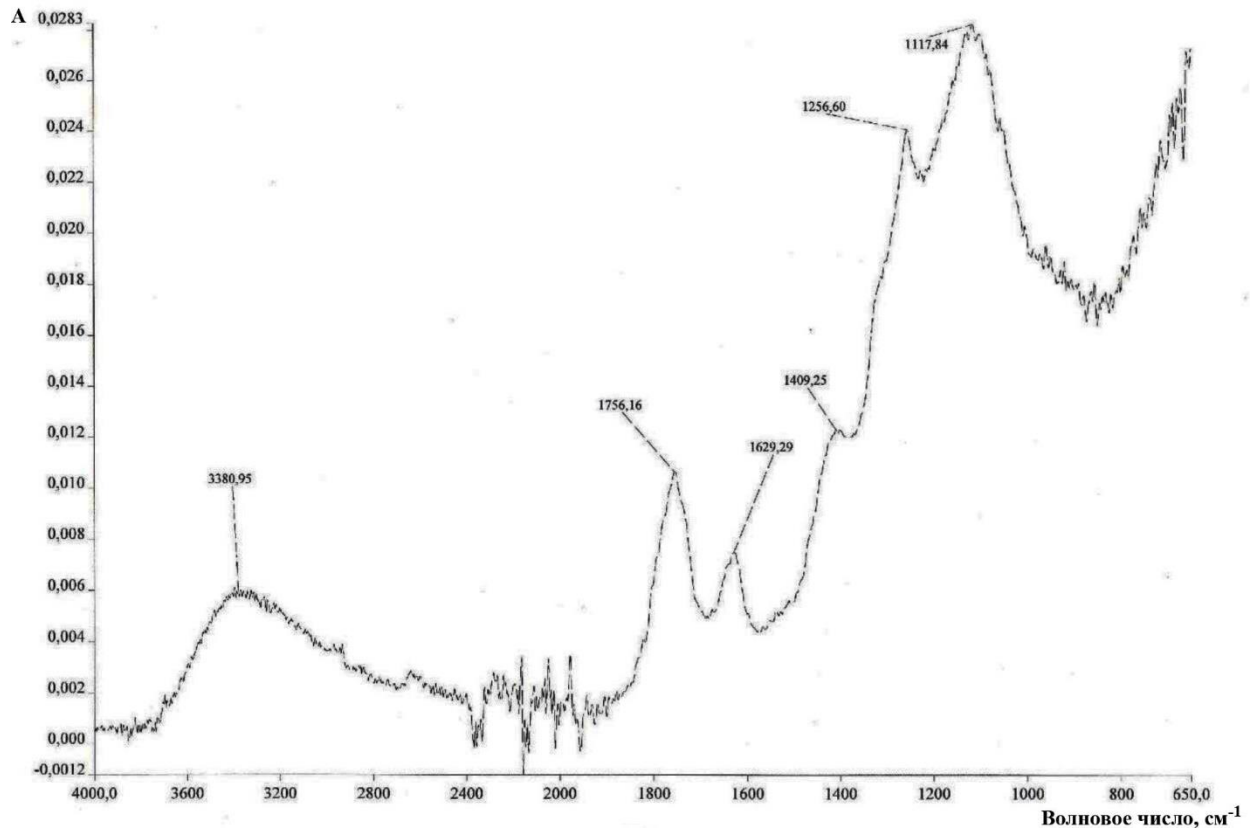


Рис. 2. ИК-спектр тротил-гексогеновых ДНА, термообработанных на воздухе при 430 ℃ (обр. 2, см. табл. 1)

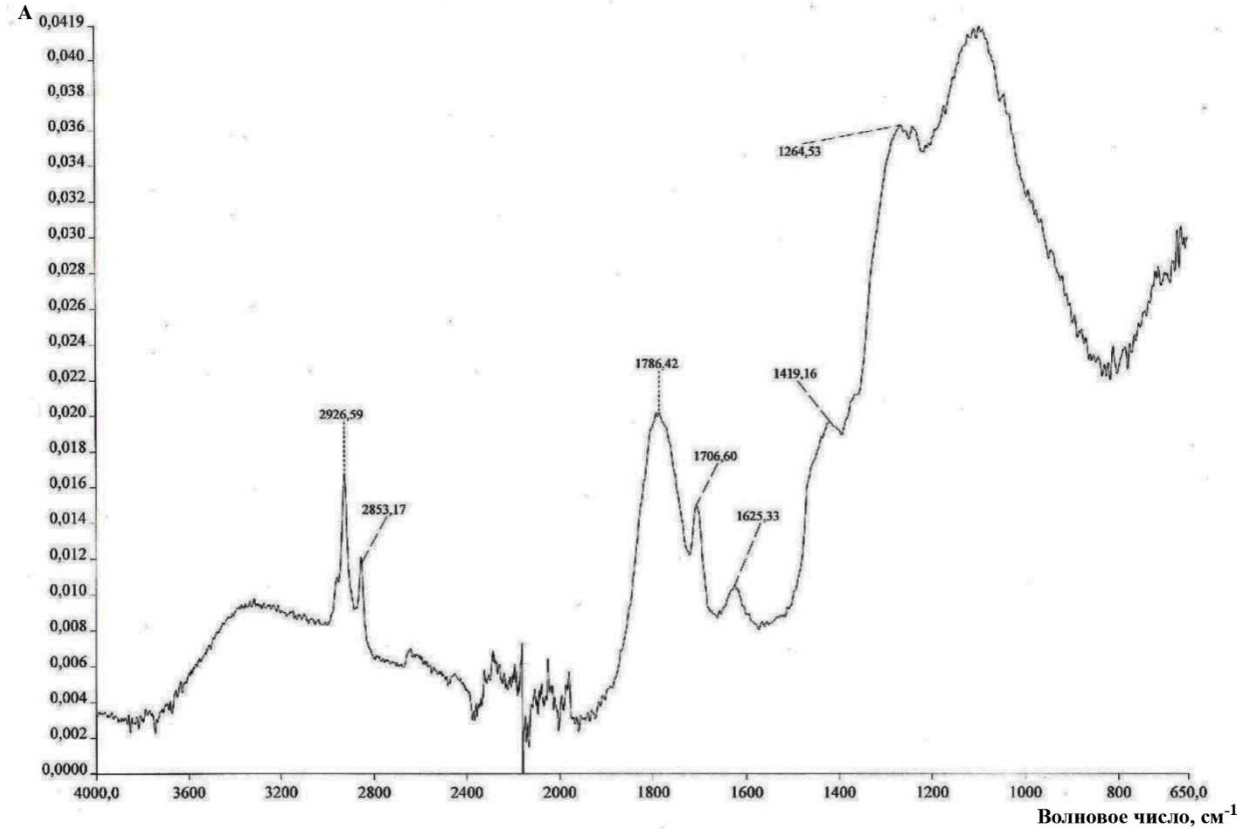


Рис. 3. ИК-спектр тетриловых ДНА, термообработанных на воздухе при 430 ℃ (обр. 3, см. табл. 1)

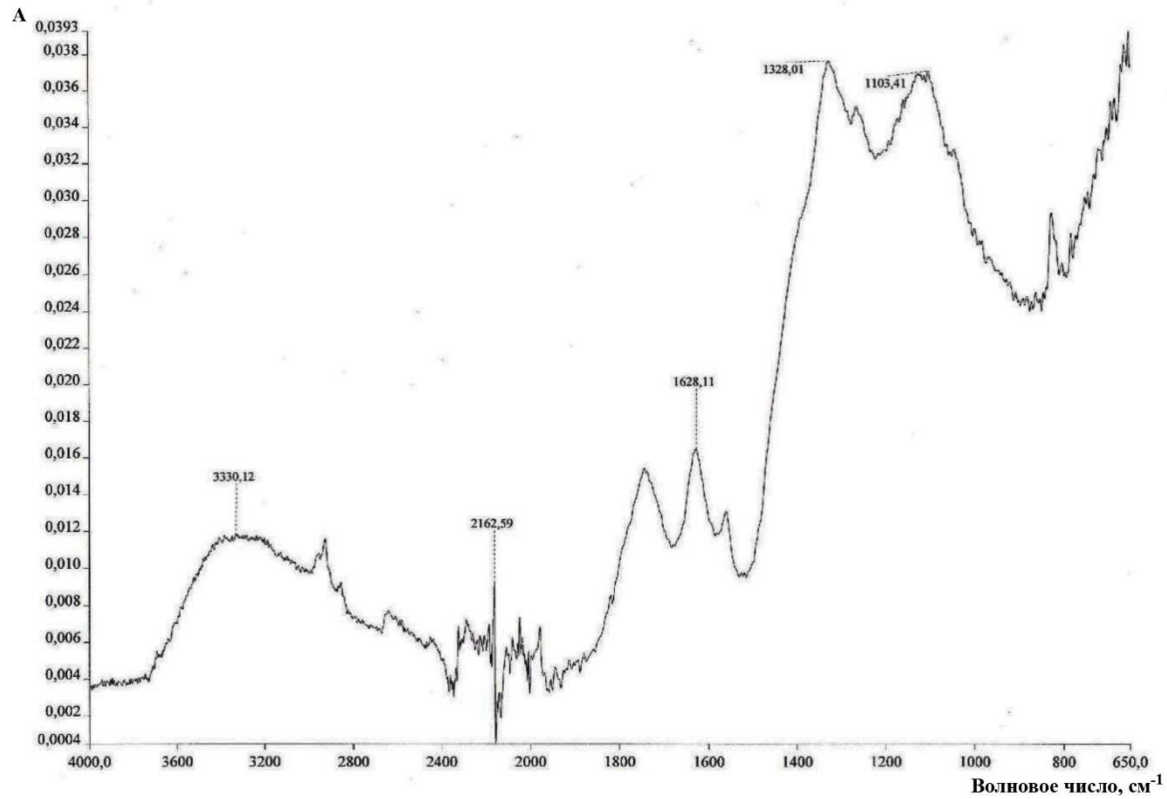


Рис.4. ИК-спектр ДНА, полученных из бинарного заряда: тетрил – 70% мас., гексоген – 30% мас. (обр. 4, см. табл. 1)

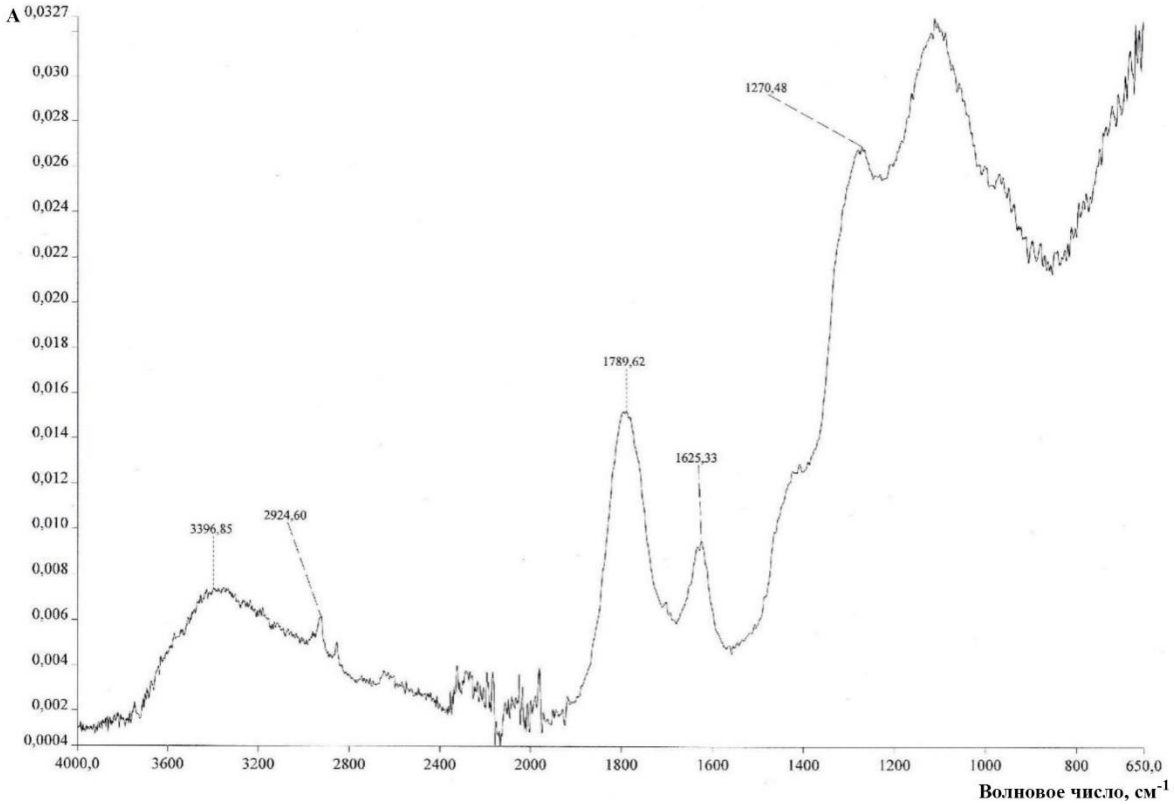


Рис. 5. ИК-спектр ДНА, полученных из тройного заряда: тетрил – 50% мас., тротил – 30% мас., гексоген – 20% мас. (обр.5, см. табл.1)

Анализ ИК-спектров различных образцов ДНА необходимо вести в соотношении друг с другом, поэтому для наглядности данные по максимумам полос поглощения сведены в табл. 2, в которой приведены значения волновых чисел и интерпретация данных полос.

В ИК-спектрах образцов ДНА (обр. 1–5, рис. 1–5), несмотря на то, что все образцы ДНА были подвергнуты высокотемпературной обработке: аммиаком (правда, в воде, обр. 1), воздухом и аргоном, присутствуют полосы поглощения средней интенсивности в диапазоне 3300-3390 $см^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями О-Н-групп, и полосы поглощения средней интенсивности в диапазоне 1625–1637 $см^{-1}$, соответствующем деформационным колебаниям О–Н-групп в воде, адсорбированной на поверхности наноалмазов. Таким образом, ни аминирование в воде, ни высокотемпературная обработка поверхности ДНА в активной (воздух) и инертной газовой среде (аргон), скорее всего не влияет на количество трудноудаляемых ОН-групп.

Внешние воздействия (аммиачной водой и газами – воздух и аргон сухого порошка ДНА, при относительно невысоких температурах обработки (до 430 ºС) не смогли внести существенные изменения в кристаллическую структуру наноалмазов. Поэтому все виды образцов показывают интенсивное поглощение азотных примесных центров при ~ одних и тех же частотах (1103–1124, 1255–1270 $см^{-1}$). Следует отметить, что у ДНА–ТАН больше азотных примесных центров, причем очень сильных полос поглощения (826, 1328,1558 $см^{-1}$). Таким образом, воздействия высоких температур на все остальные образцы ДНА вызвали небольшое уменьшение концентрации азота в кристаллитах ДНА за счет возможного выхода N_2 за пределы двух-трех верхних углеродных слоев (координационных сфер) кристаллитов. ИК-спектр отражает состояние поверхностного слоя и двух-трех верхних координационных сфер.

Все остальные полосы поглощения: деформационные колебания адсорбированной воды (1625–1637 $см^{-1}$), >С=0 (1742–1790 $см^{-1}$), валентные колебания $С_{sp3}$– Н (2853–2958 $см^{-1}$) и валентные колебания ОН-группы присутствуют у всех пяти образцов ДНА.

Выводы

1. Воздействие температуры (430 ºС, 2 часа, аргон или воздух), приводит к понижению интенсивности полос поглощения азотных примесей в кристаллитах ДНА за счет возможного выхода N_2 за пределы двух-трех верхних координационных сфер.

2. Все образцы ДНА, полученные: из тротил-гексогеновой смеси, тетрила, смеси тетрила с гексогеном, тройной смеси – тротила, гексогена и тетрила, как обработанные водным аммиаком (220 ºС), так и газами (аргон, воздух) в виде сухих порошков, имеют одни сильные полосы азотных примесных центров (826, 1328, 1558 $см^{-1}$) (ДНА-ТАН) и ~1110, ~1255 у всех образцов.

3. У всех пяти образцов модифицированных ДНА в ИК-спектре присутствуют и ярко выражены одни и те же полосы поглощения адсорбированной воды (1625-1637), С=О группы (1742–1790 $см^{-1}$), валентные колебания $С_{sp3}$ – Н (2853-2958 $см^{-1}$) и валентные колебания ОН-групп (3330–3397 $см^{-1}$).

Таблица 2. Полосы поглощения ИК-спектров ДНА разной модификации (из табл. 1), $см^{-1}$

Диапазон линий поглощения образцов	Обр.1, после термоаммиачной обработки (из ТГ 50/50)	Обр.2, 430 °С, воздух из ТГ (50/50)	Обр.3, 430 °С, воздух (из тетрила)	Обр.4, аргон (из тетрил–гексогеновой смеси)	Обр.5, аргон (из смеси: тетрил, гексоген, тротил)	Интерпретация спектра
826 оч.сил	826 оч.сил	–	–	–	–	Азотсодержащие дефекты кристаллической структуры
1103–1110	1103 оч.сил	1105 оч.сил	1110 оч.сил	–	–	Поглощение азотных примесных центров (1100)
1118–1124	-	–	–	1118 оч.сил	1124 оч.сил	Эфирная группа –С–О–С–
1255–1257	-	–	–	1257 оч.сил	1255 оч.сил	Поглощение азотных примесных центров
1265–1270	1268 оч.сил	1265 оч.сил	1270 сил.	–	–	Эфирная группа –С–О–С–
1328	1328 оч.сил	–	–	–	–	Изолированные единичные N–V центры
1558	1558 ср.	–	–	–	–	Поглощение азотных примесных центров
1625–1637	1628 ср.	1265 ср.	1625 ср.	1629 ср.	1637 ср.	Деформационное колебание поверхностных групп –ОН и атмосферной воды Н–О–Н
1742–1790	1747 ср.	1786 ср.	1790 сил.	1756 сил.	1742 ср.	С=О
2163	2163 сл.	–	–	–	–	Собственное поглощение решетки алмаза
2853–2958	2936 сл.	2853 сл. 2927 ср.	2925 сл.	2958 сл.	2943 ср.	$С_{sp3}$ –Н валентные
3330–3397	3330 ср.	3336 ср.	3397 ср.	3381 ср.	3393 ср.	ОН – валентные

В.Ю. Долматов[1], **О.П. Возняковскій**[2], **V. Myllymäki**, **A. Vehanen**[3], **О.О. Возняковскій**[4], **М.М. Лапчук**[5], **В.О. Марчуков**[1]

[1]*Федеральное державне унітарне підприємство «Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро «Технолог», м. Санкт-Петербург, Росія*
[2]*Федеральное унітарне державне підприємство «НДІ синтетичного каучуку ім. акад. С.В. Лебедєва», м. Санкт-Петербург, Росія*
[3]*CarbodeonLtd. Oy, Фінляндія*
[4]*ФТІ ім. Іоффе, Санкт-Петербург, Росія*
[5]*Белоруський державний університет, Мінськ, Білорусь*

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОМЕТРІЯ МОДИФІКОВАНИХ ДЕТОНАЦІЙНИХ НАНОАЛМАЗІВ

В роботі проаналізовані ІЧ-спектри детонаційних наноалмазів (ДНА), отриманих з різних вибухових речовин (ВР): зі сплаву тротилу та гексогену; тетрилу; тетрилу з гексогеном і потрійній суміші: суміші тротилу, гексогену і тетрилу. Отримані ДНА були оброблені: водним аміаком при 220 °С, в газовому середовищі (повітря і аргон) при 430 °С. Показано, що високотемпературний вплив на різні ДНА призводить до ідентичному результату – всі зразки наноалмазів, незалежно від вихідної ВР і характеру модифікації, мають сильні смуги поглинання азотних домішкових центрів (826, ~ 1100, 1255, 1328, 1 558 см$^{-1}$). Крім того, у всіх зразках присутні яскраво виражені смуги поглинання адсорбованої води (1625–1637 см$^{-1}$), карбонільної групи (1742–1790 см$^{-1}$), валентні коливання C_{sp3}-H-групи (2853–2958 см$^{-1}$) і валентні коливання ОН-групи (3330–3397 см$^{-1}$).

***Ключові слова**: детонаційні наноалмази, тротил, гексоген, тетрил, модифікація наноалмазів, інфрачервона спектроскопія, функціональні поверхневі групи, азотні домішкові центри.*

V.Yu. Dolmatov[1], **A.P. Wozniakovsky**[2], **V. Myllymäki**, **A. Vehanen**[3], **A.A. Voznyakovsky**[4], **N.M. Lapchuk**[5], **V.A. Marchukov**[1]

[1]*Federal State Unitary Enterprise «Special Design and Technological Bureau «Technologist», St. Petersburg, Russia*
[2]*Federal Unitary State Enterprise «S.V. Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber», St. Petersburg, Russia*
[3]*Carbodeon Ltd. Oy, Finland*
[4]*FTI them. Ioffe, St. Petersburg, Russia*
[5]*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

INFRARED SPECTROMETRY OF MODIFIED DETONATION NANODIAMONDS

The paper analyzes the IR spectra of detonation nanodiamonds (DND) obtained from various explosives: from an alloy of TNT and RDX; tetrile; tetrile with hexogen and a ternary mixture: a mixture of TNT, RDX and tetryl. The DNDs obtained were treated with aqueous ammonia at 220 °C, in a gaseous medium (air and argon) at 430 °C. It has been shown that high-temperature action on various DNDs leads to an identical result – all samples of nanodiamonds, regardless of the initial explosive and the nature of the modification, have strong absorption bands of nitrogen impurity centers (826, ~ 1100, 1255, 1328, 1558 cm^{-1}). In addition, all samples have pronounced absorption bands of adsorbed water (1625–1637 cm^{-1}), carbonyl group (1742–1790 cm^{-1}), stretching vibrations of the C_{sp3}-H-group (2853–2958 cm^{-1}) and stretching vibrations of the OH group (3330–3397 cm^{-1}).

***Key words**: detonation nanodiamonds, TNT, RDX, tetryl, modification of nanodiamonds, infrared spectroscopy, functional surface groups, nitrogen impurity centers.*

Литература

1. I. I. Kulakova. Surface Chemistry of Nanodiamond // Phys. Sol. State. – 2004. – V.46, № 4. – P. 636–643.

2. Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю, Карпухин А.В., Лисичкин Г.В. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза // Породоразрушающий и металлообразующий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». Сб. науч. тр. – Вып. 12. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – С. 299–305.
3. Попов. В.А. Разработка способов получения и улучшения свойств композиционных материалов с применением нанопорошков: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.08. – Москва, 2017. – 359 с.
4. Патент № 2384524 РФ. C01B 31/06 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01). Способ получения стабильной суспензии детонационных наноалмазов // В.Ю. Долматов, В.А. Марчуков, В.Г. Сущев, М.В. Веретенникова. – Опубл. 20.03.2010, Бюл. № 8.
5. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения: сб. ст. / ред. А.Я.Вуль, О.А.Шендерова. – СПб.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 2016. – 381 с.
6. Dolmatov V.Yu., Kulakova I.I., Myllymäki V., Vehanen A., Bochechka A.A., Panova A.N., Nguyen B.T.T. IR spectra of diamonds of different origins and upon different purification procedures // Journal of Superhard Materials. – 2016. – V. 38, N 1. – P. 58–65.
7. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И. Модифицированные поверхности неорганических наночастиц. – М.: Техносфера, 2020. – 394 с.
8. Патент № 2712551 РФ. C01B 32/15 (2017.01),B82B 3/00 (2006.01),C01B 32/26 (2017.01),B01J 3/08 (2006.01), B82Y 40/00 (2011.01). Способ получения детонационных наноалмазов // В.Ю. Долматов, Д.В Руденко, О.Н. Лисицин, М.Н. Киселёв, А.О. Дорохов, И.В.Денисов. – Опубл. 29.01.2020, Бюл. № 4.
9. Panich A.M., ·Shames A.I., Goren S.D., Yudina E.B., Aleksenskii A.E., Vul' A.Ya. Examining relaxivities in suspensions of nanodiamonds grafted by magnetic entities: comparison of two approaches// Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine. – 2020. – V. 33. – P. 885–888.

Поступила 15.03.21

References

1. Kulakova, I. I. (2004). Surface Chemistry of Nanodiamond. *Phys. Sol. State, 46, 4,* 636–643.
2. Kulakova, I.I., Korolkov, V.V., Yakovlev, R.Yu, et al. Stroenie chastits khimicheski modifitsirovannoho nanoalmaza detonatsionnoho sinteza [Particle structure of chemically modified detonation synthesis nanodiamond]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 12,* 299–305 [in Russian].
3. Popov, V.A. (2017). Razrabotka sposobov polucheniia i ulushcheniia svoistv kompozitionnykh materialov s primeneniem nanoporoshkov [Development of methods for obtaining and improving the properties of composite materials using nanopowders]. *Doctor's thesis.* Moscow [in Russian].
4. Dolmatov, V.Yu., Marchukov, V.A., Sushchev, V.H., & Veretennikova, M.V. (2010). Patent of Russia 2384524 [in Russian].
5. Vul, A.Ya., & Shenderova, O.A. (Eds.). (2016). *Detonatsionnye nanoalmazy. Tekhnohiia, structura, svoistva i primeneniia [Detonation nanodiamonds. Technology, structure, properties and applications].* St. Petersburg: FTI [in Russian].
6. Dolmatov, V. Yu., Kulakova, I. I., Myllymäki, V., et al. (2016). IR spectra of diamonds of different origins and upon different purification procedures, *Journal of Superhard Materials, January, 38, N 1,* 58–65.

7. Lisichkin, H.V., Olenin, A.Yu., & Kulakova, I. I. (2020). *Modifitsirovannye poverkhnosti neorhanicheskikh nanochastiz [Modified surfaces of inorganic nanoparticles]*, Moscow: Tekhnosfera [in Russian].
8. Dolmatov, V.Yu., Rudenko, D.V., Lisitsin, O.N., et al. (2020). Patent of Russia 2712551 [in Russian].
9. Panich, A.M., Shames, A.I., Goren, S.D., et al. (2020). Examining relaxivities in suspensions of nanodiamonds grafted by magnetic entities: comparison of two approaches. *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine, 33*, 885–888.

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-217-237

І. А. Петруша, д-р техн. наук; **О. М. Соколов**, **Т. І. Смірнова**, кандидати технічних наук; **І. С. Білоусов**, пров. інженер

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

НАКОПИЧЕНИЙ ДОСВІД ОТРИМАННЯ ПРОЗОРИХ МОНО- І ПОЛІКРИСТАЛІВ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ (КОРОТКИЙ ОГЛЯД)

З огляду на фундаментальні оптичні властивості кубічний нітрид бору (cBN) має бути прозорим у всьому діапазоні частот видимого світла. Разом з тим, оптична прозорість в реальності серед безлічі відомих матеріалів cBN досі сприймається як екзотичне виключення, а не правило. На практиці, особливо серед спечених матеріалів інструментального призначення, домінують абсолютно непрозорі полікристали і композити cBN переважно чорного або темно-сірого кольорів. Безумовно, високочисті прозорі та цілеспрямовано леговані матеріали широкозонного cBN, які, крім того, є надтвердими і високотеплопровідними, викликають певний практичний інтерес, спонукаючи до їх використання в ультрафіолетовій оптоелектроніці та напівпровідниковій техніці. В даній роботі наведено короткий огляд існуючого досвіду з отримання прозорих моно- і полікристалів cBN різноманітними способами, такими як спонтанна масова кристалізація, спікання порошків кінцевої фази та конверсійне спікання графітоподібних модифікацій BN різного генезису (кольорова презентація доступна online: www.altis-ism.org.ua).

Ключові слова: *кубічний нітрид бору, високі тиски, синтез, спікання, твердофазні перетворення, монокристали і полікристали, оптична прозорість.*

Кубічний сфалеритоподібний нітрид бору (*c*BN) – високотемпературна сполука з групи $A_{III}B_V$ з ковалентним полярним зв’язком між атомами бору і азоту. Як відомо, електронегативність і іонізаційний потенціал В менше, ніж у N, аналогічно до інших елементів груп A_{III} і B_V, що означає підвищення густини електронного заряду біля атомів азоту. Хартрі-Фоківські розрахунки свідчать на користь цих передбачень [1]. Ефективний заряд на атомах за B. Szigeti, розрахований за оптичними даними, становить 1,14 заряду електрону [2].

Фундаментальні оптичні властивості кубічного BN.

Частково іонний характер міжатомного зв'язку *c*BN обумовлює відбиття та поглинання випромінювання в інфрачервоній області спектра (смуга залишкових променів). Резонансний характер однофононного поглинання в районі частот коливань підгратки бору відносно підгратки азоту дозволяє застосовувати апроксимацію експериментальних даних про відбивну здатність (*R*) з використанням моделі гармонічного затухаючого осцилятора і, таким чином,

визначити фундаментальні оптичні властивості сполуки – дисперсію показників поглинання (*k*) і заломлення (*n*), дисперсію діелектричної проникності та ін. (рис. 1) [2–4].

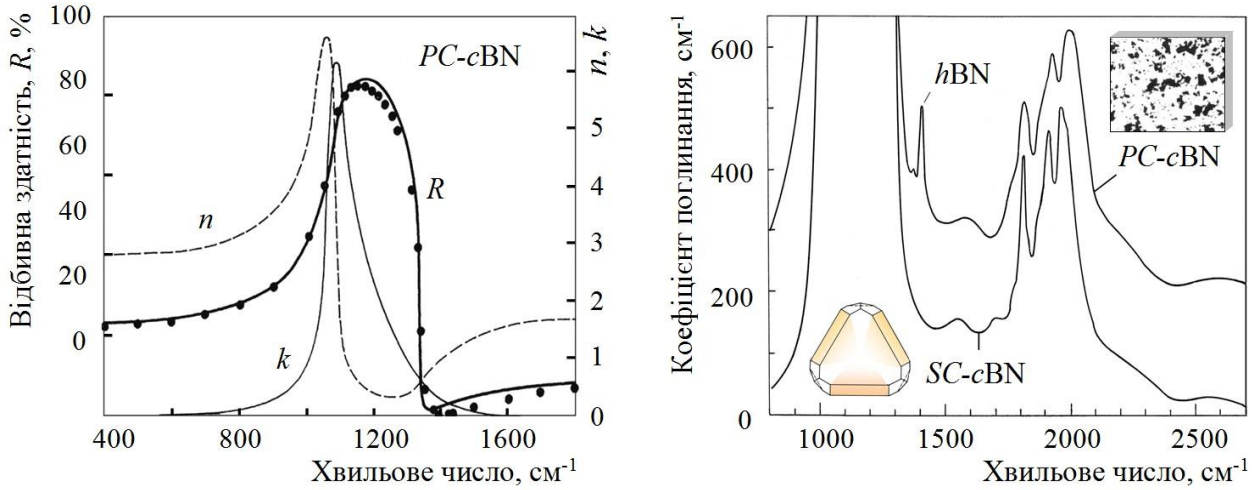


Рис. 1. Відбивна здатність (R) та коефіцієнт поглинання (K) інфрачервоного випромінювання зразками cBN різного генезису в коливальній області: а – полірована поверхня спеченого полікристалічного зразка (PC-cBN) при нормальному куті падіння випромінювання та дисперсія показників поглинання (k) і заломлення (n) [2], аналогічно за даними [3, 4]; б – монокристал сплощеного габітусу (SC-cBN) товщиною 57 мкм (слабке секторіальне забарвлення пірамід росту куба) та полікристалічна пластинка (PC-cBN) товщиною 40 мкм, що забруднена домішками сторонніх фаз (включення розміром до 30 мкм) [4, 5]

Відзначимо, що крім потужного остаточного поглинання випромінювання, в діапазоні хвильових чисел 600–3000 $см^{-1}$ спостерігаються значно менш інтенсивні смуги багатофононного поглинання, що відносять до комбінацій чотирьох граничних оптичних та акустичних мод зони Бріллюена: *LO*, *TO*, *LA* та *TA*.

Наявність домішкових смуг в спектрах поглинання теж не виключається. В нашому випадку *PC-c*BN отримували з графітоподібного нітриду бору (*h*BN) технічної чистоти шляхом прямого конверсійного спікання при високому тиску. Крім включень карбіду бору та домішок ультрадисперсної сажі, матеріал містив залишки *h*BN, кількість якого за оцінками рентгенофазового аналізу становила біля 0,65 мас. % [4]. Через значний вміст домішок зразки дослідженого *PC-c*BN при товщині більше ніж приблизно 100 мкм втрачали будь-яку прозорість у хвильовому діапазоні видимого світла.

Максимальному значенню показника поглинання *k* при довжині хвилі інфрачервоних коливань $\lambda \cong 9{,}2$ мкм (частота $\nu = 3{,}2 \cdot 10^{13}$ Гц) відповідає коефіцієнт поглинання $K \cong 9{,}3 \cdot 10^4$ $см^{-1}$ [3], що вказує на глибину проникнення випромінювання в зразок біля 100 нм. У видимій області спектру показник заломлення *c*BN досягає значення $n = 2{,}19$ і при відсутності поглинання ($k \cong 0$) *R* становить 13,9 % для нормального падіння світла, оскільки, як відомо, $R = [(n-1)^2+k^2] / [(n+1)^2+k^2]$. У цьому випадку оптичне пропускання кристалу *T*, з урахуванням багаторазового відбиття світла на границях розділу кристал–повітря, досягає 75,6 %, виходячи з відомого співвідношення $T = (1- R)^2 / (1-R^2)$. Для порівняння, в разі алмазу $n = 2{,}42$; $R = 17{,}2$ %; $T = 70{,}6$ %.

Chrenko R.M. ще в 1974 році дослідив спектри пропускання жовтих, голубих та безбарвних монокристалів *c*BN в широкому діапазоні довжин хвиль від ультрафіолету ($\lambda \approx 0{,}17$ мкм) до 40 мкм в інфрачервоній області (рис. 3) [6].

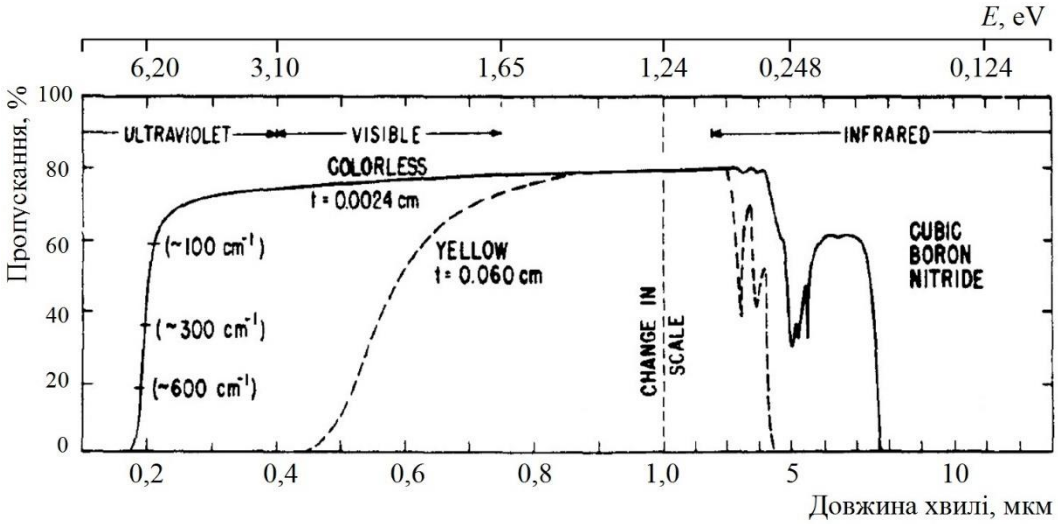


Рис. 2. Типові спектри пропускання безбарвного тонкого (24 мкм) і жовтого товстого (600 мкм) кристалів cBN в хвильовому діапазоні 0,17–13 мкм [6]. На схилі краю власного поглинання в ультрафіолетовій області приблизно вказані значення коефіцієнта поглинання K

Отримані спектри нормалізовані до теоретичного максимуму пропускання в області хвиль, де поглинання відсутнє (1–2 мкм). З цих даних з очевидністю витікає, що високочисті бездефектні кристали, а також безпорові полікристалічні матеріали *c*BN з досконалими міжзеренними границями мають бути прозорими у всьому діапазоні частот видимого світла. Chrenko R.M. також проаналізував відомі теоретичні і експериментальні результати з досліджень ширини забороненої зони *c*BN та порівняв їх з отриманими даними по положенню краю фундаментального поглинання в ультрафіолетовій частині спектру, відповідно до яких мінімальна величина непрямої забороненої зони становить 6,4 ± 0,5 еВ.

Поля стабільності основних поліморфних модифікацій нітриду бору та умови отримання cBN. Серед найбільш відомих модифікацій нітриду бору ромбоедричний графітоподібний (*r*BN) та гексагональний вюрцитний (*w*BN) є метастабільними при будь-яких умовах термобаричного впливу. Основні стабільні поліморфні форми *h*BN і *c*BN домінують у багатьох практичних застосуваннях. Між тим, існує суттєва розбіжність даних щодо *p,T*-параметрів рівноваги *h*BN↔*c*BN.

Corrigan F. R. і Bundy F. P., спираючись на експериментальні результати з плавлення *h*BN при високих тисках та перетворення *h*BN→*c*BN за участю розчинників, запропонували базовий варіант діаграми рівноваги BN [7]. У відповідності до цієї діаграми стабільною фазою високого тиску є тільки *c*BN. Ентальпія утворення *c*BN вперше експериментально визначена з використанням методу фторної калориметрії [8]. Встановлено, що зміна вільної енергії перетворення *h*BN→*c*BN в стандартних умовах дорівнює – 13,7±3,0 кДж/моль, з чого витікає, що *c*BN є термодинамічно стабільною фазою навіть при нормальному тиску до температур $T \cong 1380$ °C [9]. Дані [7, 9] можна розглядати як граничні, між якими знаходяться більшість результатів інших досліджень з уточнення *p,T*-умов рівноваги *h*BN↔*c*BN [10–14]. Серед цих робіт особливо відзначають дослідження Fukunaga O., який звернув увагу, що рівноважні температури необхідно суттєво скорегувати внаслідок дуже малої швидкості твердофазного зворотного перетворення *c*BN→*h*BN [13, 14]. В системах, що містили *h*BN з ініціатором перетворення (Mg_3BN_3 або $LiCaBN_2$), при тисках вище 3,8 ГПа знайдено реакційні границі прямої і зворотної трансформацій, відповідно *h*BN→*c*BN і *c*BN →*h*BN. Нижче 3,8 ГПа фіксували тільки зворотний перехід *c*BN→*h*BN у чистому порошку *c*BN в процесі довготривалої (до 10 годин) термобаричної дії. Два набори результатів відповідають

залежності рівноважного тиску від температури p(ГПа) = 0,79 + [T (°C)] / 465 в діапазоні температур 1200–2200 °C (рис. 3).

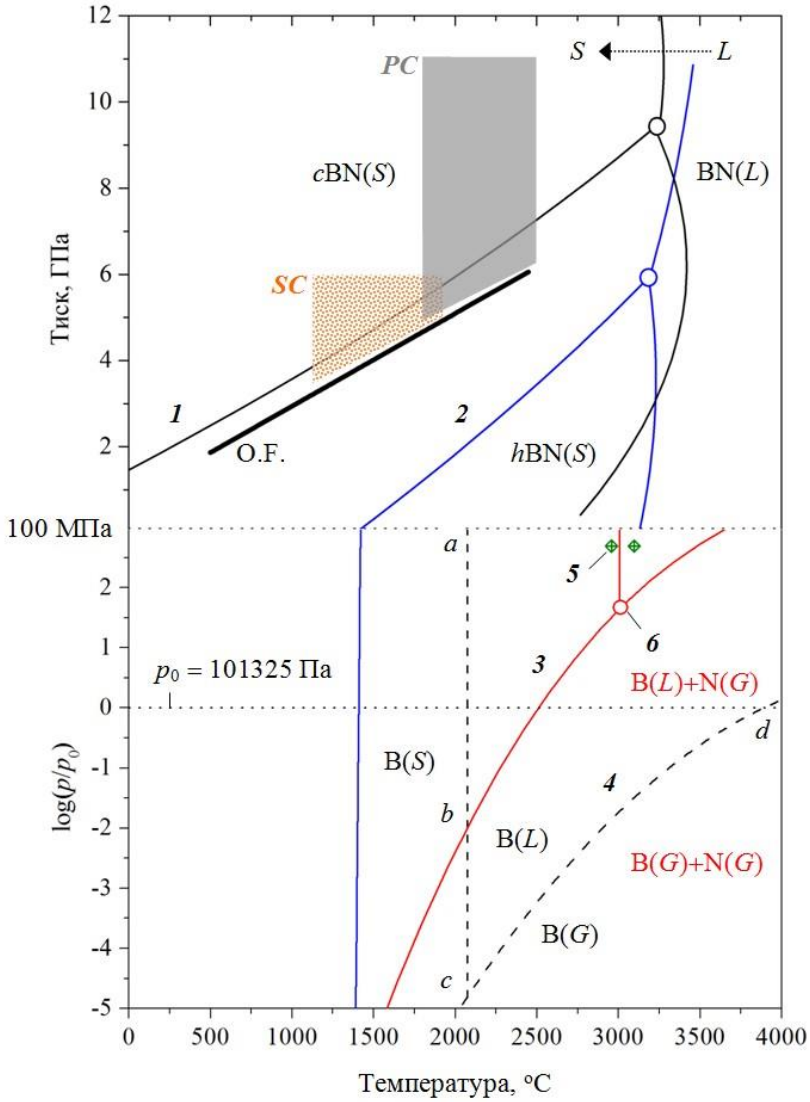


Рис.3. Фазова діаграма рівноваги BN та області кристалізації cBN: 1 – Corrigan F. R., Bundy F. P. [7]; 2 – Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W. [9]; 3 – Виноградов В. Л., Костановский А. В. (плавлення піролітичного BN (5) в атмосфері чистого азоту при p = 49,9 МПа [11]; 4 – діаграма бору (a-b-c – лінія плавлення і c-d – крива випаровування) [11]. Абревіатура O.F. (Osamu Fukunaga) – лінія рівноваги hBN→cBN з деякою апроксимацією за межі діапазону температур 1200–2200 °C, де виконані дослідження [13]

Аналіз відомих даних та результати власних досліджень температури плавлення ($T_{пл}$) піролітичного нітриду бору під тиском азоту до $p \cong 50$ МПа дали можливість авторам [11] відтворити загальну картину поведінки BN до $p = 100$ МПа (логарифмічна частина шкали на рис. 3). Конгруентне плавлення BN відбувається вище потрійної точки *6* з координатами $p = 5 \pm 1{,}5$ МПа і $T = 3007 \pm 50$ °C. Між лініями *3* і *4* (вище точки *b*) знаходиться область конденсатної дисоціації BN, де утворюються рідкий бор та газоподібний азот у молекулярному стані N_2 на 99,8 %. При нормальному атмосферному тиску ($p_0 = 101325$ Па) дисоціація починається при температурі 2510 °C. Потрійна точка *h*BN(*S*)–*c*BN(*S*)–розплав BN(*L*) на *p, T*-діаграмі розташована вище 8,6 ГПа за емпіричними даними Eremets M.

з співавторами [12]. За оцінками Corrigan F. R., Bundy F. P. її координати становлять 9,3 ГПа при температурі 3270 °С, а крива плавлення $T(p)$ має ділянку з негативним нахилом в діапазоні p = 6–9,3 ГПа [7]. Плавленню *c*BN нижче потрійної точки по тиску передує фазове перетворення *c*BN→*h*BN. За цими ж даними при p = 8 ГПа температура рівноваги *c*BN з *h*BN становить ~2800 °С, а температура плавлення *h*BN дорівнює ~ 3390 °С.

Утворення *c*BN можливе за різних процесів. Солідифікація при охолодженні розплаву BN ($L \rightarrow S$) вище потрійної точки за тиском 9,3 ГПа є лише гіпотетично можливим варіантом одержання *PC*-*c*BN, але нереалістичним через виключно високі температури плавлення $T_{пл} \approx 3250$ °С (див. рис. 3).

Твердофазні перетворення $(r, h, w \rightarrow c)$ BN, часто з проявом альтернативної метастабільної поведінки (АМП), за умов низької дифузійної активності (в області відносно низьких температур) реалізуються поетапно за структурними механізмами кооперативних зсувних деформацій [15–17]. З переходом в область термічної активації дифузії, навіть без використання спеціальних активаторів перетворення, відбувається формування полікристалічної структури стабільного *c*BN. Відповідна область переохолодження на p, T-діаграмі орієнтовно позначена зоною *PC* з прив'язкою до лінії рівноваги O.F. (див рис. 3). Вказану p, T-область також називають областю прямого конверсійного спікання (ПКС) $(r, h, w \rightarrow c)$ BN, найчастіше при використанні вихідного *h*BN [18–23]. Звичайно в цій же області здійснюють і спікання порошків *c*BN без активуючих добавок з отриманням високочистих полікристалічних матеріалів, в тому числі прозорих [24]. Очевидно, загальмованість дифузійних процесів в твердій фазі вимагає використання підвищених температур та більш високих тисків для одержання полікристалів *c*BN з густиною, наближеною до теоретичної, зокрема, щоб мінімізувати розсіяння світла в матеріалі на недосконалих границях між зернами, порах та інших спотвореннях структури [25].

Значно більш «м'які» параметри термобаричної дії характерні для процесів кристалізації *c*BN за участю флюїдних фаз, що утворюються в разі використання каталізаторів-розчинників нітриду бору. Орієнтовно відповідний район на p, T-діаграмі позначений зоною *SC* (див рис.3), в якій переважно реалізують процеси спонтанної масової кристалізації монокристалів *c*BN, їх зростків, структур нарощування на затравочних кристалах та шарів гетероепітаксії. Відомі ростові системи відрізняються широким різноманіттям – від простих типу BN–Mg до складних багатокомпонентних на основі подвійних нітридів лужних і лужноземельних металів [14, 26–38].

Термодинаміка та кінетика зародкоутворення (нуклеації) і росту. Процеси солідифікації ($L \rightarrow S$) або прямих поліморфних перетворень (область *PC*) регулюються одночасно як термодинамікою системи, так і кінетикою відповідних механізмів. В межах квазірівноважного підходу для гомогенної нуклеації розмір критичного зародка визначається як

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \left(\frac{2\sigma T_{eq}}{L_V} \right) \frac{1}{\Delta T}, \tag{1}$$

а енергетичний бар'єр нуклеації виразом

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \left(\frac{16\pi\sigma^3 T_{eq}^2}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}, \tag{2}$$

де σ – питома поверхнева енергія зародка; ΔG_V – різниця вільної питомої енергії кінцевої (*c*BN) та вихідної фаз; T_{eq} – рівноважна температура; L_V – прихована теплота перетворення; ΔT – відхилення від рівноваги за температурою (переохолодження).

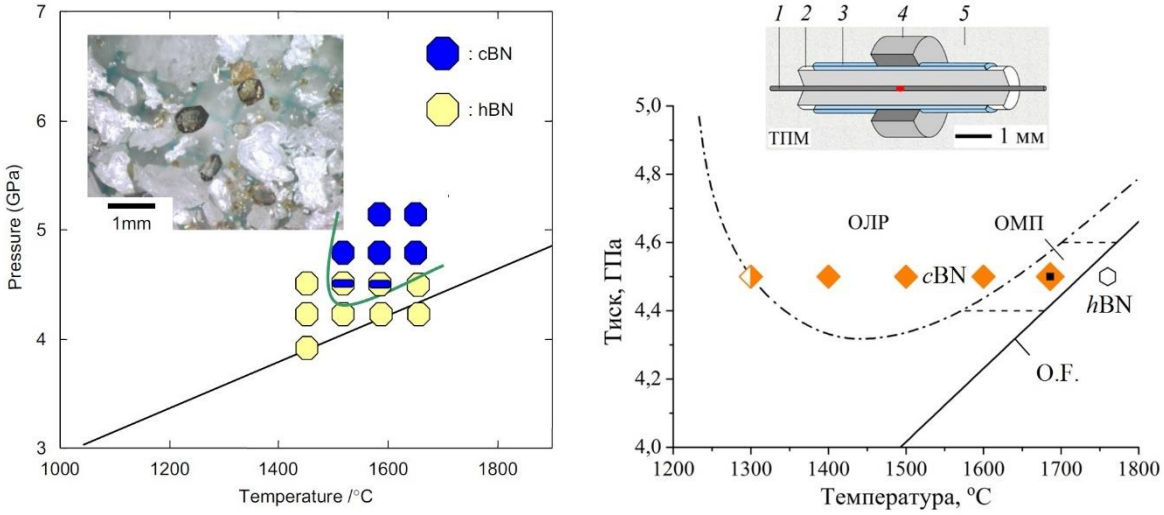
Швидкість нуклеації при будь-якій температурі визначається як добуток термодинамічного та кінетичного факторів [38]:

$$I = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT} \right) \exp\left(\frac{H_a}{RT} \right), \tag{3}$$

де K – частотний фактор; R – стала Больцмана ; H_a – енергія активації дифузії.

Представлення експериментальних даних в координатах $\ln(t)$–$1/T$ відповідно до логарифмічної форми співвідношення (3) дозволяє визначити енергію активації дифузії H_a і енергію активації нуклеації ΔG^*. Зазвичай вивчення кінетики сильно ускладнюється через невизначеність впливів розміру зерна, напружень, каталітичного ефекту флюїдних фаз, гетерогенної нуклеації і т. і. Зазначимо, що в разі участі флюїдів збільшення ентропійної складової зменшує ΔG_a ($\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$), внаслідок чого перетворення прискорюється, причому це не залежить від термодинаміки самих фаз.

Сумарну швидкість утворення фази доцільно відображати *TTT*-діаграмою (*Time–Temperature–Transformation*)$_p$, що описує хід перетворення в координатах температури і часу при фіксованому тиску [39]. В загальному сенсі, дослідження поведінки систем при утворенні *c*BN за характером *TTT*-діаграм виключно важливо поряд зі знанням діаграми фазової рівноваги та діаграм стану багатокомпонентних систем. На практиці криві *TTT*-діаграм отримують з даних про ступінь перетворення в серіях екзотермічних експериментів з різними витримками, в яких зразок загартовують від фіксованої температури і досліджують його мікроструктуру з метою встановлення характеристик перетворення. Проміж тим, при дослідженнях в умовах високих тисків у зв'язку з їх складністю, як правило, обмежуються побудовою *PTT*-діаграм (*Prssure–Temperature–Transformation*)$_t$ в координатах тиску і температури, переважно для фіксованої тривалості процесу. Крива *PTT*-діаграми окреслює область *p,T*-умов утворення фази в процесах кристалізації з розчинів, твердофазних перебудов структури та ін., що встановлюється в серіях ізохронних експериментів. Вказані криві *PTT*-діаграм також часто називають реакційними *p,T*-границями утворення *c*BN, наприклад, рис. 4, *а* [34]; рис. 4, *б* [26] та результати [14, 35–37].



а *б*

Рис. 4. PTT-діаграми кристалізації cBN з пересичених розчинів в розплавах різних каталізаторів-розчинників hBN : а – hBN-Ba3B2N4, контакт шарів, спонтанна нуклеація і ріст в полі Т-градієнту (Taniguchi T., Watanabe K., 2007 [34]); б – hBN-NH4Cl-Mg, спонтанна кристалізація в ізотермічних умовах (Петруша І.А., Білоусов І.С., 1990 [26]). На вставці (ТПМ) зображено термопарний модуль: термопара Pt-Rh (30) / Pt-Rh (6 wt. %) (1), керамічна трубка з Al2O3 (2), чохол з Mo (3), кільце з Mg (4), гомогенна суміш hBN / NH4Cl ≡ 10 / 1 мас. ч. (5). ОЛР – область лабільних розчинів; ОМП – область метастабільного перенасичення; O.F. – лінія рівноваги cBN↔hBN за даними O.Fuukunaga [13, 14])

Рис. 4, *б* зі схемою складання термопарного модулю (ТПМ) пояснює методику побудови *PTT*-діаграм, що використовували автори [26] при дослідженні реакційних *p,T*-границь утворення *c*BN в системах BN–Mg, BN–Mg_3N_2, BN–MgB_2, BN–$MgCl_2$–Mg та BN–NH_4Cl–Mg. При виконанні експериментів застосовували апарат високого тиску (АВТ) типу

«ковадло з заглибленням» з коміркою ВТ, конструкція якої дозволяла створювати безградієнтні температурні умови в робочому об'ємі комірки. Кристалізацію *c*BN відслідковували в контактній області *h*BN з каталізатором-розчинником у формі кільця (*4*), що оточує спай термопари (рис. 4, *б*). Вихідний тиск встановлювали безпосередньо при навантаженні апарату з ТПМ в комірці високого тиску (КВТ) з урахуванням моментів переходів у реперах $Bi_{I\text{-}II}$ (2,54 ГПа) і PbSe (4,32 ГПа) при кімнатній температурі. Швидкість набору температури встановлювали на рівні приблизно 100 °С/с, ізотермічна витримка становила 120 с. В ізохронній серії поточкових експериментів проходили область лабільних розчинів (ОЛР), де спостерігалась нуклеація і ріст кристалів *c*BN. Далі перетинали лінію рівноваги (О.F.) та заходили в область термодинамічної стабільності *h*BN. До рівноважної лінії фіксували область метастабільного перенасичення (ОМП), де нуклеація *c*BN протягом 120 с не відбувалася, але спостерігався відносно швидкий ріст фази на затравочних кристалах, які перед цим вводились у суміш (див. рис. 4, *б*). Дані з *p*,*T*-параметрів додатково корегували, враховуючи результати попередніх досліджень орієнтовної залежності приросту тиску від температури в комірці.

Отримання оптично прозорих кристалів cBN в процесах спонтанної масової кристалізації. Монокристали *c*BN з помітним пропусканням видимого світла кристалізували в різних ростових системах переважно на основі нітриду літію, подвійних нітридів лужних і лужноземельних металів, а також відповідних металів у сумішах з хлоридними та амонійними сполуками. В разі використання літієвих сполук характерним є отримання кристалів янтарного кольору, яскравим прикладом чого можуть бути порошки *c*BN торгової марки «Кібор» [27]. Масову кристалізацію здійснювали в ростовій системі BN–Li_3N, яку модифікували добавками азот-, бор- і водень-вмісних сполук, що впливають на розчинність *h*BN у материнському розплаві і збільшують рухомість середовища кристалізації. Кристали кібору, розмір яких сягає ~ 300 мкм, синтезують в короткочасних процесах термобаричної дії ($t \approx 120$ с) в умовах, близьких до ізотермічних (рис. 5).



Рис. 5. Монокристали cBN торгової марки Кібор розміром до 300 мкм, синтезовані методом спонтанної масової кристалізації в ростовій системі BN–Li_3N з добавками азот-, бор- і водень-вмісних сполук (Шульженко А. А., Соколов А. Н., 1980 [27])

В габітусі кристалів домінує переважно комбінація тетраедрів різного знаку, але приймають участь і грані інших кристалографічних простих форм, притаманних гексатетраедричному класу симетрії [28, 29]. По аналогії зі сфалеритом тетраедр, утворений гладкими гранями, приймали за позитивний. На площинах іншого тетраедра (негативного) спостерігали грані сильно сплощеного тригонтритетраедра (наприклад, з індексами 778), в інших випадках вони давали хмароподібні розмазані гоніометричні сигнали. Зі сторони тригонтритетраедра на кристалах зазвичай знаходили добре розвинуті три недосконалі грані куба. Серед поодиноких граней виявляли переважно грані гексатетраедрів, гексатетраедрів і ромбододекаедрів. Проте повногранні прості форми не були виявлені на кристалах.

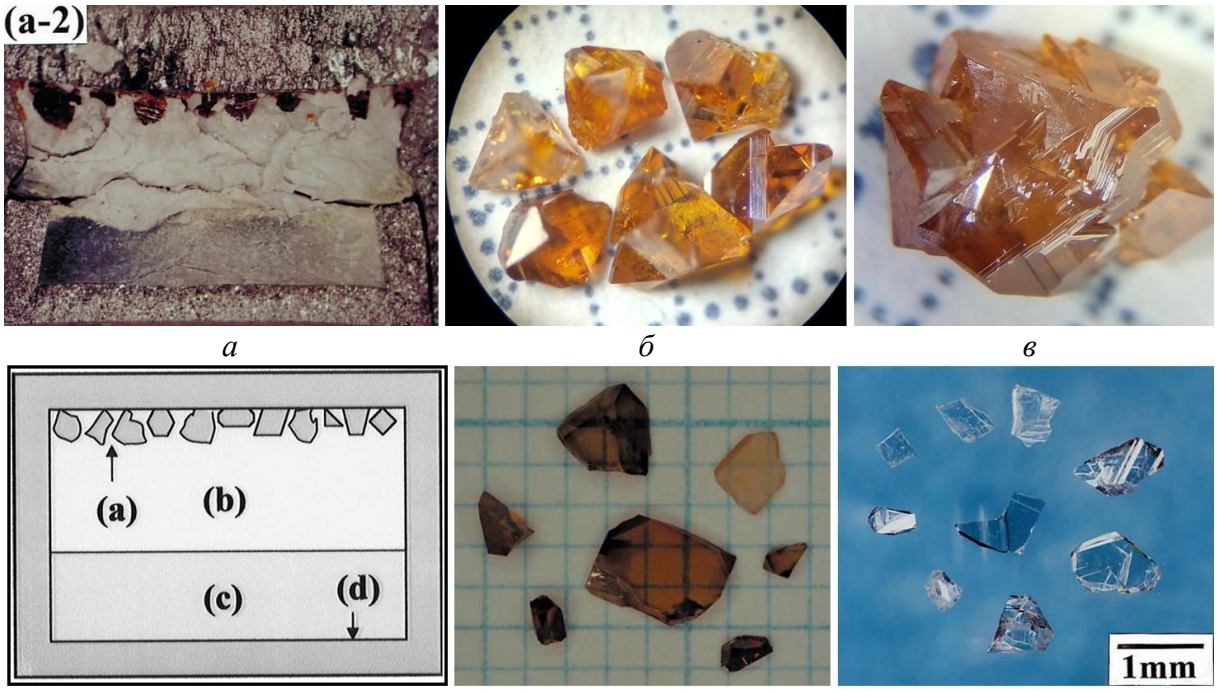
Попередньо нами також було встановлено, що ростова система BN–NH_4Cl–Mg в області лабільних розчинів спонтанно продукує досить прозорі жовті кристали *c*BN (див. рис. 4, *б*). Проте кристалізація швидко уповільнюється, ймовірно через дифузійний режим росту і концентраційне виснаження материнського розплаву в локальних ділянках навколо кристалів. Відзначимо, що в вказаній системі октаедроподібні ізометричні індивіди по формі найбільш близькі до кристалів природного сфалериту ранніх, найбільш високотемпературних зароджень.

Циклічне об'ємне нарощування шарів cBN на затравочних кристалах. Додавання елементного бору таким чином, щоб суміш *h*BN/NH_4Cl/Mg/B мала склад відповідно 20/1,25/2/2 мас. ч., сприяло нуклеації і росту надзвичайно досконалих за зовнішньою морфологією кристалів з дзеркально гладкими гранями, але незначних за розміром (100–150 мкм), чорних і непрозорих. В окремих кристалах, сплощених по одній з потрійних осей, виявлялася секторна архітектура пірамід росту: у куба забарвлення темно-коричневе, останні піраміди світлі і напівпрозорі. Одержані кристали використовували в якості затравок для об'ємного нарощування *c*BN в системі BN–NH_4Cl–Mg при *p,T*-умовах, що відповідають області метастабільного перенасичення (див. рис. 4, *б*). Згідно методики, в однорідну суміш *h*BN/$NH_4Cl \equiv 10 / 1$ мас. ч. додавали 1 мас. ч. Mg у вигляді дрібної стружки з розміром частинок біля 200 мкм і затравочні кристали з розрахунку біля 20–25 кристалів в 1 $см^3$ реакційного об'єму КВТ. Після створення необхідного тиску на етапі зростання температури (~ 100 °С/с) ще до виходу на режим нарощування в зоні ОМП суміш швидко гомогенізується після плавлення Mg. Тривалість процесу нарощування шарів *c*BN на затравках становила 150 с, після чого кристали вилучали із середовища кристалізації за стандартним методом хімічної очистки продуктів синтезу і знову використовували в якості затравок у свіжій реакційній суміші. Зауважимо, що в зоні ОМП суміш виснажується значно повільніше, ніж в області лабільності, завдяки загальмованості процесів спонтанної енуклеації.

Після першого циклу нарощування розмір кристалів збільшувався в 2–3 рази. Серед кристалів спостерігались класичні «шпінелеві» двійники зрощення, жовті псевдооктаедричні за формою кристали, деякі з яких утворювали «шпінелеві» двійники проростання. Після 6 циклів нарощування розмір окремих кристалів досягав 1–1,2 мм, тобто можна вважати, що сумарно за 15 хв об'ємне нарощування дозволяє збільшити вихідний кристал приблизно в 10 разів. Відповідно, середня лінійна швидкість нарощування становила приблизно 30 мкм/хв. Колір кристалів коливався від жовто-коричневого до зеленувато-жовтого з різними відтінками. Всі кристали – октаедроподібні. З двадцяти досліджених кристалів чотири були двійниками проростання по площині (111). Результати кристаломорфологічних досліджень, як попередніх, так і виконаних у [29], свідчать про значний вплив середовища (ростової системи) і умов кристалізації на досконалість одержаних кристалів *c*BN.

Спонтанна кристалізація і ріст прозорих кристалів cBN в довготривалих процесах термобаричної дії в умовах температурного градієнта. Значний внесок в дослідження можливості отримання досконалих чистих кристалів *c*BN великих розмірів зроблено переважно японськими дослідниками, зокрема [30–32, 35, 37]. Taniguchi T. та Yamaoka S.

отримували монокристали *c*BN при тиску 5,5 ГПа, температурі 1500–1700 °С протягом 20–80 годин в умовах температурного градієнту шляхом спонтанної нуклеації та росту з використанням боронітридів літію і барію та їх сумішей [30]. В першому випадку утворювались прозорі кристали янтарного кольору, у другому – теж прозорі, але практично безбарвні (рис. 6).



а *б* *в*

г *д* *е*

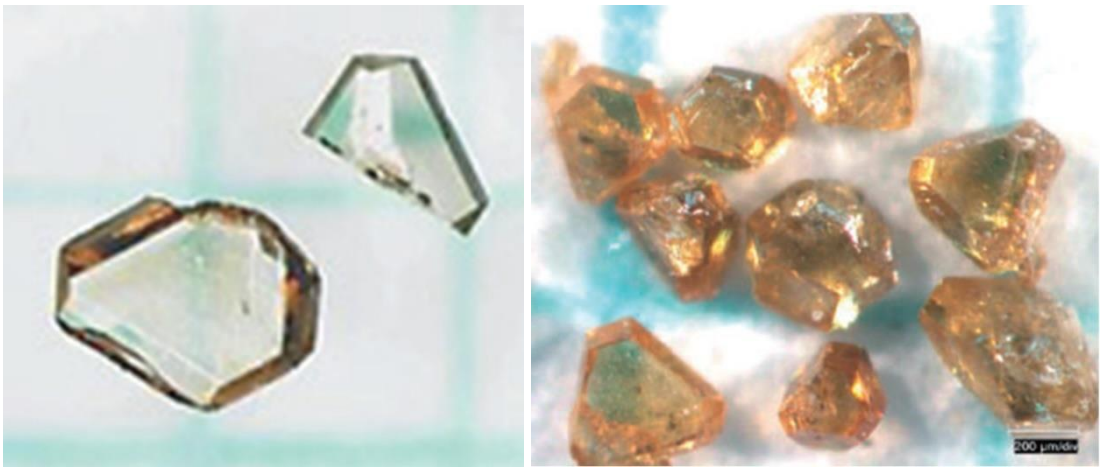
Рис. 6. Поперечний переріз капсули з молібдену після проведення експерименту та одержані монокристали cBN (Taniguchi T., Yamaoka S., 2001 [30]): а – локалізація кристалів в верхній частині капсули з більш низькою температурою (p,T,t-умови: 5,5 GPa і 1580 °C зі сторони джерела, t = 30 годин); б, в – кристали cBN, вирощені при використанні розчинника Li3BN2; г – схематична ілюстрація відносного розташування кристалів cBN (a), розчинника (b), агрегату cBN (c), утвореного з джерела hBN, і капсули з молібдену (d); d – монокристали cBN, отримані в системі з Li_3BN_2 (p,T,t-умови: 5,5GPa і 1500–1550 °C протягом 20–60 годин); е – безбарвні кристали cBN, вирощені з використанням боронітриду барія в якості розчинника hBN (p,T,t-умови: 5,5 GPa і 1600–1700 °C протягом 20–80 годин)

На морфологію отриманих кристалів сильно впливала температура росту і тип розчинника. Зверталась увага на те, що існує досить обмежений діапазон *p,T*-параметрів, де можливе одержання досконалих монокристалів *c*BN правильної (кристалографічної) форми розміром 1–3 мм шляхом спонтанної нуклеації і росту. Дані з оптичного поглинання, раманівських спектрів і хімічного аналізу вирощених кристалів вказують на залежність кольору від кількості домішок оксигену в їх структурі.

Додатково, для системи BN–Li_3BN_2, Fukunaga O. з Takeuchi S. дослідили характерні особливості масової кристалізації *c*BN в діапазоні температур 1100–1800 °С в разі зниження тиску від 6 до 3,5 ГПа при значно зменшеній тривалості процесів термобаричної дії від 0,3 до 11 годин, та запропонували відповідні механізми кристалоутворення щільної фази BN [37].

Taniguchi T. і Watanabe K. з співвиконавцями акцентували увагу на дослідженнях можливості отримання безбарвних високочистих прозорих кристалів *c*BN в системах з боронітридом барія [32–34, 38]. В складеній КВТ джерело з чистого *h*BN займало нижню частину молібденової капсули, куди спрямовують градієнт температури. Навпроти, зі сторони

менших температур, розміщували шар розчинника $Ba_3B_2N_4$. Спонтанну нуклеацію і ріст кристалів в полі *T*-градієнту здійснювали при тиску 4,5 ГПа і температурі 1500 °С (біля джерела) протягом 20 годин. Концентрацію домішок в одержаних кристалах встановлювали методами мас-спектрометрії вторинних іонів. Для вивчення оптичних властивостей біля краю полоси фундаментального поглинання були відібрані дрібні кристали як *c*BN (рис. 7, *а*), так і перекристалізованого *h*BN, в яких концентрації кисню та вуглецю були меншими, ніж 10^{18} атомів/см^3. При проведенні досліджень методами катодолюмінесцентної спектроскопії встановлено, що в високочистих монокристалах, зокрема *h*BN, збуджується інтенсивне короткохвильове випромінювання та їх можна розглядати як перспективний матеріал для використання в якості емітерів глибокого ультрафіолетового світла.



а *б*

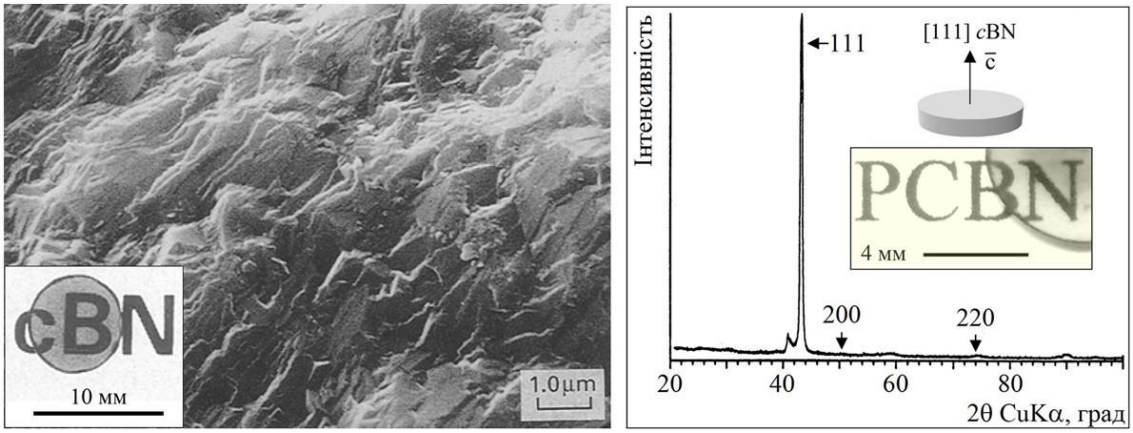
Рис. 7. Прозорі монокристали cBN, одержані в різних ростових системах методом спонтанної нуклеації і росту: а – BN-$Ba_3B_2N_4$; p = 4,5 ГПа, T = 1500 °С (біля джерела); використання T-градієнту; тривалість t = 20 годин (Taniguchi T., Watanabe K., 2007 [32–34]);б – BN–Ni–Cr-2 wt% Al; p = 4,1 ГПа,T = 1450 °С (відсутність T-градієнту), t = 3 години (Kubota Y., Taniguchi T.,2009 [35])

Отримання прозорих монокристалів *c*BN можливе і при використанні ростових систем з металевими каталізаторами-розчинниками *h*BN. В цьому плані показовим є дослідження Kubota Y. і Taniguchi T. [35]. Кристалізацію *c*BN здійснювали в умовах відсутності *T*-градієнту за участю сплавів Ni–Cr (53 мас. % Cr) чистотою 99,9% та Ni–Cr–Al (2 мас. %). Останній в вихідному стані використовували як компактовану шихту з суміші порошку $NiAl_3$ чистотою 99,9% з лусками Ni–Cr. Кристали розміром в декілька сотень мікрометрів утворювались в системі BN–Ni–Cr–Al в діапазоні тисків 4–6 ГПа при температурах 1300–1700 °С протягом 3 годин *p,T*-витримки (рис. 7, *б*). Було виявлено, що додавання Cr до Ni сприяє росту *c*BN та збільшує ступінь перетворення *h*BN→*c*BN. Підвищення *p,T*-параметрів нуклеації і росту впливало на морфологію вирощених кристалів, яка була доволі досконалою. Крім того встановлено, що додавання Al до розчинника Ni–Cr призводить до зниження граничного тиску утворення *c*BN приблизно на 1 ГПа.

Отримання високочистих прозорих полікристалів шляхом прямого конверсійного спікання порошків hBN та піролітичних матеріалів. Як відзначалось вище, в області активних дифузійних процесів у твердій фазі (зона *PC*, рис. 3) можна одержувати високочисті та прозорі полікристалічні матеріали (*Pc*BN) методами ПКС при певних умовах. Особливу увагу приділяють чистоті вихідних матеріалів, в першу чергу дисперсних, через їх схильність адсорбувати гази та вологу з повітря, а часто і через наявність в них технологічних забруднень. Критичним чинником також є

необхідність повного завершення конверсії (*h*→*c*) BN в процесі ПКС, вихід на рівень густини, який характерний для безпористої монофазної структури полікристалів і наближається до теоретичного значення густини *c*BN ($d \cong 3{,}49$ г/см^3). Дисперсність структури в певній мірі є другорядним фактором, який стає досить дієвим і впливає на прозорість, коли розмір зерна порівнянний з довжиною хвиль видимого світла (0,38–0,76 мкм).

Akaishi M. та Satoh T. з співвиконавцями намагалися одержати напівпрозорий або прозорий *Pc*BN шляхом ПКС в умовах високих тисків і температур, використовуючи вихідний порошок *h*BN (Denkikagaku Co., тип N-I) з вмістом кисню 0,3 мас. % та високою кристалічністю ($d_{002} = 0{,}3327$ нм та $L_{c(002)} > 100$ нм) [20]. Для зменшення домішки кисню порошок додатково обробляли при 2100 °С протягом 2 годин у потоку N_2. Після термічної обробки вміст кисню зменшився до 0,06–0,07 мас.%, при цьому кристалічність залишилася незмінною. Процес ПКС здійснювали при тиску 6,5–7,7 ГПа та температурі 2000–2150 протягом 30 хв. В кінцевому результаті були отримані прозорі полікристалічні зразки *c*BN (рис. 8).



а *б*

Рис. 8. Прозорі полікристалічні матеріали cBN, отримані з різних вихідних матеріалів шляхом ПКС: а – з кристалічного порошку hBN високої чистоти за умов p = 7,7 ГПа, T = 2150 °C, t = 30 хв (Akaishi M. та Satoh T., et al., 1993 [20]); б – з вихідного прозорого піролітичного матеріалу p-BN, що містив до 90 об. % rBN; переважна орієнтація кристалітів cBN площинами (111) за даними X-ray досліджень; pT,t -параметри процесу: p ≅ 8 ГПа, T ≅ 2300 °C, t = 40 хв; товщина зразка h = 1,2 мм (Петруша І.А., Осіпов О.С. та ін. [21, 23, 40]

Електронно-мікроскопічне зображення поверхні зламу отриманого *Pc*BN демонструє специфічність будови і високу щільність спеченого матеріалу (рис. 8, *а*). Дослідники також звернули увагу, що структурі прозорого полікристала притаманна висока термостійкість. Так, після термообробки до 1300 °С тріщиноутворення не відбувалося і навіть після наступної обробки протягом 1 години у вакуумі при 1400 °С тріщини не утворилися, не зважаючи на фіксацію початкових стадій зворотного перетворення *c*BN→*h*BN.

В руслі цих спостережень, ідея використання високочистих піролітичних матеріалів на основі графітоподібних фаз (*p*-BN), отриманих за CVD технологією, є цілком очевидною [21, 23, 40]. Зокрема, ряд експериментів з одержання методом ПКС прозорих полікристалів *c*BN було виконано з *p*-BN, який також був прозорим, склоподібним з блідим жовто-зеленим забарвленням, і мав граничну густину $d \cong 2{,}28$ г/см^3. Для вихідної структури характерна необмежена текстура з віссю [001], яка перпендикулярна до площини осадження *p*-BN (товщина пластини біля 1,5 мм). Відносно кристалічності, рівень тривимірної упорядкованості структури досягав значень $P_3 = 0{,}86$. У фазовому складі *p*-BN домінувала ромбоедрична

компонента, вміст якої становив біля 90 об. %. За даними мас-спектрометрії в цьому матеріалі сумарний вміст мікродомішок не перевищував 0,011 мас. %.

Формування прозорої структури відбувалося на стадії повного завершення конверсійного процесу, типово з параметрами термобаричної дії $p \cong 8$ ГПа, $T \cong 2300$ °С, $t = 40$ хв (рис. 8, *б*). В результаті закономірних кристалоорієнтованих твердофазних перебудов виникала переважна орієнтація кристалітів *c*BN таким чином, що осі текстур площинного базису (003) *r*BN вихідного *p*-BN і площин (111) кристалітів *c*BN отриманого зразка опинялися паралельними між собою та нормальними до площини зразка.

Зазначимо, що піролітичні матеріали BN навряд чи доцільні для застосування в якості вихідних через їх низьку комерційну доступність та високі ціни на продукцію. В цьому сенсі більш реалістичним залишається традиційне використання порошків *h*BN, але з вимогами їх високої чистоти при низькій питомій поверхні, щоб зводити до мінімуму можливість адсорбційного забруднення.

За нашими результатами, спеціальний високочистий порошок *h*BN з великим розміром частинок після рекристалізаційного відпалу ($l = 3$–12 мкм) мав надзвичайно вузькі дифракційні рентгенівські піки, що свідчило про високий рівень його кристалічності (концентрація турбостратних дефектів упакування $\beta \le 2{,}6$ %). Періоди кристалічної гратки становили $a = b = 0{,}25041(1)$ нм і $c = 0{,}66551(5)$ нм (просторова група $P6_3/mmc$). Об'єм елементарної комірки $V = 36{,}1595$ Å^3, густина $d = 2{,}279$ г/см^3. За зовнішньою морфологією частинкам порошку *h*BN притаманна лускоподібна кругляста форма (пластинчастий габітус) (рис. 9, *а*).



а *б* *в*

Рис.9. Напівпрозорий PcBN, отриманий методом ПКС з кристалічного порошку hBN при тиску $p \approx 8$ ГПа і температурі $T \approx 2250$ ℃ з тривалістю процесу 40с: а – зовнішня морфологія частинок вихідного порошку hBN (зображення в CEM Zeiss EVO 50 XVP); б, в – загальний вигляд полікристалів PcBN при підсвічуванні (зразки механічно оброблені для досліджень анізотропії пружних модулів)

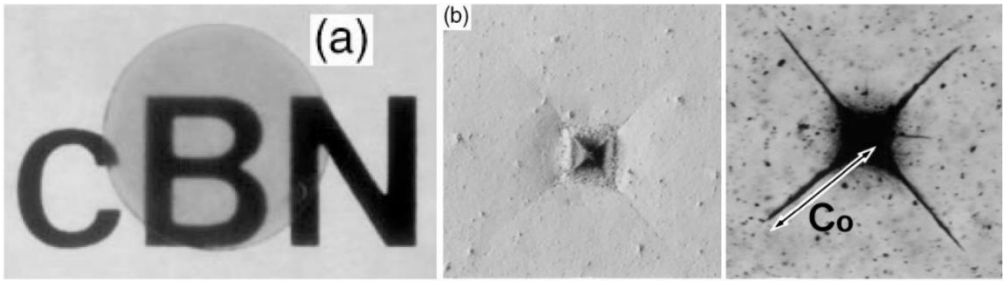
Полупрозорий полікристалічний матеріал *c*BN з вказаного вихідного порошку *h*BN отримано шляхом ПКС при температурі $T \approx 2250$ °С, тиску $p \approx 8$ ГПа (середня зона області *PC*, див. рис. 3) . Тривалість процесу становила 40 с. Необхідні умови термобаричної дії створювали з використанням тороїдального апарату високого тиску моделі АВТТ-30. Одержані зразки досягали розмірів 12 мм в діаметрі при товщині до 4,5 мм. Згідно результатів РФА, будь-які залишки *h*BN не виявлені в структурі полікристалів.

Отримання високочистих прозорих полікристалів шляхом спікання порошків cBN без активаторів. Прозорість полікристалів, спечених з високочистих порошків *c*BN, може бути досягнута, якщо структуру не забруднювати активуючими спікання добавками або добавками, що формують зв'язуючі фази («binderless *Pc*BN»). Як правило, супутні фази сконцентровані вздовж мізжеренних границь, утворюючи тонкі прошарки продуктів хімічних взаємодій. Часто, відігравая позитивну роль, вони негативно впливають на оптичні властивості матеріалу, зокрема зменшують пропускну здатність для світла через його поглинання та розсіяння в структурі.

В роботі [31] Taniguchi T. та Kimoto K. з співвиконавцями переконливо продемонстрували суттєву різницю в конверсійній поведінці двох типів аморфного порошку (*a*-BN), одержаних шляхом механічного подрібнення *h*BN. В разі першого порошку, *a*-BN(I), запобігали його контакту з повітрям, зберігаючи в атмосфері сухого азоту, що не містив будь-яких домішок H_2O або O_2. У випадку другого, *a*-BN(II), порошок знаходився на відкритому повітрі і виявляв значну активність до гідролізу через вільний контакт з атмосферною вологою. Перетворення *a*-BN(I)→*c*BN при тиску 7,7 ГПа відбувалося при температурах вище 2200 °C, тоді як у *a*-BN(II) перехід мав місце вже при 5,5 ГПа при температурах вище 1500 °C. Ці спостереження вказують на сильний каталітичний ефект H_2O, який активує фазове перетворення *a*-BN(II). В чистих аморфних структурах, без H_2O, переходу *a*-BN(I) в *c*BN досить важко досягти, навіть у порівнянні з перетвореннями кристалічних матеріалів BN.

Порошок *c*BN, синтезований з *a*-BN(II), складався з дрібних зерен менше 100 нм, які за чистотою перевершують ті, які отримані за допомогою традиційних технологій з систем, що містять лужноземельні метали-розчинники. Термобаричне спікання таких чистих порошків з субмікронним розміром частинок при тиску 7,7 ГПа і температурі 2200 °C дозволяє отримувати *Pc*BN, який демонструє більш високу прозорість, ніж полікристали, що спечені зі звичайних комерційних порошків *c*BN [24]. Відповідно, можна очікувати, що вони мають і більш високі інші властивості, завдяки відсутності забруднень домішками, такими як остаточні компоненти каталізаторів .

Щодо більш раннього дослідження [24] відзначимо, що Taniguchi T., Akaishi M. та Yamaoka S. розвинули способи глибокої термобаричної консолідації порошків *c*BN без активуючих спікання добавок. Вихідні порошки марки SBNT (Showa Denko, Японія) мали розміри частинок від 0,5 до 12 мкм. Для видалення адсорбованої вологи порошки обробляли при 1000 °C у вакуумі $3\cdot10^{-3}$ Па. Після обробки порошок інкапсулювали в фольгу з танталу та піддавали дії тиску 7,7 ГПа та температур від 1500 до 2500 °C протягом 10 хв, використовуючи модифіковану версію апарату високого тиску типу *belt* з діаметром отвору 32 мм. По завершенню термобаричного спікання танталову фольгу видаляли розчиненням в кислотній суміші HF з HNO_3. Після механічної обробки розмір зразків становив 6 мм у діаметрі при товщині від 0,5 до 1,0 мм (рис. 10).



а *б* *в*

Рис. 10. Вигляд прозорих спечених при тиску 7,7 ГПа зразків cBN: а – спікання порошку з вихідним розміром частинок 8–12 мкм при температурі 2500 °C; б,в – спікання порошку з вихідним розміром частинок 2–4 мкм при температурі 2350 °C (б – зображення поверхні у відбитому світлі після індентування зразка пірамідою Віккерса з зусиллям 98 Н; в – зображення тієї ж ділянки на просвіт, що чітко виявляє довжину тріщин)

Спостереження за мікроструктурою показало, що оптимальна температура спікання була близько 2350 °С для дрібнодисперсних порошків з розмірами частинок від 0,5 до 1,2 мкм і від 2 до 4 мкм, та трохи вище ніж 2350 °С для порошків з частинками 8 до 12 мкм. Тріщиностійкість добре спечених полікристалів зменшувалась із зростанням розміру зерен вище оптимальної температури спікання.

Безумовно, високочисті прозорі *Pc*BN з надтвердого за своєю природою кубічного нітриду бору, крім оптоелектроніки, пробуджують неабиякий інтерес і в інструментальному матеріалознавстві, спонукаючи дослідників до ретельного вивчення їх фізико-механічних властивостей та доцільності практичних застосувань, в тому числі з оцінкою ефективності їх використання в різальному інструменті. Прозорість полікристалів в першу чергу з очевидністю свідчить про чистоту і гранично високу густину матеріалу і, далі, про міцність внутрішніх границь, високу твердість, термостійкість та жароміцність, теплопровідність та високий рівень пружних модулів. В цьому контексті, Sumiya H. і Harano K. повідомили про результати досліджень жароміцності (*TRS*, міцність при поперечному згинанні) зразків *Pc*BN високої чистоти (binderless *c*BN, *BL-c*BN) [41]. Порівняння зроблено з типовим комерційно доступним матеріалом *Pc*BN зі зв'язкою. Полікристали *BL-c*BN отримали методом ПКС за методикою, детально описаною в [18]. Як вихідний матеріал використовували компактований до густини 1,75 г/см^3 порошок *h*BN, який містив менше 0,03 мас. % домішки B_2O_3. Отримані результати тестувань свідчили про те, що комерційний матеріал починав повільно втрачати міцність, починаючи з температури приблизно 600 °С, в той час як у *BL-c*BN *TRS* зростала майже вдвічі при нагріванні матеріалу в діапазоні температур від 600 до 1300 °С.

На завершення відзначимо, що нещодавно Ueda A. з групою менеджерів в «Особливій темі» технічного ревю Сумітомо Електрик сповістили про комерціалізацію *BL-c*BN для використання в ріжучих інструментах під торговою маркою «SUMIBORON BINDERLESS» та детально охарактеризували його фізико-механічні та експлуатаційні властивості [42]. За пропозиціями доступні два різновиду матеріалів:

1. Ультра тонкий *BL-c*BN (NCB100) з розміром зерна біля 350 нм демонструє більш високу твердість і теплопровідність, ніж звичайний *Pc*BN зі зв'язкою. NCB100 використовується у виробництві змінних вставок геометрії *ISO* для високошвидкісної високоточної обробки з тривалим терміном служби інструменту. Він також застосовується для фрез, здатних обробляти важкі до різання матеріали на високих швидкостях, такі як жароміцні сплави та шаруваті матеріали;

2. Ультра супер тонкий *BL-c*BN (IX002) з розміром зерен біля 50 нм характеризується значно більшою протяжністю границь зерен, ніж NCB100. Цей різновид матеріалу застосовується в торцевих фрезах малого діаметру для фінішної обробки прес-форм із загартованих сталей, коли температура кромки залишається відносно низькою під час різання.

Очікується, що обидві марки будуть довговічними в тих випадках, коли механічний знос є основним фактором, що впливає на термін служби інструменту під час різання. Також встановлено, що *BL-c*BN ідеально підходить для високоефективної обробки титанових сплавів, сплавів Co-Cr, цементованих карбідів та інших матеріалів, що важко обробляються.

Огляд виконано у відповідності до тематики досліджень наукової роботи ІІІ-1-17 (0135) № ДР 0117U000386 за рахунок загального фонду бюджетного фінансування НАН України.

I. A. Petrusha, A. N. Sokolov, T. I. Smirnova, I. S. Bilousov

V.N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine, Kyiv

ENGINEERING KNOW-HOW OF TRANSLUCENT CUBIC BORON NITRIDE SINGLE CRYSTALS AND POLYCRYSTALS (BRIEF REVIEW)

Based on the fundamental optical characteristics, cubic boron nitride (cBN) should be transparent over the entire frequency range of visible light. At the same time, optical transparency in reality, among the many known cBN materials, is still perceived as an exotic exception, not a rule. In practice, especially among sintered materials for instrumental purposes, absolutely opaque cBN polycrystals and composites BN, predominantly black or dark gray, dominate. Undoubtedly, pure transparent and purposefully doped materials of wide-gap cBN, which, in addition, are superhard and highly heat-conducting, arouse certain practical interest, prompting their use in ultraviolet optoelectronics and semiconductor technology. This paper provides a brief review of the existing experience on the preparation of transparent single and polycrystalline cBN by various methods, such as spontaneous mass crystallization, sintering of final phase powders, and conversion sintering of graphite-like modifications of BN of various origins (online colour at: www.altis-ism.org.ua).

***Key words**: cubic boron nitride, high pressures, synthesis, sintering, solid-phase transformations, single crystals and polycrystals, optical transparency.*

И. А. Петруша, А. Н. Соколов, Т. И. Смирнова, И. С. Белоусов

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

НАКОПЛЕННЫЙ ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА (КРАТКИЙ ОБЗОР)

Исходя из фундаментальных оптических характеристик, кубический нитрид бора (cBN) должен быть прозрачен во всем диапазоне частот видимого света. Вместе с тем оптическая прозрачность в реальности среди множества известных материалов cBN до сих пор воспринимается как экзотическое исключение, а не правило. На практике, особенно среди спеченных материалов инструментального назначения, доминируют абсолютно непрозрачные поликристаллы и композиты cBN преимущественно черного или темно-серого цветов. Безусловно, чистые прозрачные и целенаправленно легированные материалы широкозонного cBN, которые, кроме того, являются сверхтвердыми и высокотеплопроводными, вызывают определенный практический интерес, побуждая к их использованию в ультрафиолетовой оптоэлектронике и полупроводниковой технике. В данной работе приведен краткий обзор существующего опыта по получению прозрачных моно- и поликристаллов cBN различными способами, такими как спонтанная массовая кристаллизация, спекание порошков конечной фазы и конверсионное спекания графитоподобных модификаций BN различного генезиса (цветовая презентация доступна online: www.altis-ism.org.ua)

***Ключевые слова**: кубический нитрид бора, высокие давления, синтез, спекание, твердофазные превращения, монокристаллы и поликристаллы, оптическая прозрачность.*

Література

1. Euwbma R. N., Surratt G. T., Wilhite D. L., Wepfer G. G. Hartree-Fock electron distribution of cubic BN. Philosophical Magazine // 1974. –29. – N 5. – P. 1033–1039; doi:10.1080/14786437408226588.
2. Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide / P. J. Gielisse , S. S. Mitra, J. N. Plendle, et al. // Phys. Rev.– 1967. –Vol. 155, N 1. – P. 1039–1046.
3. Петруша И.А., Малоголовец В.Г. Отражательная способность кубического нитрида бора // Ж. прикл. спектр. – 1980. – Т. 32, N 4. – С. 747–749.

4. Петруша И.А. Закономерности образования поликристаллических материалов с высокой теплопроводностью на основе нитрида бора: дис. .. канд. техн. наук: 05.02.01. – К., 1985. – 186 с.
5. Structure analysis of the cubic boron nitride crystals / V. L. Solozhenko, V. V. Chernyshev, G. V. Fetisov, et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – V. 51, N 8. – P. 1011–1012;. doi:10.1016/0022-3697(90)90046-I.
6. Chrenko R.M. Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride // Solid State Commun. – 1974. – Vol. 14, N 6. – P. 511–515.
7. Corrigan F. R., Bundy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. – 1975. –Vol. 63, N 11. – P. 3812–3820; doi.org/10.1063/1.431874.
8. Леонидов В. Я., Тимофеев И. В., Соложенко В. Л., Родионов И. В. Энтальпия образования кубического нитрида бора // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61, № 10. – С. 2851–2852.
9. Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W. Refined phase diagram of boron nitride // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103, № 15. – P. 2903–2905; doi: 10.1021/jp984682c.
10. Will G., Nover G., von der Gönna J. New experimental results on the phase diagram of boron nitride // J. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 154. – P. 280–285; doi.org/10.1006/jssc.2000.8850.
11. Виноградов В. Л., Костановский А. В. Определение параметров плавления нитрида бора // Теплофизика высоких температур. – 1991. – 29, № 6. –С. 1112–1120.
12. Melting of Cubic and Hexagonal BN / M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, et al. // Proc. 3d NIRIM Inter. Symp. Adv. Mater. (ISAM'96): Advanced Materials '96 – New Trends in High Pressure Research, Tsukuba, Japan, March 4–8, 1996. – P. 169–174.
13. Fukunaga O. The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride // Diamond Relat. Mater. – 2000. – Vol. 9, N 1. – P. 7–12; doi:10.1016/S0925-9635(99)00188-0.
14. Fukunaga O., Nakano S., Taniguchi T. Nucleation and growth of cubic boron nitride using a Ca–B–N solvent // Diamond Relat. Mater. – 2004. –Vol. 13, N 9. – P. 1709–1713; doi:10.1016/j.diamond.2004.02.013.
15. Kurdyumov A. V., Britun V. F., Petrusha I. A. Structural mechanisms of rhombohedral BN transformations into diamondlike phases // Diamond Relat. Mater.s. – 1996. – Vol. 5, N 11. – P. 1229–1235; doi.org/10.1016/0925-9635(96)00515-8.
16. Britun V. F., Kurdyumov A. V., Petrusha I. A. The rBN-hBN-wBN-cBN crystal-oriented transformations in pyrolytic BN // J. Superhard Mater. – 2000. – Vol. 22, N 2. – P. 3–7.
17. Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression / V. F. Britun, A. V. Kurdyumov, T. Taniguchi, et al. // J. Superhard Mater. 2003. – Vol. 25, N 2. – P. 11–22.
18. Sumiya H., Uesaka S., Satoh S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method // J. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 35. – P. 1181–1186; doi.org/10.1023/A:1004780218732.
19. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method //. J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79, N 2. – P. 547–549; doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08165.x.
20. Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride / M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, et al. // J. Mater. Sci. Lett. – 1993. – Vol. 12, N 24. – P. 1883–1885; doi:10.1007/bf00882529.

21. Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression // V. F. Britun, A. V. Kurdyumov, T. Taniguchi, et al. J. Superhard Mater. – 2003. – Vol. 25, N 2. – P. 11–22; ISSN 1063-4576.
22. Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials / K. Fujisaki, H. Yokota, N. Furushiro, et al. // J. Mater. Process. Technol. – 2009. – Vol. 209, N 15–16. – P. 5646–5652; doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.023.
23. Особливості структури полікристалів кубічного BN, одержаних прямим конверсійним спіканням / І. А. Петруша, В. З. Туркевич, О. С. Осіпов та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 20. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – С. 191–204; ISSN 2223-3938.
24. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C. J. Mater. Res. – 1999. – Vol. 14, N 1. – P. 162–169; doi:10.1557/jmr.1999.0024.
25. Выдрик Г. А., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я. Прозрачная керамика. – М: Энергия, 1980. – 96 с.
26. Якименко В. Д., Масленко Ю. С., Петруша И. А., Белоусов И. С. Условия образования сфалеритного нитрида бора в системах с магнием и его соединениями // Химия высоких давлений: Тез. III Всесоюз. совещ. (12 сентября 1990 года). – М.: МГУ, 1990. – С. 49–50.
27. Некоторые свойства кубонита новой марки / А. А. Шульженко, Н. В. Новиков, П. С. Кислый и др. // Сверхтв. матер. – 1980. – № 3. – С. 17–19.
28. Шульженко А. А., Вишневский А. С., Соколов А. Н., Петруша И. А. Полиэдрические формы роста кристаллов кубического нитрида бора/ // Сверхтв. матер. – 1981. – № 6. – С. 6–11.
29. Крочук В. М., Петруша И. А., Соколов А. Н., Соложенко В. Л. Морфология кристаллов сфалеритного нитрида бора // Сверхтв. матер. – 1990. – № 5. – С. 20–33.
30. Taniguchi T., Yamaoka S. Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure // J. Cryst. Growth. – 2001. – Vol. 222, N 3. – P. 549–557; doi:10.1016/S0022-0248(00)00907-6.
31. Taniguchi T., Kimoto K., Tansho M., et al. Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride under High Pressure // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 2744–2751; doi.org/10.1021/cm021763j.
32. Taniguchi T., Watanabe K., Koizumi S. Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT // Phys. Status Solidi A. –2004. – Vol. 201, N 11. – P. 2573–2577; doi:10.1002/pssa.200405191.
33. Taniguchi T., Watanabe K., Nakayama A. High pressure synthesis of boron nitride single crystals // Rev. High Press. Sci. and Tech., Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu. – 2005. – Vol. 15, N 4. – P. 284–291; doi:10.4131/jshpreview.15.284.
34. Taniguchi T., Watanabe K. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol. 303, N 2. – P. 525–529; doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.12.061.
35. Kubota Y., Taniguchi T. Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals Using Ni–Cr and Ni–Cr–Al Solvents under High Pressure // Jap. J. Appl. Phys. –2009. – Vol. 48, N 7. – P. 071004(1–4); doi:10.1143/jjap.48.071004.
36. Fukunaga O., Takeuchi S., Taniguchi T. High-pressure synthesis of cubic BN using Fe–Mo–Al and Co–Mo–Al alloy solvents // Diamond Relat. Mater. – 2011. – Vol. 20, N 5-6. – P. 752–755; doi:10.1016/j.diamond.2011.03.029.

37. Fukunaga O., Takeuchi S. Growth mechanism of cubic BN using Li_3BN_2 solvent under high pressure // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2016. – Vol. 55. – P. 54–57; doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.11.008.
38. Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride / K. Chen, B. Song, N. K. Ravichandran, et al. // Science. – 2020. – Vol. 367, Issu 6477. – P. 555–559; doi:10.1126/science.aaz6149.
39. Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
40. Britun V. F., Kurdumov A. V., Zelyavskii V. B., Petrusha I. A. X-ray examination of the CVD BN texture evolution during phase transformations of rhombohedral modification at high pressures and temperatures // J. Superhard Mater. – 2001. – V. 23, N 4. – P. 5–12.
41. Sumiya H., Hirano K. Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nano-polycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride // SEI Techn. Rev. – 2016. – N 82. – P. 21–26. Retrieved from https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/82-04.pdf.
42. Sumiboron Binderless Tools for Finishing Difficult-to-Cut Materials / A. Ueda , N. Watanobe , Y. Ishida, et al. // Sumitomo Electric Techn. Rev. – 2021. – N 92. – P. 20–26. Retrieved from https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download_documents/E92-04.pdf.

Надійшла 22.08.21

References

1. Euwbma, R. N., Surratt, G. T., Wilhite, D. L., & Wepfer, G. G. (1974). Hartree-Fock electron distribution of cubic BN. *Philosophical Magazine, 29, 5,* 1033–1039; doi:10.1080/14786437408226588.
2. Gielisse, P. J., Mitra, S. S., Plendle, J.N. et al. (1967). Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide // *Phys. Rev., 155, 1*, 1039–1046.
3. Petrusha, I. A., Malogolovts, V. G. (1980). Otrazhatelnaia sposobnost kubicheskogo nitride bora [Reflectivity of cubic boron nitride]. *Zhurnal prikladnoi spektroskorii – J. Appl. Spectr., 32, 4*, 747–749 [in Russian].
4. Petrusha, I. A. (1985). Zakonomernocti obrazovaniia polikristallicheskikh materialov s vysokoi teploprovodnostiu na osnove nitrida bora [Regularities of the formation of polycrystalline materials with high thermal conductivity based on boron nitride]. *Candidate's thesis*. Kyiv. [in Russian].
5. Solozhenko, V. L., Chernyshev, V. V., Fetisov, et al. (1990). Structure analysis of the cubic boron nitride crystals. *J. Phys. Chem. Solids, 51, 8,* 1011–1012. doi:10.1016/0022-3697(90)90046-I.
6. Chrenko, R. M. Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride. (1974). *Solid State Commun., 14, 6,* 511–515.
7. Corrigan, F. R., Bundy, F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures. (1975). *J. Chem. Phys., 63, 11*, 3812–3820; doi.org/10.1063/1.431874.
8. Leonidov, V. Ya., Timofeev, I. V., Solozhenko, V. L. & Rodionov, I. V. (1987). Entalpiia obrazovaniia kubicheskogo nitride bora [Enthalpy of cubic boron nitride formation]. *Zhurnal fizicheskoi khinii – J. Phys. Chem., 61, 10*, 2851–2852 [in Russian].
9. Solozhenko, V. L., Turkevich, V. Z., & Holzapfel, W. (1999) Refined phase diagram of boron nitride. *J. Phys. Chem. B, 103, 5*, 2903–2905; doi: 10.1021/jp984682c.

10. Will, G., Nover, G., & von der Gönna, J. (2000). New experimental results on the phase diagram of boron nitride, *J. Solid State Chem., 154*, 280–285; doi.org/10.1006/jssc.2000.8850.
11. Vinogradov, V. L., Kostanovskii, A. V. (1991). Opredelenie parametrov plavleniia nitrida bora [Determination of the melting parameters of boron nitride]. *Teplofizika vysokikh temperatur – Thermo-physics of high temperatures, 29, 6*, 1112–1120 [in Russian].
12. Eremets, M., Takemura, K., Yusa, H., et al. (1996). Melting of Cubic and Hexagonal BN. *Proc. 3d NIRIM Int. Symp. Adv. Mater. (ISAM'96): Advanced Materials '96 – New Trends in High Press. Res., Tsukuba, Japan, March 4–8*, 169–174.
13. Fukunaga, O. (2000). The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater., 9, 1*, 7–12; doi:10.1016/S0925-9635(99)00188-0.
14. Fukunaga, O., Nakano, S., & Taniguchi, T. (2004). Nucleation and growth of cubic boron nitride using a Ca–B–N solvent. *Diamond Relat. Mater., 13, 9*, 1709–1713; doi:10.1016/j.diamond.2004.02.013.
15. Kurdyumov, A. V., Britun, V. F., & Petrusha, I. A. (1996). Structural mechanisms of rhombohedral BN transformations into diamondlike phases. *Diamond and Relat. Mater. 5, 11*, 1229–1235; doi.org/10.1016/0925-9635(96)00515-8.
16. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., & Petrusha, I. A. (2000). The rBN-hBN-wBN-cBN crystal-oriented transformations in pyrolytic BN. *J. Superhard Mater. 22,* 2, 3–7.
17. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., Taniguchi, T., et al. (2003). Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression. *J. Superhard Mater. 25, 2*, 11–22.
18. Sumiya, H., Uesaka, S., & Satoh, S. (2000) Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *J. Mater. Sci., 35*, 1181–1186; doi.org/10.1023/A:1004780218732.
19. Taniguchi, T., Akaishi, M., & Yamaoka, S. (1996). Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method. *J. Am. Ceram. Soc. 79, 2*, 547–549; doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08165.x.
20. Akaishi, M., Satoh, T., Ishii, M., et al. (1993). Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride. *J. Mater. Sci. Lett., 12, 24,* 1883–1885; doi:10.1007/bf00882529.
21. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., Taniguchi, T., et al. (2003). Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression. *J. Superhard Mater., 25, 2*, 11–22; ISSN 1063-4576.
22. Fujisaki, K., Yokota, H., Furushiro, N., et al. (2009). Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials. *J. Mater. Proc. Tech., 209, 15–16*, 5646–5652; doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.023.
23. Petrusha, I. A., Turkevich, V. Z., Osipov, A. S., et al. (2017). Osoblyvosti structury polikrystaliv kubichnoho BN, oderzhanikh priamym konversiinym spikanniam [Structure peculiarities of the cubic BN polycrystals fabricated by direct conversion sintering]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 20,* 191–204 [in Ukrainian]; ISSN 2223-3938.
24. Taniguchi, T., Akaishi, M., & Yamaoka, S. (1999). Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C. *J. Mater. Res., 14, 01*, 162–169; doi:10.1557/jmr.1999.0024.
25. Vydrik, G. A., Soloveva, T. V., & Haritonov, F. Ya. (1980). *Prozrachnaia keramika [Transparent ceramics]*. M.: Energiia [in Russian].

26. Yakimenko, V. D., Maslenko, Yu. S. Petrusha, I. A., & Bilousov, I. S. (1990). Usloviia obrazovaniia sfaleritnogo nitrida bora v sistemakh s magniem i ego soedineniiami [Conditions for the formation of sphalerite boron nitride in systems with magnesium and its compounds]. *III-e Vsesoiuznoe soveshchanie "Khimiia vysokikh davlenii", Tez. Dokl. – III-d All-Union Meeting "High Pressure Chemistry", Abstr.* (pp. 49–50). M.: MGU [in Russian].
27. Shulzhenko, A. A., Novikov, N. V., Kislyi, P. S., et al. (1980). Nekotorye svoistva kubonota novoi marki [Some properties of the new brand of cubonite]. *Sverkhtverdye materially – Superhard Mater.*, *3*, 17–19 [in Russian].
28. Shulzhenko, A. A., Vishnevskii, A. S., Sokolov, A. N., & Petrusha, I. A. (1981). Poliedricheskie formy rosta kristallov kubicheskogo nitride bore [Polyhedral forms of cubic boron nitride crystal growth]. *Sverkhtverdye materially – Superhard Mater.*, *6*, 6–11[in Russian].
29. Krochuk, V. M., Petrusha, I. A., Sokolov, A. N., & Solozhenko, V. L. (1990). Morfologiia kristallov sfaleritnogo nitride bora [Crystal morphology of sphalerite boron nitride]. *Sverkhtverdye materially – Superhard Mater.*, *5*, 20–23 [in Russian].
30. Taniguchi, T., & Yamaoka, S. (2001). Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure. *J. Cryst. Growth, 222, 3*, 549–557; doi:10.1016/S0022-0248(00)00907-6.
31. Taniguchi, T., Kimoto, K., Tansho, M., et al. (2003). Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride under High Pressure. *Chem. Mater.*, *15*, 2744–2751; doi.org/10.1021/cm021763j.
32. Taniguchi, T., Watanabe, K., & Koizumi, S. (2004). Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT. *Phys. Status Solidi A, 201, 11*, 2573–2577; doi:10.1002/pssa.200405191.
33. Taniguchi, T., Watanabe, K., & Nakayama, A. (2005). High pressure synthesis of boron nitride single crystals. *Rev. High Press. Sci. and Tech., Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu, 15, 4*, 284–291; doi:10.4131/jshpreview.15.284
34. Taniguchi, T., & Watanabe, K. (2007). Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent. *J. Cryst. Growth, 303, 2*, 525-529; doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.12.061.
35. Kubota, Y., & Taniguchi, T. (2009). Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals Using Ni–Cr and Ni–Cr–Al Solvents under High Pressure. *Jap. J. Appl. Phys.*, *48, 7*, 071004(1–4); doi:10.1143/jjap.48.071004.
36. Fukunaga, O., Takeuchi, S., & Taniguchi, T. (2011). High-pressure synthesis of cubic BN using Fe–Mo–Al and Co–Mo–Al alloy solvents. *Diamond Relat. Mater.*, *20, 5–6*, 752–755; doi:10.1016/j.diamond.2011.03.029.
37. Fukunaga, O., & Takeuchi, S. (2016). Growth mechanism of cubic BN using Li_3BN_2 solvent under high pressure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, *55*, 54–57; doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.11.008.
38. Chen, K., Song, B., Ravichandran, N. K., et al. (2020). Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride. *Science, 367, 6477*, 555–559; doi:10.1126/science.aaz6149.
39. Putnis, A., McConnell, J. D. C. (1980). *Principles of Mineral Behaviour.* Oxford [Oxfordshire] : Blackwell Scientific Publications, 257 p.; ISBN 10: 0632005831.
40. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V.,. Zelyavskii V. B & Petrusha, I. A. X-ray examination of the CVD BN texture evolution during phase transformations of rhombohedral modification at high pressures and temperatures (2001). *J. Superhard Mater., 23, 4*, 5–12.

41. Sumiya, H., & Hirano, K. (2016) Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nano-polycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride. *SEI Techn. Rev., 82*, 21–26. Retrieved from https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/82-04.pdf.
42. Ueda A., Watanobe N., Ishida, Y., et al. (2021) SUMIBORON BINDERLESS Tools for Finishing Difficult-to-Cut Materials. *Sumitomo Electric Techn. Rev., 92*, 20–26. Retrieved from https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download_documents/E92-04.pdf.

УДК 621.921.34-492.2:666.233:539.89 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-237-249

О. О. Бочечка, Г.А. Петасюк, доктори технічних наук; **О. І. Чернієнко**, канд. техн. наук; **О. В. Кущ**, аспірантка; **В. С. Гаврилова**, **І. О. Гнатенко**, кандидати техн. наук; **В. В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук

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

ВПЛИВ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–C, НА ФОРМУВАННЯ З НИХ ПОЛІКРИСТАЛІВ ПІД ЧАС СПІКАННЯ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ

В стальному апараті високого тиску одержано сплав MgZn, в системі Mg–Zn–C синтезовано алмазні порошки за тиску 8 ГПа та температури 1700 °С, проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистостями. Досліджено морфометричні властивості одержаних порошків, вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку та параметрів спікання на структуру та фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів. Показано, що спікання суміші синтезованих алмазних порошків – зернистістю 100/80 (40 %) та дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм – за температури 1800 °С та тиску 8 ГПа дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість одержаного полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)).

Ключові слова: *алмазний порошок, морфометричні характеристики, високий тиск, спікання, алмазний полікристал, твердість*

Вступ

Для синтезу алмазних порошків, які служать вихідною сировиною для одержання полікристалічних матеріалів, широко використовують сплави-розчинники карбону на основі металів групи заліза – Ni, Co, Fe, Mn. Це суттєво знижує температуру перекристалізації графіту в алмаз за високого тиску, що здешевлює собівартість виготовлення алмазних порошків. Досить поширеним є також застосування вказаних металів, зокрема кобальту, як активуючих добавок для спікання алмазних порошків під дією високого тиску. Проте їхня наявність в алмазних полікристалах та композитах як у вигляді домішок, що залишилися в алмазних кристалах, так і у вигляді активуючих добавок призводить до деградації алмазних полікристалічних матеріалів під час нагрівання за нормального тиску до температур понад 700 °С внаслідок різниці між коефіцієнтами теплового розширення та активної дифузійної взаємодії алмазу з вказаними металами чи їх сплавами.

Використання нетрадиційних розчинників вуглецю дозволяє підвищити ефективність синтезу та покращити властивості алмазу [1]. В 1975 р. співробітниками ІНМ НАН України було розроблено спосіб синтезу алмазу з використанням сплаву MgZn як розчинника [2].

Традиційно збільшення вмісту домішок призводить до того, що після нагрівання кристала алмазу зменшується його міцність. Втрату міцності пов'язують з дією двох чинників – невідповідності терморозширення алмазу і матеріалу включень при нагріванні та хімічною взаємодією між ними [3]. Для алмазних порошків, одержаних в системі Mg–Zn–B–C, термостабільність залежить лише від рівня внутрішніх напружень, які виникають внаслідок різниці коефіцієнтів терморозширення і об'ємного стиснення алмазу та матеріалу включень, оскільки не відбувається хімічної взаємодії компонент даної системи з вуглецем без тиску. Як було показано в роботі [4], термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, зростає на всьому діапазоні концентрацій бору.

В даній роботі описано оптичні та морфометричні властивості порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C, вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку та параметрів спікання на структуру та фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів.

Методика експерименту

Сплав Mg–Zn готували в апараті високого тиску (АВТ) типу «ковадло з заглибленнями» шляхом дії температури 1250 °С за тиску 3 ГПа на суміш порошків компонентів даної системи.

За тиску 8 ГПа та температури 1700 °С в АВТ типу «тороїд» в системі Mg–Zn–C було здійснено перекристалізацію графіту в алмаз – синтезовано алмазний порошок. Після синтезу проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено за допомогою вібросит класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистостями.

Дослідження поглинання в інфрачервоній області алмазним порошком проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet 7600.

Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків здійснювали, досліджуючи проекції зерен порошку на приладі DiaInspect, OSM. Однорідність і стабільність значень DiaInspect-характеристик порошку оцінювали за методиками [5–7]. Крім того, на основі отриманих в результаті діагностики даних проводили обрахунки зовнішньої питомої поверхні порошків з використанням розробленого в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України екстраполяційно-геометричного методу [6]. 3D-форму проекцій зерен визначали системно аналоговим методом [8, 9]. Диференціальний показник формоподібності визначається шляхом встановлення відносної долі зерен з такою формою проекції у проаналізованій пробі [10].

Спікання порошків було проведено в апараті високого тиску типу «тороїд» з діаметром центрального заглиблення 20 мм. Силу струму нагрівання і напругу, що подається на нагрівач, фіксували за допомогою системи оцифровування сигналу і записували на персональному комп'ютері. Температуру оцінювали за визначеним експериментально співвідношенням між споживаною електричною потужністю і ерс термопари Pt6%Rh-Pt30%Rh. Тиск було визначено за кімнатної температури за відомим фазовим перетворенням в Bi. У центральну частину комірки високого тиску поміщали алмазний порошок, потім створювали тиск 8,0 ГПа, нагрівали до необхідної температури, витримували задану тривалість спікання, охолоджували до кімнатної температури і знімали тиск [11].

Після спікання отримані зразки були очищені від графіту і методом гідростатичного зважування у воді визначена їхня густина [12]. Довірчий інтервал визначення густини за надійності 95% становив 0,01 г/см^3, температуру витримували з точністю ± 50 °С.

Пористість θ обчислювали за формулою $\theta = 1 - (\rho/\rho_м)$, де ρ – густина зразків спечених полікристалів, $\rho_м$ – густина монокристала алмазу.

Структуру синтезованого порошку та структуру одержаних полікристалів вивчали на оптичному мікроскопі «XUM 102».

Твердість зразків полікристалів визначали методом індентування за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н.

Результати дослідження та їх обговорення

Кристалізацію алмазу проводили шляхом дії високого тиску та високої температури на суміш подрібненого сплаву з порошком графіту. Як показано в [13], за тиску 8 ГПа зі зростанням температури починає відбуватись взаємодія магнію з вуглецем, в результаті якої утворюється стабільний в умовах високого тиску карбід магнію. Фазовий аналіз продукту кристалізації показав, що після охолодження кристалізуються фаза $MgZn_2$ та вільний цинк Zn, на відміну від сполуки $Mg_{51}Zn_{20}$, збагаченої магнієм, яка була присутня в вихідному сплаві. Це вказує на те, що не весь магній вступає у взаємодію – певна його частина залишається в розчині, при цьому його концентрація в розплаві Mg-Zn зменшується. Процес утворення карбіду магнію може продовжуватись до певної концентрації магнію в сплаві, за якої утворення карбіду магнію термодинамічно не вигідне. Таким чином, присутність цинку обмежує кількість магнію, яка приймає участь у взаємодії з вуглецем. Відповідно, за температури розпаду карбіду магнію (перитектичне перетворення) зменшується кількість вуглецю, який виділяється в розчин після розпаду даного карбіду. Алмаз кристалізується через розпад карбіду магнію за перитектичним перетворенням $MgC \rightarrow C_{алмаз}$ + рідина за температури 1800 °С [14]. Швидкість кристалізації алмазу залежить від пересичення розчину, відповідно, від кількості виділеного вуглецю. Отже, вона зменшується при зменшенні концентрації виділеного вуглецю в розплаві внаслідок наявності цинку.

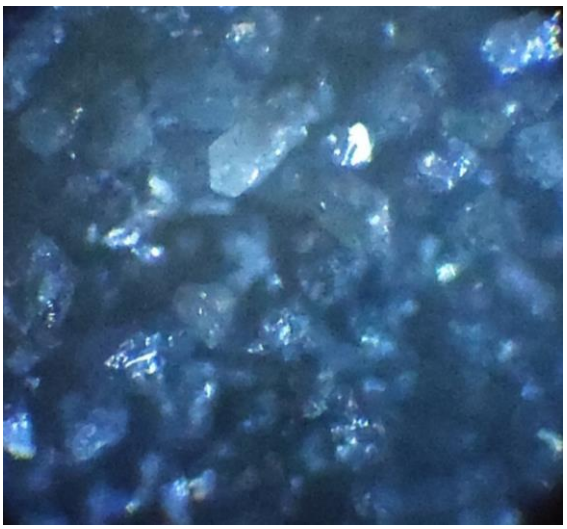


Рис. 1. Загальний вигляд алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C (зернистість 100/80)

На рис. 1 та в табл. 1 наведено результати синтезу алмазного порошку в системі Mg–Zn–C.

Як видно з рис. 1, синтезовані кристали алмазу, фотозйомка яких проводилася за денного освітлення, мають голубувате забарвлення. Це свідчить, по-перше, про відсутність входження атомів азоту в ґратку алмазу як атомів заміщення і, по-друге, про те, що як атоми заміщення в ґратці присутні атоми бору, який наявний в ростовій системі як природня домішка в графіті.

Таблиця 1. **Розподіл по зернистостях алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C**

Зернистість	Маса, г	Маса, %
> 125 мкм	0,489	3,9
125/100	1,397	11,0
100/80	3,151	24,9
80/50	5,649	44,7
50/40	0,696	5,5
< 40 мкм	1,264	10,0
Разом	12,646	100

Входження атомів бору в ґратку алмазу також впливає на поглинання алмазом електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні. Дослідження поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області синтезованим алмазним порошком показали, що спектрі наявні піки 2820 см$^{-1}$, які відповідають центрам поглинання, утвореним внаслідок заміщення в ґратці алмазу атомів вуглецю атомами бору (рис. 2). Таким чином, синтезовано порошок алмазу типу IIb.

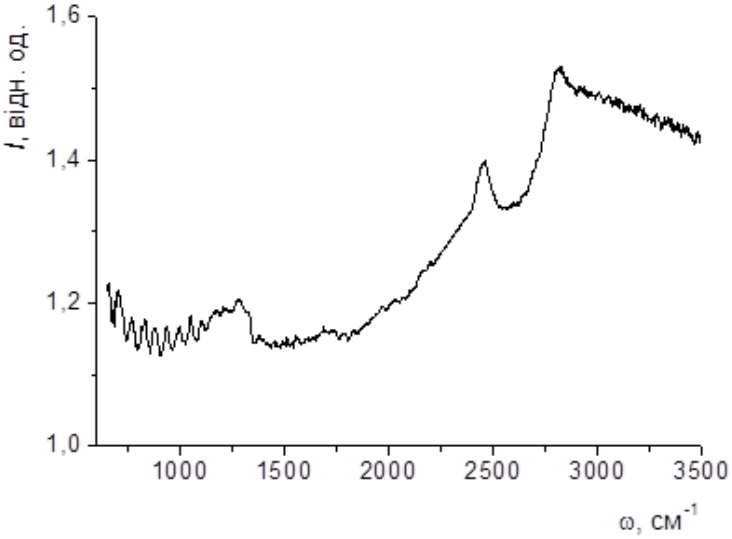
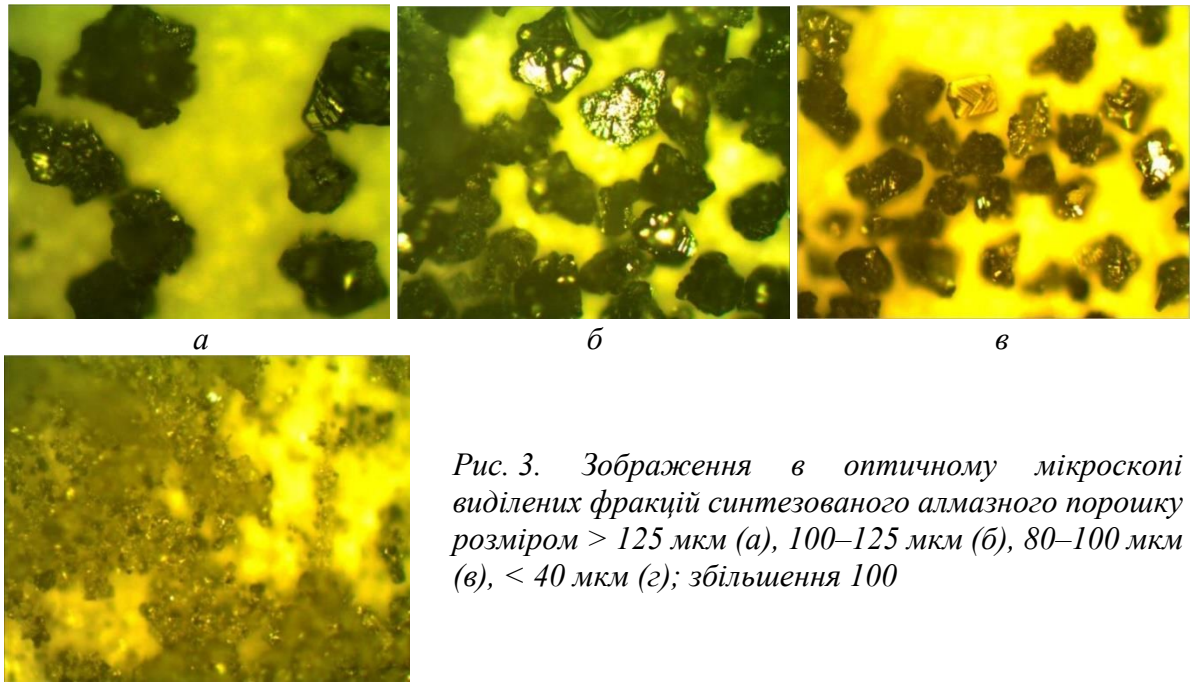


Рис. 2. Спектр поглинання інфрачервоного випромінювання порошком алмазу зернистості 125/100, синтезованим в системі Mg–Zn–C

Кількісна характеристика інтенсивності кристалізації алмазу – це коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, який в даному випадку складає 64 %. Основними факторами, які визначають вказану величину, є термобаричні параметри і склад компонентів кристалізації. Так, для системи кристалізації алмазу Mg–Zn–B–C коефіцієнт перетворення змінюється зі зміною вмісту бору в шихті [13]. Його максимальне значення становить 56% за концентрації бору 10 % (ат.) в шихті, а максимальна кількість алмазного порошку відповідає зернистості 125/100, тоді як в досліджуваному випадку майже половина синтезованого порошку відповідає зернистості 80/50.

На рис. 3 показано зображення частинок алмазу крупних зернистостей та розміром < 40 мкм за однакового збільшення оптичного мікроскопа.



а *б* *в*

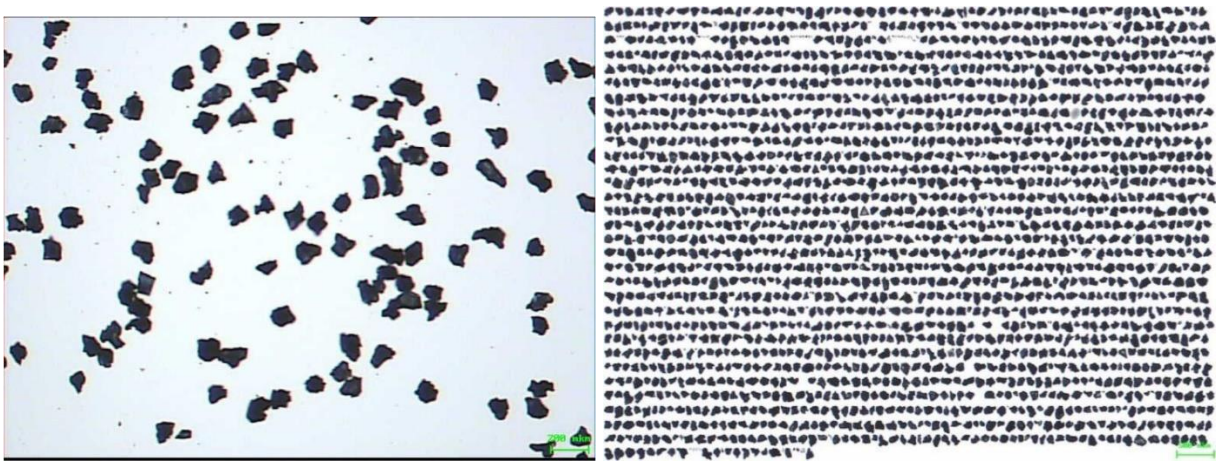
г

Рис. 3. Зображення в оптичному мікроскопі виділених фракцій синтезованого алмазного порошку розміром > 125 мкм (а), 100–125 мкм (б), 80–100 мкм (в), < 40 мкм (г); збільшення 100

Як видно з рис. 3, алмазне зерно розміром > 125 мкм являє собою кілька зрощених монокристалів. Із зменшення розміру зерен зменшується кількість монокристалів в одному зерні та збільшується кількість монокристалічних зерен. Так, зерна фракції < 40 мкм в більшості є монокристалами.

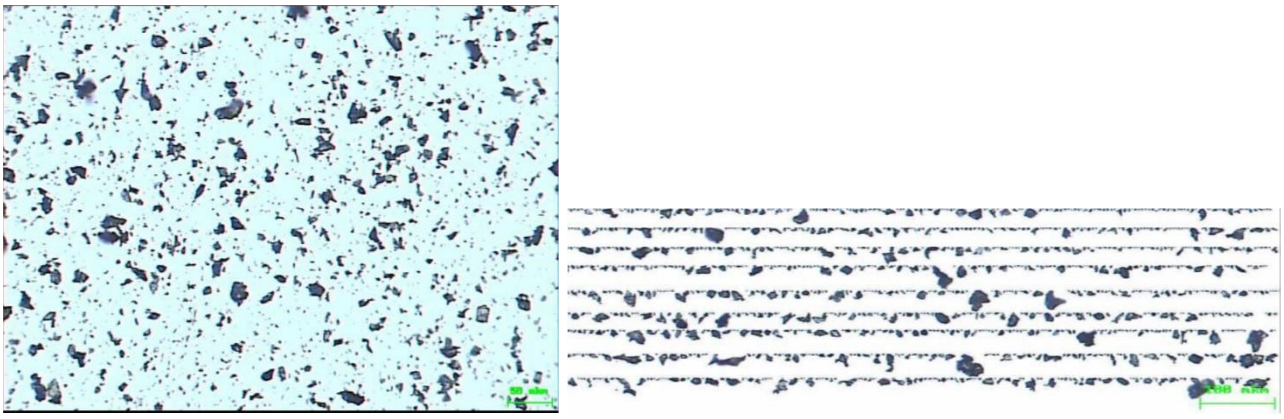
Для подальшого формування полікристалів та композитів із синтезованого порошку було проведено подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 до розміру < 40 мкм. Подрібнення здійснювали за кімнатної температури в стальній прес-формі дією тиску 500 МПа. Після подрібнення було проведено хімічну обробку порошку для очищення від домішок металів, які виділилися із включень сплаву-розчинника в кристалах алмазу під час їхнього руйнування.

Загальний вигляд зерен алмазних порошків показано на рисунках 4, 5.



а *б*

Рис. 4. Загальний вигляд проекцій зерен алмазного порошку зернистості 100/80, синтезованого в системі Mg–Zn–C за збільшення 25 (а) та 10 (б)



а *б*

Рис. 5. Загальний вигляд проекцій зерен алмазного порошку, одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 та 50/40 до розміру < 40 мкм, за збільшення 150 (а) та 100 (б)

Результати діагностики морфометричних характеристик порошків (таблиці 2, 3) свідчать про те, що зерна порошку зернистості 100/80 більш однорідні за розміром (коефіцієнт однорідності середнього розміру зерна d_m становить 0,68, тоді як у подрібненого порошку він складає всього 0,36). Наочно це демонструють графіки розподілу зерен за максимальним діаметром Фере (рис. 6).

Таблиця 2. **Морфометричні характеристики та окремі технологічні властивості порошків**

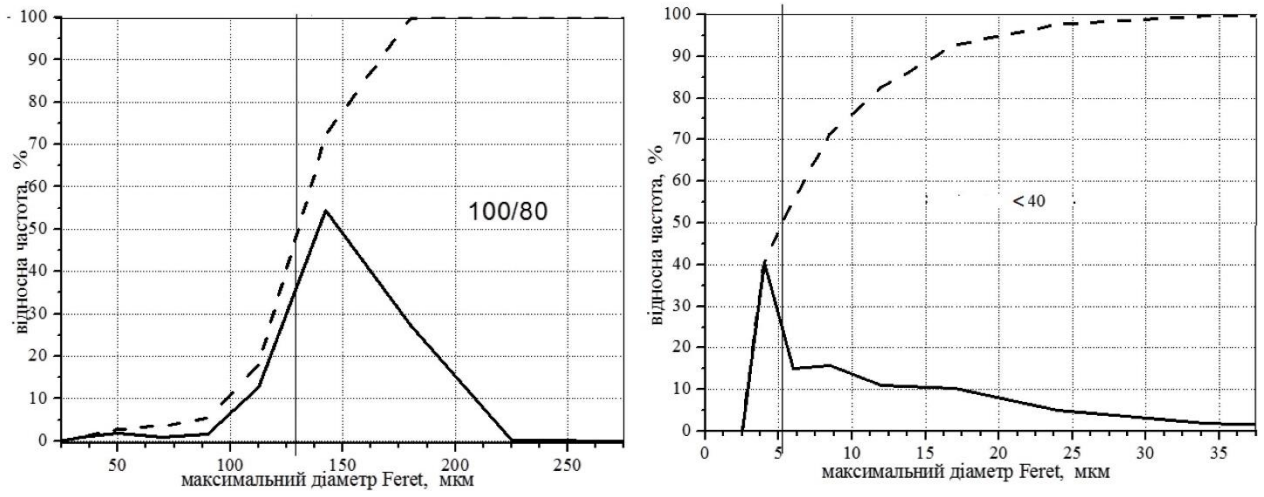
Морфометричні характеристики	Особливості одержання			
	Порошок зернистістю 100/80		Порошок, подрібнений до розміру < 40 мкм	
	I	II	I	II
Максимальний діаметр Feret F_{max}, мкм	144,08	0,6845	8,74	0,3605
Мінімальний діаметр Feret F_{min}, мкм	105,60	0,6795	5,66	0,3641
Компактність (форм-фактор окружності фактичної поверхні проекції зерна) f_c	1,3938	0,6016	1,4191	0,6439
Еліптичність *El*	1,3720	0,4589	1,4833	0,4323
Feret-видовження (аналог коефіцієнта форми за ДСТУ 3292) F_e	1,3800	0,5332	1,5337	0,4838
Шорсткість зерен *Roughn.*	1,0753	0,6451	1,0703	0,6772
Середній розмір зерна d_m, мкм	124,84	0,6751	7,20	0,3643
Еквівалентний діаметр зерна d_e, мкм	115,58	0,6794	6,56	0,3829
Площа проекції зерна A_t, мкм^2	10858	0,5964	50,04	0,1700
Периметр проекції зерна *P*, мкм	428,25	0,6750	25,27	0,3987
Питомий периметр P_{sp}, 1/м	0,0440	0,4913	0,9721	0,6161
Зовнішня питома поверхня, м^2/кг	27,06		891,87	

I – середнє значення характеристики; II – однорідність порошку за цією характеристикою

Таблиця 3. **Розподіл зерен за формою прийнятих можливих базових фігур-аналогів (БФА) їх проекції**

Назва БФА	Особливості одержання			
	Порошок зернистістю 100/80		Порошок, подрібнений до розміру < 40 мкм	
	$f_k^{(д)}$	$\Delta_k^{(д)}$	$f_k^{(д)}$	$\Delta_k^{(д)}$
Овалоподібні фігури (коло, еліпс)	0,00	23,14	0,00	21,94
Прямокутник	13,16	10,91	1,29	11,25
Ромб	0,05	61,84	0,30	57,78
Трапеція	30,11	43,71	38,68	37,81
Квадрат	8,07	67,69	0,00	85,00
Правильний п’ятикутник	0,00	85,75	0,00	85,76
Правильний шестикутник	45,64	9,21	37,68	10,91
Правильний восьмикутник	0,00	14,94	0,30	18,35
Трикутник	1,56	30,88	6,75	38,77
Паралелограм	1,41	60,62	3,00	48,57
Однорідність за диференціальною формоподібністю проекції зерен	34,19		25,50	

$f_k^{(д)}$, % – диференціальний показник формоподібності, $\Delta_k^{(д)}$, % – відносна похибка формозаміни



а *б*

Рис. 6. Розподіл зерен за максимальним діаметром Фере алмазного порошку зернистості 100/80 (а) та одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм (суцільна лінія – диференціальна крива розподілу; пунктирна крива – інтегральна лінія розподілу)

В обох порошках форма більшості зерен найбільш близька до правиль-ного шестикутника та трапеції, проте в подрібненому порошку переважають зерна трапеціедальної форми, тому показник Feret-видовження, який є аналогом коефіцієнта форми за ДСТУ 3292, в них більший (1,53 проти 1,38).

Слід зазначити, що середній розмір зерна подрібненого порошку менший, ніж у порошку зернистості 100/80, в 17 разів (124,84 та 7,20 мкм, відповідно).

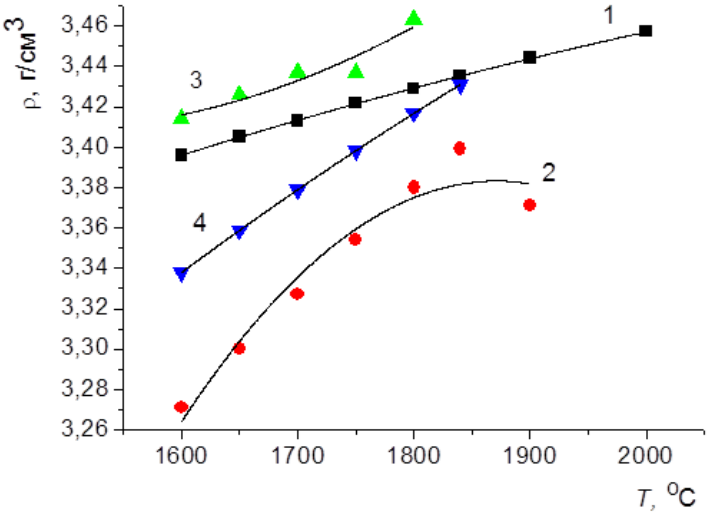


Рис. 7. Залежність від температури спікання густини зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа з алмазних порошків різного складу за розміром частинок, синтезованих в системі Mg–Zn–C. Позначення відповідають нумерації в табл. 4

В інтервалі температур 1600–2000 °С за тиску 8 ГПа та тривалості спікання 20 с проведено дослідження температурних залежностей ущільнення алмазних порошків з розміром частинок <40 мкм, одержаних після ситової класифікації продукту синтезу та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40, а також їхніх сумішей з порошками крупних фракцій зернистістю 100/80, 125/100 та >125 мкм (рис. 7). Розмірні характеристики та склад вихідних сумішей для спікання наведено в табл. 4.

Перш за все у вічі впадає суттєва різниця між ущільненням порошків з розміром частинок менше 40 мкм. Як уже відзначалось, порошок № 1, одержаний класифікацією продукту синтезу, ущільнюється краще, ніж порошок № 2, одержаний після подрібнення фракцій 80/50 та 50/40.

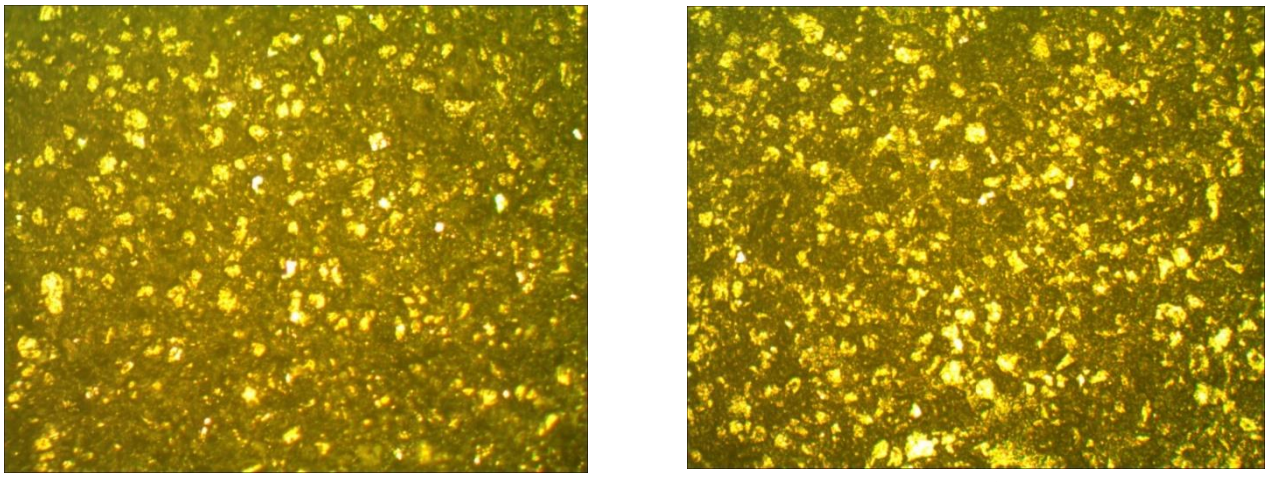
Таблиця 4. **Склад вихідних алмазних порошків для спікання полікристалів**

№	Вміст фракцій, % (мас.)				
	<40 мкм після ситової класифікації продукту синтезу	<40 мкм після подрібнення фракцій 80/50 та 50/40	100/80	125/100	>125 мкм
1	100,0	–	–	–	–
2	–	100,0	–	–	–
3	60,0	–	25,0	11,1	3,9
4	–	60,0	25,0	11,1	3,9

Максимальне значення густини зразка полікристалу з порошку № 1 складає 3,457 г/см^3, зразка полікристалу з порошку № 2 – 3,399 г/см^3. Це відповідає пористості 1,5 та 3,2 %, відповідно. Таким чином, наявність більш крупних частинок у вихідному порошку < 40 мкм сприяє його кращому ущільненню під дією високого тиску та високої температури.

Як відомо [15], мінімальна залишкова пористість під час спікання за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, складає саме 3,2 %. Таким чином, застосування алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок менше 40 мкм, відібраних за допомогою ситової класифікації продукту синтезу, дозволяє більш ніж в 2 рази зменшити залишкову пористість спеченого полікристала в порівнянні як з полікристалами, спеченими з алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, так і з полікристалами, спеченими з алмазного порошку, синтезованого в системі на основі магнію, але виділеного шляхом класифікації порошку, одержаного подрібненням фракцій порошків розміром більше 80 мкм.

На рис. 8 показано структуру одержаних полікристалів.



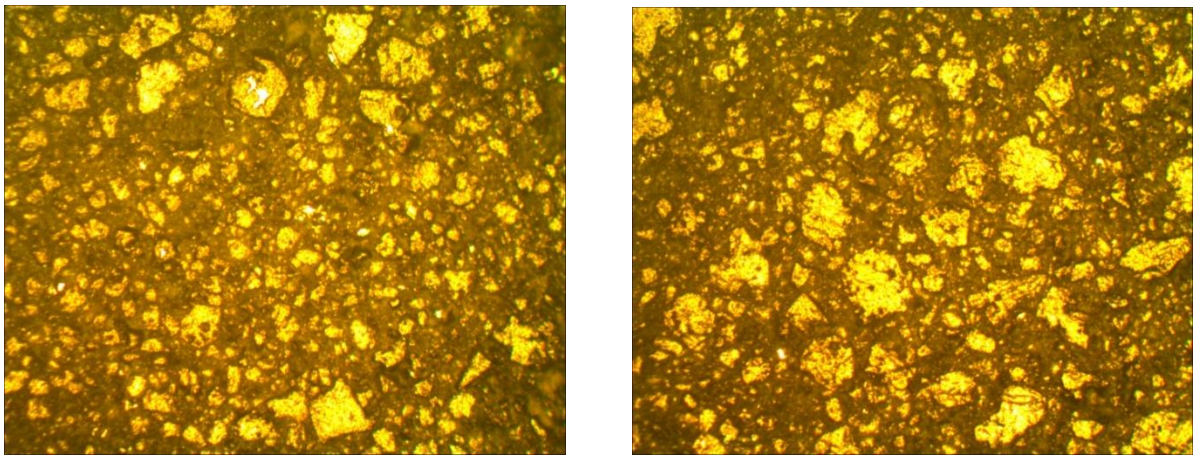
а *б*

Рис. 8. Структура полікристалів, спечених під дією тиску 8 ГПа, температури 1840 °С (а) та 1900 °С (б), з порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок менше 40 мкм, виділених з продукту синтезу ситовою класифікацією (а) та подрібненням фракцій порошків розміром більше 80 мкм (б); збільшення 100

Як видно з рис. 8, розмір зерен в полікристалі, спеченому з порошку № 1 (див. табл. 4), менший в порівнянні з розміром зерен полікристалу, спеченого з порошку № 2. Це свідчить, перш за все, про більший ступінь подрібнення порошку № 1 під дією високого тиску за кімнатної температури, а отже, і про більший ступінь ущільнення за рахунок цього системи

алмазних частинок розміром менше 40 мкм, виділених з продукту синтезу шляхом ситової класифікації.

Додавання крупної фракції до дрібної веде до подальшого підвищення ступеня ущільнення. Цьому сприяють, принаймні, два фактори. По-перше, зменшується вплив взаємного тертя під час ущільнення за рахунок взаємного проковзування частинок внаслідок зменшення загальної площі поверхні системи. По-друге, збільшується вклад подрібнення частинок в ущільнення системи. Як видно з рис. 9, цей фактор сильніше проявляється для суміші № 3, оскільки за рівних початкових співвідношень крупної і дрібної фракцій в полікристалі, спеченому з суміші № 3, кількість крупних зерен менша порівняно з полікристалом на основі суміші № 4.



а *б*

Рис. 9. Структура полікристалів, спечених під дією тиску 8 ГПа, температури 1750 °С (а) та 1840 °С (б), з сумішей дрібної і крупної фракцій; дрібну фракцію одержано ситовою класифікацією (а, № 3 в табл. 4) та подрібненням (б, № 4 в табл. 4); збільшення 100

У таблиці 5 наведено густину та твердість зразків полікристалів, спечених з досліджених алмазних порошків за різних температур.

Таблиця 5. **Густина та твердість зразків полікристалів, спечених за різних температур з алмазних порошків, склад яких наведено в табл. 4**

Номер порошку в табл. 4	Температура спікання, °С	Густина, г/см^3	Твердість, ГПа
1	1840	3,44	47,6
1	2000	3,46	47,0
2	1840	3,40	31,2
2	1900	3,37	34,5
3	1750	3,44	46,7
3	1800	3,46	50,7
4	1700	3,38	37,5
4	1840	3,43	40,8

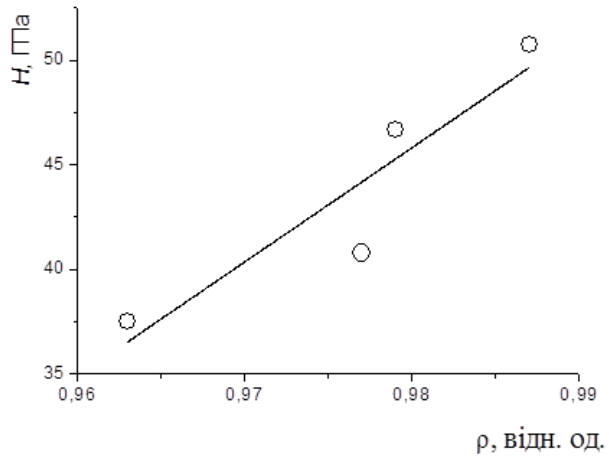


Рис. 10. Кореляція між твердістю та відносною густиною полікристалів, спечених із сумішей алмазних порошків дрібної та крупної фракцій

Таким чином, порошок алмазу з розміром частинок менше 40 мкм, одержаний класифікацією продукту синтезу в системі Mg–Zn–C, краще ущільнюється під дією високого тиску та високої температури, ніж порошок, одержаний після подрібнення фракцій 80/50 та 50/40, виділених з цього ж продукту синтезу. Додавання до вказаного порошку крупної фракції з розміром частинок алмазу більше 100 мкм забезпечує суттєве покращення спікання алмазних полікристалів під дією тиску біля 8 ГПа – залишкова пористість зменшується в 2,46 рази в порівнянні з пористістю полікристалів, спечених за такого тиску з порошків алмазу, синтезованих в системах на основі металів групи заліза.

Твердість одержаного полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100) [16].

Висновки

1. Коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, який є кількісною характеристикою інтенсивності кристалізації алмазу, для дослідженої системи Mg–Zn–C складає 64 %, а максимальна кількість алмазного порошку (біля 50 %) відповідає зернистості 80/50. Із зменшенням розміру зерен зменшується кількість монокристалів в одному зерні та збільшується кількість монокристалічних зерен. Так зерна фракції < 40 мкм в більшості є монокристалами.

2. Проведено діагностику морфометричних характеристик алмазного порошку зернистості 100/80 (*а*) та одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм. Показано, що зерна порошку зернистості 100/80 більш однорідні за розміром. В обох порошках форма переважної більшості зерен найбільш близька до правильного шестикутника та трапеції, проте в подрібненому порошку переважають зерна трапеціедальної форми, тому показник Feret-видовження, який є аналогом коефіцієнта форми за ДСТУ 3292, в них більший (1,53 проти 1,38). Середній розмір зерна подрібненого порошку менший від порошку зернистості 100/80 в 17 разів (124,84 та 7,20 мкм, відповідно).

3. В інтервалі температур 1600–2000 ºС за тиску 8 ГПа та тривалості спікання 20 с проведено дослідження температурних залежностей ущільнення алмазних порошків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після ситової класифікації продукту синтезу та внаслідок подрібнення порошків більш крупних зернистостей. Встановлено, що застосування алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок менше 40 мкм, відібраних за допомогою ситової класифікації продукту синтезу, дозволяє більш ніж в 2 рази зменшити залишкову пористість спеченого полікристала в порівнянні як з полікристалами, спеченими з алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, так і з полікристалами, спеченими з алмазного порошку, синтезованого в системі на основі магнію, але виділеного шляхом класифікації порошку, одержаного подрібненням фракцій порошків розміром більше 80 мкм.

4. Додавання крупної фракції до дрібної веде до подальшого підвищення ступеня ущільнення: спікання суміші синтезованих алмазних порошків – зернистістю 100/80 (40 %) та

дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм, одержаного класифікацією продукту синтезу, за температури 1800 °С та тиску 8 ГПа дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість цього полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100).

O. O. Bochechka, G. A.Petasyuk, O. I. Chernienko, O. V. Kushch, V. S. Havrylova, I. O. Hnatenko, V. V.Garashchenko

V.N. Bakui Institute for superhard materials NAS Ukraine

INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF DIAMOND POWDERS SYNTHESIZED IN THE Mg–Zn–C SYSTEM ON THE FORMATION OF POLYCRYSTALS FROM THEM DURING HIGH PRESSURE SINTERING

An MgZn alloy was obtained in a steel high-pressure apparatus. Diamond powders were synthesized in the Mg–Zn–C system at a pressure of 8 GPa and a temperature of 1700 ° C. The synthesis product was chemically purified, and the obtained diamond powder was classified by grain size. The morphometric properties of the obtained powders, the effect of the ratio of coarse-grained and fine fractions of diamond powder and sintering parameters on the structure and physicomechanical properties of sintered diamond polycrystals have been investigated. It has been shown that sintering a mixture of synthesized diamond powders – with a grain size of 100/80 (40 %) and a finely dispersed one with a diamond particle size of less than 40 μm – at a temperature of 1800 ° C and a pressure of 8 GPa makes it possible to reduce the residual porosity by 2.46 times compared to sintering of diamond powders synthesized in systems based on metals of the iron group at the same pressure. The hardness of the obtained polycrystal, determined with a load on the Knoop indenter of 9.8 N, is 50.7 GPa, which is 67 % of the hardness of a single crystal of natural diamond of type Ia (face (100)).

***Key words**: diamond powder, morphometric characteristics, high pressure, sintering, diamond polycrystal, hardness*

А.А. Бочечка, Г.А. Петасюк, А.И. Черниенко, О.В. Кущ, В.С. Гаврилова, И.А. Гнатенко, В.В. Гаращенко

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СИСТЕМЕ Mg–Zn–C, НА ФОРМИРОВАНИЕ ИЗ НИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ СПЕКАНИИ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В стальном аппарате высокого давления получено сплав MgZn, в системе Mg–Zn–C синтезированы алмазные порошки при давлении 8 ГПа и температуре 1700 ° С, проведено химическую очистку продукта синтеза и осуществлено классификацию полученного алмазного порошка по зернистостям. Исследованы морфометрические свойства полученных порошков, влияние соотношения крупной и мелкой фракций алмазного порошка и параметров спекания на структуру и физико-механические свойства спеченных алмазных поликристаллов. Показано, что спекание смеси синтезированных алмазных порошков – зернистостью 100/80 (40%) и мелкодисперсной с размером алмазных частиц менее 40 мкм – при температуре 1800 ° С и давлении 8 ГПа позволяет уменьшить в 2,46 раза остаточную пористость по сравнению со спеканием при таком же давлении алмазных порошков, синтезированных в системах на основе металлов группы железа. Твердость полученного поликристалла, определенная при нагрузке на индентор Кнупа 9,8 Н, равна 50,7 ГПа, что составляет 67 % от твердости монокристалла природного алмаза типа Ia (грань (100)).

***Ключевые слова**: алмазный порошок, морфометрические характеристики, высокое давление, спекание, алмазный поликристалл, твердость*

Література

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украны, 2003. 320 с.
2. Пат. 1377104 (Великобритания). Синтез алмаза / В.Н. Бакуль, А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. Опубл. 09.04.75.
3. Гаргин В.Г. Влияние условий нагрева на прочность синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1981. – № 4. – С. 9–11.
4. Черниенко А.И., Бочечка А.А. Термостабильность и уровень остаточных напряжений в алмазных зернах, синтезированных в системе Mg–Zn–B–C // Тезисы 3-й международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, Украина, 23-25 мая 2012 г. – Киев, 2012. – С. 99.
5. Петасюк Г. А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – № 5. – С. 101–105.
6. Петасюк Г. А. Экстраполяционно геометрический метод измерения внешней удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов // Измерительная техника. – 2008. – № 1. – С. 59–64.
7. Сафонова М. Н., Петасюк Г. А., Сыромятникова А. С. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 222 с.
8. Petasyuk G. A. System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection // Powder Technology. – 2014. – V. 264. – P. 78–85.
9. Petasyuk G.A. A system-analogue method of identification of geometric shape of the abrasive grain projection // Journal of Superhard Materials. – 2016. – N 4. P. 74–89.
10. Petasyuk G.A., Bochechka O.O. The homogeneity of abrasive powders by the shape-similarity of the projection of the grains and the method of its determination // Journal of Superhard Materials. – 2020. – N 2. – P. 86–97.
11. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
12. Кивилис С.С. Плотномеры. – М: Энергия, 1980. – 280 с.
13. Cherniyenko O.I., Bochechka O.O., Tkach V.M., Bilyavina N.M., Petasyuk G.A., Romanko L.O., Gavrilova V.S., Filatov Yu.D. Special features of the diamond crystallization in the Mg–Zn–B–C system // Journal of Superhard Materials. – 2015. – N 6. – P. 18–33.
14. Игнатьева И.Ю., Барабаш О.М., Легкая Т.Н. Изучение эволюции диаграммы состояния системы Mg–C в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов // Сверхтв. материалы. – 1990. – № 5. – С. 3–7.
15. Бочечка О.О. Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. – К.: Наукова думка, 2019. – 240 с.
16. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. – Киев: Наукова думка, 1987. – 190 с.

Надійшла 13.07.21

References

1. Shulzhenko, A.A., (ed.) (2003). *Sverkhtverdye materialy. Poluchenie i primenenie. Monografiia v 6 tomakh. T. 1: Sintez almaza i podobnykh materialov.* [Superhard materials.

Receiving and using. Monograph in 6 volumes. Vol. 1: Synthesis of diamond and similar materials]. Kiev: V. Bakul Institute for Superhard Materials [in Russian].
2. Bakul, V.N., Shulzhenko, A.A., & Getman A.F. (1975). Patent of United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland 1377104.
3. Harhin, V.H. (1981). Vliianiie uslovii nagreva na prochnost sinteticheskikh almazov [Influence of heating conditions on the strength of synthetic diamonds]. *Sverkhtverdye Materialy – Superhard Materials, 4*, 9–11. [in Russian].
4. Chernienko, A.I., Bochechka, A.A. (2012). Termostabilnost i uroven ostatochnykh napriazhenii v almaznykh zernakh, sintezirovannykh v sisteme Mg–Zn–B–C [Thermal stability and level of residual stresses in diamond grains synthesized in the Mg–Zn–B–C system], *Materialovedenie tugoplavkikh soedinenii: tezisy tretei mezhdunarodnoi Samsonovskoi konferentsi*i, Ukraine, Kyiv, [in Russian].
5. Petasyuk, G.A. (2003). Systemno-kryterialnyi metod kilkisnoi otsinky odnoridnosti nadtverdykh dyspersnykh materialiv [System-criterion method of quantitative assessment of homogeneity of superhard dispersed materials]. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv – Physico-chemical mechanics of materials, 5*, 101–105. [in Ukrainian].
6. Petasyuk, G.A. (2008). Ekstrapoliatsionno-geometricheskii metod izmereniia vneshnei udelnoi poverkhnosti poroshkov sverkhtverdykh materialov [Extrapolation geometric method for measuring the external specific surface of superhard materials powders]. *Izmeritelnaia tekhnika – Measuring technology, 1,* 59–64. [in Russian].
7. Safonova, M.N., Petasyuk, G.A., Syromiatnikova, A.S. (2013). *Kompiuterno-analiticheskie metody diahnostiki ekspluatatsionnykh kharakteristik almaznykh poroshkov i kompozitsionnykh materialov na ikh osnove* [Computer-analytical methods for diagnostics of operational characteristics of diamond powders and composite materials based on them]. Novosibirsk: Izdatelstvo Sibirskogo otdeleniia Rossiiskoi Akademii nauk. 222 [in Russian].
8. Petasyuk, G.A. (2014). System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection. *Powder Technology, 264*, 78–85.
9. Petasyuk, G.A. (2016). A system-analogue method of identification of geometric shape of the abrasive grain projection. *Journal of Superhard Materials, 4*, 74–89.
10. Petasyuk, G.A., & Bochechka, O.O. (2020). The homogeneity of abrasive powders by the shape-similarity of the projection of the grains and the method of its determination. *Journal of Superhard Materials, 2,* 86–97.
11. Shulzhenko, A.A., Harhin, V.H., Shishkin, V.A., & Bochechka, A.A. (1989). *Polikristallicheskie materialy na osnove almaza* [Diamond-based polycrystalline materials]. N.V. Novikov (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
12. Kivilis, S.S. (1980). *Plotnomery* [Density meters]. Moskow. Energiia [in Russian].
13. Cherniyenko, O.I., Bochechka, O.O., Tkach, V.M., at al (2015). Special features of the diamond crystallization in the Mg–Zn–B–C system. *Journal of Superhard Materials, 6*, 18–33.
14. Ignatieva, I.Yu., Barabash, O.M., Lehkaia, T.N. (1990). Izuchenie evoliutsii diagrammy sostoianiia sistemy Mg–C v zavisimosti ot davleniia na osnove termodinamicheskikh raschetov [Study of the evolution of the state diagram of the Mg – C system depending on pressure based on thermodynamic calculations]. *Sverkhtverdye Materialy – Superhard Materials, 5*, 3–7. [in Russian].
15. Bochechka, O.O. (2019). *Fiziko-khimichni osnovy spikannia almaznykh poroshkiv pid diieiu vysokoho tysku ta vysokoi temperatury* [Physico-chemical bases of diamond powders sintering under the action of high pressure and high temperature]. V.Z. Turkevych (Ed.). Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian].
16. Novikov, N. V. (ed.) (1987) *Fizicheskie svoistva almaza. Spravochnik*. [Physical Properties of Diamond. A Handbook.]. Kiev: Naukova dumka [in Russian].

УДК 666.233:544.032.52 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-250-264

О.О. Шульженко, член-кор. НАН України; **О.М. Соколов**, **В.Г. Гаргін**, кандидати технічних наук[1]; **L. Jaworska**, prof.[2]; **В.В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук, **Л.О. Романко**, канд. техн. наук[1]; **Н.М. Белявіна**, канд. фіз-мат. наук[3]; **Є.Ф. Кузьменко**, інж.[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: oleks1953@ukr.net
[2]AGH University of Science and Technology. Non-Ferrous Metals Faculty, Krakow, Poland; e-mail: ljaw@agh.edu.pl
[3]Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, пр. Глушкова 2, 03022, Україна, e-mail: nbelyavina@ukr.net

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТЕПЛОПРОВІДНИХ АЛМАЗНИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ СПІКАННІ В НРНТ УМОВАХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ З НЕТРАДИЦІЙНИМИ АКТИВУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ ТА n-ШАРОВИМИ ГРАФЕНАМИ

Проведено комплексне дослідження впливу нетрадиційних активуючих процес спікання добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) і n-шарових графенів при спіканні в НРНТ умовах алмазних порошків різного генезису і фракційного складу на формування структури і властивості алмазних полікристалічних композиційних матеріалів (АПКМ). Експериментально показано важливу роль активуючих добавок молібдену, вольфраму і кремнію та їх карбідів в формуванні теплопровідності міжфазних границь мідь – карбід – алмаз і теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому. Вперше отримано алмазний композит з теплопровідністю не менше 630 Вт/(м×К) методом просочування в НРНТ умовах алмазного порошку мідно-кремнієвим розплавом.

***Ключові слова**: алмазний композит, НРНТ спікання, активуюча добавка, n-шаровий графен, теплопровідність*

Вступ

Розвиток нових високотехнологічних галузей промисловості, що супроводжується розробкою нових матеріалів, пристроїв різного функціонального призначення потребує необхідність розробки інструментальних і конструкційних матеріалів з високою теплопровідністю. Так, при розробці радіоелектронних виробів підвищеної потужності приділяється особлива увага відведенню тепла. Для підвищення дисипації тепла, мінімізації термічних навантажень і деформації в силових напівпровідникових приладах, потужних лазерних діодах, світлодіодах і мікроелектромеханічних системах матеріали тепловідводів повинні мати високу теплопровідність (λ) і низький коефіцієнт теплового розширення (КТР).

Проблема тепловідведення також є дуже актуальною і при механічній обробці матеріалів. Сучасні високоефективні способи обробки матеріалів супроводжуються значним розігрівом зони різання (шліфування), що призводить до високої інтенсивності зносу інструменту. Висока теплопровідність сприяє зниженню розігріву ріжучої кромки при високих швидкостях обробки. Крім того, точність і якість виготовлення або обробки деталей безпосередньо пов'язані з якістю виготовлення, точністю і довговічністю використовуваного інструменту. Одним із способів підвищення його зносостійкості при обробці матеріалів є зниження теплонапруженості контактних шарів інструменту і деталі шляхом інтенсифікації тепловідведення з зони різання (шліфування). Тому важливим також є завдання розробки інструменту з більш теплопровідним матеріалом ріжучої частини, конструкцій із збільшеними

тепловідвідними поверхнями і т. д. Одним з перспективних засобів інтенсифікації теплообміну є використання композитних матеріалів. В даний час найчастіше проблема ефективного відводу тепла вирішується шляхом використання в якості тепловідводної підкладки берилієвої (оксид берилію) і алюмонітрідної кераміки, сплавів Cu-W, але і в цьому випадку ефективність їх використання знижується зі збільшенням потужності силових приладів електроніки.

Сучасні прогресивні алмазні полікристалічні композиційні матеріали (АПКМ) мають величезний потенціал для вирішення великої кількості проблем у різних високотехнологічних галузях, в тому числі і при використанні їх як теплопровідного інструментального або конструкційного матеріалу, або при застосуванні в теплообмінних пристроях, працюючих при екстремальних теплових навантаженнях, в електронній промисловості. Тому в даний час велика увага приділяється розробці алмазовміщуючих композитних матеріалів, в тому числі і АПКМ, які мають високу теплопровідність і високу температуропровідність (яка часто не менше, ніж в два рази перевищує температуропровідність міді), що дозволяє їх ефективно застосовувати як поглиначів тепла, розподільників тепла і в інших областях, де потрібні теплопровідні матеріали. Теплофізичні властивості АПКМ в основному залежать від розміру алмазних зерен, від вмісту в них домішок і включень (в тому числі і азоту), від теплопровідності активуючих процес спікання добавок, від параметрів процесу спікання (тиску, температури, тривалості спікання) та інших факторів.

Як відомо, спікання алмазних порошків при високих тисках сприяє формуванню щільного та міцного алмазного каркасу, що сприяє підвищенню теплопровідності полікристалу, але, з іншого боку, такі процеси, що супроводжують процес спікання, як пластична деформація під дією високих тисків і температур, руйнування зерен алмазу, вторинна кристалізація алмазу і т. п. можуть негативно впливати на теплопровідність полікристала в цілому, значно її знижуючи. Крім цього, дуже серйозною проблемою є наявність в порах домішок графіту та інших форм неалмазного вуглецю, які призводять до зниження міцності алмазного каркасу, а також є центрами розсіяння фононів, що також веде до зменшення теплопровідності. При цьому особливо важливим є належне розуміння взаємодії складових композиту та можливостей управління процесом формування необхідних теплофізичних та фізико-механічних його властивостей шляхом оптимізації хімічного складу та технологічних режимів спікання.

Існує ряд технологій отримання теплопровідних матеріалів, які передбачають використання техніки високого тиску і заснованих на спіканні шихти, що містять алмаз і мідь [1] або алмаз, мідь, карбід кремнію і кремній [2]. Однак суттєвим недоліком отриманих таким способом матеріалом є відносно невисокий вміст алмазів (50–80 об.%) і відповідно великий вміст міді, яка зумовлює високий коефіцієнт лінійного теплового розширення, який призводить до значної деформації виробу при підвищених температурах. Крім того, даний матеріал, як і чиста мідь сама по собі, не стійкий до окислення.

В роботі [3] було досліджено вплив на величину теплопровідності розміру зерен алмазу в композиті алмаз–мідь та його мікроструктури. Композит був одержаний методом просочення міддю порошку алмазу при тиску (p) 8 ГПа та температурі (T) 2100 К. Вміст міді в композиті складав 18–22 % (за об'ємом). Встановлено, що при наявності в зразках монокристалічних областей розміром 200–250 мкм та їх контактів між собою в алмазному каркасі теплопровідність композиту може досягати 900 Вт/(м×К), діаметр композиту при цьому складає 3–5 мм.

При розробці технологій виготовлення композитів алмаз– мідь однією з головних проблем, що перешкоджає створенню матеріалу з високою теплопровідністю, є погана змочуваність алмазу міддю, причому величина крайового кута змочування (θ) слабо залежить від температури та тиску [4–6]. Так при тиску 5,5 ГПа і температурі 1700 К – θ = 150°, а при тиску 9,0 ГПа і температурі 2000 К – θ = 145° [4]. Наслідком поганої змочуваності є підвищення термоопору на міжфазній границі і, відповідно, погіршення теплопередачі через неї внаслідок розсіяння потоку фононів.

В роботі [7] на підставі аналізу експериментальних даних та теоретичного моделювання впливу складу міжфазних границь в композиті алмаз–мідь було показано, що

внутрішні фізико-хімічні характеристики контактних шарів в композиті, їх товщина, власна теплопровідність, швидкість фононів, а також карбідне перетворення в контактних шарах і їх розчинність в матриці міді сильно впливають на теплові характеристики композитів.

Мета даної роботи полягає у вивченні можливості удосконалення структури АПКМ завдяки комплексному використанню нетрадиційних активуючих спікання добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W і ін.) і n-шарових графенів при спіканні в НРНТ умовах алмазних порошків різного генезису і фракційного складу.

Актуальність експериментальних досліджень в даному напрямку підтверджують результати роботі [8], в якій спіканням при p = 8,0 ГПа і T = 2400 К мікропорошків алмазу розміром 12–45 мкм з добавками $CaMg(CO_3)_2$ і $CaCO_3$ (вміст яких складав 8,5–8,8 % (за об'ємом)) були одержані композити з теплопровідністю до 540 Вт/(м×К).

Вибір для досліджень міді обумовлений, по-перше, як вже вище відзначалося, вона є одним з найбільш вживаних компонентів при виготовленні теплопровідних матеріалів. По-друге, як раніше було показано в роботі [9], мідь, в НРНТ умовах, розчиняє вуглець і забезпечує перетворення графіту в алмаз і, отже, може відігравати роль активуючої процес спікання добавки.

Використання молібдену пов'язане з тим, що завдяки високій температурі плавлення, низькому коефіцієнту теплового розширення в поєднанні з досить високою теплопровідністю він широко застосовується в багатьох галузях промисловості, в тому числі і як підкладка в силових електронних приладах, а в сплавах з вольфрамом підвищуються його корозійні і високотемпературні властивості. Крім того, в роботі [10] встановлено, що при більш високих значеннях тиску (p > 8 ГПа) і температури вольфрам і молібден також сприяють перетворенню графіту в алмаз і можуть бути використані як активуючі процес спікання добавки.

Також на перспективність спільного використання міді молібдену вказує такий встановлений експериментальний факт – композиційний матеріал Mo–Cu поєднує в собі високу теплопровідність міді і низький коефіцієнт теплового розширення молібдену, що робить перспективним застосування такого сплаву в якості тепловідводів [11].

Вибір добавки графену обумовлений тим, що він, як відомо, має унікальну теплопровідність, що досягає в разі вільно підвішеного листку графена λ = 5000 Вт/(м×К) [12]. Теплопровідність n-шарового графена залежить від числа шарів і може істотно знижуватися, оскільки з ростом числа шарів відповідно зростає і число дефектів в них, що призводять до зниження теплопровідності. Проте, як було показано при дослідженні вільно підвішених стопок графені з числом шарів від 2 до 10 [13], незважаючи на зниження, теплопровідність чотиришарового графена досить висока і становить 1300 Вт/(м×К).

В роботі [14] було показано, що в результаті НРНТ обробки при p = 7,5 ГПа і T = 1650 К порошку міді с добавкою n-шарового графену марки Gn(4) в кількості 0,2–0,4 % (по масі) теплопровідність одержаного зразка зростає на 14–37 %.

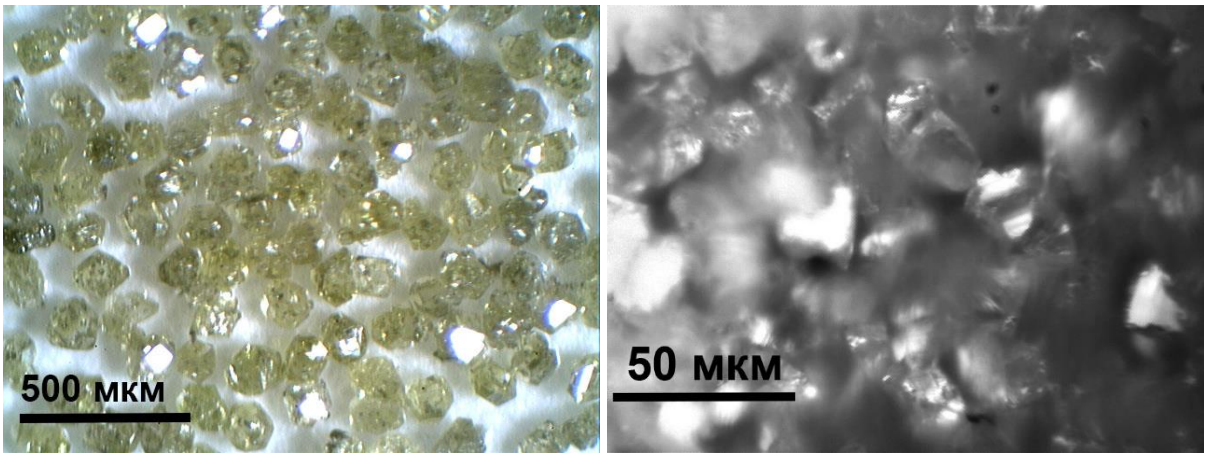
Вибір кремнію в якості активуючої процес спікання добавки обумовлений двома факторами. По-перше відомо, для виготовлення матеріалів, призначених для використання в інструментах різного функціонального призначення, пропонується ряд способів, які передбачають спікання шихти, що містить алмази, карбід кремнію і кремній, з використанням методів високого тиску [15], наприклад, виготовлений НРНТ методом матеріал Syndax3 фірми *De Beers* [16]. Однак, незважаючи на те, що в даному матеріалі забезпечуються контакти алмаз–алмаз, *Syndax*3 має коефіцієнт температуропровідності не більше 1,442 $м^{-2}/с$ і $\lambda \leq$ 265 Вт/(м×К).

По-друге, як ми вже вище відзначали, при виготовленні алмазних композитів з міддю важливою проблемою є покращення змочування алмазу міддю. В роботі [17] було експериментально встановлено, що добавка кремнію в мідь покращує розтікання по алмазу рідких сплавів в усьому інтервалі концентрацій, а починаючи з 50 % (за масою) краплини кремнію утворюють крайовий кут змочування, близький до нуля. Цей експериментальний

факт дозволяє вважати перспективним використання кремнію як активуючої добавки при спіканні композитів з підвищеною теплопровідністю.

Матеріали і методики досліджень

В експериментах по спіканню композиту алмаз–мідь з активуючими добавками використовували шліфпорошки синтетичного алмазу марок АС50 (рис. 1, *а*) та АС160 (ДСТУ 3292-95) зернистістю 200/160 і мікропорошок природного алмазу марки АМ зернистістю 28/20 (ГОСТ 9206–80) (рис. 2, *б*).



а *б*

Рис. 1. Зовнішній вигляд шліфпорошку синтетичного алмазу марки АС32 і мікропорошок природного алмазу марки АМ

Шліфпорошок синтетичного алмазу марок АС50 зернистістю 200/160 складається з кристалів, а також їх зростків та агрегатів (не більш 12%) з коефіцієнтом форми, який не перевищує 1,2, а для марки АС160 кількість зростків не повинна перевищувати 2%, а коефіцієнт форми – не більше 1,1. Показник міцності при статичному стиску зерен шліфпорошку алмазу марки АС32 повинен бути не менш 43 Н, а марки АС160 – 137 Н.

Кристали синтетичного алмазу в тому числі і марок АС50 та АС160 відносяться до типу Ib, тобто містять атоми азоту в диспергованому вигляді [18].

Мікропорошок природного алмазу марки АМ зернистістю 28/20 складається з уламків, одержаних в результаті дроблення кристалів алмазу.

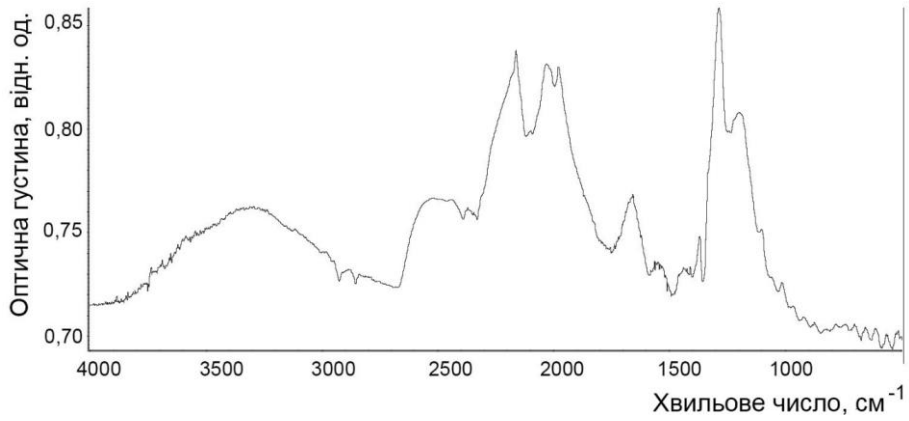


Рис. 2. Інфрачервоний спектр оптичного поглинання мікропорошку марки АМ зернистістю 28/20

На рис. 2 наведено інфрачервоний (ІЧ) спектр оптичного поглинання цього мікропорошку , який був одержуваний за допомогою інфрачервоного Фур'є-спектрометра Nicolet 6700, ThermoScientific, в середньому ІЧ діапазоні електромагнітного випромінювання від 600 до 4000 $см^{-1}$ із роздільною здатністю 0,9 $см^{-1}$. Дослідження в цій

області дозволяє однозначно визначити, до якого типу належать зерна, що складають мікропорошок, та з'ясувати, які домішкові центри в них присутні.

Із положення і форми піків поглинання в області хвильових чисел 1000–1400 $см^{-1}$ можна однозначно стверджувати що це алмазні зерна в мікропорошку із домішками азоту. В діапазоні 1750–1400 $см^{-1}$ наявні широкі смуги поглинання, які можна з високою вірогідністю пояснити наявністю на поверхні мікропорошків певних функціональних груп, які найвірогідніше є наслідком хімічного очищення мікропорошку після дроблення.

В якості активуючих процес спікання добавок використовували порошки молібдену марки МПЧ (ТУ 48-19-316-80), вольфраму марки ВП1 (ТУ 48-19-72-92), кремнію та n-шарового графену марки Gn(4). Вибір для експериментів марки n-шарового графену зокрема обумовлений тим, що, як було показано в [19], теплопровідність композиту алмаз–мідь с добавкою цієї марки графену в 1,4 рази вище, ніж при добавленні нанографена N002-PDR.

Композити одержували методом просочування алмазного порошку міддю марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–68) або її сумішшю з активуючою добавкою при високому тиску. Складові (алмазний порошок і просочуючий шар у вигляді таблетки) розміщували в графітовому нагрівнику в комірці високого тиску. Спікання шихти проводили при високому тиску на пресовій установці ДО-043, що розвиває зусилля до 20 МН, з використанням апаратів високого тиску типу «тороїд»: для одержання зразків діаметром 4,0–4,5 мм при тиску 7,5–8,0 ГПа використовували апарат з діаметром центрального заглиблення 13,5 мм, для одержання зразків діаметром 8,0–10,0 та до 14 мм при тиску 6,5–7,0 ГПа – апарати з діаметром центрального заглиблення 20 і 30 мм відповідно. Експерименти проводили при температурі 1700–2100 К відповідно до методики, що забезпечує просочення композиту, що формується, міддю. Тривалість НРНТ обробки τ = 10–60 с.

Оцінку якості одержаних зразків композитів здійснювали за допомогою стереомікроскопу NBHG ZTX-3Ез можливістю цифрової фіксації зображень досліджуваних об'єктів з наступною їх обробкою за допомогою програмно-апаратного *комплексу IMAGE ANALYSE* (фірма *Glory*), а також за допомогою металографічного мікроскопу (*UIT*) *MET* 3*MT*, який укомплектований програмою *Altami Studio*, що розроблена компанією «Альта» і призначена для захоплення, дослідження і обробки зображень.

У виготовлених зразків композитів визначали густину і питомий електроопір.

Густину зразків вимірювали методом гідростатичного зважування [20] з використанням ваг *PS*210/C/1 фірми «*Radwag*» (Польща), оснащених пристосуванням для вимірювання густини. При зважуванні зразків використовували дистильовану воду. Згідно з методом густина зразка (ρ) розраховують за формулою:

$$\rho = m_{п}/V_{зр},$$

де $m_{п}$ – маса зразка, що виміряна на повітрі; $V_{зр}$ – об'єм зразка, який розраховують за формулою:

$$V_{зр} = (m_{п} - m_{в})/\rho_{в},$$

де $m_{в}$ – маса зразка, що виміряна у воді; $\rho_{в}$ – густина дистильованої води.

Вимірювання електричного опору отриманих зразків композитів проводили відповідно до методики, що описана в [21].

Дослідження складу і структури проводили методом рентгенофазового (РФА) і рентгеноструктурного (РСА) аналізів на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи лінію збудження CuK_{α} мідного анода. Дифрактограми зразків знімали в кутовому інтервалі 2θ = 22°–120° в дискретному режимі з кроком сканування 0,05° і часом експозиції в кожній точці 4 с. Фазовий аналіз зразків і уточнення періодів кристалічної решітки виконані за допомогою

апаратно-програмного комплексу, розробленого на фізичному факультеті Київського національного університету ім. Тараса Шевченка [22].

Визначення теплопровідності зразків проводили за допомогою вимірювача теплопровідності ІТ-02Ц, призначеного для експериментального визначення питомої теплопровідності матеріалів контактним методом [23], згідно до методики, що описана в [24]. Вимірювання теплопровідності проводили методом порівняння з еталонним зразком того ж розміру з матеріалу, теплопровідність якого відома. В наших експериментах використовували еталонний диск з хімічно чистої міді (99,9%), теплопровідність якої згідно табличних даних λ = 400 Вт/(м×К).

Результати експериментів та їх обговорення

В роботі [7] наголошується на велику роль при формуванні міжфазних границь при виготовлені композитів алмаз–мідь добавок до міді, які можуть сприяти як підвищенню загальної теплопровідності композиту, так і її знижувати. В зв'язку з цим нами були проведені модельні експерименти для оцінки впливу активуючих добавок на теплопровідність міді.

Був підготовлений ряд сумішей, які були піддані НРНТ обробці (p = 6,5–7,0 ГПа, T = 1700 К, τ = 10 с). Після спікання і механічної обробки була визначена їх теплопровідність (табл. 1).

Таблиця 1. **Теплопровідність зразків міді з активуючими добавками, одержані в НРНТ умовах**

№ п/п	Склад	λ, Вт/(м×К)
1	Cu + 1 % (за масою) Mo	469 ± 43
2	Cu + 10 % (за масою) Mo	378 ± 35
3	Cu + 10 % (за масою) W	387 ± 37
4	Cu + 40 % (за масою) Si	80 ± 9

Із порівняння λ зразків № 1 і 2 (табл. 1) випливає, що в першому випадку додавання молібдену сприяє підвищенню λ зразка у порівнянні з λ міді (~ 400 Вт/(м×К)), а в другому її зниженню. Це пов'язано з ефектом, що виникає через вклад швидкості фононів і власної теплопровідності активуючої добавки і її карбідів в загальну теплопровідність зразка [7]. Досить висока швидкість фононів в молібдені (3916 м/с [25]) і його карбіді (3916 м/с [26]) у порівнянні зі швидкістю у міді (2801 м/с [27]) сприяє зменшенню акустичної неузгодженості на границі розділу молібден– мідь, карбід молібдену – мідь і підвищенню λ зразка. В той же час значно нижча у порівнянні з міддю λ карбідів молібдену (21 Вт/(м×К [26]) підвищує термічний опір на границі розділу карбід молібдену – мідь, що веде до зниження загальної теплопровідності зразка. Тому перевищення певної величини концентрації добавки веде до погіршення показників теплопровідності зразка. Ті ж самі процеси ведуть к погіршенню λ композитів з добавками вольфраму і кремнію.

Причина дуже низької λ зразка № 4 (з добавкою кремнію) може бути наступною. Як підкреслюється в роботі [7], великий вплив на λ міді надає ступінь розчинності в мідній матриці активуючих добавок – чим вище розчинність, тим нижче λ зразка. Розчинність кремнію в міді становить 5,4% (по масі), в той час як молібден і вольфрам в мідній матриці практично не розчиняються (0,042 і ~0) [28]. Тому досить велика кількість кремнію, введеного в мідну матрицю, стало причиною різкого зниження теплопровідності зразка № 4.

Для вивчення впливу складу активуючих добавок, розміру частинок і досконалості частинок алмазу на теплопровідність композиту алмаз–мідь для його виготовлення були суміші різних складів (табл. 2). Активуючі добавки молібдену, вольфраму, кремнію змішували

з міддю (просочуючий шар), а n-шаровий графен марки Gn(4) змішували з порошками алмазу (рис. 4). НРНТ обробку в АВД типу «тороїд» з діаметрами центрального заглиблення 20 і 30 мм.

Таблиця 2. **Склад активуючих добавок, розмір частинок алмазу і теплопровідність зразків**

Зразок	Алмазний порошок	Активуюча добавка, % (за масою)	Діаметр центрального заглиблення АВД, мм	Параметри НРНТ обробки	λ, Вт/(м×К)
К1	А200/160	–	20	p = 7,0–7,5 ГПа T = 2100 К τ = 10 с	237 ± 35
К2	АС50 200/160	Mo – 1,0; Gn(4) – 0,2	20	p = 7,0–7,5 ГПа T = 2100 К τ = 10 с	308 ± 31
К3	А200/160	W – 2; Gn(4) – 0,2	20	p = 6,5–7,0 ГПа T = 2100 К τ = 20 с	475 ± 51
К4	АМ28/20	Si – 40	30	p = 6,5–7,0 ГПа T = 1700 К τ = 20 с	590 ± 32
К5	АС160 200/160	Si – 40	30	p = 6,5–7,0 ГПа T = 1700 К τ = 20 с	631 ± 45

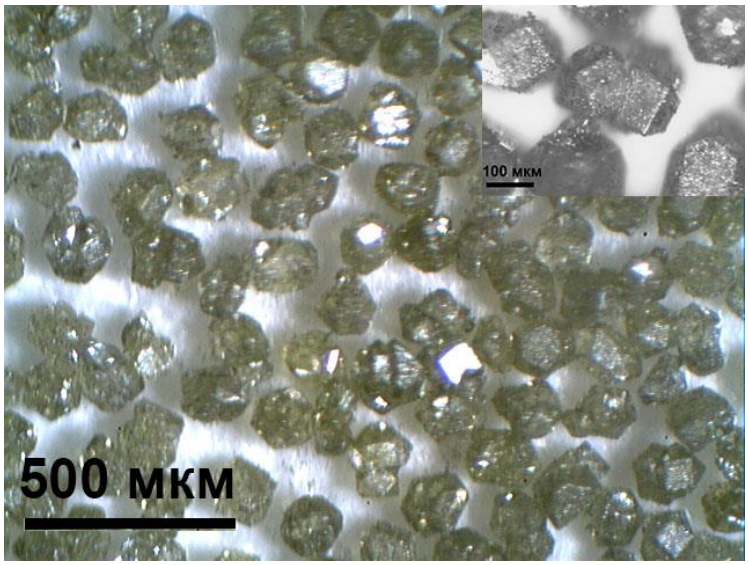
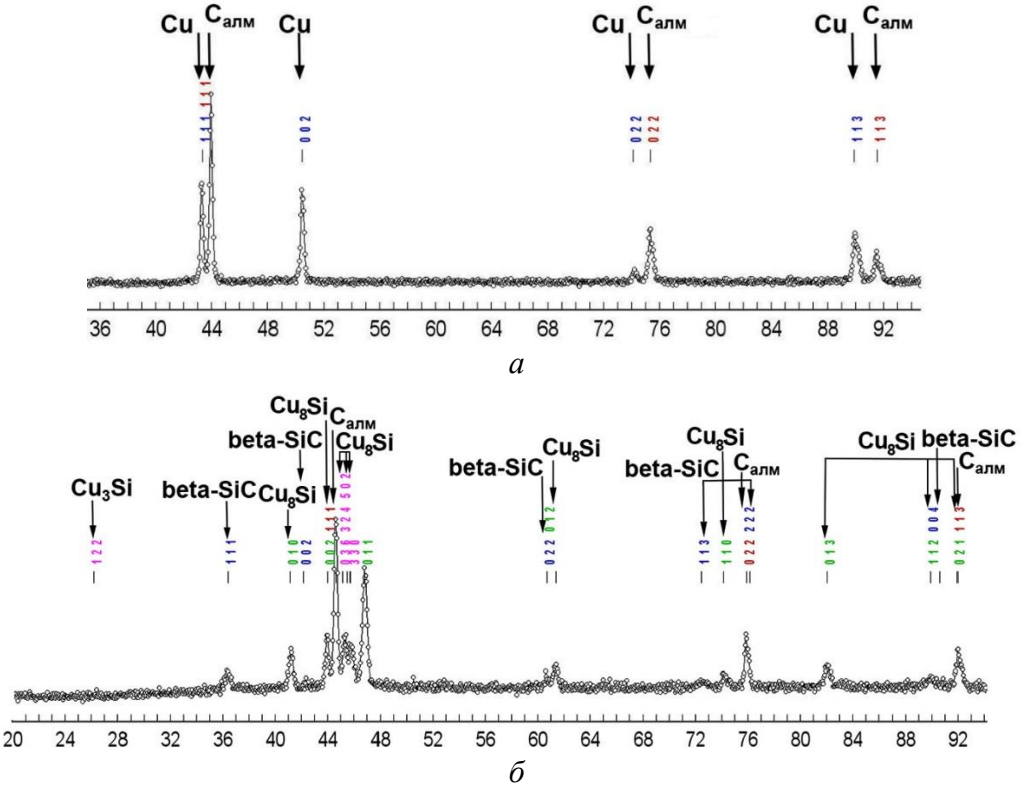


Рис. 4. Кристали синтетичного алмазу з нанесеним під час змішування на поверхню граней n-шаровим графеном марки Gn(4)

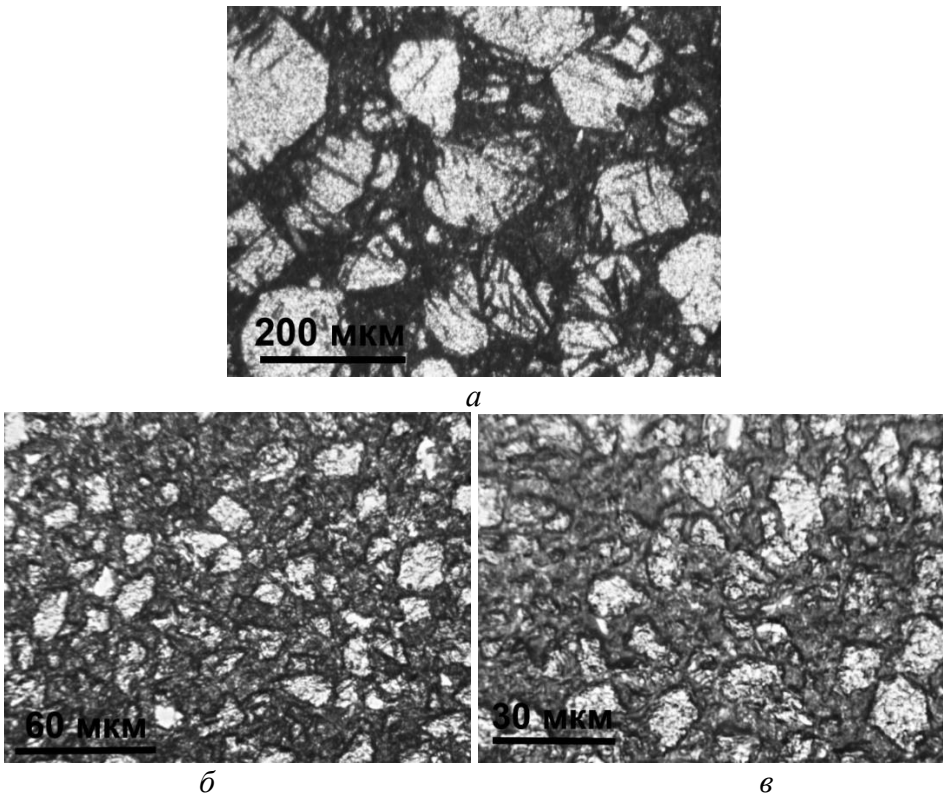
На рис. 5 наведено для порівняння фрагменти РФА спектрів зразків К2 і К4, а їх структура показана на рис. 6.



а

б

Рис. 5. Фрагменти РФА спектрів зразків К2 і К4.



а

б *в*

Рис. 6. Структура зразків К2 (а) і К4 (б, в)

За даними РФА (рис. 5, *а*) зразок К1 містить тільки дві фази – мідь і алмаз, наявність карбіду міді (CuC_6) не зафіксовано. В той же час в зразку К4 крім алмазу присутні карбід кремнію (β-SiC) і силіциди міді (Cu_3Si, Cu_8Si), а вільні мідь та кремній не зафіксовані.

Утворення β-SiC відбувається в результаті взаємодії кремнію з вуглецем. Останній утворюється під час дії високого тиску на шихту внаслідок взаємного індентування частинок алмазу на етапі холодного ущільнення. Реалізація такого процесу випливає з експериментальних результатів, одержаних в роботі [29], де було показано, що при індентуванні алмазним індентором монокристалу алмазу в зоні дії індентора утворюється sp^2-вуглець (неупорядкований вуглець і графіт).

Вимірювання густини показало, що зразок К4 має більшу густину (3,92 г/см^3) ніж зразок 1 (3,79 г/см^3). Похибка вимірювання складала ± 0,03 г/см^3. Більш висока густина зразка К4 забезпечується за рахунок щільної структури композиту (рис. 6, б, *в*), а структура композиту К2 менш щільна (рис. 6, *а*).

Результати вимірювання електроопору зразків К2 і К4 наведено на рис. 7.

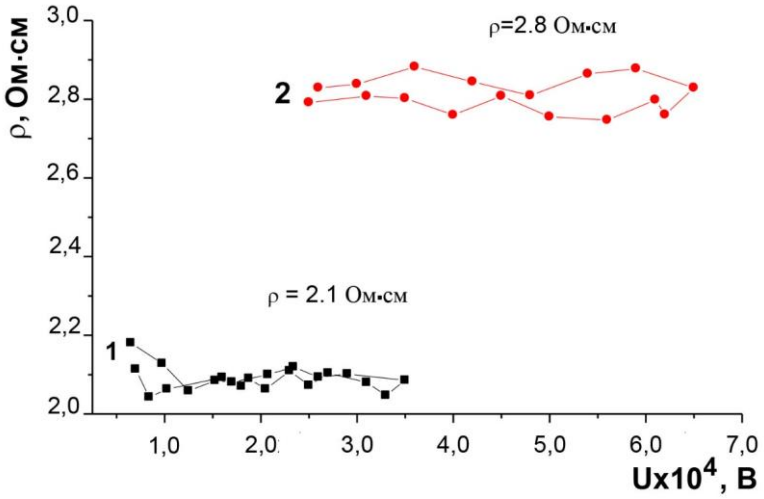


Рис. 7. Електроопір зразків К2 і К4 (криві 1 і 2 відповідно)

Як показали результати вимірювання електроопору, його величина в обох зразках мало відрізняється, що можна пояснити наявністю в обох випадках неперервного електропровідного каркасу на основі міді і кремнію.

Вимірювання λ зразків АПКМ з активуючими добавками (табл. 2) показали, що всі зразки, крім зразка К2, мають високу теплопровідність, яка не поступається λ зразків, одержаних в [8]. Також одержані значення λ зразка К3, виготовленого на основі мікропорошку природного алмазу зернистості 28/20, більш ніж в 1,7 рази перевищують λ композитів з аналогічним розміром алмазних зерен, одержаних в роботі [3]. А λ зразка К4, виготовленого на основі шліфпорошку синтетичного алмазу АС160 зернистості 200/160 складає 82 % від λ композитів з аналогічним розміром алмазних зерен, одержаних в цитованій роботі.

При цьому треба враховувати наступні важливі факти. По-перше, в наших експериментах зразки АПКМ були одержані при нижчих баротермічних параметрах і діаметр їх складав 11,5 мм проти 3–5 мм в роботі [3]. По-друге, для більш точного вимірювання λ товщина зразків, у яких ∅ 10 мм, повинна не перевищувати 1,5 мм, в іншому випадку будуть отримані занижені значення. Так, у випадку зразка К1, який мав діаметр 7 мм, при зменшенні його товщини з 1,47 до 0,78 мм виміряне значення теплопровідності зросло в 1,58 рази.

Зразки К4 і К5 мали товщину 3,0 та 3,1 мм відповідно одержані значення λ для цих зразків також є заниженими, але при цьому достатньо високі. Такі значення теплопровідності є результатом впливу наступних факторів. По-перше, використання добавки n-шарового графену, як було раніше показано [30], забезпечує формування більш щільної і однорідної структури внаслідок зменшення тертя і заклинювання його між алмазними частинками в процесі холодного ущільнення алмазного порошку при високому тиску. Крім того, тонкий шар графену на поверхні частинок алмазу (рис. 4) завдяки його високій теплопровідності буде

знижувати термоопір на границях контактів алмаз–графен–мідь за рахунок узгодження межзеренних контактів і фононних потоків, що буде сприяти підвищенню теплопередачі через міжфазні границі.

По-друге, використання кремнію як активуючої добавки, сприяє покращенню змочування частинок алмазу міддю і відповідно, зниженню контактного термоопору. Крім того, як показано в [7], наявність карбідних шарів SiC в композиті грає позитивну роль в покращенні теплопровідності як міжфазної границі мідь – карбід – алмаз, так і теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому. А наявність силіцидів міді (Cu_3Si, Cu_8Si) забезпечує покращення механічних властивостей композиту, оскільки, як було показано в [31], їх добавка сприяє підвищенню антифрикційних властивостей просочуючого мідного розплаву і, як наслідок, формується більш щільна структура композиту, при цьому підвищується його зносостійкість.

Одержані нами експериментальні дані по теплопровідності для зразків К4 і К5 підтверджують висновки, зроблені в [7].

Відносно невисоке значення λ зразка К2 пов'язане з наступним. По-перше, цей зразок має недосконалу структуру (6, *а*) – зруйновані і з тріщинами зерна алмазу, нещільну будову АПКМ в цілому. Обидва ці фактори призводять до значного підвищення термічного опору на міжфазних границях АПКМ, що веде до погіршення λ в цілому.

В подальшому будуть проведені дослідження по вивченню впливу дефектно-домішкового складу і ступеня досконалості структури алмазних порошків (в тому числі і алмазів IIа) і алмазних композитів на величину їх теплопровідності.

Висновки

Таким чином, завдяки комплексному використанню нетрадиційних активуючих спікання добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) і n-шарових графенів при спіканні в НРНТ умовах алмазних порошків різного генезису і фракційного складу при забезпеченні умов формування однорідної за властивостями структури АПКМ були одержані АПКМ з високою теплопровідністю.

Вперше встановлена можливість отримання алмазних композитів з теплопровідністю не менше 630 Вт/(м×К) методом просочування в НРНТ умовах алмазного порошку мідно-кремнієвим розплавом.

Експериментально показано, що активуючи добавки молібдену, вольфраму і кремнію покращують змочуваність алмазних частинок міддю, яка сприяє збільшенню теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому за рахунок узгодження межзеренних контактів і фононних потоків що буде сприяти підвищенню теплопередачі через міжфазні границі.

В результаті проведених експериментів встановлено важливу роль карбідів кремнію, молібдену і вольфраму в формуванні теплопровідності міжфазних границь мідь – карбід – алмаз і теплопровідності композиту алмаз-мідь в цілому. Досить висока швидкість фононів в карбідах молібдену, вольфраму і кремнію у порівнянні з міддю сприяє зменшенню акустичної неузгодженості на границі розділу активуюча добавка – мідь, карбіди активуючої добавки – мідь і підвищенню теплопровідності АПКМ в цілому.

Добавка n-шарового графену забезпечує формування більш щільної і однорідної структури внаслідок зменшення тертя і заклинювання його між алмазними частинками в процесі холодного ущільнення алмазного порошку при високому тиску, а також тонкий шар графену на поверхні частинок алмазу завдяки його високій теплопровідності знижує термоопір на границях контактів алмаз–графен–мідь, що сприяє підвищенню теплопередачі через міжфазні границі.

A.A. Shulzhenko, **A.N. Sokolov**, **V.G. Gargin**[1]; **L. Jaworska**[2]; **V.V. Garashchenko**, **L.A. Romanko**[1]; **N.N. Belyavina**[3]; **E.F. Kuzmenko**[1]

[1]*V. N. Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine, Kyiv*
[2]*AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland*
[3]*Taras Shevchenko Kiev National University, Ukraine*

FORMATION OF THE STRUCTURE OF HEAT-CONDUCTING DIAMOND POLYCRYSTALLINE COMPOSITE MATERIALS DURING SINTERING UNDER HPNT CONDITIONS OF DIAMOND POWDERS WITH UNCONVENTIONAL ACTIVATING ADDITIVES AND N-LAYER GRAPHENES

A comprehensive study of the influence of unconventional additives activating the sintering process (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) and n-layer graphenes during sintering under HPHT conditions of diamond powders of various genesis and fractional composition on the formation of the structure and properties of diamond polycrystalline composite materials has been carried out. (APKM). The important role of activating additives of molybdenum, tungsten, and silicon and their carbides in the formation of the thermal conductivity of copper – carbide – diamond interphase boundaries and the thermal conductivity of the diamond – copper composite as a whole has been shown experimentally. For the first time, a diamond composite with a thermal conductivity of at least 630 W/(m×K) was obtained by impregnation in HPHT conditions of diamond powder with a copper-silicon melt.

***Key words**: diamond composite, HPNT spikannya, active additive, n-spherical graphene, heat conductivity*

А.А. Шульженко, **А.Н. Соколов**, **В.Г. Гаргин**[1]; **L. Jaworska**[2]; **В.В. Гаращенко**, **Л.А. Романко**[1]; **Н.Н. Белявина**[3]; **Е.Ф. Кузьменко**[1]

[1]*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г.. Киев*
[2]*AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland;*
[3]*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина*

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОПРОВОДНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СПЕКАНИИ В НРНТ УСЛОВИЯХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ С НЕТРАДИЦИОННЫМИ АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ И N-СЛОЙНЫМИ ГРАФЕНАМИ

Проведено комплексное исследование влияния нетрадиционных активирующих процесс спекания добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) и n-слойных графенов при спекании в НРНТ условиях алмазных порошков различного генезиса и фракционного состава на формирование структуры и свойств алмазных поликристаллических композиционных материалов (АПКМ). Экспериментально показано важную роль активирующих добавок молибдена, вольфрама и кремния и их карбидов в формировании теплопроводности межфазных границ медь – карбид – алмаз и теплопроводности композита алмаз–медь в целом. Впервые получен алмазный композит с теплопроводностью не менее 630 Вт/(м×К) методом пропитки в НРНТ условиях алмазного порошка медно-кремниевым расплавом.

***Ключевые слова**: алмазный композит, НРНТ спекание, активирующая добавка, n-слойный графен, теплопроводность*

Література

1. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Композиционный материал алмаз–медь с высокой теплопроводностью // Материаловедение. – 2008. – № 5. – С. 24–27.

2. Катаев С., Сидоров В., Гордеев С. Алмаз-карбидный композиционный материал «Скелетон» для теплоотводов в изделиях электронной техники // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2011. – № 3. – С. 60–64.
3. Екимов Е.А., Суетин Н.В., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Громницкая Е.Л., Моденов В.П. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученых при высоких давлениях // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 275–281.
4. Андреев А.В. Контактные свойства системы алмаз (углеграфитовый материал) – металлический расплав в условиях сверхвысоких давлений: автореф. дисс. … канд. хим. наук: 02.00.04. – К., 1988. – 16 с.
5. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, И. А. Лавриненко и др.; Под ред. Ю. В. Найдича; АН УССР, Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича. – К.: Наук. думка, 1991. – 275 с.
6. Dong Y., Zhang R., He X., Ye Z., Qu X. Fabrication and infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration // Materials Science and Engineering: B. – 2012. –V. 177, N17. – P. 1524–1530; doi:10.1016/j.mseb.2012.08.009.
7. Yuan M., Tan Z., Fan G., Xiong D.-B., Guo Q., Guo C., Li Z., Zhang D. Theoretical modelling for interface design and thermal conductivity prediction in diamond/Cu composites // Diamond & Related Materials. – 2018. – V. 81, N 1. – P. 38–44; doi: 10.1016/j.diamond.2017.11.010.
8. Osipov A.S., Klimczyk P., Rutkowski P., Melniychuk Y.A., Romanko L.O., Podsiadlo M., Petrusha I.A., Jaworska L. Diamond composites of high thermal conductivity and low dielectric loss tangent // Materials Science & Engineering. – 2021. – V. B 209. – P. 115171; doi: 10.1016/j.mseb.2021.115171.
9. Патент № 945044 Канада, C 01 B 31/06. Способ синтеза алмаза / А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Опубл. 09.12.74.
10. Патент № 576399 Швейцария, C 01 B 31/06. Способ синтеза алмаза / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко. – Опубл. 15.06.76.
11. Sun A., Liu Y., Wang D., Zhou Z. Sintering Behavior and Properties of Mo-Cu Composites // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – Article ID 8703986. – DOI: 10.1155/2018/8703986.
12. Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. – 2011. – Т. 181, № 3. – С. 233–268.
13. Ghosh S., Bao W., Nika, D.L. et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials / Nature Materials . – 2010. – 9. – P. 555–558.
14. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., Gargin V. G., Kuzmenko E. F. Thermal Conductivity of Copper with the Addition of n-Layer Graphene // Journal of Superhard Materials. – 2019. – V. 41, N 4. – P. 283–285.
15. Shul'zhenko A. A., Sokolov A. N., Gargin V. G. New Diamond Based Superhard Materials. Production and Properties. Review // Journal of Superhard Materials. – 2018. – 40, N 5. – P. 304–314.
16. Clark I. E., MacKenzie A., Tomlinson P. N. Syndax 3 synthetic diamond material for drilling in rock. Synthetisches Diamantmaterial Syndax 3 zum Bohren im Gestein // Glückauf. – 1993. – V. 129, N 2. – P. 110–114.
17. Костиков В.И., Андропов Ю.И., Отопков П.П., Ножкина А.В. Смачивание алмазов сплавами Ni–Si и Cu–Si // Адгезия расплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – С. 129–131.
18. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Рекол.: Новиков Н.В. (отв. ред.) и др. – К.: Наукова думка, 1980. – 280 с.

19. Шульженко А. А., Jaworska L., Гаргин В. Г., Соколов А. Н., Романко Л. А., Луцак Э. Н., Гаращенко В. В., Шульженко А. А., Русинова Н. А. Влияние добавок n-слойных графенов на физические свойства композита, полученного спеканием при высоких давлениях в системе алмаз–медь // Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування. Матеріали 10-ї Міжнародної науково-практичної конференції, 12–13 вересня 2019 р. – Херсон: Херсонська державна морська академія, 2019. – С. 232–234.
20. Определение плотности тел методом гидростатического взвешивания. Методические указания для проведения лабораторных работ. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. – 16 с.
21. Shul'zhenko A.A., Jaworska L., Sokolov A.N., Gargin V.G., Romanko L.A. Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphene's // Chemistry and chemical technology. – 2016. – V. 59, N 8. – P. 69–74.
22. Марків В. Я., Бєлявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. «КФМ 97». – Львів, 1997. – С. 260–261.
23. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулакова М.В. Устройство для измерения теплопроводности высокотеплопроводных материалов // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 248.
24. Шульженко О.О., Jaworska L., Соколов О.М., Лисаковський В.В., Гаращенко В.В., Гаргін В.Г., Кузьменко Є.Ф. Теплопровідність пластинок монокристалів алмазу типу Ib і IIa, одержаних методом Т-градієнту в НРНТ умовах // Інструментальне матеріалознавство. Вип. 23. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 261–269.
25. Nakamura M., Matsumoto S., Hirano T. Elastic constants of $MoSi_2$ and WSi_2 single crystals // Journal of Materials Science. – 1990. – V. 25, N 7. P. 3309–3313.
26. Liang X., Jia C., Chu K., Chen H. Predicted interfacial thermal conductance and thermal conductivity of diamond/Al composites with various interfacial coatings // Rare Metals. 2011. – V. 30. – P. 544–549.
27. Swartz E.T., Pohl R.O. Thermal boundary resistance // Reviews of modern physics. 1989. – V. 61, N 3. – 605–668.
28. ASM Handbook. Vol. 3: Alloy Phase Diagrams / Okamoto H., Schlesinger M. E., Mueller E. M. (Eds.). – ASM International, 2016. – 800 p.
29. Shul'zhenko A. A., Ashkinazi E. E., Ral'chenko V. G., Sokolov A. N., Aleksandrova L. I., Gargin V. G., Khomich A. A., Vlasov I. I., Bol'shakov A. P., Zavedeev E. V., Ryzhkov S. G., Sobolev S. S., Konov V. I. Hardness of single-crystal CVD diamond and phase transformations in it on indentation // Journal of Superhard Materials. – 2014. – 36. – N 5. – P. 297–302.
30. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., Gargin V. G., Petasyuk G. A., Belyavina N. N., Zakora A. P., Suprun M. V., Tkach V. N. Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material // Journal of Superhard Materials. – 2018. – 40. – N 1. – P. 1–7.
31. Zhong L. Y. The Friction and Wear Properties of Cu3Si Modified C/C-SiC Composites: Dissertation. Central South University, 2012 [Електронний ресурс] – Режим доступу – https://www.dissertationtopic.net/doc/1702069.

Надійшла 13.07.21

References

1. Abyzov, A.M., Kidalov, S.V., & Shakhov, F.M. (2008). Kompozitsionnyi material almaz–med s vysokoi teploprovodnostiu [Composite material diamond-copper with high thermal conductivity]. *Materials Science, 5,* 24–27 [in Russian].

2. Kataev, S., Sidorov, V., & Gordeev, S. (2011). Almaz-karbidnyi kompozitsionnyi material «Skeleton» dlia teplootvodov v izdeliiakh elektronnoi tekhniki [Diamond-carbide composite material «Skeleton» for heat sinks in electronic products]. *Elektronika: nauka, tekhnologiia, biznes – Electronics: science, technology, business, 3,* 60–64 [in Russian].
3. Ekimov, E.A., Suetin, N.V., Popovich, A.F., et al. (2008). Vliianie mikrostruktury i razmera zerna na teploprovodnost almaznykh kompozitov, poluchenykh pri vysokikh davleniiakh [Influence of microstructure and grain size on the thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures]. *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials, 44, 3,* 275–281 [in Russian].
4. Andreev, A.V. (1988). Kontaktnye svoistva sistemy almaz (uhlehrafitovyi material) – metallicheskii rasplav v usloviiakh sverkhvysokikh davlenii [Contact properties of the diamond (carbon-graphite material) – metal melt system under ultrahigh pressures]. *Extended abstract of candidate's thesis.* Kiev [in Russian].
5. Naidich, Yu. V., Perevertailo, V. M., Lavrinenko, I. A., et al. (1991). *Poverkhnostnye svokstva rasplavov i tverdykh tel i ikh ispolzovanie v materialovedenii [Surface properties of melts and solids and their use in materials science].* Yu.V. Naidich (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
6. Dong ,Y., Zhang, R., He, X., et al. (2012). Fabrication and infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration. *Materials Science and Engineering: B, 177, 17,* 1524–1530.
7. Yuan, M., Tan, Z., Fan, G., et al. (2018). Theoretical modelling for interface design and thermal conductivity prediction in diamond/Cu composites. *Diamond & Related Materials, 81, 1,* 38–44.
8. Osipov, A.S., Klimczyk, P., Rutkowski, P., et al. (2021). Diamond composites of high thermal conductivity and low dielectric loss tangent. *Materials Science & Engineering, B 209,* 115171.
9. Shulzhenko, A. A., & Getman, A. F. (1974). Patent of Canada 945044.
10. Bakul, V. N., & Shulzhenko, A. A. (1976). Patent of Switzerland 576399.
11. Sun, A., Liu, Y., Wang, D., & Zhou, Z. (2018). Sintering Behavior and Properties of Mo-Cu Composites. *Advances in Materials Science and Engineering,* Article ID 8703986.
12. Eleckii, A. V., Iskandarova, I. M., Knizhnik, A. A., & Krasikov, D. N. (2011). Hrafen: metody polucheniia i teplofizicheskie svoistva [Graphene: production methods and thermophysical properties]. *Uspekhi fizicheskih nauk – Advances in physical sciences, 181, 3,* 233–268 [in Russian].
13. Ghosh, S., Bao, W., Nika, D.L., et al. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials. *Nature Materials, 9,* 555–558.
14. Shulzhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2019). Thermal Conductivity of Copper with the Addition of n- Layer Graphene. *Journal of Superhard Materials, 41, 4,* 283–285.
15. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Gargin, V. G. (2018). New Diamond Based Superhard Materials. Production and Properties. Review. *Journal of Superhard Materials, 40, 5,* 304–314.
16. Clark, I. E., MacKenzie, A., & Tomlinson P. N. (1993). Syndax 3 synthetic diamond material for drilling in rock. Synthetisches Diamantmaterial Syndax 3 zum Bohren im Gestein. *Glückauf, 129, 2,* 110–114.
17. Kostikov, V.I., Andropov, Yu.I., Otopkov, P.P., & Nozhkina A.V. (1974). Костиков В.И., Андропов Ю.И., Отопков П.П., Ножкина А.В. Smachivanie almazov splavami Ni–Si i Cu–Si [Wetting of diamonds with Ni – Si and Cu – Si alloys]. *Adgeziia rasplavov – Adhesion of melts.* V.N. Eremenko, Yu.V. Naidich (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
18. Novikov, N.V. (Ed.). 1980. *Sinteticheskie sverkhtverdye materialy [Synthetic superhard materials].* V. I. (Vols. 1–3). Kiev: Naukova dumka [in Russian].

19. Shulzhenko, A. A., Jaworska ,L., Harhin, V. G., et al. (2019). Vliianie dobavok n-sloinykh hrafenov na fizicheskie svoistva kompozita, poluchennoho spekaniem pri vysokikh davleniiakh v sisteme almaz–med [Influence of additions of n-layer graphenes on the physical properties of a composite obtained by sintering at high pressures in the diamond-copper system]. Proceedings from Modern power plants for transport, technologies and equipment for their maintenance'19: *X Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia (12–13 veresnia 2019 roku) – Xnd International Scientific and Practical Conference*. (pp. 232–234). Herson: Hersonska derzhavna morska akademiia [in Russian].
20. Klykov, I.I. (Eds.). (2019). *Opredelenie plotnosti tel metodom hidrostaticheskoho vzveshivaniia [Determination of the density of bodies by the method of hydrostatic weighing]*. Tomsk: Izdatelski Dom Tomskoho hosudarstvennogo universiteta [in Russian].
21. Shulzhenko, A.A., Jaworska, L., Sokolov, A.N., et al. (2016). Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphene's. *Chemistry and chemical technology, 59, 8,* 69–74.
22. Markiv, V. Ya., Bieliavina, N. M. Aparatno-prohramnyi kompleks dlia doslidzhennia polikrystalichnykh rechovyn za yikh dyfraktsiinymy spektramy [Apparatno-prohramnyi kompleks dlia doslidzhennia polikrystalichnykh rechovyn za yikh dyfraktsiinymy spektramy] Proceedings from Constructional and functional materials'97: II Mizhnarodna naukova konferentsiia (14-16 zhovtnia 1997 roku) – 2nd International Scientific Conference (pp.260–261). Lviv: Vydavnytstvo NTSh [in Ukrainian].
23. Azima, Yu.I., Beliaev Yu.I., & Kulakova M.V. (1985). Ustroistvo dlia izmereniia teploprovodnosti vysokoteploprovodnykh materialov [Device for measuring the thermal conductivity of highly thermally conductive materials]. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and experimental techniques, 4,* 248 [in Russian].
24. Shulzhenko, O.O., Jaworska, L., Sokolov, O.M., et al. (2020). Teploprovidnist plastynok monokrystaliv almazu typu Ib i IIa, oderzhanykh metodom T-hradiientu v HPHT umovakh [Thermal conductivity of diamond single crystal plates of type Ib and IIa obtained by T-gradient method in HPHT conditions*]. Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental Materials Science, 23,* 261–269 [In Ukrainian].
25. Nakamura, M., Matsumoto, S., & Hirano, T. (1990). Elastic constants of $MoSi_2$ and WSi_2 single crystals. *Journal of Materials Science, 25, 7,* 3309–3313.
26. Liang, X., Jia, C., Chu, K., & Chen, H. (2011). Predicted interfacial thermal conductance and thermal conductivity of diamond/Al composites with various interfacial coatings. *Rare Metals, 30,* 544–549.
27. Swartz, E.T., Pohl, R.O. (1989). Thermal boundary resistance. *Reviews of modern physics, 61, 3,* 605–668.
28. Okamoto, H., Schlesinger, M. E., Mueller, E. M. (Ed.). (2016). *Alloy Phase Diagrams*. V. III. ASM International.
29. Shulzhenko, A. A., Ashkinazi, E. E., Ralchenko, V. G., et al. (2014). Hardness of single-crystal CVD diamond and phase transformations in it on indentation. *Journal of Superhard Materials, 36, 5,* 297–302.
30. Shulzhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2018). Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material. *Journal of Superhard Materials, 40, 1,* 1–7.
31. Zhong, L. Y. (2012). The Friction and Wear Properties of Cu_3Si Modified C/C-SiC Composites. *Doctor's thesis*. Central South University.

УДК 621.921.34-492.2:539.89:621.762.5 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-265-271

О. О. Бочечка, д-р техн. наук; **О М. Ісонкін**, **О. І. Чернієнко**, кандидати технічних наук; **О. В. Кущ**, аспірантка; **Д. В. Соколюк**, інж.

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

ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТУ «АЛМАЗ – КАРБІД ВОЛЬФРАМУ», СПЕЧЕНИХ З ПОРОШКІВ АЛМАЗУ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–C, ПІД ЧАС ТОЧІННЯ КЕРНА ГРАНІТУ

Зразки полікристалів і композиту «алмаз – карбід вольфраму» були отримані спіканням за високого тиску порошків алмазу, синтезованих в системі Mg–Zn–C. Проведено дослідження зносостійкості отриманих зразків шляхом точіння ними циліндричного керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості. Показано, що збільшення до 40 % вмісту частинок алмазу розміром більше 80 мкм у вихідній суміші для спікання полікристалів за однакової густини і близьких значень твердості одержаних зразків збільшує їхню стійкість до зношування у 5,8 рази. Зносостійкість зразків композиту «алмаз – карбід вольфраму», одержаних з вказаної суміші алмазних порошків, має рівень зносостійкості полікристалів, спечених з дрібнодисперсного порошку алмазу.

Ключові слова: *точіння керна граніту, зносостійкість, твердість, алмазні порошки, високий тиск, спікання, алмазний полікристал, композит «алмаз – карбід вольфраму».*

Вступ

На даний час найбільш ефективним породоруйнівним інструментом для буріння свердловин в породах середніх і твердих категорій буримості, що перемежовуються, є долота, які оснащено PDC (*Polycrystalline Diamond Compact*). Їх використання у порівнянні з шарошковими долотами дозволяє в декілька разів збільшити проходку на долото і механічну швидкість буріння. Однак при переході буріння за твердістю порід від середньої категорії буримості до більш твердих у доліт, оснащених пластинами PDC, як правило, спостерігаються істотне зниження механічної швидкості буріння і зносостійкості інструменту.

Одним з основних ресурсів підвищення техніко-економічних та якісних показників буріння долотами PDC є створення і впровадження нових більш зносостійких різців з надтвердих композиційних алмазовмісних матеріалів, що мають високу термостійкість і зносостійкість.

На даний час проводиться подальший пошук активуючих добавок для спікання алмазних мікропорошків. Так, активованим спіканням при високому тиску та високій температурі алмазних мікропорошків з добавкою *n*-шарових графенів ($n<4$) отримано новий зносостійкий надтвердий алмазний композиційний матеріал з міцністю на 35% вище, ніж у полікристалів, отриманих без добавки *n*-шарових графенів. Такі властивості досягнуті завдяки високим трибологічним характеристикам *n*-шарових графенів, які вводяться в шихту, що забезпечує зменшення тертя між алмазними зернами та збільшує ступінь холодного ущільнення шихти. Це в кінцевому підсумку дозволяє отримувати матеріал з підвищеними густиною і твердістю за рахунок збільшення на порядок рівня мікроспотворень ґратки алмазу в порівнянні з полікристалами, отриманими без добавки *n*-шарових графенів [1]. Продовжуються роботи з пошуку активуючих добавок, які не сприяють зменшенню температури переходу алмазу в неалмазні фази за нормального тиску [2]. Проте використання для спікання алмазних порошків, синтезованих в традиційних ростових системах на основі металів і сплавів з елементів групи заліза, обмежує рівень термостабільності одержаних

полікристалів. В той же час, як було показано в роботі [3], алмазні порошки, синтезовані в системі на основі магнію, характеризуються підвищеною термостабільністю.

Дослідження спікання під дією високого тиску алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C, показало, що поєднання в вихідній суміші для спікання дрібної та крупної фракцій дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, і досягти твердості полікристала 50,7 ГПа за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н [4].

В даній роботі описано стійкість до зношування під час точіння керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості полікристалами та композитами, спеченими з порошків алмазу, синтезованих в системі Mg–Zn–C.

Методика експерименту

Зразки полікристалів алмазу та композиту «алмаз – карбід вольфраму» були спечені з алмазних порошків, синтезованих під час дії тиску 8 ГПа та температури 1700 °С в АВТ типу «тороїд» на суміш графіту та сплаву MgZn.

Для спікання полікристалів було використано суміші синтезованих алмазних порошків більш крупних зернистостей та дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм, склад яких наведено в табл. 1, оскільки згідно з [4], склад вихідної суміші впливає на ступінь ущільнення під час спікання.

Для одержання композиту «алмаз – карбід вольфраму» до суміші алмазних порошків зернистості 100/80 та дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм, одержаного в результаті подрібнення порошків зернистостей 80/50 та 50/40 (№ 5 в табл. 1), додавали порошок триоксиду вольфраму, після чого одержану суміш відпалювали в вакуумі для модифікації поверхні алмазних частинок зв'язками C–W [5], а потім нагрівали в водні для відновлення вольфраму з оксиду. Перед спіканням в АВТ нагріванням в вакуумі проводили дегазацію компактів, спресованих з утвореної суміші [6].

Таблиця 1. **Склад вихідних сумішей для спікання полікристалів та композиту «алмаз – карбід вольфраму»**

№	Склад суміші, % (мас.)					
	Порошок алмазу					Порошок WO_3
	<40 мкм після ситової класифікації продукту синтезу	<40 мкм після подрібнення порошків зернистостей 80/50 та 50/40	100/80	125/100	>125 мкм	
1	100,0	–	–	–	–	–
2	60,0		25,0	11,1	3,9	–
3	–	60,0	25,0	11,1	3,9	–
4	–	42,0	28,0	–	–	30,0

Спікання було проведено за початкового тиску 8 ГПа та різних температур $T_{сп}$, його тривалість складала 20 с. Після спікання отримані зразки були очищені від графіту, методом гідростатичного зважування у воді [7] визначено їхню густину ρ, за навантаження 9,8 Н на індентор Кнупа виміряно твердість $H_К$.

Зносостійкість досліджуваних зразків полікристалів та композиту діаметром 7 та висотою 1 мм визначали за результатами точіння керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості. Вибір цього граніту як гірської породи було обумовлено його

стабільними властивостями, високою твердістю і середньою абразивністю. Випробування проводили із застосуванням токарно-гвинторізного верстата моделі 1А616 (рис. 1).



Рис. 1. Зовнішній вигляд стенду для дослідження зносостійкості зразків полікристалів алмазу та композиту «алмаз – карбід вольфраму»

Умови проведення випробувань для всіх досліджуваних зразків були однаковими і відповідали наступним значенням: швидкість різання керна граніту 125 м/хв за поздовжньої подачі 0,99 мм/об. і глибині різання 0,05 мм. Інтенсивність зношування I визначали як відношення втрати маси зразків до шляху тертя $L_т$:

$$I = \frac{m_0 - m}{L_т},$$

де: m_0 – вихідна маса зразка, г; m – маса зразка після випробувань, г; $L_т = \pi D_{ср} n N t$, $D_{ср}$ – середній діаметр керну породи, м; n – частота обертання, хв$^{-1}$; N – кількість проходів різання; t – час виконання одного проходу різця, хв.

$D_{ср} = \frac{D_п + D_к}{2}$; $D_п$ – початковий діаметр керну породи до різання, м; $D_к$ – кінцевий діаметр керну породи після різання, м.

Втрата маси зразків визначалася як різниця їхньої початкової маси і маси після проведення експериментів. Зважування зразків до і після проведення експериментів проводили на аналітичних терезах моделі *AXIS AD* 200.

Результати дослідження та їх обговорення

Результат дослідження властивостей одержаних зразків полікристалів та композиту наведено в табл. 2. та на рис. 2.

Таблиця 2. **Температура спікання, фізико-механічні властивості та зносостійкість зразків полікристалів та композиту «алмаз – карбід вольфраму»**

№	Склад вихідної суміш (№ в табл. 1)	$T_{сп}$, °С	ρ, г/см^3	*НК*, ГПа	I·10^5, г/м
1	1	2000	3,46	47,0	3,150
2	1	1840	3,44	47,6	4,718
3	3	1840	3,43	40,8	0,955
4	2	1750	3,44	46,7	0,808
5	4	1850	4,48	43,0	6,041
6	4	1850	4,48	42,0	3,585
7	4	2000	4,35	41,0	5,626
8	4	1850	4,49	45,0	16,577

Як видно з наведених даних, вирішальним фактором для підвищення зносостійкості полікристалів алмазу є збільшення у вихідних сумішах вмісту частинок алмазу розміром більше 80 мкм. Так, за однакової густини (3,44 г/см^3) і близьких значень твердості (47,6 і 46,7 ГПа) стійкість до зношування зразка 4 в 5,8 рази більша, ніж у зразка 2. Для зразків, одержаних з

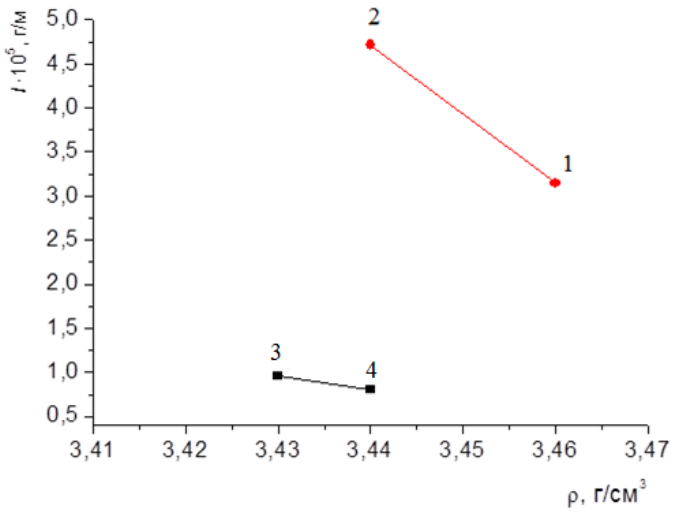


Рис. 2. Кореляція між густиною та інтенсивністю зношування зразків полікристалів алмазу, спечених з дрібнодисперсного порошку та з суміші дрібнодисперсного і крупнодисперсного порошків: цифри відповідають номерам зразків в табл. 2

порошків однакового зернового складу, збільшення рівня ущільнення під час спікання під дією високого тиску очікувано веде до зменшення інтенсивності зношування (зразки 2–1, 3–4).

Додавання порошку триоксиду вольфраму до суміші дрібнодисперсного порошку <40 мкм і порошків зернистостей 100/80, 125/100 та одержання зразків композиту «алмаз – карбід вольфраму» хоч і привело до деякого збільшення твердості зразків (№№ 5 – 7 у порівнянні із зразком 3), проте зносостійкість, в цілому, знизилась до рівня зносостійкості полікристалів, спечених з дрібнодисперсного порошку (зразки 1, 2). Для одержаних зразків залежність інтенсивності зношування від твердості носить нелінійний характер (рис. 3), тому вказану величину в даному випадку не можна використовувати для порівняльної оцінки зносостійкості зразків композиту «алмаз – карбід вольфраму».

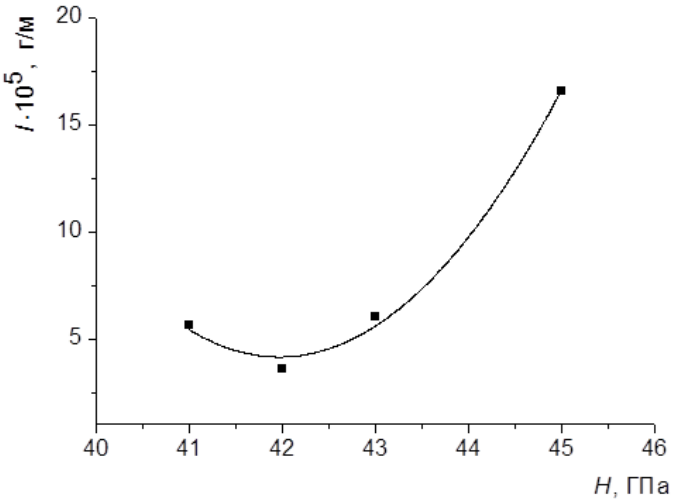


Рис. 3. Кореляція між твердістю та інтенсивністю зношування зразків композиту «алмаз – карбід вольфраму» (№№ 5–8 в табл. 2)

Імовірною причиною зменшення зносостійкості при переході від «чистого» полікристала алмазу до композиту «алмаз – карбід вольфраму» за однакового зернового складу алмазної складової може бути зростання рівня внутрішніх напружень розтягу в алмазному каркасі внаслідок різниці між пружними модулями та коефіцієнтами термічного розширення алмазу і карбіду вольфраму [8].

Для з'ясування механізму зміни зносостійкості потрібні подальші детальні дослідження зміни структури різальної кромки робочих елементів в процесі точіння керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості.

Висновки

1. Для зразків алмазних полікристалів, одержаних з порошків однакового зернового складу, збільшення рівня ущільнення під час спікання під дією високого тиску очікувано веде до зменшення інтенсивності зношування.

2. Збільшення до 40 % вмісту частинок алмазу розміром більше 80 мкм у вихідних сумішах для спікання полікристалів за однакової густини і близьких значень твердості одержаних зразків збільшує їхню стійкість до зношування у 5,8 рази.

3. Одержання зразків композиту «алмаз – карбід вольфраму» за рахунок додавання порошку триоксиду вольфраму до суміші дрібнодисперсного і крупнодисперсного порошків алмазу знижує його зносостійкість до рівня зносостійкості полікристалів, спечених з дрібнодисперсного порошку алмазу.

O. O. Bochechka, **O. M. Isonkin**, **O. I. Chernienko,** O. V. **Kushch**, **D. V. Sokoliuk**

V.M. Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine

WEAR RESISTANCE OF POLYCRYSTALS AND «DIAMOND - TUNGSTEN CARBIDE» COMPOSITE SINTERED FROM DIAMOND POWDERS SYNTHESIZED IN THE Mg–Zn–C SYSTEM DURING GRANITE CORE TURNING

Samples of polycrystals and the «diamond – tungsten carbide» composite were obtained by high pressure sintering of diamond powders synthesized in the Mg–Zn–C system. A study of the wear resistance of the obtained samples was carried out by turning a cylindrical core of granite from the Korostyshev field of the X category of drill ability. It is shown that an increase to 40% of the content of diamond particles with a size of more than 80 μm in the initial mixture for sintering polycrystals at the same density and close values of hardness of the obtained samples increases their wear resistance by 5.8 times. The wear resistance of the samples of the «diamond – tungsten carbide» composite obtained from the specified mixture of diamond powders has the level of wear resistance of polycrystals sintered from finely dispersed diamond powder.

***Key words**: granite core turning, wear resistance, hardness, diamond powders, high pressure, sintering, diamond polycrystal, diamond – tungsten carbide composite.*

А. А. Бочечка, **А М. Исонкин**, **А. И. Черниенко**, **О. В. Кущ**, **Д. В. Соколюк**

Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И КОМПОЗИТА «АЛМАЗ - КАРБИДА ВОЛЬФРАМА», СПЕЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКОВ АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СИСТЕМЕ Mg-Zn-C, ВО ВРЕМЯ ТОЧЕНИЯ КЕРНА ГРАНИТА

Образцы поликристаллов и композита «алмаз – карбид вольфрама» были получены спеканием при высоком давлении порошков алмаза, синтезированных в системе Mg–Zn–C. Проведено исследование износостойкости полученных образцов путем точения ими цилиндрического керна гранита Коростышевского месторождения X категории буримости. Показано, что увеличение до 40% содержания частиц алмаза размером более 80 мкм в исходной смеси для спекания поликристаллов при одинаковой плотности и близких значениях твердости полученных образцов увеличивает их износостойкость в 5,8 раза. Износостойкость образцов композита «алмаз – карбид вольфрама», полученных из указанной смеси алмазных порошков, имеет уровень износостойкости поликристаллов, спеченных из мелкодисперсного порошка алмаза.

Ключевые слова: точение керна гранита, износостойкость, твердость, алмазные порошки, высокое давление, спекание, алмазный поликристалл, композит «алмаз – карбид вольфрама».

Література

1. Shul’zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., Gargin V. G., at al. Novel wear-resistant superhard diamond composite polycrystalline material // Journal of Superhard Materials. – 2018. – N 1. – P. 3–11.
2. Бондаренко Н.А., Осипов А.С., Исонкин А.М. и др. Износостойкость композитов алмаз-доломит и алмаз-карбонат стронция, полученных в условиях высоких

давлений и температур // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 21. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2018. – С.171–182.
3. Черниенко А.И., Бочечка А.А. Термостабильность и уровень остаточных напряжений в алмазных зернах, синтезированных в системе Mg–Zn–B–C // Тезисы 3-й международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, Украина, 23-25 мая 2012 г. – Киев, 2012. – С. 99.
4. Бочечка О.О., Чернієнко О.І., Кущ О.В., Гаращенко В.В. Формування полікристалів під час спікання за високого тиску алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C // Структурна релаксація у твердих тілах: матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, 25–27 травня 2021 р., Вінниця. – Вінниця: ТОВ «ТВОРИ», 2021. – С. 40–43.
5. Чернієнко О.І., Кущ О.В.; Гаращенко В.В., Куриляк Т.О., Лисовенко С.О., Бочечка О.О., Луцак Е.М. Модифікація нанорозмірних алмазних порошків взаємодією з триоксидом вольфраму в газовій фазі // Інструментальне матеріалознавство. Сб. наук. пр. – Випуск 23. – К.: ІНМ ім. В.М. Бакуля, 2020. – С. 269–276.
6. Бочечка О.О. Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. – К.: Наукова думка, 2019. – 240 с.
7. Кивилис С.С. Плотномеры. – М: Энергия, 1980. – 280 с.
8. Бочечка А.А. Остаточные напряжения в композите, полученном пропиткой кремнием алмазного порошка при высоком давлении // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 7. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2004. – С.132–135.

Надійшла 13.07.21

References

1. Shul’zhenko, A.A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., at al (2018). Novel wear-resistant superhard diamond composite polycrystalline material. *Journal of Superhard Materials, 1,* 3–11.
2. Bondarenko, N.A., Osipov, A.S., Isonkin, A. M., at al (2018). Iznosostoikost kompozitov almaz-dolomit i almaz-karbonat stronziia, poluchennykh v usloviiakh vysokikh davlenii i temperatur [Wear resistance of diamond-dolomite and diamond-strontium carbonate composites obtained under high pressures and temperatures]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock cutting and metalworking tools - technique and technology of its production and application, 21,* 171–182 [in Russian].
3. Chernienko, A.I., Bochechka, A.A. (2012). Termostabilnost i uroven ostatochnykh napriazhenii v almaznykh zernakh, sintezirovannykh v sisteme Mg–Zn–B–C [Thermal stability and level of residual stresses in diamond grains synthesized in the Mg–Zn–B–C system]. Proceedings from Materials Science of Refractory Compounds’12: *III mezhdunarodnaia Samsonovskaia konferentsiia (23–25 maia 2012 hoda) – 3nd International Samson Conference*. (p. 99). Kyiv, [in Russian].
4. Bochechka, O.O. Chernienko, O.I., Kushch, O.V., Garashchenko, V.V. (2021) Formuvannia polikrystaliv pid chas spikannia za vysokoho tysku almaznykh poroshkiv, syntezovanykh v systemi Mg–Zn–C [Polycrystals formation during high pressure sintering of diamond powders synthesized in the Mg–Zn–C system]. Proceedings from Structural relaxation in solids’21: *VII mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia (25–27 travnia 2021 roku) – 7nd International scientific-practical conference.* (pp. 40–43). Vinnytsia: TOV «TVORY» [in Ukrainian].
5. Chernienko, O.I., Kushch, O.V., Garashchenko, V.V., at al. (2020) Modyfikatsiia nanorozmirnyrh almaznykh poroshkiv vzaemodieiu z tryoksydom volframu v hazovii fazi

[Modification of nanosized diamond powders by interaction with tungsten trioxide in the gas phase]. *Instrumentlne materialoznavstvo – Instrumental materials science, 23,* 269–276 [in Ukrainian].

6. Bochechka, O.O. (2019). *Fiziko-khimichni osnovy spikannia almaznykh poroshkiv pid diieiu vysokoho tysku ta vysokoi temperatury* [Physico-chemical bases of diamond powders sintering under the action of high pressure and high temperature]. V.Z. Turkevych (Ed.). Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian].
7. Kivilis, S.S. (1980). *Plotnomery* [Density meters]. Moskow: Energiia [in Russian].
8. Bochechka, A.A. (2004). Ostatochnye napriazheniia v kompozite, poluchennom propitkoi kremniem almaznogo poroshka pri vysokom davlenii [Residual stresses in a composite obtained by impregnating diamond powder with silicon at high pressure]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock cutting and metalworking tools - technique and technology of its production and application, 7,* 132 – 135 [in Russian].

УДК 621.921.34.620.179.4:622.24.004.69 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-271-277

О.С. Осіпов[1], **О.І. Биков**[2]; **Д.А. Стратійчук**, **Ю.О. Мельнійчук**, кандидати технічних наук, **І.А. Петруша**, д-р техн. наук[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: mega-osipov@ukr.net
[2]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, 02142, м. Київ, e-mail: abykov@ipms.kiev.ua

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТУ, ОТРИМАНОГО В СИСТЕМІ АЛМАЗ-$TiNi_3$ ШЛЯХОМ ТЕРМОБАРИЧНОГО СПІКАННЯ

При спіканні системи алмаз-$TiNi_3$ методом інфільтрації алмазних мікропорошків розплавом інтерметаліду $TiNi_3$ в умовах високого тиску 8,0 ГПа і температури 1750° С були отримані зразки композиту, які мають у своєму складі алмаз, карбід титану ($TiC_{0,6}$) та карбіди нікелю (NiC, Ni_3C). Визначено, що масове співвідношення між алмазом і карбідом титану дорівнює 98:2. Встановлено, що в результаті структурних перетворень в області контактів алмазних частинок спостерігаються сильно дефектні фрагменти границь зерен. Мікроструктура композиту характеризується наявністю алмазного каркаса із міцним зв'язком між алмазними зернами.

Ключові слова: *алмаз, карбід титану, високий тиск, композит, структура*

У сучасних технологіях буріння нафтових та газових свердловин використовується широкий спектр бурового інструменту ріжучого типу, оснащеного композиційними матеріалами на основі алмаза, в тому числі алмазно-твердосплавними пластинами (АТП). Покращення експлуатаційних властивостей АТП постійно рухається в напрямку розробок методів термобаричного спікання системи алмаз–WC/Co з метою підвищення зносостійкості алмазовмісного ріжучого шару [1, 2]. Розробка нових видів надтвердих композитів на основі алмазу з високими зносостійкими характеристиками вище рівня сучасних АТП для бурових доліт доцільна і актуальна як першочергова складова частина в створенні високоефективних породоруйнівних інструментів. При цьому значно розширюються категорії й фізико-механічні характеристики гірських порід у процесі буріння свердловин. Актуальність створення нових видів композитів на основі алмазу також пов’язана з потребою в буровому інструменті ріжучого типу

для буріння із високою швидкістю при підвищених навантаженнях на ріжучі елементи. Сучасні методи виробництва породоруйнівного та бурового інструменту ставлять науково-технологічне завдання створення нових надтвердих матеріалів з високою зносостійкістю та міцністю.

Формування алмазовмісного ріжучого шару в процесі спікання АТП безпосередньо пов'язано з протіканням послідовних процесів: інфільтрації розплаву Co–WC–C з твердосплавної підкладки WC/Co в простір взаємопов'язаних пор алмазного мікропорошку; розчинення вуглецю в рідкому розплаві і досягнення ступеня пересичення по відношенню до алмазу; осадження алмазної фази на поверхню алмазних частинок і формування полікристалічної алмазної структури з включеннями на основі кобальту і карбіду вольфраму. Висока твердість і зносостійкість алмазовмісного ріжучого шару АТП визначається міцністю зв'язку між алмазними частинками в спеченій структурі, яка в свою чергу буде визначатися показниками осадження (росту) алмазної фази з розчину вуглецю в розплаві на поверхню алмазних частинок при термобаричному спіканні. Пошук нових з'єднань і речовин, за участю яких буде формуватися більш міцний алмазний каркас в процесі термобаричного спікання, є актуальним завданням. У даній роботі в якості добавки при спіканні алмазних мікропорошків було взято з'єднання інтерметалліда $TiNi_3$. Вибір такого з'єднання титану та нікелю базується на припущенні процесу карбідоутворення титану в процесі формування алмазного компакту в даної системі та активного впливу нікелю в розплаві з вуглецем на процес алмазоутворення при рідкофазному спіканні алмазних мікропорошків. Аналіз даних діаграми стану системи Ti–Ni при атмосферному тиску і результатів спікання в системах алмаз–Ti–WC/Co дає можливість зробити припущення, що для здійснення реакційного спікання в системі алмаз–$TiNi_3$ необхідно забезпечити в зоні компактування високий тиск 7,0 ± 1,0 ГПа і температуру 1600–1800 °C [3, 4].

У даній роботі отримані зразки композиту в результаті термобаричного спікання в системи алмаз–$TiNi_3$ і представлені результати по визначенню особливостей їх структури методами рентгеноструктурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії.

Спікання зразків композитів проводили в апараті високого тиску (АВТ) типу тороїд з діаметром лунки 30 мм з використанням установки високого тиску ДО-044 з максимальним зусиллям 2500 тонн. Методика експериментів описана в роботі [5]. Всі зразки композиту були отримані при тиску 8,0 ГПа, температурі 1750°C і тривалості нагріву 3 хв. В процесі нагрівання комірки високого тиску при 8,0 ГПа здійснювалася інфільтрація шару алмазного мікропорошку розплавом $TiNi_3$–C і формування межзеренного зв'язку при осадженні вуглецю на поверхню алмазних частинок з пересиченого розчину по відношенню до алмазу при даних *p,T*-умовах. Вихідним матеріалом був алмазний мікропорок марки АСМ 40/28 із середнім розміром зерна 35 μm. Порошок $TiNi_3$ був придбаний в компанії «Донецький завод хімічних реактивів». Мікрорентгеноспектральний аналіз свідчить про високу чистоту вихідних матеріалів.

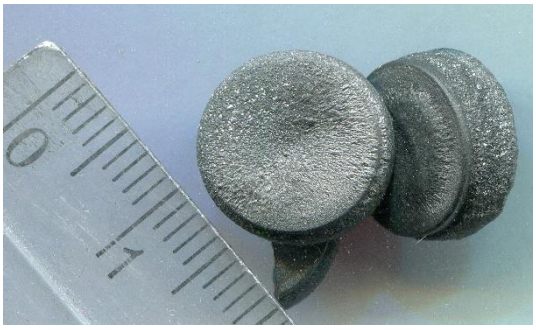


Рис. 1. Зразки композиту, отриманого в системі алмаз-$TiNi_3$ після термобарического спікання

Визначення фазового складу зразків композитів проводили методом рентгенофазового аналізу з використанням установки ДРОН-3М в Cu*K*α випромінюванні при ідентифікації кристалічних фаз за значеннями міжплощинних відстаней *d(hkl)* і інтенсивностей ліній *I(hkl)* рентгенівського спектра. Мікроструктуру спеченого композита досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа типу *Zeiss EVO* 50 *XVP*.

На рис.1 представлені зразки композиту, які були отримані при спіканні системи алмаз–$TiNi_3$. На бічній поверхні зразків утворюється полікристалічний алмазний шар в результаті взаємодії розплаву на основі $TiNi_3$ з внутрішньою

поверхнею графітового нагрівача. Наявність такої спонтанної кристалізації алмазу в процесі термобаричного спікання композиту є непрямою ознакою протікання процесу осадження алмазної фази на частки алмазу в процесі спікання і утворення міцного зв'язку в області їх контакту.

Для проведення досліджень структурних особливостей композиту поверхня отриманих зразків піддавалася шліфуванню та поліруванню абразивним інструментом на основі алмазу. На рис. 2 представлено фрагмент дифрактограми, яка свідчить про наявність гетерофазного матеріалу, що складається з алмазу, карбіду титану і карбідів нікелю (NiC, Ni_3C).

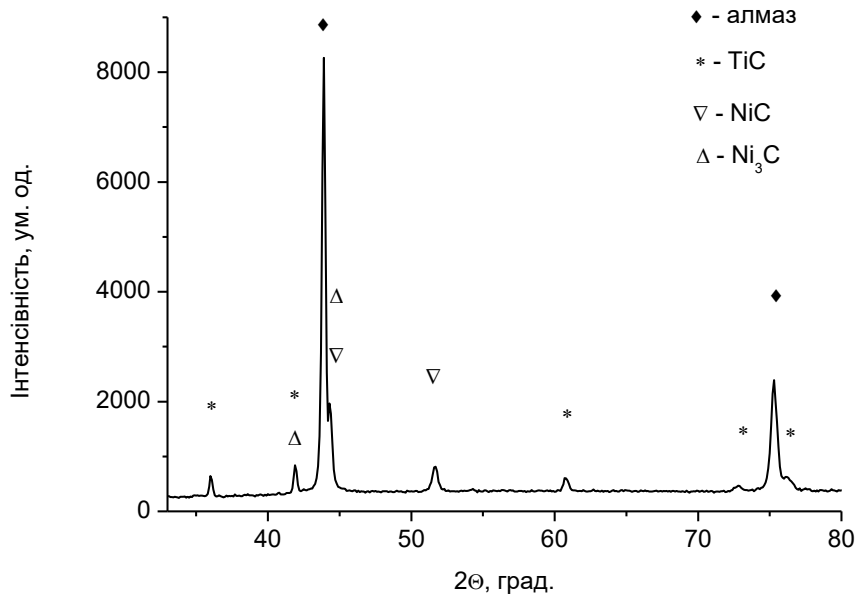


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми композиту, отриманого в системі алмаз–$TiNi_3$

Дифракційна картина для рентгенівського фазового аналізу була отримана при кроці сканування 0,050, з витримкою в точці 4 с. Для підвищення точності розрахунку структурних параметрів, сформованого при термобаричному спіканні карбіду титану, його окремі піки були записані з кроком сканування 0,020 в загальному діапазоні кутів 2θ від 30 до 145°. Параметри піків – центри їх тягарів, півширини і інтенсивності, встановлені апроксимацією експериментальних кривих функцією Гаусса. Розрахунок періодів кристалічної решітки проведено двома шляхами: розрахунком за кількома піками з використанням методу найменших квадратів – програмою «*Lattic*» [6], і по формулі, що отримується з квадратичних форм для випадку кубічної решітки. В останньому випадку використано 2 лінії з великими значеннями 2θ: (422) і (511) [7].

Слід зазначити, що карбід нікелю, який відповідає формулі Ni_3C, присутній в малій кількості. Основною фазою системи Ni–C, яка формується у зазначених вище умовах високих тисків і температур, є карбід нікелю NiC. Аналогічний результат був отриманий авторами [8] при термобаричній обробці суміші нанопорошків нікелю і сажі у відношенні 1:1. У роботі було доведено, що при температурі $T \sim 1900$ K та тиску $p \sim 7{,}5$ ГПа протягом 15 с нікель повністю витрачається на синтез кристалів карбіду з формулою NiC.

Як відомо, механічні властивості карбіду титану залежать від співвідношення метал-неметал і атомного складу неметалевої підґратки. Так, при зниженні співвідношення Ti/C від 1,0 до 0,6 твердість з'єднання може падати до 25%. Відомо також, що при синтезі карбіду неметалічна підгратка може формуватися з певною часткою атомів кисню. В такому випадку (як і в разі наявності вакансій в вуглецевої підгратці) значення співвідношення квадратів

інтенсивностей відображень від пакетів площин з парними і непарними індексами (*hkl*) демонструє зростання [9], а періоди кристалічної решітки зменшуються. Розрахунок параметрів елементарної кристалічної комірки карбіду титану двома методами дозволяє стверджувати, що він відповідає значенню 4,3133 Å. Як відомо, залежність параметра кристалічної комірки від співвідношення Ti/C має нелінійний характер для монокарбіду титану. В інтервалі зміни названого співвідношення 1,0–0,95 спостерігається деяке зростання цієї величини, а при зменшенні відносного вмісту вуглецю в інтервалі співвідношень 0,95–0,5 для кубічного карбіду параметр комірки зменшується від 4,33 Å до 4,3 Å [10]. Заміщення частини атомів вуглецю з розмірами 77 пм атомами кисню з розмірами 66 пм також призводить до зменшення періодів кристалічної решітки. Можливе заміщення частини атомів вуглецю атомами кисню, сорбованих в порошках, що спікаються, оцінювали, як зазначено вище, за співвідношенням $I_{(200)}^2/I_{(111)}^2$. Названа характеристика в стандартних рентгенівських PDF файлах відповідає значенням 1,02–1,56 для монокарбіду, з вмістом вуглецю, близьким до 20% ваг. (50% ат.). У нашому випадку $I_{(200)}^2/I_{(111)}^2$=2,06. Таким чином, можна припускати, що при реакційному спіканні в умовах високих тисків і температур формується карбід титану з частковим заміщенням вуглецю киснем. Якщо пояснити зниження параметра кристалічної комірки карбіду титану тільки впливом вуглецевих вакансій, то формулу одержуваного карбіду можна записати як $TiC_{0,6}$. Оксикарбід титану з періодом кристалічної решітки, як і в нашому випадку, 4,3132 Å, має формулу $TiC_{0,67}O_{0,27}$. За допомогою методу корундових чисел встановлено, що масове співвідношення между алмазом и карбідом титану дорівнює 98:2.

На рис. 3 представлено зображення мікроструктури отриманого композиту за результатами електронної мікроскопії.

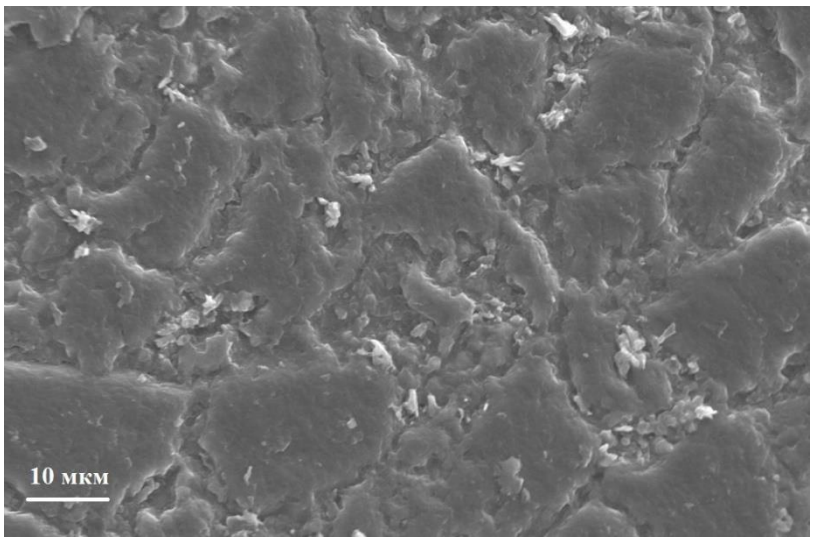


Рис. 3. Зображення мікроструктури композиту в режимі дифракції вторинних електронів

Аналіз мікроструктури композиту показує, що в процесі такого термобаричного спікання формується каркас з частинок алмазних мікропорошків. В області контактів алмазних частинок в результаті структурних перетворень спостерігаються сильно дефектні фрагменти границь зерен. Також слід зазначити, що за даних умов спікання системи алмаз-$TiNi_3$ не спостерігається активного процесу збиральної рекристалізації, на відміну від закономірностей термобаричного спікання в системі алмаз–WC/Co [11]. Овальність форми алмазних зерен в структурі композиту вказує на присутність процесу розчинення дефектної поверхні алмазних мікропорошків при такому рідкофазному реакційному спіканні. Для

порівняння, на рис. 4 показана типова мікроструктура алмазовмісного ріжучого шару АТП. Такі композити призначені для оснащення бурового інструменту.

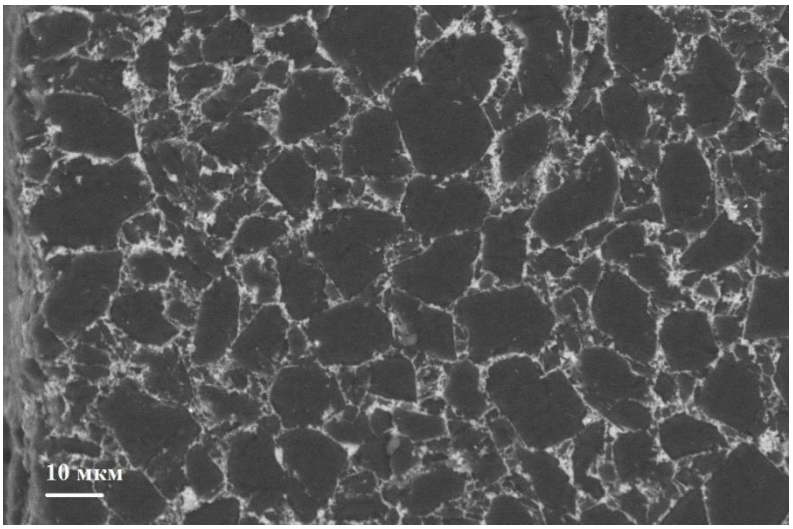


Рис. 4. Зображення мікроструктури ріжучого шару АТП виробництва фірми Dong'e Zuanbao Diamond Corporation

Мікроструктура алмазовмісного ріжучого шару такого зразка АТП характеризується наявністю алмазного каркаса з рівномірним розподілом між алмазних зерен сплаву на основі кобальту і карбіду вольфраму.

Таким чином, в результаті досліджень особливостей структури композиту, отриманого при термобаричному спіканні системи алмаз–$TiNi_3$, встановлено, що композиційний матеріал має в своєму складі фази алмазу, карбіду титану $TiC_{0,6}$ і двох карбідів нікелю (NiC, Ni_3C). Формування алмазного каркаса з високим ступенем зв'язності на границях зерен алмазу передбачає наявність високих показників зносостійкості, міцності і твердості такого композиційного матеріалу на основі алмазу.

Робота виконана за підтримки і відповідно до науково-дослідницької тематики № III-4-20 (0977) ІСМ НАН України: «Розробка композитів на основі алмазу та сполук заліза і нікелю з високими зносостійкими характеристиками для породоруйнівного інструменту на його основі».

A.S. Osipov[1], **A.I. Bykov**[2], **D.A. Stratiichuk**, **Yu.O. Melniichuk**, **I.A. Petrusha**[1]

[1]V.N. Bakul Institute for Supehard Materials of NAS of Ukraine
[2]I.M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science of NAS of Ukraine

PECULIARITIES OF THE COMPOSITE STRUCTURE PRODUCED IN THE DIAMOND–$TiNi_3$ SYSTEM DURING THE THERMOBARIC SINTERING PROCESS

The composite samples were produced in the diamond–$TiNi_3$ systems by the method of infiltration of the diamond micropowders by the intermetallic $TiNi_3$ melt under the conditions of high pressure of 8.0 GPa and temperature of 1750 °C. Composite contains diamond, titanium carbide ($TiC_{0.6}$) and nickel carbides (NiC, Ni_3C). It was determined that the mass ratio between diamond and titanium carbide is equal to 98:2. As a result of structural transformations in the region of diamond particles contacts, strongly defective fragments of grain boundaries are observed. The microstructure of the composite is characterized by the presence of a diamond frame with a strong bond between the diamond grains.

Key words: *diamond, titanium carbide, high pressure, composite, structure.*

А.С. Осипов[1], **А.И. Быков**[2], **Д.А. Стратийчук**, **Ю.А. Мельнийчук**, **И.А. Петруша**[1]

[1]*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины*
[2]*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины*

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТАПОЛУЧЕННОГО В СИСТЕМЕ АЛМАЗ–$TiNi_3$ ПУТЕМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

При спекании системы алмаз–$TiNi_3$ методом инфильтрации алмазных микропорошков расплавом интерметаллида $TiNi_3$ в условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 1750 °С были получены образцы композита, которые имеют в своем составе алмаз, карбид титана ($TiC_{0,6}$) и карбид никеля (NiC, Ni_3C). Определено, что массовое отношение между содержанием алмаза и карбида титана равно 98:2. Установлено, что в результате структурных превращений в области контактов алмазных частиц наблюдаются сильно дефектные фрагменты границ зерен. Микроструктура композита характеризуется наличием алмазного каркаса с прочной связью между алмазными зернами.

***Ключевые слова**: алмаз, карбид титана, высокое давление, композит, структура.*

Література

1. Chen Z., Ma D., Wang S et al., Wear resistance and thermal stability enhancement of PDC sintered with Ti-coated diamond and cBN // Inter. J. of Ref. Metals and Hard Mater. – 2020. – V. 92. – P. 105278–105283; doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105278.
2. Shao F., Liu W., Gao D., Effects of the chamfer and materials on performance of PDC cutters // J. of Petroleum Science and Eng. – 2021. – V. 205. – P. 108887–108891; doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108887.
3. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. – К.: Наукова Думка, 1986. – 598 с.
4. Осипов А. С., Колабиліна Т.В., Бондаренко М.О., Бєлявіна Н.М., Гажа Г.П. Спікання композиту в системі алмаз-Ti-WC/Co в умовах високих тисків та температур // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 14. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2011 – С. 342–347.
5. Osipov A.S., Klimczyk P., Cygan S., et al., Diamond-$CaCO_3$ and diamond–Li_2CO_3 materials sintered using the HPHT method // J. of the Eur. Cer. Soc. – 2017. – V. 37. – P. 2553–2558; doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.028.
6. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др., Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание. – Львів: ЛДУ, 1990. – 102 с.
7. Хорпяков О.Т., Падерно Ю.Б., Дзегановський В.П., Еталонні рентгенограми твердих і тугоплавких сполук. – Київ: АН УРСР, 1961. – 64с.
8. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. –М: Металлургия, 1974. – 232с.
9. Уманский Я.С. Карбиды твердых сплавов. – М: Металлургиздат, 1947. – 132 с.
10. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. – М: Атомиздат, 1970. – 304 с.
11. Shin T-J., Oh J-O., Oh K.H., Lee D.N. The mechanism of abnormal grain growth in polycrystalline diamond during high pressure – high temperature sintering // Diam. and Rel. Mater. – 2004. – V. 13. – P. 488–494; doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.091.

Надійшла 21.07.21

References

1. Chen, Z., Ma, D., Wang, S, et al. (2020). Wear resistance and thermal stability enhancement of PDC sintered with Ti–coated diamond and cBN. *International Journal of Refractory and Hard Materials, 92,* 105278–105283.
2. Shao, F., Liu, W., Gao, D. (2021). Effects of the chamfer and materials on performance of PDC cutters. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 205,*108887–108891.
3. Barabash, O.M., Koval, Yu.N. (1986). *Struktura I svoistva metallov i splavov [Structure and properties of metals and alloys]*. Kiev: Naukova Dumka [in Russian].
4. Osipov, A.S., Kolabilina, T.V., Bondarenko, M.O., Buliavina, N.M., Gazha G.P. (2011). Spikannia kompozytu v systemi almaz–Ti–WC/Co v umovakh vysokykh tyskiv ta temperatur [Composite sintering in the diamond–Ti–WC/Co system at high pressure and high temperature]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 14,* 342–347 [in Ukrainian].
5. Osipov, A.S., Klimczyk, P., Cygan, S., et al. (2017). Diamond-$CaCO_3$ and diamond-Li_2CO_3 materials sintered using the HPHT method. *Journal of the European Ceramic Society, 37,* 2553–2558.
6. Axelrud, L.G., Grin, Yu.N., Zavaliy, P.Yu., et al. (1990). *Paket programm dlia strukturnoho analiza kristallov – CSD [Software package for structural analysis of crystals – CSD]*. Lviv: University [in Russian].
7. Horpyakov, O.T, Paderno, Yu. B, Dzeganovsky, V.P. (1961). *Etalonni renthenohramy tverdykh i tuhoplavkykh spoluk [Reference radiographs of solid and refractory compounds]*. Kiev: AN URSR [in Ukrainian].
8. Andrievsky, R.A., Lanin, A.G., Rymashevsky, G.A. (1974). *Prochnost tuhoplavkikh soedinenii [The strength of refractory compounds]*. Moskow: Metallurgiia [in Russian].
9. Umansky, Ya.S., (1947). *Karbidy tverdykh splavov [Carbides of hard alloys]*. Moscow: Metallurgizdat [in Russian].
10. Storms, E., (1970). *Tuhoplavkie karbidy [Refractory carbides]*. Moscow: Atomizdat [in Russian].
11. Shin, T-J., Oh, J-O., Oh, K.H., Lee, D.N. (2004). The mechanism of abnormal grain growth in polycrystalline diamond during high pressure – high temperature sintering. *Diamond and Related Materials, 13,* 488–494.

УДК 621.921.343 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-278-288

Д. А. Стратійчук, канд. техн. наук[1], **В. З. Туркевич**, академік НАН України[1];
К. В. Сліпченко[2], **Ю.О. Мельнійчук**[1], кандидати технічних наук;
Д.В. Туркевич, канд. хім. наук[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (м. Київ)
[2]Лундський Університет (м. Лунд, Швеція)

ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ ДТА–ТГ АНАЛІЗУ КОМПОЗИТІВ ОТРИМАНИХ В СИСТЕМАХ cBN–$MeSi_2$–(Al), де Me – V, Cr, Mo, W

Із використанням методів високотемпературного спікання в умовах високих тисків були досліджені особливості формування надтвердих композитів BL- групи в системах cBN–$MeSi_2$–(Al), де $MeSi_2$ – жароміцні дисиліциди $MoSi_2$, VSi_2, $CrSi_2$, WSi_2. Отримані високоміцні керамо-матричні матеріали були протестовані рентгенофазовим методом; визначені їх мікротвердість, тріщиностійкість та модуль Юнга. Ріжучі пластини із даних матеріалів, що показали найбільш високі експлуатаційні характеристики в умовах високошвидкісної різки (300 м/хв) сталей AISI 316L та Inconel 718, були відібрані для ДТА–ТГ аналізу із метою дослідження їх термічної поведінки на повітрі. На основі отриманих ДТА–ТГ даних було встановлено, що отримані надтверді композити є термостійкими, а фаза їх активної термодеструкції припадає на температурний інтервал 1100–1200 °C, що пов'язано в першу чергу із окисненням зерен cBN. Серед продуктів окиснення – вищі оксиди d-елементів, B_2O_3 та SiO_2, що здатні до утворення боросилікатних склоподібних продуктів.

Ключові слова: *ДТА–ТГ аналіз, надтверда кераміка, силіциди, окиснення, термостійкість, cBN, керамо-матричні композити BL-групи.*

Обробка сталей із використанням ріжучих керамічних пластин є одним із широковживаних способів виготовлення металевих деталей та застосовується практично на всіх метало-оброблювальних комбінатах світу [1]. Експлуатація керамічних ріжучих пластин, до складу яких входить кубічний нітрид бору (cBN), надає низку переваг – зокрема, дозволяє значно збільшити швидкість обробки, глибину подачі, а також подовжити час роботи інструменту [2, 3]. Все це стає можливим завдяки поєднанню високої твердості, відносно високої хімічної інертності та міцності багатьох cBN-керамік [4]. Керамічні матеріали інструментального призначення, що містять cBN, зазвичай поділяють на три групи: монофазні матеріали [5], матеріали групи BH (із вмістом cBN не менше 70 %) та матеріали групи BL (із вмістом cBN від 40 до 60%) [6, 7]. Останні на протязі декількох десятків років знайшли досить широке застосування в області високошвидкісної металообробки (до 600 м/хв), а також при обробці нержавіючих сталей та титанових сплавів. Відомо, що температура в зоні різання може сягати 1000 °C [8], що призводить до активації хімічних процесів взаємодії між інструментом та оброблюваною деталлю, а також сприяє окисленню киснем повітря. Все це, звісно, призводить до зносу інструменту, деградації геометрії ріжучої кромки та зниження якості і прецизійної точності оброблюваної поверхні [9, 10]. Частково дана проблема може бути розв'язана шляхом додавання до cBN-кераміки на етапі її спікання жароміцних та стійких до окиснення компонентів, зокрема таких карбідів, як Cr_3C_2, TaC, MoC, VC, TiCN та ін. Авторами [11, 12] були успішно отримані та випробувані дані керамо-матричні композити та показано перспективність такого підходу у створенні нових інструментальних матеріалів, які здатні працювати в умовах високих температур в області різання. В той же час авторами [13]

досліджено формування високоміцних надтвердих cBN-керамічних композитів із використанням жароміцних дисиліцидів – молібдену, хрому та ванадію. Відомо [14–19], що силіциди важких металів проявляють значну вогнестійкість та є тугоплавкими; їх широко використовують в авіаційній, ракетній, вакуумній, хімічній та ін. галузях промисловості. На жаль, значна крихкість силіцидів не дозволяє їм функціонувати в якості ріжучого інструменту, якщо застосовувати їх в чистому вигляді. Однак як наповнювач cBN- матриці, дані жароміцні матеріали є досить привабливими із точки зору інструментального матеріалознавства.

Представлена робота містить об'єднані результати попередніх досліджень авторів [13] по вивченню систем cBN – дисиліциди молібдену, хрому, ванадію, а також представляє нові дані термічної поведінки на повітрі (окиснення) новостворених інструментальних керамо-матричних композитів. Загалом для роботи були вибрані чотири системи: cBN–$MoSi_2$–(Al), cBN–$CrSi_2$–Al, cBN–VSi_2–Al та cBN–WSi_2–Al, в яких за умов високотемпературного спікання було отримано cBN-кераміку, що належить до матеріалів BL-групи.

Експериментальна частина досліджень була проведена в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України та Лундському університеті (м. Лунд, Швеція). Високотемпературне спікання в НРНТ-умовах здійснене в апараті високого тиску типу «тороїд-30» при сталому тиску 7,7 ГПа в температурному інтервалі $T_{СП.}$ = 1600–2300 °С. Для всіх систем вихідне співвідношення компонентів було однаковим і становило cBN:дисиліцид:Al як 60:35:5 об.%, а середній розмір зерен кубічного нітриду бору, відповідного дисиліциду та алюмінію, знаходився в межах 1–5 мкм. Додавання алюмінієвої пудри в незначній кількості покликано зв'язати залишковий кисень в системі та деякою мірою знизити параметри спікання за рахунок появи рідкої фази. Надтверді композиційні матеріали були виготовлені шляхом НРНТ-спікання гомогенної шихти в заданому температурному інтервалі із ізотермічною витримкою 45 с. Процес спікання здійснено за умов швидкого охолодження (гартування), внаслідок чого були отримані добре сформовані циліндричні зразки, з яких в подальшому виготовлені ріжучі пластини ∅ 9,52 мм, h – 3,18 мм. В табл. 1 наведені деякі фізико-технічні характеристики отриманої надтвердої кераміки при оптимальній температурі спікання ($T_{СП.}$), тобто за умов, коли формується матеріал із стабільними прийнятними показниками.

Таблиця 1. **Деякі фізико-технічні характеристики надтвердої кераміки, отриманої в досліджених системах.**

Система	*ТСП., °С	Модуль Юнга, ГПа	Густина г/см^3	Твердість HV50, ГПа	**K1C, МПа·м$^{1/2}$
cBN–VSi_2–Al	1700–1900	470±10	4,15±0,1	24±0,5	5,7±0,2
cBN–$CrSi_2$–Al	1750–2000	450±10	3,82±0,1	25±0,5	6,5±0,2
cBN–$MoSi_2$–Al	1800–2000	550±10	4,45±0,1	33±0,5	5,5±0,2
cBN–WSi_2–Al	1800–2150	520±10	5,20±0,1	34±0,5	6,1±0,2

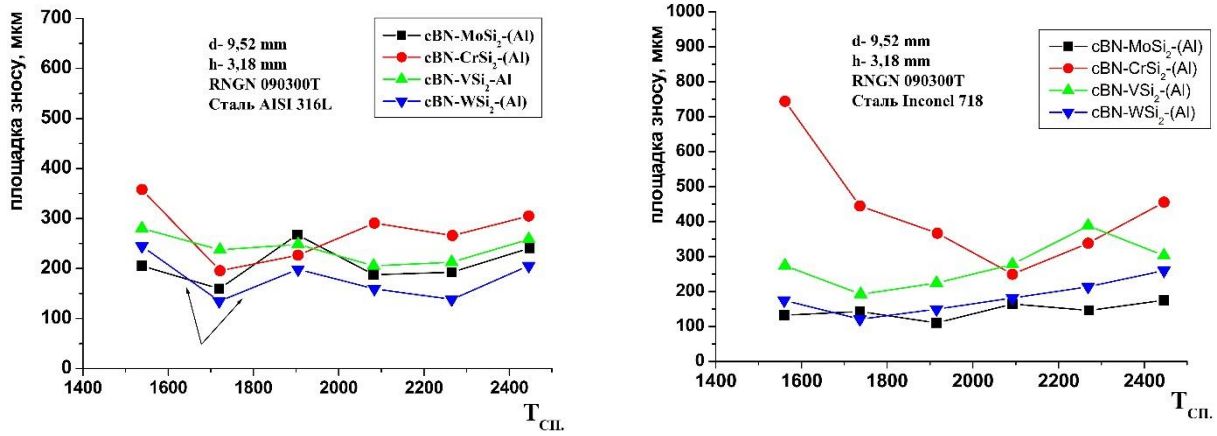
* ($T_{СП.}$) – температурний інтервал спікання, при якому зафіксовані найвищі фізико-технічні характеристики.

** (K_{1C}) – тріщиностійкість визначена методом індентування алмазною пірамідою Вікерса

Як видно із даних таблиці, всі отримані керамо-матричні композити є високотвердими матеріалами із характеристиками, які цілком задовольняють вимоги до металооброблювального інструменту, навіть якщо мова іде про обробку загартованих високолегованих сплавів.

Випробування різальної здатності отриманих матеріалів було проведено на токарному верстаті *Torshälla CNC* в умовах поздовжнього безперервного високошвидкісного точіння металевих заготовок з використанням масляного охолоджувача. Різальний інструмент закріплювали в стандартний тримач *CRSNL*3225*P*09 для круглих різальних пластин (*SECO*

Tools). В якості ріжучих еталонів були вибрані два типи сталей: *AISI* 316*L* та *Inconel* 718, при цьому швидкість різання складала 300 м/хв, глибина різання 0,3 мм, подача 0,15 мм/об. На рис. 1 наведено дані залежності площадки зносу (мкм) ріжучої пластини від температури її спікання, з яких видно, що загалом оптимальним температурним діапазоном отримання даних композитів є 1700–2100 °С. Дисиліциди молібдену та вольфраму показують найкращі показники, демонструючи площадку зносу 90–140 мкм.



а б

Рис. 1. Результати випробувань[2] ріжучих властивостей отриманих композитів при точінні (а) – сталі AISI 316L та (б) – Inconel 718

Після завершення спікання в усьому температурному діапазоні основним фазами залишаються зерна cBN та відповідного дисиліциду, які формують дрібнодисперсну однорідну матрицю з чіткими міжфазними границями, що продемонстровано на растровому електро-мікроскопічному зображенні на прикладу системи *cBN–MoSi₂–Al* (рис. 2).

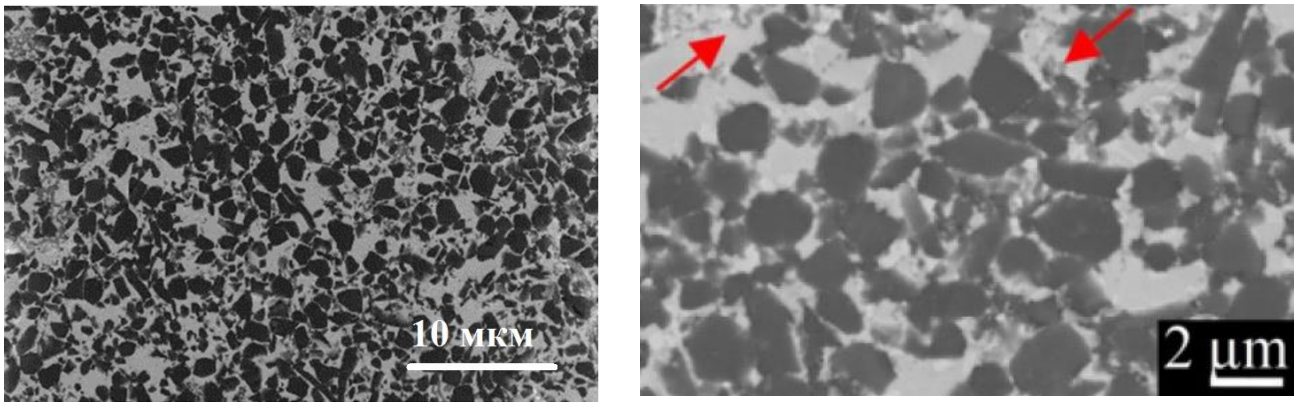


Рис. 2. SEM-зображення композиту, отриманого в системі cBN–MoSi₂–Al при $T_{СП.}$ = 1800 °С. Стрілками позначено світлу фазу дисиліциду

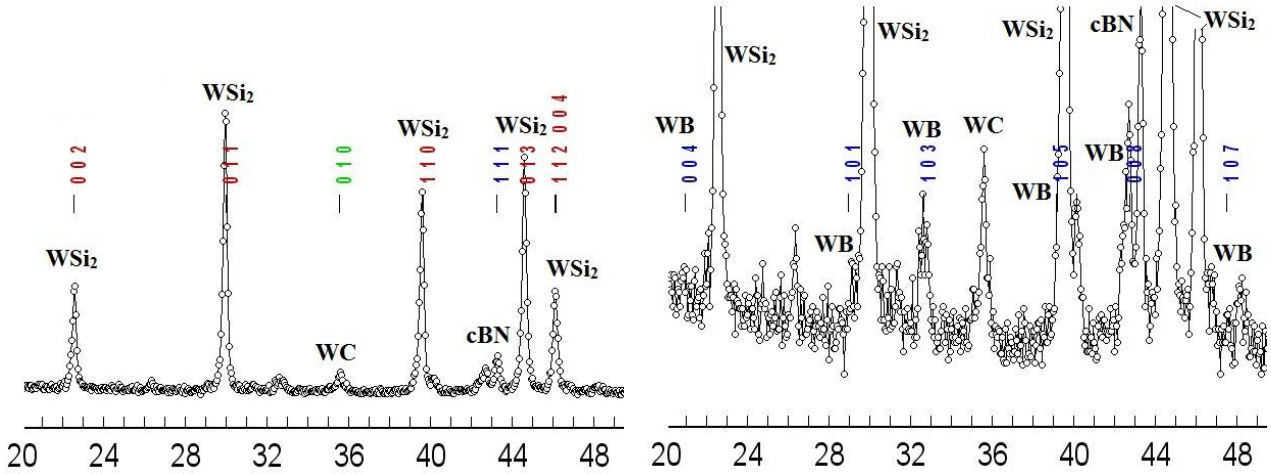
Вивчаючи методом *XRD*-аналізу фазовий склад отриманих матеріалів від $T_{СП.}$, слід зауважити, що принципових змін в кількісному співвідношенні компонентів для даних систем не зафіксовано. В результаті хімічних взаємодій на поверхні зерен в місці контакту cBN–

[2] *Випробування проведені в Лундському університеті, м. Лунд (Швеція).*

дисиліцид відбувається формування відповідних боридів *d*- елементів (α-MoB, CrB, VB_2, WB), масова частка яких в кінцевому продукті не перевищує 2–3 %.

Алюміній, який вводився із метою поглинання надлишкового кисню в системі та полегшення спікання (роблячи процес частково рідкофазним), перетворюється на фази α-Al_2O_3, AlN в кількостях 1–3 мас.%, які рівномірно розміщені в міжзеренному просторі. Також в композитах зафіксовано незначну частину (~1.5 %) фази WC, яка попала в вихідний порошок дисиліциду під час планетарного розмелу та в цілому є корисною високотвердою добавкою.

На рис. 3 в якості прикладу приведено *XRD*-аналіз композиту, отриманого в системі cBN–WSi_2–Al при $T_{СП.}$ = 1800 °C, з якого чітко прослідковується двофазність кераміки, а моноборид вольфраму можна зафіксувати лише при ретельному аналізі дифрактограм.

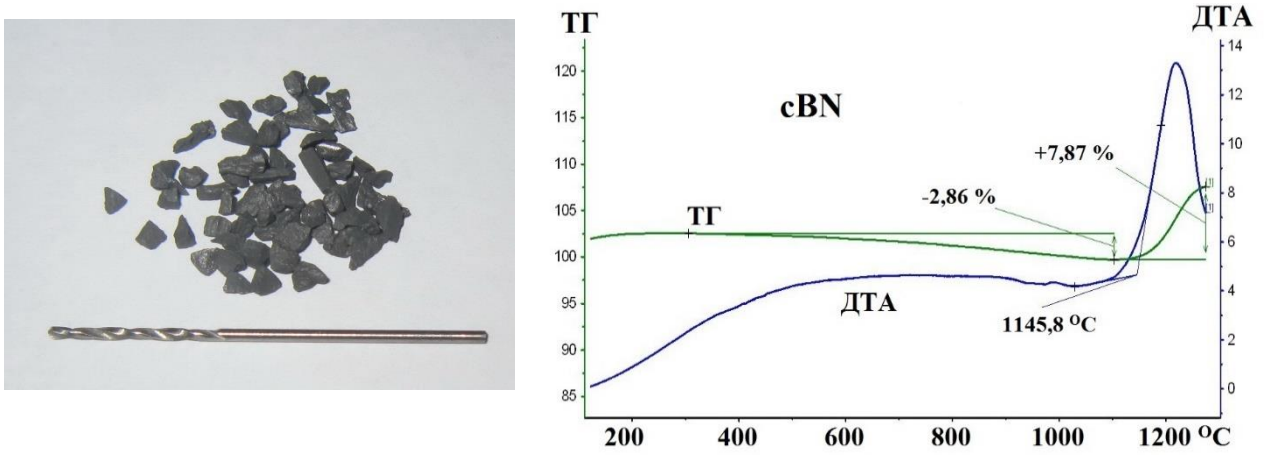


а *б*

Рис. 3. XRD-аналіз (2Θ, град. CuK_α-випромінювання) композиту, отриманого в системі cBN–WSi_2–Al при $T_{СП.}$ = 1800 °C; а – загальний вигляд, б – збільшена чутливість зйомки

Вивчення поведінки отриманої кераміки під час її нагріванні на повітрі проведено на приладі *STA* 449 *C Jupiter*, який здатен проводити синхронний термічний аналіз (СТА). Реєстрація сигналів ДТА та ТГ проводилася в температурному інтервалі 200–1300 °C, підйом температури здійснено на повітрі із швидкістю 10 град/хв., що деякої мірою імітує умови в процесі високошвидкісної обробки. З метою отримання більш чітких даних результатів ДТА-ТГ аналізу запис термічних характеристик проведено не на ріжучих пластинах, а для подрібненого продукту (рис. 4, *а*) із середнім розміром уламків 1–3 мм. Перед початком досліджень нами було проведено порівняльні термогравиметричні виміри вихідного мікропорошку cBN (рис. 4, *б*) та вихідних дисиліцидів з метою прослідкувати відмінності між стартовими компонентами та такими самими фазами в керамо-матричному композиті. На рисунку нижче наведені результати цих вимірювань, із чого слідує, що в випадку cBN отримана картина цілком співпадає із літературними даними, показуючи термічну стабільність cBN на рівні ~1100 °C.

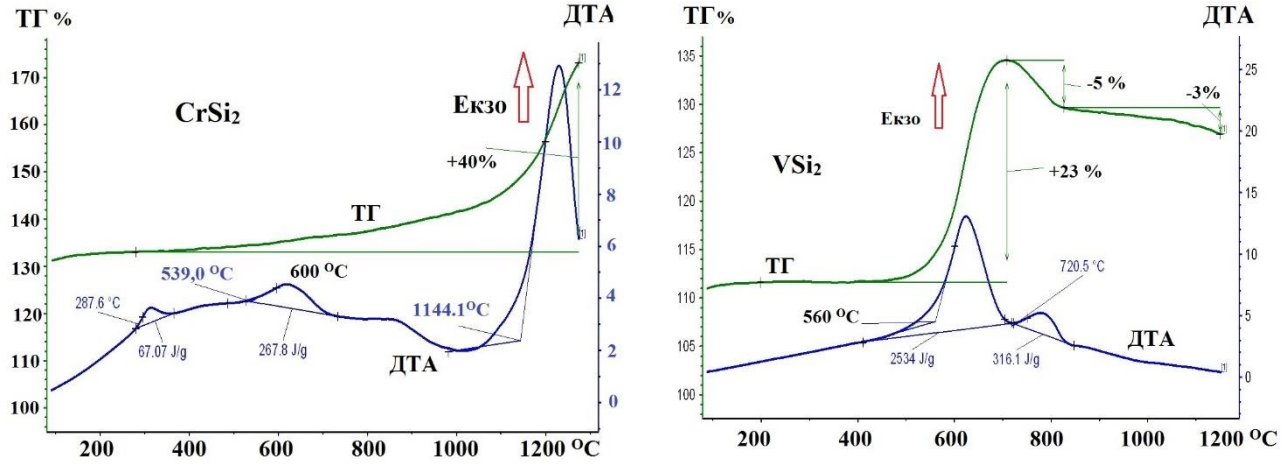
Беручи до уваги, що реакція окиснення кубічного нітриду бору є екзотермічною: $4cBN + 3O_2 \Rightarrow 2B_2O_3 + 2N_2$ + QДж, та проходить із накопиченням відносно слаболетючого оксиду бору, досить закономірно, що починаючи із температури ≥ 1100 °C, криві ТГ-ДТА демонструють стрімкий ріст, який сягає свого мах. при Т 1150-1200 °C. Оскільки кисень має дещо більше атомну масу, ніж азот, в кінцевому випадку ми маємо незначний (+7,87 %) приріст ваги зразка. Падіння ваги (-2,86 %) до температур активного окиснення (1100 °C) пов'язане із випаровуванням вологи, каталізаторів синтезу cBN та загальною дегазацією мікропорошку.



а *б*

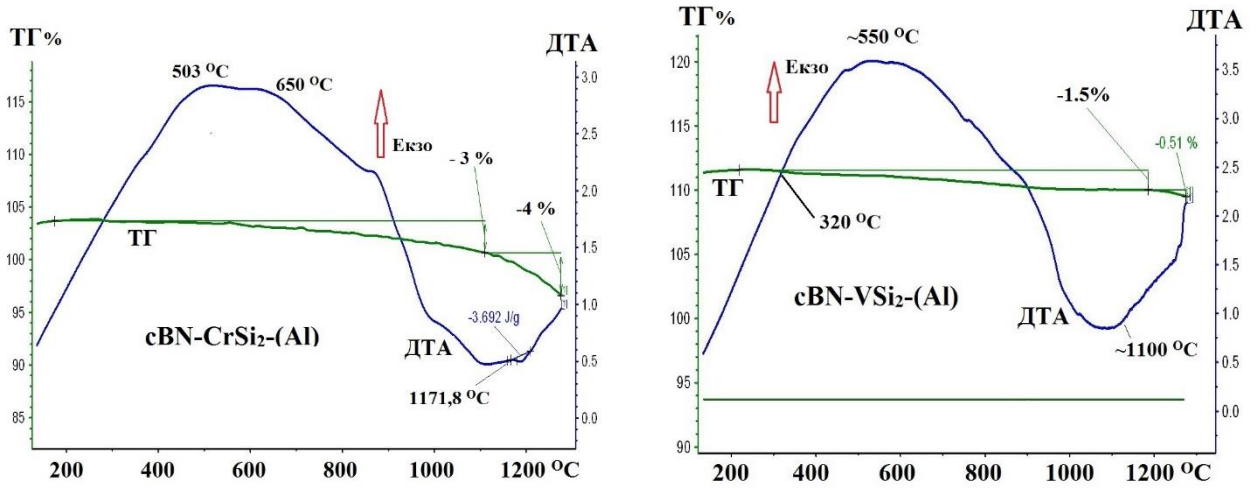
Рис. 4. Загальний вигляд подрібненого продукту керамо-матричних композитів перед випробуваннями (а) та результати ДТА-ТГ аналізу вихідного мікропорошку cBN (б)

Аналізуючи ДТА–ТГ криві вихідних дисиліцидів (рис. 5–6, *а, б*), перше, що потрібно зазначити – це ярко виражений екзотермічний ефект із набором ваги. Все це вказує на ефект «горіння» даних мікропорошків на повітрі. Термічна поведінка цих тугоплавких сполук дещо схожа, а пік окислювальної здатності припадає на температури 500–600 °C. Для VSi_2- $MoSi_2$- WSi_2- подальше нагрівання вище температури активного окиснення призводить до накопичення вищих оксидів (V_2O_5, MoO_3, WO_3), які, як відомо, здатні до сублімації. Саме цим фактом пояснюється від'ємний нахил кривих ТГ на останній стадії нагріву. Для $CrSi_2$ такого ефекту не зафіксовано, оскільки Cr_2O_3 є жароміцним нелетючим оксидом.



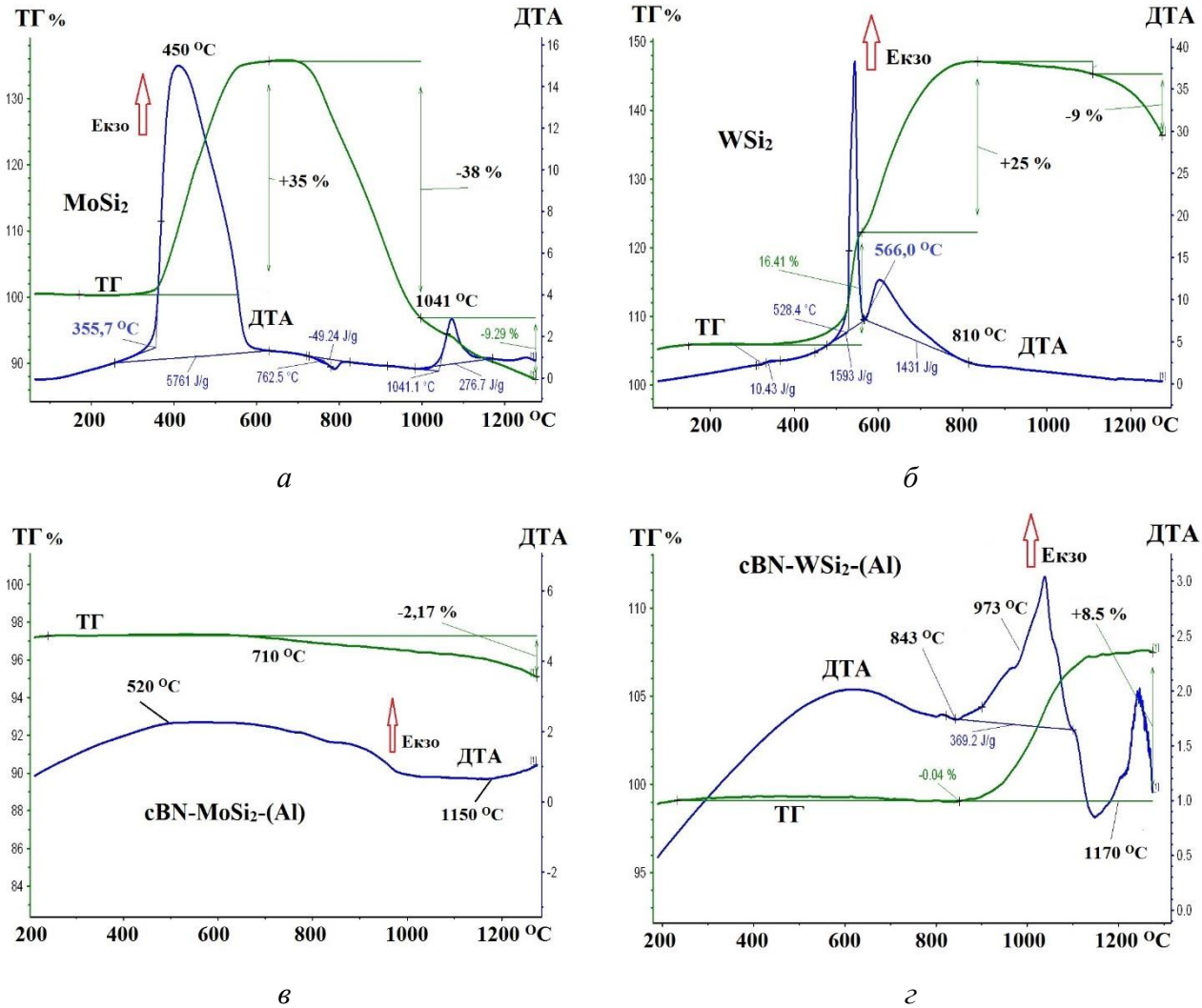
а *б*

Рис. 5. Результати ДТА–ТГ аналізу для вихідних мікропорошків $CrSi_2$ (а), VSi_2 (б) та композитів, отриманих в системі cBN–$CrSi_2$–Al (в) та cBN–VSi_2–Al (г)



в *г*

Закінчення рис. 5.



в *г*

Рис. 6. Результати ДТА–ТГ аналізу для вихідних мікропорошків $MoSi_2$ (а), WSi_2 (б) та композитів, отриманих в системі cBN–$MoSi_2$–Al (в) та cBN–WSi_2–Al (г)

На основі даних ДТА–ТГ аналізу для керамо-матричних композитів (рис. 5, *в, г*; рис. 6, *в, г*) слід зазначити їх досить високу термостійкість (> 1100 °С), яка, в першу чергу, визначається термостійкістю кубічного нітриду бору, та частково, як у випадку системи cBN–$CrSi_2$–Al – термостійкістю $CrSi_2$. Відсутність набору ваги на ТГ-кривих композитів свідчить про значну термічну стабільність керамічних матеріалів на противагу вільним дисиліцидам. Виняток складає система cBN–WSi_2–Al, яка лише за температур вище 973 °С починає набирати вагу (+8,5 %), що пов'язано із утворенням важкого триоксиду вольфраму та деякою мірою корелює із набором ваги (+7,87 %) для вільного cBN. Загалом в досліджених композитах завдяки монолітно-спеченому стану системи реакція на окиснення киснем повітря для cBN та дисиліцидів може відрізнятися від таких для вільних мікропорошків.

Оскільки в даних композитах фаза cBN складає близько 60 % об. від усіх компонентів, закономірним є той факт, що останній значимий ДТА сигнал знаходиться при температурі вище за 1100 °С та корелює із термостійкістю кубічного нітриду бору (рис. 4, *б*). Якщо враховувати фазовий склад композитів, який за даними *XRD*-аналізу є близьким до складу вихідної шихти, стає очевидним, що термостійкість даних матеріалів буде визначатися переважно термостійкістю *cBN*.

При складанні хімічних рівнянь окисних процесів, які відбуваються під час ДТА–ТГ аналізу, були враховані результати *XRD*-аналізу твердих продуктів окиснення. Нижче представлено склад кінцевих продуктів окиснення, які зафіксовано при температурах вище за 1200 °С. Враховуючи здатність B_2O_3 та SiO_2 до утворення боросилікатних склоподібних продуктів, у багатьох дослідах на стінках тиглів зафіксовано прозорий аморфний наліт.

Система	Продукти окиснення
cBN–VSi_2–Al	$B_2O_3 + SiO_2 + V_2O_5 + VO_2 + N_2 + (Al_2O_3)$*
cBN–$CrSi_2$–Al	$B_2O_3 + SiO_2 + Cr_2O_3 + N_2 + (Al_2O_3)$
cBN–$MoSi_2$–Al	$B_2O_3 + SiO_2 + MoO_3 + MoO_2 + N_2 + (Al_2O_3)$
cBN–WSi_2–Al	$B_2O_3 + SiO_2 + WO_3 + N_2 + (Al_2O_3)$

* – домішкова фаза у композиті в кількості 1-2 % мас.

Оксид алюмінію який знайдено в продуктах окиснення утворився під час формування надтвердих композитів в умовах високих тисків та температур та фактично перейшов в кінцевий продукт в незмінному вигляді із дослідженої кераміки.

Висновки

Підводячи підсумки даного дослідження, слід зазначити наступне: спікання в умовах високих тисків і температур cBN із дисиліцидами: VSi_2, $CrSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2 призводить до формування високотвердих керамо-матричних композитів інструментального призначення із високими фізико-технічними характеристиками. Результати випробувань різальної здатності під час високошвидкісної обробки (300 м/хв.) сталей *AISI* 316*L* та *Inconel* 718 показали прийнятні експлуатаційні характеристики із мінімальним зносом ріжучої кромки ~90 мкм для матеріалу із системи cBN–$MoSi_2$–Al. Вся отримана кераміка характеризується однорідною зеренною структурою, а температурний діапазон її отримання знаходиться в межах 1700–2150 °С. Під час спікання відбувається хімічна взаємодія між компонентами із утворенням Al_2O_3 та відповідних боридів *d*- елементів (α-MoB, CrB, VB_2, WB), масова частка яких в кінцевому продукті не перевищує 2–3 %. ДТА–ТГ аналіз дробленого продукту показав високу термічну стабільність отриманих матеріалів, а реакції окиснення киснем повітря проходять у 2 етапи: термічна деструкція дисиліциду при 500–600 °С, та окиснення фази cBN при 1100 °С та вище. Серед продуктів окиснення – вищі оксиди *d*-елементів, B_2O_3 та SiO_2, що здатні до утворення

боросилікатних склоподібних продуктів. Найбільш термостійкими є керамо-матричні композити, отримані в системах: cBN–$CrSi_2$–Al, cBN–WSi_2–Al.

D.A. Stratiichuk, **V.Z. Turkevich**[1]; **K.V. Slipchenko**[2]; **Yu.O. Melniichuk**, **D.V. Turkevich**[1]

[1]V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine
[2]Lund University, Sweden

SPECIFICS OF SINTERING AND DTA–TG ANALYSIS OF COMPOSITES OBTAINED IN cBN–$MeSi_2$–Al SYSTEMS, WHERE Me – V, Cr, Mo, W

Using the methods of high-temperature sintering under high pressures, the specifics of the formation of superhard BL group composites in cBN–$MeSi_2$–Al systems, where $MeSi_2$ – heat-resistant disilicides $MoSi_2$, VSi_2, $CrSi_2$, WSi_2, have been studied. The obtained high-strength ceramic matrix materials have been tested by X-ray phase method; their microhardness, crack resistance and Young's modulus have been determined. Cutting plates made of these materials, demonstrating the highest operational characteristics in high-speed cutting (300 m/min) of AISI 316L and Inconel 718 steels, have been selected for DTA-TG analysis to study their thermal behaviour in air. Based on the obtained DTA-TG data, it has been found that the obtained superhard composites are heat-resistant, and the phase of their active thermal destruction falls on the temperature range 1100–1200 °C, which is primarily due to the oxidation of cBN grains. Among the oxidation products are higher oxides of d-elements, B_2O_3 and SiO_2 which are capable of forming borosilicate glass products.

Key words: *DTA–TG analysis, superhard ceramics, silicides, oxidation, heat resistance, cBN, BL-group ceramic matrix composites of the BL group.*

Д.А. Стратийчук, **В.З. Туркевич**[1]; **Е.В. Слипченко**[2]; **Ю.А. Мельнийчук**, **Д.В. Туркевич**[1]

[1]Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины
[2]Лундский Университет, Швеция

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ДТА–ТГ АНАЛИЗА КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМАХ cBN–$MeSi_2$–AL, где Me – V, Cr, Mo, W

С применением методов высокотемпературного спекания в условиях высокого давления были изучены особенности формирования сверхтвёрдых композитов BL- группы в системах cBN–$MeSi_2$–Al, где $MeSi_2$ – жаропрочные дисилициды $MoSi_2$, VSi_2, $CrSi_2$, WSi_2. Полученные высокопрочные керамо-матричные материалы были изучены рентгенофазовым методом; определены их микротвёрдость, трещиностойкость и модуль Юнга. Режущие пластины из данных материалов, показавшие наиболее высокие эксплуатационные свойства в условиях высокоскоростной резки (300 м/мин) сталей AISI 316L и Inconel 718, были отобраны для ДТА–ТГ анализа с целью изучения их термического поведения на воздухе. С помощью анализа ДТА–ТГ данных было показано, что полученные сверхтвёрдые композиты являются термостойкими, а фаза их активной термодеструкции приходится на температурный интервал 1100–1200 °C, что связано в первую очередь с окислением зёрен cBN. Среди продуктов окисления – высшие оксиды d-элементов, B_2O_3 та SiO_2, которые способны образовывать боросиликатные стеклоподобные продукты.

Ключевые слова: *ДТА-ТГ анализ, сверхтвёрдая керамика, силициды, окисление, термостойкость, cBN, керамо-матричные композиты BL-группы.*

Література

1. M'Saoubi R., Axinte D., Soo S. L., Nobel Ch., Attia H., Kappmeyer G., Engin S., Sim W.-M. High performance cutting of advanced aerospace alloys and composite materials // CIRP Annals. – 2015. – V. 64, N 2. – P. 557–580.
2. Klocke F. Manufacturing processes 1: turning, milling, drilling. – Springer Science & Business Media, 2011. – 506 p.

3. Costes J.-Ph., Guillet Y. Poulachon G., Dessoly M. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2007. – N 7-8. – P. 1081–1087.
4. Gutnichenko O., Bushlya V., Zhou J., Ståhl J.-E. Tool wear and machining dynamics when turning high chromium white cast iron with pcBN tools // Wear. – 2017. –V. 390–391. – P. 253–269.
5. Sumiya H., Uesaka S. Satoh S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method // J. Mater. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 1181–1186.
6. Slipchenko K. V., Petrusha I. A., Stratiichuk D. A., Turkevych V. Z. The Influence of VC–Al Additive on Wear Resistance of cBN-based Composites // J. Superhard Mater. – 2018.– V. 40, N 3. – P. 226–227.
7. Bezhenar M. P., Oleinik G. S., Bozhko S. A., Garbuz T.O., Konoval S. M. Structure of composites of the cBN–Al–ZrN system produced by high-pressure sintering // J. Superhard Mater. – 2009. – V. 31, N 6. – P. 357–362.
8. Slipchenko K., Turkevich V., Petrusha I., Bushlya V., Ståhl J.-E. Superhard pcBN materials with chromium compounds as a binder // Procedia Manuf. – 2018. – V. 25, – P. 322–329.
9. Bushlya, V., Bjerke, A., Turkevich, V. Z., Lenrick, F., Petrusha, I. A., Cherednichenko, K. A., & Ståhl, J. E. On chemical and diffusional interactions between PCBN and superalloy Inconel 718: Imitational experiments // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39, N 8. – P. 2658–2665.
10. Bushlya V., Gutnichenko O., Zhou., J., Avdovic P., Ståhl J.-E. Effects of cutting speed when turning age hardened inconel 718 with PCBN tools of binderless and low-CBN grades // Mach. Sci. Technol. – 2013. – V. 17, N 4. – P. 497–523.
11. Benko E., Wyczesany A., Bernasik A., Barr T. L., Hoope E. CBN–Cr/Cr_3C_2 composite materials: Chemical equilibria, XPS investigations // Ceram. Int. – 2000. – V. 26, N 5. – P. 545–550.
12. Slipchenko K. V., Petrusha I. A., Turkevich V. Z., Stratiichuk D. A., Slipchenko V. M., Bilyavina N. M., Turkevich D. V., Bushlya V. M., Stahl J.-E. The Influence of Sintering Temperature on Phase Composition and Mechanical Properties of cBN-Based Composites with Addition of Vanadium Compounds // Met. Adv. Technol. – 2019. – V. 41, N 12. – P. 1559–1610.
13. Slipchenko K., Stratiichuk D., Belyavina N., Turkevich V., Bushlya V., Ståhl J.-E. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of cBN-Based Cutting Tools with Silicides Compounds as Binder Phase // Proceedings of the Swedish Production Symposium (SPS2020). Advances in Transdisciplinary Engineering. 2021. – V. 13. – P. 428–438; doi:10.3233/ATDE200180.
14. Wang P., Li H., Kong J., Yuan R. A WSi_2–HfB_2–SiC coating for ultralong-time anti-oxidation at 1973 K // Corrosion Science – 2019. V. 159, N 10, – P. 108–119; https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108119.
15. Zhang H., Chen P., Yan J., Tang S. Fabrication and wear characteristics of $MoSi_2$ matrix composite reinforced by WSi_2 and La_2O_3 // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2004. – V. 22. – P. 271–275.
16. Paul T. R., Mondal M.K., Mallik M. Dry sliding wear response of ZrB_2–20vol.% $MoSi_2$ composite // Materials today: Proceedings. – 2018. – V. 5, N 2, Part 2. – P. 7174–7183; https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.383.
17. Hu M., Li K., Wang J. Effect of Cr content on the microstructure and thermal properties of $ZrSi_2$–$CrSi_2$–SiC multiphase coating for the SiC coated C/C composites // Ceramics

International. – 2016. – V. 42, N 16. – P. 19357–19364; https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.108.
18. Tantry S. P., Ramasesh Sh. K., Lee J.-S., Yano T. Effect of Double Reinforcements on Elevated-Temperature Strength and Toughness of Molybdenum Disilicide // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – V. 87, N 4. P. – 626–632.
19. Yue G., Guo X., Qiao Y. Oxidation resistance and diffusion behavior of $MoSi_2$/WSi_2/(Nb,X)Si_2 compound coating at 1400 °C // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 870. – P. 159498; https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159498.

Надійшла 26.05.2021

Reference

1. M'Saoubi R., Axinte D., et al. (2015). High performance cutting of advanced aerospace alloys and composite materials. *CIRP Annals, 64, 2,* 557–580.
2. Klocke F. (2011). *Manufacturing processes 1: turning, milling, drilling*. Springer Science & Business Media.
3. Costes J.-Ph., Guillet Y. Poulachon G., & Dessoly M. (2007). Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718. *International Journal of Machine Tools and Manufacture, 7-8,* 1081–1087.
4. Gutnichenko O., Bushlya V., Zhou J., & Ståhl J.-E. (2017). Tool wear and machining dynamics when turning high chromium white cast iron with pcBN tools. *Wear, 390–391,* 253–269.
5. Sumiya H., Uesaka S. & Satoh S. (2000). Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *J. Mater. Sci., 35,* 1181–1186.
6. Slipchenko K. V., Petrusha I. A., Stratiichuk D. A., & Turkevych V. Z. (2018). The Influence of VC–Al Additive on Wear Resistance of cBN-based Composites. *J. Superhard Mater, 40, 3,* 226–227.
7. Bezhenar M. P., Oleinik G. S., Bozhko S. A., et al. (2009). Structure of composites of the cBN–Al–ZrN system produced by high-pressure sintering. *J. Superhard Mater, 31, 6,* 357–362.
8. Slipchenko K., Turkevich V., Petrusha I., et al. (2018). Superhard pcBN materials with chromium compounds as a binder. *Procedia Manuf., 25,* 322–329.
9. Bushlya, V., Bjerke, A., Turkevich, V. Z., et al. (2019). On chemical and diffusional interactions between PCBN and superalloy Inconel 718: Imitational experiments. *Journal of the European Ceramic Society, 39, 8,* 2658–2665.
10. Bushlya V., Gutnichenko O., Zhou., J., et al. (2013). Effects of cutting speed when turning age hardened inconel 718 with PCBN tools of binderless and low-CBN grades. *Mach. Sci. Technol, 17, 4,* 497–523.
11. Benko E., Wyczesany A., Bernasik A., et al. (2000). CBN–Cr/Cr_3C_2 composite materials: Chemical equilibria, XPS investigations. *Ceram. Int., 26, 5,* 545–550.
12. Slipchenko K. V., Petrusha I. A., Turkevich V. Z., et al. (2019). The Influence of Sintering Temperature on Phase Composition and Mechanical Properties of cBN-Based Composites with Addition of Vanadium Compounds. *Met. Adv. Technol., 41, 12,* 1559–1610.
13. Slipchenko K., Stratiichuk D., Belyavina N., et al. (2021). Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of cBN-Based Cutting Tools with Silicides Compounds as Binder Phase. *Proceedings of the Swedish Production Symposium (SPS2020). Advances in Transdisciplinary Engineering, 13,* 428–438.
14. Wang P., Li H., Kong J., & Yuan R. (2019). A WSi_2–HfB_2–SiC coating for ultralong-time anti-oxidation at 1973 K. *Corrosion Science, 159, 10,* 108–119.

15. Zhang H., Chen P., Yan J., & Tang S. (2004). Fabrication and wear characteristics of $MoSi_2$ matrix composite reinforced by WSi_2 and La_2O_3. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 22,* 271–275.
16. Paul T. R., Mondal M.K., & Mallik M. (2018). Dry sliding wear response of ZrB_2–20vol.% $MoSi_2$ composite. *Materials today: Proceedings? 5, 2, 2,* 7174–7183.
17. Hu M., Li K., & Wang J. (2016). Effect of Cr content on the microstructure and thermal properties of $ZrSi_2$–$CrSi_2$–SiC multiphase coating for the SiC coated C/C composites. *Ceramics International, 12, 16,* 19357–19364.
18. Tantry S. P., Ramasesh Sh. K., Lee J.-S., & Yano T. (2004). Effect of Double Reinforcements on Elevated-Temperature Strength and Toughness of Molybdenum Disilicide. *J. Amer. Ceram. Soc, 87, 4,* 626–632.
19. Yue G., Guo X., & Qiao Y. (2021). Oxidation resistance and diffusion behavior of $MoSi_2$/WSi_2/$(Nb,X)Si_2$ compound coating at 1400 °C. *Journal of Alloys and Compounds, 870,* 159498.

УДК 622.24.051, 622.156 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-288-296

О.С. Васильчук, аспірант, **А.Л. Майстренко**, чл.-кор. НАН України,
Г.А. Петасюк, д-р техн. наук, **Н.О. Олійник**, **Г.Д. Ільницька**, **О.П. Виноградова**,
А.П. Закора[1], **О.І. Закутевський**[2], кандидати технічних наук,
Г.А. Базалій, наук. співробітник[1], **М.Ф. Ковтун**, мол. наук. співробітник[2]

[1]*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, Київ, Україна, 04074, e-mail: oleynik_nonna@ukr.net, otdel9m@ism.kiev.ua*
[2]*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова,13, Київ, Україна, 03164*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АБРАЗИВНОЇ СКЛАДОВОЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВСТАВОК З КАМ ДЛЯ ПОРОДОРУЙНІВНОГО ІНСТРУМЕНТУ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТІВ РУЙНУВАННЯ ГІРСЬКОЇ ПОРОДИ

Виконано дослідження впливу структури композиційного алмазовмісного матеріалу (КАМ) на металевій зв'язці з різною концентрацією і зернистістю абразивної, армівної складової, отриманого методом резистивного електроспікання під тиском до 400 МПа на характеристики шламу при точінні пісковика Торезького родовища. Представлено результати гранулометричного аналізу, хімічного гравіметричного методу, магнітно-фракційного аналізу, системно-аналогового методу, аналізу елементного складу продуктів руйнування гірської породи. Встановлено, що зміна концентрації і зернистості абразивної, армівної складової металічної зв'язки вставки з КАМ корелює зі зміною магнітофракційного і елементного складу. Цей факт дає підставу для розробки методу оцінки зносостійкості композиційного алмазовмісного матеріалу з різним ступенем армування його робочої поверхні з урахуванням зміни хімічного складу шламу.

***Ключові слова**: функціональні елементи з КАМ, інтенсивність зношування, шлам, питома магнітна сприйнятливість*

Ефективність роботи та інтенсивність зношування породоруйнівного алмазовмісного інструменту з вставками з КАМ забезпечується використанням високоміцних термостійких порошків алмазу та відповідних зв´язок [1].

Дослідження закономірностей процесу диспергування частинок матеріалу, який оброблюють, а також впливу технологічних і конструктивних параметрів деталей, інструменту та змащувально-охолоджувального технологічного середовища на ефективність обробки матеріалів – відомий підхід дослідження зношування поверхонь деталей з різних матеріалів [2–5]. Тому представляє інтерес дослідження впливу характеристик самого матеріалу робочої частини інструменту на процес його зношування при обробці гірської породи. Таким чином, дослідження шламу, який утворюється в процесі обробки гірської породи, вивчення впливу концентрації, розмірних характеристик абразивної, армівної складової матричного матеріалу (зв´язки) вставки на характеристики крупності продуктів руйнування гірської породи та вставок (шламу), а також магнітно-фракційний та елементний склад шламу може дати інформацію для встановлення механізмів зношування КАМ та бути корисними для створення нового інструменту та його вдосконалення.

Мета роботи – встановити залежність впливу концентрації, розмірних характеристик абразивної, армівної складової зв´язки вставки з КАМ на характеристики крупності, магнітно-фракційний та елементний склад шламу.

Методика та методи дослідження

Досліджували шлам, який отримували при точінні експериментальними вставками блоку пісковику Торезького родовища. Вставки було виготовлено методом резистивного електроспікання пропусканням струму 1,2–1,4 кА під тиском 300–400 МПа при температурі до 700–850^{0}С. Час спікання 10–20 с [6, 7]. Матеріал зв'язок – металічна зв’язка Ni(94%) – Sn(6%) армована порошком алмазу марки АС 300, зернистістю від 630/500 та АС 200 зернистістю 400/315. Концентрація порошку алмазу – 25; 50; 100 умов.%.

Шлам досліджували хімічним гравіметричним методом, магнітно-фракційним аналізом [8], системно-аналоговим методом з застосуванням приладу *DiaInspect.OSM* (фірма *VOLLSTÄDT DIAMANT GmbH*) [9]. Аналіз елементного складу, в тому числі сумарний вміст Ni та Sn в шламі, визначали з використанням приладу «*X-Ray Fluorescence Spectrometr Elvax*», Сер-01 (Україна).

Результати та їх обговорення

Результати досліджень і випробувань наведено в табл. 1, 2, рис. 1, 2.

Таблиця 1. **Характеристики абразивної (армівної) складової, робочої поверхні вставок з КАМ, характеристики шламу**

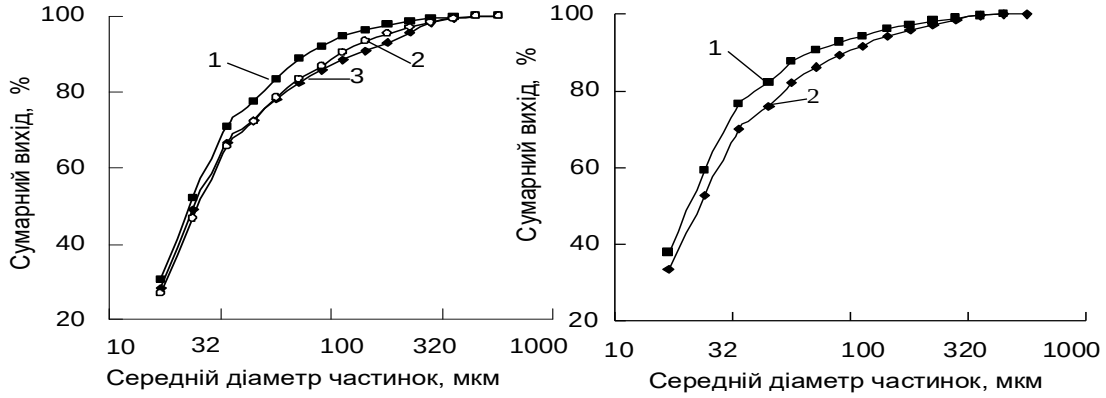
Характеристики							
Порошок алмазу марки АС 300		Робоча поверхня вставок		Шлам			
1	2	3	4	5	6	7	8
Зернистість	Концентрація, умов. %	Площа поверхні розкритих зерен алмазу, мм2	Площа різальної поверхні вставки, мм2	Маса шламу, г	Питома магнітна сприй-нятливість шламу, χ, х10-8, м3/ кг	Середній діаметр частинок шламу, мкм	Вміст Ni+Sn в шламі, мас.%
630/500	100	7,639	60,18	88,53	2,75	57,181	0,120
	50	4,246	40,69	61,48	9,02	43,669	0,413
	25	2,442	54,66	62,67	27,13	53,976	0,741

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
500/400	100	7,215	29,78	47,94	1,81	17,348	0,118
	50	4,799	63,60	35,40	6,70	16,047	0,219
	25	2,497	55,96	52,85	16,78	56,624	0,300
400/315	50	3,959	46,42	56,38	19,40	40,853	0,048
	25	2,502	45,90	36,24	72,57	49,064	0,243

Таблиця 2. **Апроксимація кривих інтегрального розподілення частинок шламу за розмірами**

Зернист.	Концентрація, умов. %	Апроксимація кривих сумарного виходу (%, кількості частинок) шламу	Інтервал середнього діаметра частинок, мкм	Достовірність апроксимації, R^2
630/500	100	y=46,82 lg x–11,51	17–357	0,8684
	50	y=37,70 lg x–8,59	17–565	0,7588
	25	y=41,48 lg x–2,25	17–565	0,8224
400/315	50	y=35,08 lg x–16,88	17–450	0,7523
	25	y=36,99 lg x–9,04	17–565	0,8046



а *б*

Рис. 1. Характеристика крупності шламу (досліджено частинки менше за 500 мкм), отриманого в результаті випробувань елементів з КАМ з різною концентрацією порошку алмазу: а – марка АС 300 зернистість 630/500. (концентрація алмазного порошку: 1 – 100; 2 – 50, 3 – 25 умов. %); б – марка АС 200 зернистість 400/315 (концентрація алмазного порошку: 1 – 50, 2 – 25 умов. %)

Слід зазначити, що в даній роботі характеристики крупності наведено у полулогарифмічній шкалі, тобто в системі координат «lg x–y», де x – середній розмір частинок (представлено як $Feret_{max}$, середньоінтервальне значення, мкм), y – сумарний вихід (представлено як сумарна відносна частота, %). На вісях відповідних логарифмічних величин відмічено значення діаметрів частинок шламу. Як відомо, з сумарної характеристики крупності порошку можна встановити вихід порошку будь-якого класу крупності.

Як випливає з результатів, наведених в табл. 1, зниження зернистості та концентрації абразивної складової призводить до зниження середнього розміру частинок шламу, що

узгоджується з результатами дослідження характеристик крупності шламу, отриманого в результаті випробувань елементів з КАМ з різною концентрацією порошку алмазу (досліджено частинки менше за 500 мкм) (рис. 1), їх апроксимацією (табл. 2) та результатами дослідження наведеними у роботах [10–12].

Дослідження хімічного та елементного складу шламу показало, що вміст розчинних складових в шламі наближається до їх вмісту в пісковику 19,85 мас.% при зернистості 630/500, концентрації 100 умов.%, та збільшується до 21,7 мас.% при зменшенні зернистості і концентрації абразивної складової. Елементний склад шламу представлено хімічними елементами: Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Ni, Zn, Zr. Сумарний вміст Ni та Sn залежить від характеристик абразивної складової та знаходиться в інтервалі 0,048–0,741 об.%. Використання порошку алмазу у вставці при постійній зернистості та зменшенні концентрації від 100 до 25 умов.% призводить до збільшення вмісту Ni та Sn в шламі від 2,5 до 6,2 разів, а використання постійної концентрації при зменшенні зернистості від 630/500 до 400/315 призводить до зменшення вмісту Ni та Sn в шламі від 3 до 8,6 разів.

Дослідження магнітофракціонного складу шламу показало, що величина питомої магнітної сприйнятливості шламу варіюється в інтервалі $(1{,}81–72{,}57)\cdot10^{-8}$ м^3/кг, а магнітна фракція шламу становить від 0,12 до 1 мас.%. При постійній концентрації порошку 50 умов.% та зниженні зернистості від 630/500 до 400/315 питома магнітна сприйнятливість шламу зростає в 2 рази. Використання порошку алмазу у вставці однакової зернистості, але зниження її концентрації призводить до зростання питомої магнітної сприйнятливості шламу і відображає підвищення зношування зв'язки. В процесі руйнування гірської породи та зношування вставки одночасно у шлам потрапляють два феромагнітних метали: Fe та Ni. Зі зменшенням середнього діаметру частинок шламу змінюється вміст феромагнітних елементів у ньому. Вміст Fe в шламі при використанні зернистості 630/500 складає 9,358–9,782 мас.%, а при використанні зернистості 400/315 вміст Fe зростає до 12,508 мас.%.

Розділення шламу в магнітному полі дозволяє отримати фракції матеріалу, які більш ніж в 150 разів відрізняються між собою за величиною питомої магнітної сприйнятливості.

Дослідження форми металічних частинок, які містяться у шламі, показало, що частинки переважно мають форму трикутника і трапеції. Середня величина еквівалентного діаметра описаного кола проекцій частинок дорівнює 35 мкм. Тому представляло інтерес дослідження характеристик крупності шламу, отриманого в результаті випробувань елементів з КАМ з різною концентрацією порошку алмазу в інтервалі 16–63 мкм. Результати дослідження наведено на рис. 2, табл. 3.

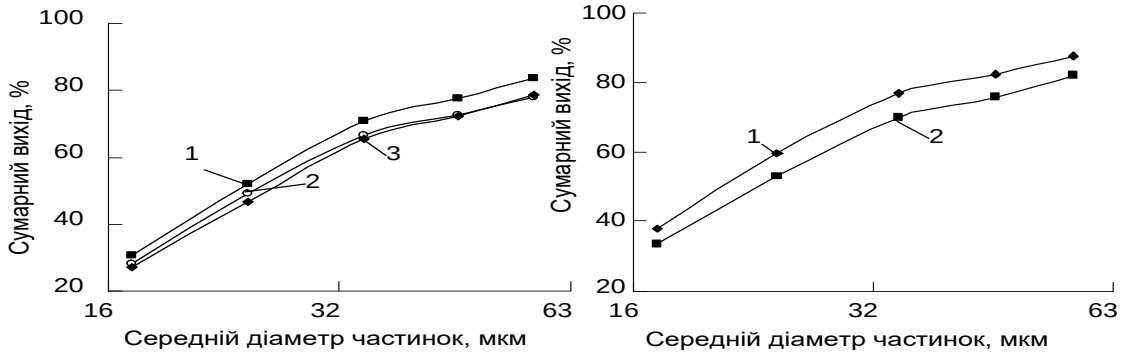


Рис. 2. Характеристика крупності шламу (дослідження частинок менше за 500 мкм, інтервал 16–63 мкм), отриманого в результаті випробувань елементів з КАМ з різною концентрацією порошку алмазу: а – марка АС 300 зернистість 630/500 (концентрація алмазного порошку: 1 – 100, 2 – 50, 3 – 25 умов. %); б – марка АС 200 зернистість 400/315 (концентрація алмазного порошку: 1 – 50, 2 – 25 умов. %)

Таблиця 3. **Апроксимація кривих інтегрального розподілення частинок шламу за розмірами в інтервалі 16–63 мкм**

Зернистість	Концентрація, умов. %	Апроксимація кривих сумарного виходу (%, кількості частинок) шламу	Інтервал середнього діаметра частинок, мкм	Достовірність апроксимації, R^2
630/500	100	y=95,23 lg x–84,82	16–63	0,9569
	50	y=101,42 lg x–90,17	16–63	0,9641
	25	y=99,23 lg x–91,72	16–63	0,9701
400/315	50	y=94,24 lg x–73,43	16–63	0,9522
	25	y=92,59 lg x–76,95	16–63	0,9660

Як випливає з результатів, наведених на рис. 2, в діапазоні 16–63 мкм при використанні абразивної складової зернистості 630/500 зниження концентрації від 100 до 25 умов. % майже не впливає на характеристики крупності шламу; при використанні абразивної складової зернистості 400/315 та зниженні концентрації з 50 до 25 умов. % характеристики крупності розрізнюються незначно. Зміна концентрації абразивної складової в обох випадках суттєво не впливає на характеристики крупності в діапазоні 16–63 мкм.

Висновки

Комплексним дослідженням характеристик шламу обробки пісковику Торезського родовища експериментальними вставками з КАМ встановлено:

– зменшення зернистості абразивної складової, а також зниження її концентрації призводить до тенденції зниження середнього розміру частинок шламу; як правило, металеві частинки відповідають формам трикутника або трапеції; величина еквівалентного діаметра описаного кола проекцій в середньому становить 35 мкм;

– вміст розчинних складових в шламі становить 19,85 мас. % і збільшується до 21,7 мас. % при зниженні зернистості і концентрації абразивної складової;

– елементний склад шламу містить: Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Ni, Zn, Zr. Сумарний вміст Ni і Sn змінюється від 0,048 до 0,741 об. % та залежить від характеристик абразивної, армівної складової вставки. Використання постійної зернистості і зменшення її концентрації від 100 до 25 умов. % призводить до збільшення сумарного вмісту Ni і Sn в шламі від 2,5 до 6,2 разів. Використання постійної концентрації і зменшення її зернистості від 630/500 до 400/315 призводить до зменшення сумарного вмісту Ni і Sn в шламі в 8,6 раз і 3 рази, відповідно;

– величина питомої магнітної сприйнятливості шламу, яка становить (1,81–72,57) 10^{-8} м^3/кг, залежить від характеристик абразивної, армівної складової вставок. За умов використання постійної концентрації абразивної складової 50 і 100 умов. % при зниженні зернистості від 630/500 до 400/315 питома магнітна сприйнятливість шламу зростає до 2 разів. Використання однакової зернистості при зниженні її концентрації призводить до зростання величини питомої магнітної сприйнятливості шламу. Це корелює з інтенсифікацією зношування і зростанням вмісту Fe від 9,358–9,782 мас.% до 12,508 мас.%.

Таким чином, зміна концентрації і зернистості абразивної, армівної складової металічної зв’язки Ni(94%) – Sn(6%) вставки з КАМ корелює зі зміною магнітофракційного і елементного складу. Цей факт дає підставу для розробки методу оцінки зносостійкості композиційного алмазовмісного матеріалу з різним ступенем армування його робочої поверхні з урахуванням зміни хімічного складу шламу.

A.L. Maystrenko, **G.A. Petasyuk**, **N.O. Oliinyk**, **G.D. Ilnitska**, **O.P. Vynohradova**, **A.P. Zakora**, **O.S. Vasylchuk**[1], **O.I. Zakutevskyi**[2], **G.A. Bazaliy**[1], **M.F. Kovtun**[2]

[1]*V. Bakul Institute for Superhard Materials National Academy of Sciences of Ukraine*
[2]*Institute for Sorption and Problems of Endoecology National Academy of Sciences of Ukraine*

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE ABRASIVE COMPONENT OF EXPERIMENTAL CDM INSERTS FOR A ROCK-DESTROYING TOOL ON THE CHARACTERISTICS OF ROCK DESTRUCTION PRODUCTS

The results of studying the effect of the structure of a composite diamond-containing material (KAM) on a metal bond, obtained by the method of resistive electric sintering under a pressure of up to 400 MPa, on the intensity of its wear when turning sandstone from the Torez deposit are presented. Tests of KAM elements for wear resistance of diamond-containing functional elements with different degrees of reinforcement with diamond powder were carried out on an experimental stand. The sludge was investigated by particle size analysis, chemical gravimetric method, magnetic fractional analysis, system-analogue method. The elemental composition of the products of destruction of rocks has been determined. It has been established that a decrease in grain size and concentration leads to a decrease in the average size of sludge particles; sludge element composition – Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Ni, Zn, Sn, Zr. The total content of Ni and Sn varies in the range from 0.048 to 0.741 vol.%. The specific magnetic susceptibility of the cuttings varies in the range (1.81–72.57) · 10-8 m3 / kg. The influence of changes in the concentration and grain size of the reinforcing component correlates with changes in the magnetofractional and elemental composition and the intensity of bond wear. This fact provides a basis for the development of a method for assessing the wear resistance of a composite diamond-containing material with a different degree of reinforcement of its working surface, taking into account changes in the chemical composition of the sludge.

***Key words**: functional elements made of KAM, wear rate, sludge, specific magnetic susceptibility*

А.Л. Майстренко, **Г.А. Петасюк**, **Н.А. Олейник**, **Г.Д. Ильницкая**, **Е.П. Виноградова**, **А.П. Закора**, **А.С. Васильчук**[1], **О.И. Закутевский**[2], **Г.А. Базалий**[1], **М.Ф. Ковтун**[2]

[1]*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины*
[2]*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АБРАЗИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ВСТАВОК ИЗ КАМ ДЛЯ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНОЙ ПОРОДЫ

Выполнено исследование влияния структуры композиционного алмазосодержащего материала (КАМ) на металлической связке с разной концентрацией и зернистостью абразивной, армирующей составляющей, полученного методом резистивного електроспекания под давлением до 400 МПа на характеристики шлама при точении песчаника Торезского месторождения. Представлены результаты гранулометрического анализа, химического гравиметрического метода магнитно-фракционного анализа, системно-аналогового метода, анализа элементного состава продуктов разрушения горной породы. Установлено, что изменение концентрации и зернистости абразивной, армирующей составляющей металлической связки вставки из КАМ коррелирует с изменением магнитофракційного и элементного состава. Этот факт дает основание для разработки метода оценки износостойкости композиционного алмазосодержащего материала с различной степенью армирования его рабочей поверхности с учетом изменения химического состава шлама.

***Ключевые слова**: функциональные элементы из КАМ, интенсивность изнашивания, шлам, удельная магнитная восприимчивость.*

Література

1. Майстренко А. Л. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. – К: Наукова думка, 2014. – 342 с.
2. Филатов Ю. Д. Формообразование прецизионных плоскооптических поверхностей при полировании // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 10. – К: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – С. 442–448.
3. Filatov Yu. D. Mechanism of formation of surface microrelief in machining glass // Soviet Journal of Superhard Materials. – 1991. – V. 13, N 5, – P. 63–67.
4. Rogov V. V., Filatov Yu. D., Kottler W., Sobol V. P. New technology of precision polishing of glass optic // Optical Engineering. – 2001. – V. 40.– P. 1641–1645.
5. Filatov Yu. D. Polishing of aluminosilicate materials with bound abrasive tools // Journal of Superhard Materials. – 2001. – V. 23, N 3. – P. 32–42.
6. Shmegera R. S., Kushch V. I., Maistrenko A. L. Metal binder based on nickel for an intensive electrosintering of diamond-containing composites // Journal of Superhard Materials. – 2014. – V. 36, N 6. – P. 393–400.
7. Шмегера Р.С., Сердюк В.М., Супрун М.В. Інтенсивне електроспікання алмазних бурових коронок та результати їх стендових досліджень // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр.– Вып.18. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – С. 109–113.
8. М 23.9–339:2020. Методика оцінки магнітофракційного складу продуктів руйнування гірської породи та алмазовмісного композиційного матеріалу на металевих з´вязках в магнітному полі. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2020. – 9 с.
9. Petasyuk G. A. System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection // Powder Technology. – 2014. – V. 264. – P. 78–85.
10. Виноградова О.П., Петасюк Г.А., Васильчук О.С., Майстренко А.Л., Стельмах О.У., Манохін А.С. Геометричні параметри частинок продуктів зношування матричного матеріалу у породоруйнівних елементах із композиційного алмазовмісного матеріалу, вилучених методом магнітної сепарації зі шламу / Проблеми геоінженерії та підземної урбаністики: матеріали міжнародної конференції (29–31 травня 2019 року). – Київ: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2019.
11. Майстренко А.Л. Вплив абразивної складової КАМ на формування характеристики крупності шламу, який отримують при обробці гірської породи / А.Л. Майстренко, Н.О. Олійник, О.П.Виноградова, Г.А. Петасюк, Г.Д. Ільницька, О.С. Васильчук, Г.А.Базалій // Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті: матеріали Міжнародного науково-технічного семінару (15–19 березня 2021 року, м. Львів). – Київ: АТМ України, 2021. – С. 76–78.
12. Виноградова О.П. Аналіз продуктів зношування композиційного алмазовмісного матеріалу / О.П. Виноградова, А.Л. Майстренко, Р.С. Шмегера, А.С. Манохін, Г.Д.Ільницька, Н.О. Олійник, Г.А. Петасюк, В.М. Ткач, О.С. Васильчук, Л.М. Бологова // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр.– Вып. 22. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2019. – С.93–102.

Надійшла 14.06.21

References

1. Maistrenko, A. L. (2014). *Formirovanie struktury komposizionnykh almazosoderzhashchikh materialov v tekhnologicheskikh protsessakh. [The formation of the structure of composite diamond-containing materials in technological processes]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
2. Filatov, Yu. D. (2007). Formoobrazovanie prezisionnykh ploskoopticheskikh poverkhnostei pri polirovanii. [Shaping of precision flat-optic surfaces during polishing]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 10,* 442–448 [in Russian].
3. Filatov, Yu. D. (1991) Mechanism of formation of surface microrelief in machining glass. *Soviet Journal of Superhard Materials, 13, 5,* 63–67.
4. Rogov, V. V., Filatov, Yu. D., Kottler, W., & Sobol, V. P. (2001). New technology of precision polishing of glass optic. *Optical Engineering, 40,* 1641–1645.
5. Filatov, Yu. D. (2001) Polishing of aluminosilicate materials with bound abrasive tools. *Journal of Superhard Materials, 23, 3,* 32–42.
6. Shmegera, R. S., Kushch, V. I., & Maistrenko, A. L. (2014). Metal binder based on nickel for an intensive electrosintering of diamond-containing composites. *Journal of Superhard Materials, 36, 6,* 393–400.
7. Shmegera, R. S., Serdyuk, V. M., & Suprun, M.V. (2015). Intensyvne elektrospikannya almaznykh burovykh koronok ta rezultaty ikh stendovykh doslidzhen. [Intensive electric sintering of diamond drill bits and results of their bench researches]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 18,* 109–113 [in Ukrainian].
8. Metodyka otsinky mahnitofraktsinoho skladu produktiv ruinuvannia hirskoi porody ta almazovmisnoho kompozytsiynoho materialu na metalevykh zviazkakh v mahnitnomu poli. [Methods for estimating the magnetofractional composition of rock destruction products and diamond-containing composite material on metal bonds in a magnetic field]. (2020). *M 23.9–339:2020.* Kyiv: INM im. V. M. Bakulia NAN Ukrainy [in Ukrainian].
9. Petasyuk, G. A. (2014). System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection. *Powder Technology, 264,* 78–85.
10. Vynohradova, O. P., Petasyuk, H.A., Vasilchuk, O. S., et al. (2019). Heometrychni parametry chastynok produktiv znoshuvannya matrychnoho materialu u porodoruynivnykh elementakh iz kompozytsiynoho almazovmisnoho materialu, vyluchenykh metodom mahnitnoyi separatsiyi zi shlamu. [Geometrical parameters of particles of wear products of matrix material in rock-destroying elements from composite diamond-containing material extracted by the method of magnetic separation from sludge]. Proceedings from Problems of geoengineering and underground urbanism'19: *Mezhdunarodnaia konferentsiia (29–31 travnya 2019 roku) – International Conference*. Kyiv: NTUU «KPI im. Igorya Sikorskogo» [in Ukrainian].
11. Maistrenko, A. L., Oliinyk, N.O., Vynohradova, O. P., et al. (2021). Vplyv abrazyvnoyi skladovoyi KAM na formuvannya kharakterystyky krupnosti shlamu, yakyy otrymuyut pry obrobtsi hirskoyi porody. [The influence of the abrasive component of KAM on the formation of the characteristics of the size of the sludge, which is obtained during the processing of rock]. Proceedings from Modern issues of production and repair in industry and transport'21: *Mizhnarodnyi naukovo-tekhnichnyi seminar (15–19 bereznya 2021 roku) – International scientific and technical seminar.* (pp. 76–78). Kyiv: ATM Ukrainy [in Ukrainian].

12. Vynohradova, O. P., Maistrenko, A. L., Shmegera, et al. (2019). Analiz produktiv znoshuvannya kompozytsiynoho almazovmisnoho materialu. [Analysis of wear products of composite diamond-containing material]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 93–102 [in Ukrainian].

УДК 621.921.3, 621.921.34-492.2:621.922.02 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-296-307

В.Г. Полторацький, канд. техн. наук; **О.О. Бочечка**, **В.І. Лавріненко**, доктори технічних наук; **О.В. Лещенко**; **О.О. Пасічний**, канд. техн. наук; **В.П. Білоченко**, **В.В. Білорусець**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, 04074, Київ, вул. Автозаводська, 2; e-mail: vg.poltoratsky@gmail.com; olesh@ism.kiev.ua

ФОРМУВАННЯ КОМБІНОВАНОГО БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО ТЕРМОСТАБІЛЬНОГО ЗНОСОСТІЙКОГО ПОКРИТТЯ НА ПОВЕРХНІ ЗЕРЕН ШЛІФПОРОШКІВ АБРАЗИВНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Досліджено процес нанесення багатокомпонентного комбінованого кисневмісного покриття на зерна шліфпорошків, призначених для виготовлення шліфувальних кругів, з метою підвищення термостабільності та зносостійкості інструменту.

Задача дослідження – розробка методу рідиннофазної обробки зерен шліфпорошків багатокомпонентними комбінованими кисне-, силікато- та карбідовмісними речовинами (розчинні оксиди та силікати, нерозчинні – активовані механохімічним методом – оксиди і карбіди), в результаті чого на зернах абразиву утворюються термостабільні зносостійкі покриття.

Розроблено базову технологію нанесення на зерна шліфпорошків багатокомпонентного комбінованого покриття з суспензії розчинних та нерозчинних оксидів (B_2O_3, Al_2O_3).

Подаються результати використання абразивних порошків з комбінованим покриттям в алмазно-абразивному інструменті.

***Ключові слова**: шліфпорошки, синтетичний алмаз, кубічний нітрид бору (cBN), композиційні шліфпорошки, оксиди, багатокомпонентні комбіновані покриття, термостабільність, зносостійкість.*

Вступ

Для промисловості України існує нагальна проблема в розробці та створенні багатофункціональних надтвердих композиційних матеріалів з підвищеною термостабільністю та зносостійкістю, що може бути досягнуто за рахунок нанесення термозахисного комбінованого багатокомпонентного оксидно-силікато-карбідного покриття на зерна абразиву – адже застосування таких матеріалів в робочому шарі кругів з надтвердих матеріалів дозволить зекономити дороговартісні надтверді шліфпорошки з синтетичного алмазу та кубічного нітриду бору (cBN).

Сучасні технології абразивної обробки матеріалів потребують використання в абразивному інструменту порошків з унікальними властивостями тер-мостабільності та зносостійкості, специфічною морфологією зерен, що покращує процес модифікування, з підвищеними хімічною і термічною стійкістю.

Ціль роботи – ефективне доправлення безпосередньо в зону абразивної обробки оксидів (розчинних та нерозчинних) у складі багатокомпонентного комбінованого термостабільного зносостійкого покриття абразивних зерен.

Основна ідея роботи полягає у тому, що у робочому шарі абразивного інструменту як абразиви застосовуються шліфпорошки синтетичного алмазу, шліфпорошки кубічного нітриду бору та композиційні шліфпорошки на основі мікропорошків кубічного нітриду бору абразивного призначення із термостабільними зносостійкими комбінованими з суміші розчинних та нерозчинних активованих механохімічною технологією компонентів кисне-, силікато- та карбідовмісним покриттями.

Кисень в процесах різання є важливим чинником зміни триботехнічних характеристик контактних поверхонь. Оксидні шари, що виникають під дією кисню або його сполук на контактних поверхнях, у значній мірі знижують тертя. Чим вищою є хімічна активність металу до кисню, тим більший ефект зниження тертя спостерігають. Так, коефіцієнт тертя стружки по передній поверхні інструменту при різанні має значення для ювенільних поверхонь 0,8–6,0, а для окислених поверхонь – 0,4–0,8. Примусовий обдув зони різання киснем знижує складові зусилля різання. Іншими варіантами введення кисню в зону інструментальної обробки, як приклад, є застосування 0,5 %-го розчину перекису водню у воді або іонізованого повітря [1].

Дієвим методом є, наприклад, рідинно-фазове формування покриття з розчину розчинних термостійких сполук, наприклад, оксиду бору B_2O_3 та силікату $Na_2O(SiO_2)_n$ або $K_2O(SiO_2)_n$ [2, 3].

Також в робочому шарі круга можна ефективно застосовувати оксидні зернисті мінеральні концентрати, насамперед рутилу (TiO_2), ставроліту та ільменіту (TiO_2+Al_2O_3, SiO_2). А при обробці полімерних матеріалів та чавунів можна в кругах ефективно застосовувати абразивні матеріали у вигляді різної подробленої оксидної та карбідної (Al_2O_3, SiC, B_4C) інструментальної кераміки.

Поєднання цих методів, тобто рідинно-фазове формування покриття з суспензії розчинних та нерозчинних оксидів (B_2O_3, Al_2O_3; TiO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2, TiO, CaO), силікатів ($Na_2O(SiO_2)_n$, $K_2O(SiO_2)_n$) та карбідів (SiC, TiC, B_4C), потребує додаткової механохімічної активації нерозчинного компоненту (оксидів та карбідів).

В процесі механічної активації твердих тіл частка механічної енергії, підведеної до твердого тіла під час активації, засвоюється твердим тілом у вигляді нової поверхні, лінійних і точкових дефектів.

За допомогою механічної активації вдається використовувати в хімії ряд фізичних явищ, що відбуваються в твердих тілах при великих швидкостях деформації. До них відносяться: зміна структури твердих тіл; прискорення процесів дифузії при пластичній деформації; утворення активних центрів на свіжоствореній поверхні [4].

Матеріали, обладнання, методи досліджень

Для проведення досліджень було відібрано усереднені проби первинних матеріалів:

- шліфпорошок синтетичного алмазу АС6 125/100;
- шліфпорошок кубічного нітриду бору КВ 125/100;
- композиційний шліфпорошок з компактів на основі мікропорошків cBN $К_п$ 250/200, $К_п$ 125/100.

Матеріали для формування комбінованого термостабільного зносостійкого покриття:

- розчинний оксид – порошок оксиду бору B_2O_3 (борний ангідрид);
- нерозчинний оксид – мікропорошок оксиду алюмінію Al_2O_3.

Механохімічним методом в енергонапруженому подрібнюючому апараті (планетарний млин) під впливом механохімічної активації було виготовлено нано- та субмікропорошки розчинних та нерозчинних оксидів (B_2O_3, Al_2O_3) з активацією поверхні цих порошків для утворення комбінованого кисневмісного покриття (рис. 1). Механохімію було застосовано в

зв'язку з тим, що результати попередніх досліджень показали, що використання первинних нерозчинних компонентів (Al_2O_3) не забезпечує необхідної якості покриття, а застосування механохімічного методу приводить до значного покращення.

Нанесення покриттів на шліфпорошки проводилось методом рідиннофазного нанесення з водної суспензії: насичений розчин оксиду бору B_2O_3 + нерозчинний оксид алюмінію Al_2O_3. Попередньо нерозчинний компонент було активовано механохімічним методом на планетарному млині М-2М конструкції ІНМ НАН України.

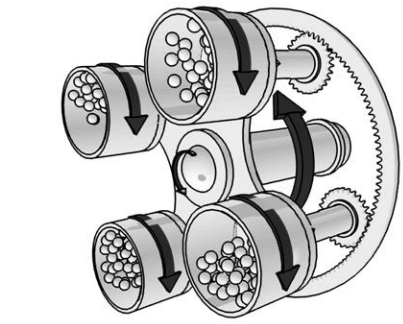


Рис. 1. Схема роботи планетарного млина, що використовується для процесу механохімічної активації нерозчинних компонентів (Al_2O_3)

Параметри роботи планетарного млина М-2М:

– маса речовини, що можна завантажити в одну ємність для розмелу (механохімічної активації), – 1000 карат;

– об'єм ємності для розмелу (механохімічної активації) – $650 \cdot 10^3$ мм^3;

– кількість ємностей для розмелу (механохімічної активації) – 6;

– прискорення, що діє на кулі для розмелу (механохімічної активації), – 40 *g*;

– потужність електродвигуна – 5,5 кВт.

Термостабільність досліджуваних зразків шліфпорошків – первинних та з покриттям – було визначено методом термогравіметрії на відповідній установці, за результатами було вирахувано коефіцієнт термостійкості $К_{ТС}$.

Визначення структурно-морфологічних характеристик зовнішньої будови та кількісного елементного складу зерен порошків з нанесеним оксидним комбінованим термостабільним зносостійким покриттям було виконано із застосуванням скануючого електронного мікроскопу *ZEISS EVO 50XVP*, укомплектованого енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів *INCA Energy* 450 з детектором *INCAPentaFETx*3 та системою *HKL CHANNEL*-5 для дифракції відбитих електронів (скануюча електронна мікроскопія і мікроаналіз – СЕММА).

Морфометричні характеристики шліфпорошків з нанесеним на зерна покривом було визначено із застосуванням приладу *DiaInspect.OSM*.

Експлуатаційні показники шліфувальних кругів (зносостійкість та якість обробленої поверхні) було визначено на стенді, створеному на базі модернізованого універсально-заточного станка моделі 3В642, та із використанням про-філографа-профілометра *SurfTest SJ*-201 (фірма *Mitutoyo, Японія*).

Механохімічна активація дисперсних матеріалів

Механохімія або механічна хімія є поєднанням механічних і хімічних явищ в молекулярному масштабі, розділ хімії твердого тіла, що вивчає хімічні та фізико-хімічні перетворення при механічній дії на речовину – механічне руйнування та хімічну поведінку механічно напружених твердих тіл (наприклад, корозійне розтріскування під напругою, посилене окислення, активація поверхні). Термін «механохімія» було введено лауреатом Нобелівської премії фізико-хіміком В. Оствальдом ще в 1891 р. в «Підручнику загальної хімії», в якому він, зокрема, розглядав різні види стимулювання хімічних процесів. Термін відноситься до хімічних реакцій з реагентами в усіх агрегатних станах, але найчастіше він застосовується при дослідженні твердофазних процесів за участю реагентів, підданих попередній механохімічній обробці. Тому механічна обробка впливає на реакційну здатність та реакції твердих тіл.

В процесі механічної активації твердих тіл частка механічної енергії, підведеної до твердого тіла під час активації, засвоюється твердим тілом у вигляді нової поверхні, лінійних і точкових дефектів.

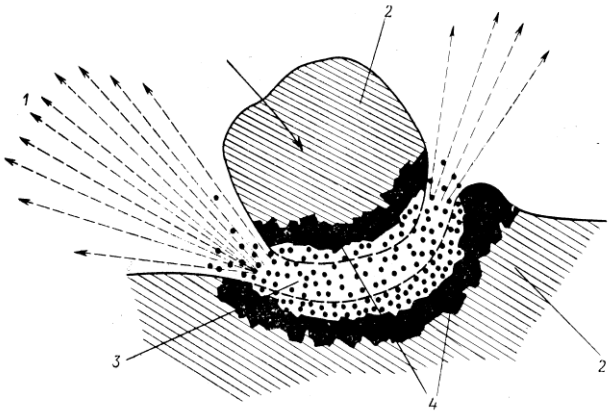


Рис. 2. Модель (Hainike G.), що пояснює механохімічні процеси, які відбуваються при ударі частинки об поверхню твердого тіла: 1 – фрактоеміссія (виникнення заряду за рахунок дроблення частинок); 2 – неспотворена структура; 3 – заряджені наночастинки речовини, що руйнується; 4 – розупорядкована структура

За допомогою механічної активації вдається використовувати в хімії ряд фізичних явищ, що відбуваються в твердих тілах при великих швидкостях деформації. До них відносяться: зміна структури твердих тіл; прискорення процесів дифузії при пластичній деформації; утворення активних центрів на свіжоствореній поверхні (рис. 2).

Проведення механічної активації в планетарних млинах – найбільш розповсюджена операція в механохімії. Це обумовлено, по-перше, відносною простотою проведення експерименту та, по-друге, тим інтересом, що виявляють до механохімії технологи, оскільки млин – один з найбільш розповсюджених апаратів для здійснення механічного впливу на речовину. Більша частина технологічних операцій пов’язана в основному з оптимізацією стадії подрібнення з метою досягнення максимальної поверхні твердої речовини при мінімальних затратах енергії (рис. 3). В основу закладено два основних принципи: по-перше, імпульсний характер процесу (чергування процесів виникнення поля напружень та його релаксації); по-друге, локальний характер механічного впливу на речовину (при механічній обробці поле напружень виникає не у всьому об’ємі твердої частинки, а тільки в зоні контакту з другою частинкою або з робочим тілом). Важливими є розміри області, в якій виникає поле напружень в процесі механічного впливу, а також час та форми існування такого поля (наприклад, як стрибок тиску), канали релаксації поля напружень (стрімке підвищення температури, утворення різних метастабільних форм, нової поверхні тощо) [4].

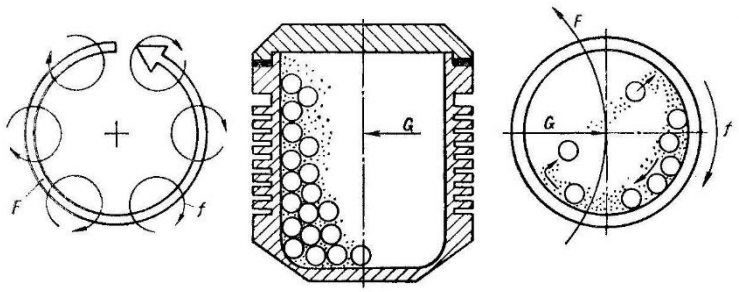


Рис. 3. Схема механо-активації в барабані планетарного млина розчинних та нерозчинних компонентів термостабільного зносостійкого покриття зерен абразиву: f – напрямок руху барабанів для помелу, F – напрямок руху водила, G – напрямок відцентрової сили

На ступінь подрібнення дисперсного матеріалу головним чином впливають такі фактори: маса матеріалу, що завантажується, час подрібнення, частота обертання опорного диску і кількість, розмір та маса кульок.

Методика експерименту та результати

Результати дослідження особливостей процесу формування двохкомпонентного розчинного покриття (B_2O_3+$CaCl_2$, B_2O_3+NaCl) на поверхні твердого тіла методом рідинно-фазного нанесення, що представляє собою процес осадження речовини-модифікатора, яка виділяється (кристалізується) з розчину речовини-модифікатора у вигляді кристалів або плівок на поверхню твердого тіла (зерна шліфпорошку), було представлено в нашій статті [5].

Відмінність цієї експериментальної роботи полягає в тому, що формування покриття відбувається з комбінованого розчину-суспензії з розчинних (порошок оксиду бору (B_2O_3) та нерозчинних компонентів (мікропорошок оксиду алюмінію (Al_2O_3), активований (подрібнений) до нанопорошку).

При випаровуванні рідкої фази відбувається кристалізація B_2O_3 з насиченого розчину. Частинки нерозчинного оксиду (Al_2O_3), що мають активовану поверхню внаслідок механохімічної обробки, виступають центрами кристалізації B_2O_3; на поверхні зерен шліфпорошку теж відбувається закріплення та зростання зерен покриття (кристалів B_2O_3). Зростання кристалів B_2O_3 відбувається внаслідок дифузії атомів з розчину. Розмір кристалів B_2O_3 – на частинках Al_2O_3 та на поверхні зерен шліфпорошку – збільшується до утворення суцільного покриву. Так в процесі зростання кристали B_2O_3 захоплюють частинки нерозчинного модифікатора (Al_2O_3). Таким чином утворюються складні кристали комбінованого покриття, де частинки Al_2O_3 є включеннями в кристалічній масі B_2O_3.

На рис. 4 показано схему процесу формування (осадження) комбінованого покриття – процесу фізичної адсорбції, де **адсорбент**ом (a) є первинний матеріал: шліфпорошок синтетичного алмазу / шліфпорошок кубічного нітриду бору / композиційний шліфпорошок з компактів на основі мікропорошків cBN, **адсорбат** (b) – осаджений шар суміші розчинних та нерозчинних речовин покриву (B_2O_3+Al_2O_3), **адсорбтив** (c) – насичений розчин-суспензія з B_2O_3 та Al_2O_3.

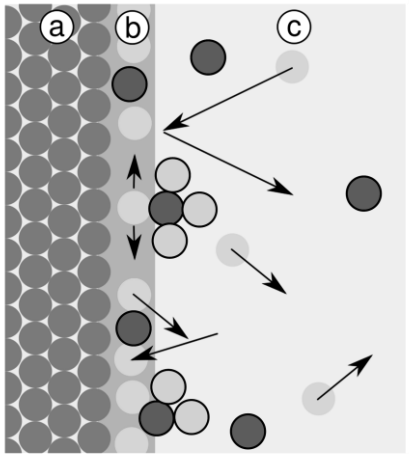


Рис. 4. Схема процесу формування комбінованого покриття з розчинних (B_2O_3) та нерозчинних (Al_2O_3) компонентів на зернах абразивного шліфпорошку з насиченого розчину-суспензії: a – адсорбент (шліфпорошок); b – адсорбат (покриття B_2O_3+Al_2O), c – адсорбтив (насичений розчин-суспензія з B_2O_3 та Al_2O_3). (○ – розчинний компонент (B_2O_3),● – нерозчинний компонент (Al_2O_3))

Так, вибраний досліджуваний порошок (25 карат[3]) зі складом: шліфпорошок синтетичного алмазу АС6 125/100; шліфпорошок кубічного нітриду бору КВ 125/100;

[3] для виготовлення одного шліфувального кругу необхідно 25 карат шліфпорошку.

композиційний шліфпорошок з компактів на основі мікропорошків cBN (КМ 3/1) КР 250/200, який змішували з активованим нерозчинним оксидом Al_2O_3, цю суміш змішували з 10–15 мл насиченого розчину оксиду (B_2O_3)[4] протягом 10 хв. із застосуванням магнітної мішалки – при нормальних умовах. Надлишок розчину зливали, густу суспензію, що залишилася, фільтрували. Вологу масу порошку висушували, розмішуючи при температурі 120ºС до сухого однорідного стану, і таким чином отримували шліфпорошок з комбінованим оксидним покриттям. Потім методом гравіметрії визначили відносну кількість покривної речовини, а також зміну термостійкості порошку з покриттям. Було проведено термічну обробку як первинних, так і модифікованих (з покриттям) зразків в повітряному середовищі в трубчастій печі при температурі 800–900ºС протягом 1.5 години. Зразки було зважено до та після нагрівання, за результатами зважування було вирахувано коефіцієнт термостійкості $К_{ТС}$. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1. **Результати модифікування (нанесення оксидного покриву) шліфпорошку синтетичного алмазу АС6 125/100, шліфпорошку кубічного нітриду бору КВ 125/100 та композиційного шліфпорошку з компактів Кп 250/200**

№ п/п	Порошок НТМ	Модифікатор	Масова доля модифікатора, %	Ктс
1	КР 250/200	–	–	0,90
2	КР 250/200 (3.0 г)	B_2O_3 (насич.) – 3.0 мл + Al_2O_3 (актив.) – 0.5 г	20,0	0,95
3	АС6 125/100	–	–	0,55
4	АС6 125/100 (3.12 г)	B_2O_3 (насич.) – 3.0 мл + Al_2O_3 (актив.) – 0.5 г	15,5	0,96
5	КВ 125/100	–	–	0,97
6	КВ 125/100	B_2O_3 (насич.) – 6.0 мл + Al_2O_3 (актив.) – 1.0 г	19,6	0,99

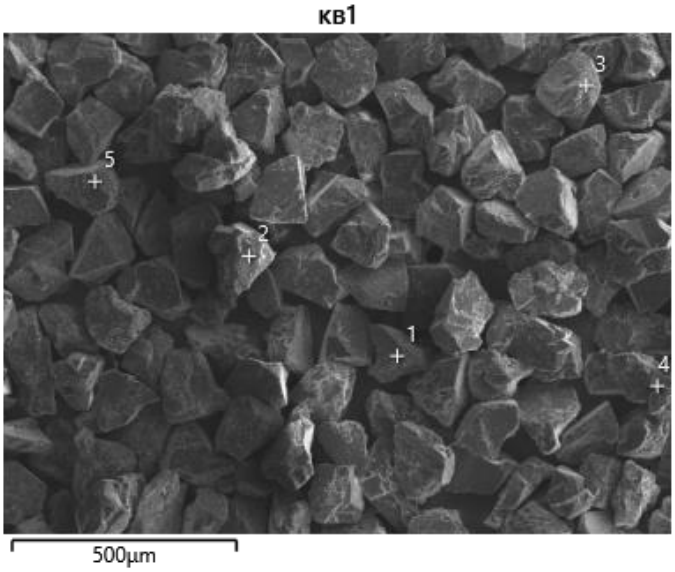
концентрація насиченого розчину B_2O_3 $Р_{B2O3}$ = 2,2 г/100 мл.

Результати дослідів показують, що комбіноване оксидне (B_2O_3+Al_2O_3) покриття на зернах шліфпорошку синтетичного алмазу ефективно підвищує термостійкість абразиву.

Зразки шліфпорошків з нанесеним на зерна покривом було досліджено методом електронної мікроскопії із застосуванням растрового електронного мікроскопу з енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів *INCA* 450 (*Oxford*). Визначено структурно-морфологічні характеристики, кількісний та елементний склад зразків з покриттями, модифікованих як окремо розчинним оксидом (B_2O_3), так і в поєднанні з нерозчинним оксидом (Al_2O_3).

Структурно-морфологічні характеристики зовнішньої будови та кількісного елементного складу зразку шліфпорошку з композиційного матеріалу на основі мікропорошку cBN, з нанесеним на зерна комбінованим покривом на основі суміші термостійких оксидів (B_2O_3+Al_2O_3), показано відповідно на рис. 5, *а, б*.

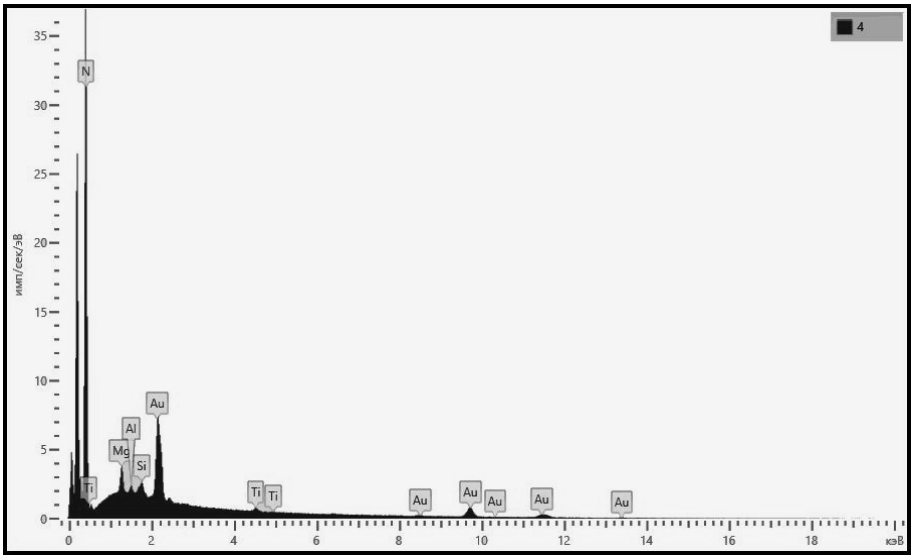
[4] концентрація насиченого розчину $Р_{B2O3}$ = 2.2 г / 100 мл.



Мітка спектру	5	2	1	4	3
B	46,36	46,23	46,16	44,16	45,51
N	52,66	52,83	51,50	51,83	53,43
O	0,76	0,74	2,19	3,48	1,00
Al	0,22	0,19	0,15	0,53	0,05
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Рис. 5. Шліфпорошок з композиційного матеріалу на основі мікропорошку cBN з комбінованим покриттям B_2O_3+Al_2O_3

Також було визначено морфометричні характеристики шліфпорошків з нанесеним на зерна комбінованим покривом на основі суміші термостійких оксидів (B_2O_3+Al_2O_3) (рис. 6) та розраховано значення ступеню і товщини покриву. Для цього були використані такі дані: шорсткість проекції зерна (*Rg*), питомий периметр проекції зерен ($p_{пт}$), число зерен (n_z) в одному караті, зовнішня питома поверхня ($F_{пт}$, м^2/кг), кількість (n) і середнє значення кутів загострення різальних кромок (φ), однорідність шліфпорошків за формоподібністю проекції зерен ($u_{фпро}$). Саме від цих характеристик слід очікувати найбільшого впливу на показники процесу обробки виготовленими експериментальними кругами. Ці значення подаються в табл. 2, Там же подаються значення ступеню покриву (μ) та його товщини (h).



Статис-тика	B	C	N	O	Al	Si	Ti	Fe	Co	Cu	Sr	W
Макс,	38,59	12,98	94,60	27,85	57,87	5,85	0,77	0,71	1,48	0,32	3,93	81,60
Мін,	38,59	7,32	9,90	1,0	0,79	0,19	0,35	0,26	0,22	0,32	3,93	3,67

Тип результату – % ваг.

Рис. 6. Елементний склад поверхні шліфпорошку з композиційного матеріалу на основі мікропорошку cBN, з комбінованим покриттям B_2O_3+Al_2O_3

Таблиця 2. **Значення морфометричних характеристик шліфпорошків з нанесеним на зерна комбінованим покривом на основі суміші термостійких оксидів (B_2O_3+Al_2O_3) та розрахованими значеннями ступеню і товщини покриву**

Матеріал покриву та ступінь покриву (μ, %)	Морфометричні характеристики та технологічні властивості основної фракції шліфпорошку								
	Rg	$P_{пт}$, мкм$^{-1}$	$F_{пт}$, м^2/кг	$u_{фпро}$	*h*, мкм	n_z, шт,	*n*, шт,	$n_z \times n$, шт,	φ, град,
B_2O_3 + Al_2O_3 (μ=17,42)	1,0719	0,0297	15,31	35,93	4,68	35443	9,90	350886	101,29

Дослідні зразки шліфпорошків з комбінованим оксидним покриттям: шліфпорошок синтетичного алмазу (АС6 125/100), шліфпорошок кубічного нітриду бору (КВ 125/100), композиційний шліфпорошок з компактів на основі мікропорошків cBN (КР 250/200, КР 125/100) було використано для виготовлення шліфувальних кругів.

Для обробки шліфувальними кругами було вибрано важкооброблюваний твердий сплав марки Т15К6[5] з розмірами зразка 63×15×7 мм, Режими шліфування: швидкість обертання кругу – 18 м/с, поперечна подача – 0,05 мм/пдв, хід, повздовжня подача – 0,57 м/хв, (для продуктивності обробки 200 мм^3/хв,) та 1,14 м/хв, (для продуктивності обробки 400 мм^3/хв).

Зносостійкість шліфувального інструменту оцінювалась за показником відносних витрат алмазів (*q*) та шорсткість обробленої поверхні за показником (*Ra*), Результати випробувань наведені в табл. 3 та табл. 4.

[5] WC – 79 %, TiC – до 15 %, Co – до 6 %.

Таблиця 3. **Експлуатаційні показники алмазних шліфувальних кругів на полімерній зв'язці В2-08 з відносною концентрацією зерен в 100 % АС6 125/100 з комбінованим оксидним покриттям (B_2O_3+Al_2O_3)**

Модифікування поверхні алмазних зерен в робочому шарі алмазних кругів 12А2-45° 125×5×3×32	Продуктивність обробки :			
	200 мм^3/хв,		400 мм^3/хв,	
	q, мг/г	*Ra*, мкм	*q*, мг/г	*Ra*, мкм
АС6 125/100 В2-08 100 без модифікування поверхні зерен	17	0,31	37	0,52
Модифікування B_2O_3 поверхні зерен (50 % зерен) та модифікування Al_2O_3 поверхні зерен (50 %)	7	0,37	17	0,43

Таблиця 4. **Показники шорсткості обробленої поверхні твердого сплаву Т15К6 алмазними шліфувальними кругами на полімерній зв'язці В2-08 з відносною концентрацією зерен в 100 % АС6 125/100 з комбінованим оксидним покриттям (B_2O_3+Al_2O_3) (при продуктивності обробки – 200 мм^3/хв)**

Модифікування поверхні алмазних зерен в робочому шарі алмазних кругів 12А2-45° 125×5×3×32	Показники шорсткості :			
	Ra, мкм	*Rmax*, мкм	*Sm*, мкм	*t50*, %
АС6 125/100 В2-08 100 без модифікування поверхні зерен	0,31	2,27	72	48,92
Модифікування B_2O_3 поверхні зерен (50 % зерен) та модифікування Al_2O_3 поверхні зерен (50 %)	0,37	1,94	50	57,08

З результатів досліджень видно, що нанесення комбінованого оксидного покриття (B_2O_3+Al_2O_3) на поверхню зерен шліфпорошку синтетичного алмазу АС6 125/100 гарантовано у 2 рази збільшує зносостійкість алмазних кругів як за невеликої, так і за підвищеної продуктивності обробки.

При використанні шліфпорошку АС6 125/100, на зерна якого нанесено комбіноване оксидне покриття (B_2O_3+Al_2O_3), шорсткість оброблюваної поверхні зменшується, а якість поверхні підвищується.

Аналогічні результати було отримано при випробуванні шліфувальних кругів з використанням шліфпорошку кубічного нітриду бору КВ 125/100 та композиційного шліфпорошку з компактів на основі мікро-порошків cBN $К_п$ 250/200, $К_п$ 125/100.

На підставі аналізу результатів проведених досліджень можна зробити висновки, що нанесення комбінованого покриття з розчинним та нерозчинним оксидами (B_2O_3+Al_2O_3) підвищує термостійкість як шліфпорошку синтетичного алмазу АС6 125/100, так і шліфпорошку кубічного нітриду бору КВ 125/100 та композиційного шліфпорошку з компактів на основі мікропорошків cBN; експлуатаційні показники шліфувальних кругів з цими шліфпорошками підвищуються, якість обробленої поверхні також підвищується.

Висновки

1. Розроблено метод рідиннофазної обробки зерен шліфпорошків багатокомпонентними комбінованими кисне-, силікато- та карбідовмісними речовинами (розчинні оксиди та силікати, нерозчинні – активовані механохімічним методом – оксиди і карбіди), в результаті чого на зернах абразиву утворюються термостабільні зносостійкі покриття.
2. Розроблено базову технологію нанесення на зерна шліфпорошків багатокомпонентного комбінованого покриття з суспензії розчинних та не розчинних оксидів (B_2O_3, Al_2O_3).
3. Механохімічним методом в енергонапруженому подрібнюючому апараті (планетарний млин) під впливом механохімічної активації було виготовлено нано- та субмікропорошки розчинних та нерозчинних оксидів (B_2O_3, Al_2O_3) з активацією поверхні цих порошків для утворення комбінованого кисневмісного покриття.
4. Формування покриття відбувається з комбінованого розчину-суспензії з розчинних (порошок оксиду бору (B_2O_3)) та нерозчинних компонентів (мікропорошок оксиду алюмінію (Al_2O_3), активований (подрібнений) до нанопорошку).
5. Комбіноване оксидне (B_2O_3+Al_2O_3) покриття на зернах шліфпорошку синтетичного алмазу ефективно підвищує термостійкість абразиву, Так, для АС6 125/100 $К_{тс}$ зростає від 0,55 до 0,96.
6. Визначено структурно-морфологічні характеристики зовнішньої будови та визначено кількісний елементний склад поверхні зразків шліфпорошків з нанесеним на зерна комбінованим покривом на основі суміші термостійких оксидів (B_2O_3+Al_2O_3).
7. Визначено морфометричні характеристики шліфпорошків з нанесеним на зерна комбінованим покривом на основі суміші термостійких оксидів (B_2O_3+Al_2O_3) та розраховано значення ступеню і товщини покриву.
8. Нанесення комбінованого покриття з розчинним та нерозчинним оксидами (B_2O_3+Al_2O_3) підвищує термостійкість як шліфпорошку синтетичного алмазу АС6 125/100, так і шліфпорошку кубічного нітриду бору КВ 125/100 та композиційного шліфпорошку з компактів на основі мікропорошків cBN; експлуатаційні показники шліфувальних кругів з цими шліфпорошками підвищуються гарантовано в 2 рази, якість обробленої поверхні також підвищується.

Автори висловлюють подяку д.т.н. Петасюку Г.А. за визначення морфометричних характеристик шліфпорошків та розрахунок значення ступеню і товщини покриву.

V.G. Poltoratskiy, **O.O. Bochechka**, **V.I. Lavrinenko**, **O.O. Pasichnyi**, **O.V. Leshchenko**, **V.A. Bilochenko**, **V.V. Bilorusets**

V. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine

FORMATION OF A COMBINED MULTICOMPONENT THERMOSTABLE WEAR-RESISTANT COATING ON THE SURFACE OF GRAINS OF ABRASIVE GRINDING POWDERS

The process of applying a multicomponent combined oxygen-containing coating on the grains of grinding powders intended for the manufacture of grinding wheels has been investigated in order to increase the thermal stability and wear resistance of the tool. The objective of the research is to develop a method of liquid-phase treatment of grinding powder grains with multicomponent combined oxygen-, silicate- and carbide-containing substances (soluble oxides and silicates, insoluble oxides and carbides activated by mechanochemical method), as a result of which thermally stable wear-resistant coatings are formed on the abrasive grains. The basic technology of applying a multicomponent combined coating from a suspension of soluble and insoluble oxides (B_2O_3, Al_2O_3) to the grinding powder grains has been developed. The results of using abrasive powders with a combined coating in diamond-abrasive tools are presented.

***Key words**: grinding powders, synthetic diamond, cubic boron nitride (cBN), composite grinding powders, oxides, multicomponent combined coatings, thermal stability, wear resistance.*

В.Г. Полторацкий, **А.А. Бочечка**, **В.И. Лавриненко**, **О.В. Лещенко**,
О.О. Пасичный, **В.П. Билоченко**, **В.В. Белорусец**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ФОРМИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЁРЕН ШЛИФПОРОШКОВ АБРАЗИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследован процесс нанесения многокомпонентного комбинированного кислородосодержащего покрытия на зёрна шлифпорошков, предназначенных для изготовления шлифовальных кругов, с целью повышения термостабильности и износостойкости инструмента.

Задача исследования – разработка метода жидкофазной обработки зёрен шлифпорошков многокомпонентными комбинированными кислородо-, силикато- и карбидосодержащими веществами (растворимые оксиды и силикаты, нерастворимые – активированные механохимическим методом – оксиды и карбиды), в результате чего на зёрнах абразива образуются термостабильные износостойкие покрытия.

Разработана базовая технология нанесения на зёрна шлифпорошков многокомпонентного комбинированного покрытия из суспензии растворимых и нерастворимых оксидов (B_2O_3, Al_2O_3).

Представлены результаты использования абразивных порошков с комби-нированным покрытием в алмазно-абразивном инструменте.

***Ключевые слова**: шлифпорошки, синтетический алмаз, кубический нитрид бора (cBN), композиционные шлифпорошки, оксиды, многокомпонентные комбинированные покрытия, термостабильность, износостойкость.*

Література

1. Лавріненко В. І., Полторацький В. Г., Пасічний О. О., Петасюк Г. А., Солод В. Ю., Музичка Д. Г. Аналіз наявного зв’язку між фізичними властивостями оксидів для отримання модифікованих термостійкими оксидами алмазних шліфпорошків з метою доправлення оксидних матеріалів в зону обробки // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 22. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2019. – С. 436–440.
2. US Patent 5230718. B24D 3/00. Coated abrasive grains and a manufacturing method therefor // T. Oki, Y. Fukuta, E. Hisada, S. Aoki. – Filed: March 23, 1992; Date of Patent: July 27, 1993.
3. US Patent Application US 2021/0002533. A1 C09K 3/14. Shaped siliceous abrasive agglomerate with shaped abrasive particles, abrasive articles, and related methods / T. Skorina, N. B. Adefris. – PCT Filed: March 1, 2019; Pub. Date: Janary 7, 2021.
4. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ /| Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216.
5. Полторацкий В. Г., Бочечка А. А., Лавриненко В. И., Ткач В. Н., Петасюк Г. А., Билоченко В. А., Лещенко О. В., Грищенко Г. С. Модифицирование шлифпорошков синтетического алмаза и компактов на основе микропорошков cBN термостойкими оксидами и хлоридами методом жидкофазного нанесения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и

применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 22. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2019. – С, 317–327.

Надійшла 07.06.21

References

1. Lavrinenko, V.I., Poltoratskiy, V.G., Pasichnyi O.O., et al. (2019). Analiz naiavnoho zviazku mizh fizychnymy vlastyvostiamy oksydiv dlia otrymannia modyfikovanykh termostiikymy oksydamy almaznykh shlifporoshkiv z metoiu dopravlennia oksydnykh materialiv v zonu obrobky [Analysis of the existing relationship between the physical properties of oxides to obtain diamond grinding powders modified with heat-resistant oxides to deliver oxide materials to the treatment area]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 436–440 [in Ukrainian].
2. Oki T., Fukuta Y., Hisada E., & Aoki S. (1993). Patent of USA 5230718.
3. Skorina T., Adefris N. B. (2021). Patent Application of USA 2021/0002533.
4. Boldyrev V.V. (2006). Mehanohimiia i mehanicheskaia aktivatsia tverdyh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solid substances]. *Uspehi himii – Advances in chemistry, 75, 3,* 203–216 [in Russian].
5. Poltoratskiy, V.G., Bochechka, O.O., Lavrinenko, V.I., et al. (2019). Modifitsirovanie shlifporoshkov sinteticheskoho almaza i kompaktov na osnove mikroporoshkov cBN termostoikimi oksidami i khloridami metodom zhidko-faznoho naneseniia [Modification of synthetic diamond grinding powders and compacts based on cBN micropowders with heat-resistant oxides and chlorides by the method of liquid-phase deposition]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 317–327 [in Russian].

УДК 54.057 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-307-311

V. Z. Turkevych, Academician of NAS of Ukraine, **Yu. Yu. Rumiantseva**, Ph.D in Technical Science; **O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev.** junior researchers, **O. V. Kushch**, **Yu. I. Sadova,** engineers**; D. V. Turkevych**, Candidate of Chemistry

V. Bakul Institute for superhard materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2, Avtozavodskaya Str., Kyiv, 04074, e-mail: yrumuanceva@gmail.com

THERMODYNAMIC CALCULATION OF Ga–N MELTING DIAGRAM UNDER ATMOSPHERIC AND HIGH PRESSURES

It was done melting diagram calculation of Ga–N system at atmospheric pressure (0,1 MPa) and at high pressures (1; 4; 6 GPa) within the phenomenological thermodynamics models. It is shown that increasing of pressure up to 6 GPa doesn't lead to the new phases formation, but allows to extend the temperature range of gallium nitride wurtzite modification stability up to 2615 K (the temperature above which the gas-peretechnic reaction ($2GaN \leftrightarrows 2Ga_L + N_2\uparrow$) occurs).

Key words: *GaN, high pressures, thermodynamic calculations, ThermoCalc*

Introduction

GaN is an extremely important material for many applications in electronics and optoelectronics. The technology of fabrication of such optoelectronic or high speed electronic devices involve processes that require the direct contact of the solid, liquid and gas phase near equilibrium conditions [1]. Knowledge of thermal stability and phase diagram «pressure-temperature-composition» is important for under-standing the boundary conditions for obtaining high-quality gallium nitride single crystals using various methods (HVPE, CVD, HPHT, etc.), as well as for understanding the boundary conditions for stable operation of devices where GaN crystals used as semiconductor elements. Therefore, in this work, Ga–N diagram thermodynamic calculations at different pressures (0.1 MPa, 1 GPa, 6 GPa) were performed in order to solve this class of problems and to find optimal conditions for growing high-quality GaN single crystals.

Thermodynamic calculations

Experimental data analysis (the compound formation and appearance of the liquid phase temperatures) published in [2, 3] showed that GaNw is a constant composition phase, and in the liquid phase there is no stratification. When was done the behavior describing of nitrogen and gallium at high temperatures, it was also necessary to take into account that at high pressures nitrogen is a supercritical fluid, and gallium is a metal with the widest temperature of liquid phase range (from 302 to 2400 K) [4].

To describe the dependence of Gibbs free energy on the nitrogen concentration in solid gallium it was used the model with two sublattices. To describe the dependence of Gibbs free energy on the nitrogen concentration in liquid gallium it was used the subregular solutions model. Wurtzite gallium nitride described as a phase with constant composition in the CEF approximation [5]. The models parameters for calculating of Ga–N system phase diagram under atmospheric pressure are involved from [1].

High pressures cause a free Gibbs energy increase for the each phase by the $\int_{\mathrm{o}}^{\mathrm{p}} V_m^{ph} dp$, value, where V_m^{ph} is the molar volume of the phase with the structure Ph. Bulk modules, thermal expansion coefficients (CTE), phases' molar volumes and molar volumes' changes from temperature, for solid phases (gallium and gallium nitride) were taken from the literature summarized in the publication [6], and the bulk modules of liquid phases were described in such a way as to minimize deviations from experimental data (namely: melting temperatures dependences on pressure). The liquid phase volume calculated by the formula:

$$V_m^L = x_{\mathrm{Ga}} V_{Ga}^L + x_{\mathrm{N}} V_N^L + x_{\mathrm{Ga}} x_{\mathrm{N}} V^{mix},$$

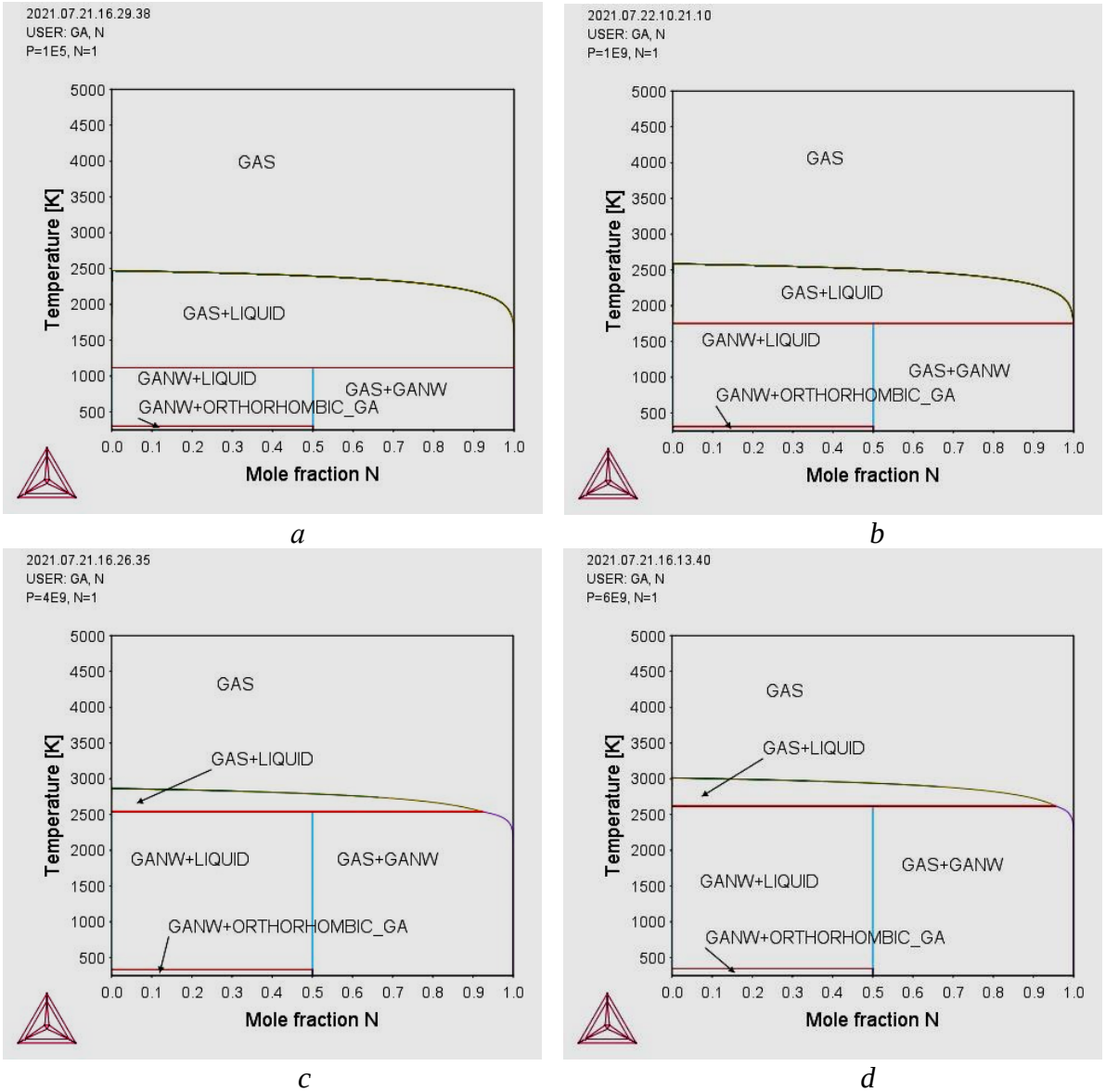
where $V_m^L, V_{Ga}^L, V_N^L, V^{mix}$ – the volumes of liquid phase, liquid gallium, liquid (fluid) nitrogen and the mixing volume respectively, m^3/mol; x_{Ga}, x_N – the mole fractions of gallium and nitrogen respectively.

The dependence of Gibbs free energy on pressure calculated in the approximation [7]. Thermodynamic parameters that affect the change in the Gibbs free energy under pressure for the phases of Ga–N system shown in the Table.

Phases' thermodynamic parameters in Ga–N system

Phase	Molar volume, m^3/mol	Bulk modulus, GPa	Dependence coefficient of bulk modulus versus pressure	CTE, K^{-1}
GaL	$11.85 \cdot 10^{-6}$	48	9,1	$11{,}4 \cdot 10^{-5}$
Gag	$11.8 \cdot 10^{-6}$	48	9,1	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
GaNw	$13.72 \cdot 10^{-6}$	207	3,0	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$
N	$170.0 \cdot 10^{-6}$	1,77	0,1	$14{,}8 \cdot 10^{-5}$

Ga–N system's melting diagrams at different pressures, calculated using the above model representations using the software package ThermoCalc [8] shows at Figure. Thus, the calculations showed no transition of wurtzite gallium nitride to cubic modification at these pressures. Analysis of the obtained data shows that for all pressures up to 6 GPa is characterized by the presence of a gas-peretictic reaction with the formation of liquid gallium and molecular nitrogen, which coincides with the experimental data in [9]. In this work, it was showed that Ga–N system is characterized by the passage of this reaction even at a pressure of 9 GPa, without the formation of a cubic modification of GaN. Moreover, pressure increasing leads to a passage temperature increase of this reaction: for instance, at atmospheric pressure, this reaction occurs at a temperature of 1115 K, at 1 GPa – at a temperature of 1750 K, at a pressure of 4 GPa – 2550 K, and at a pressure of 6 GPa the reaction is already occurs at 2615 K.



Phase diagrams of Ga–N system at 0,1 MPa (a), 1 GPa (b), 4 GPa (c) ma 6 GPa (d)

At the same time, the temperature range of liquid gallium existence increase insignificantly, which is associated with a small difference between the molar volumes of solid and liquid gallium.

Thus, the combination of the two above effects that appear in the Ga–N system with increasing pressure (namely, a slight increase in the temperature of liquid gallium existence, and a signifi0cant increase in the decomposition temperature of gallium nitride to liquid gallium and molecular nitrogen)

leads to a significant expansion of the temperature range of stability of gallium nitride in the Ga–N system, which coincides with the literature data [10]. Most likely, this is because pressure increasing in Ga-N system allows increasing the nitrogen solubility in liquid gallium, and therefore, to activate the interaction of gallium and nitrogen with gallium nitride formation according to the equation:

$$Ga+0{,}5N_2 \rightarrow GaN$$

Conclusions

A pressure increasing up to 6 GPa expands the temperature range of gallium nitride existence and increases the solubility of nitrogen in liquid gallium. Under such conditions, the addition of one more element that dissolves GaN in the liquid state will ensure the existence of a liquid solution saturated with a significant amount of nitrogen and gallium, which, in turn, will provide the possibility of gallium nitride crystallization at high pressures and temperatures from molten solution.

Acknowledgments

These studies were performed as part of the project-winner of the competition «Support to research of leading and young scientists» for research and development «Gallium nitride single crystals: high pressure, structure, properties», funded by the National Research Foundation of Ukraine (project registration number – 2020.02/0078).

В.З. Туркевич, Ю.Ю. Румянцева, О. В. Савіцький, С. О. Гордєєв, О. В. Кущ, Ю. І. Садова, Д.В. Туркевич

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ Ga–N ЗА АТМОСФЕРНОГО ТА ВИСОКИХ ТИСКІВ

В межах моделей феноменологічної термодинаміки виконаний розрахунок діаграми плавкості системи Ga–N при атмосферному тиску (0,1 МПа) та при високих тисках (1; 4; 6 ГПа). Показано, що підвищення тиску до 6 ГПа не приводить до утворення нових фаз, проте дозволяє розширити температурний інтервал стабільності вюрцитної модифікації нітриду галію аж до 2615 К за умови збереження газоперитектичної реакції $2GaN \leftrightarrows 2Ga_L + N_2 \uparrow$.

Ключові слова: *GaN, високі тиски, термодинамічні розрахунки, ThermoCalc*

В.З. Туркевич, Ю.Ю. Румянцева, О. В. Савицкий, С. О. Гордєєв, О. В. Кущ, Ю. І. Садова, Д. В. Туркевич

Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ ПЛАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ Ga–N ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИЯХ

В рамках моделей феноменологической термодинамики выполнен расчет диаграммы плавкости системы Ga–N при атмосферном давлении (0,1 МПа) и при высоких давлениях (1; 4; 6 ГПа). Показано, что повышение давления до 6 ГПа не приводит к образованию новых фаз, однако позволяет расширить температурный интервал стабильности вюрцитной модификации нитрида галлия до 2615 К при сохранении газоперитектичной реакции $2GaN \leftrightarrows 2Ga_L + N_2 \uparrow$.

Ключевые слова: *GaN, высокие давления, термодинамические расчеты, ThermoCalc*

Література

1. Unland J., Onderka B., Davydov A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamics and phase stability in the Ga–N system // Journal of Crystal Growth – 2003. – V. 256. – P. 138–143; doi:10.1016/S0022-0248(03)01352-6.
2. Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth / W. Utsumi; H. Saitoh; H. Kaneko, et. al. // Nature Materials. – 2003. – V. 2, N 11. – P. 735–738; doi:10.1038/nmat1003.
3. The new insight into gallium nitride (GaN) melting under pressure / S. Porowski, B. Sadovyi, S. Gierlotka, et. al. // arXiv preprint arXiv:1408.3254
4. CRC handbook of chemistry and physics, 85th Edition / under Lide, D. R. edition – CRC press. – 2712 p.
5. Hillert M. The compound energy formalism // J. Alloys Compd. – 2001. – V. 320, N 2. – P. 161–176; doi: 10.1016/S00925-8388(00)01481-X**.**
6. Springer Nature Switzerland AG, Part of Springer Nature [Electronic resource]. – Access mode: https://www.springernature.com/gp/products/ journals.
7. Murnaghan F. D. The compressibility of media under extreme pressures // Proc. Nation. Acad. Sci. USA. – 1944. – V. 9, N 30 – P. 244–247; https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244.
8. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science / J-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund et. al. // Calphad. – 2002. – V. *2*, N 26. – P. 273–312; https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
9. Physical properties of Ga-Fe-N system relevant for crystallization of GaN–Initial studies. / B. Sadovyi, P. Sadovyi, I. Petrusha, et. al. // Journal of Crystal Growth. – 2019 – V. 507 – P. 77–86; https://doi.org/10.1016/ j.jcrysgro.2018.10.035.
10. The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature / S. Porowski., B. Sadovyi., S. Gierlotka, et. al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – V. 85. – P. 138–143; doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.05.006.

Received 09.08.21

References

1. Unland, J., Onderka, B., Davydov, A., & Schmid-Fetzer, R. (2003). Thermodynamics and phase stability in the Ga–N system. *Journal of Crystal Growth*, *256*, 33–51.
2. Utsumi, W.; Saitoh, H.; Kaneko, H.; Watanuki, T., et. al. (2003). Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth. *Nature Materials*, *2*, *11*, 735–738.
3. Porowski, S., Sadovyi, B., Gierlotka, S., Rzoska, S. J., et.al. (2014). The new insight into gallium nitride (GaN) melting under pressure. *arXiv preprint arXiv:*1408.3254.
4. Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics (V. 85*). CRC press.
5. Hillert, M., (2001). The compound energy formalism. *J. Alloys Compd.*, *320*, *2*, 161–176.
6. Springer Nature Switzerland AG, Part of Springer Nature. *www.springernature.com*. Retrieved from https://www.springernature.com/gp/products/ journals.
7. Murnaghan, F.D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nation. Acad. Sci. USA*, *9*, 30, 244–247.
8. Andersson, J-O., Helander, T., Höglund, L. et. al. (2002). Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*, *2*, *26*, 273–312.
9. Sadovyi, B., Sadovyi, P., Petrusha, I., et. al. (2019). Physical properties of Ga–Fe–N system relevant for crystallization of GaN–Initial studies. *Journal of Crystal Growth*, *507*, 77–86.
10. Porowski, S., Sadovyi, B., Gierlotka, S., et al. (2015). The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature. *J. Phys. Chem. Solids*, *85*, 138–143.

УДК 54.061 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-312-325

I. A. Petrusha, D. Sc.[1]; **B. S. Sadovyi**, Ph.D.[2, 3], **P. S. Sadovyi**, Eng.[2];
A. S. Osipov, **Yu. Yu. Rumiantseva**, Ph. D.[1]; **P. A. Balabanov**, Ph. D.[4]; **P. Klimczyk**, D. Sc.[5];
Yu. I. Sadova, Ph. D. Student[1], **O. V. Savitskyi**, **S. O. Hordieiev**, **T. O. Sakal**, Junior Researchers[1]

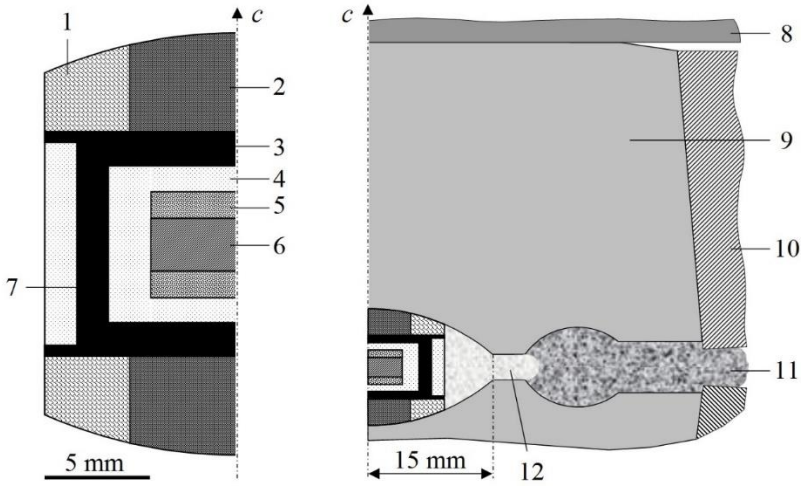
[1]V.M. Bakul Institute for superhard materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2, Avtozavodska str., 04074 Kyiv, Ukraine, e-mail: dialab@ism.kiev.ua
[2]Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, 29/37, Sokolowska str., 01-142 Warsaw, Poland, e-mail: bsad@unipress.waw.pl
[3]Faculty of Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyryla i Mefodiya str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: bogdan.sadovyi@lnu.edu.ua
[4]EcoDiamond GmbH, Silder Moor 3, 18196, Dummerstorf, Germany, e-mail: pavlo@ecodiamond.eu
[5]Institute of Advanced Manufacturing Technology, Wrocławska 37A, 30-011 Kraków, Poland, e-mail: piotr.klimczyk@kit.lukasiewicz.gov.pl

INVESTIGATION OF GaN BEHAVIOR IN CONTACT WITH FE, $Fe_{2-4}N$ AND Co/Cr AT HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES

In this work behavioral features of gallium nitride (GaN) being in contact with Fe, $Fe_{2-4}N$ and $(Co/Cr)_{eut}$ under high-pressure (6–8 GPa) high-temperature (up to 2000 °C) conditions (HP-HT) have been described. Preparatory stages of experimental research including thermobaric calibration of the toroidal HP apparatus using thermocouple method considering some melting results of a number of metals and alloys such as Pt, $(Mo–C)_{eut}$, Fe, $Fe_{2-4}N$, $(Co/Cr)_{eut}$, Cu and Pr under pressure are highlighted in detail. The gallium nitride was found to dissolve in the Fe, $Fe_{2-4}N$ and $(Co/Cr)_{eut}$ melts as evidenced by increasing of sample weights (non GaN part). As a rule, changes of mass took place starting from temperatures below the melting point of a pure material (sample) that is obviously due to contact melting at the GaN-sample interface. At a fixed pressure and isochronous experimental conditions the degree of GaN dissolution strongly depends from temperature for all systems under consideration. For temperature region of 1800–2000 °C a mass increasing of the second component in GaN–Fe, GaN-$Fe_{2-4}N$ and GaN–$(Co/Cr)_{eut}$ pairs due to GaN dissolving reach 20–30 wt. %. There was a tendency to decreasing of GaN solubility coursed by pressure reducing as it was noted on example of the GaN–$(Co/Cr)_{eut}$ pair. Regarding the equilibrium concentrations of Ga and N in melts of Fe, $Fe_{2-4}N$ and $(Co/Cr)_{eut}$ alloy the final conclusion will be received after examination of quenched samples by EDX, XRD, Raman spectroscopy and other methods.

***Key words**: gallium nitride, high pressure and high temperature, contact melting, dissolution in melts, iron, iron nitride, $(Co/Cr)_{eut}$ alloy*

Studies of the physicochemical processes of the interaction of gallium nitride (GaN) with melts of metals and alloys (*Me*) at high pressures and temperatures are important in the context of highly efficient growth systems search both spontaneous mass crystallization and the perfect GaN crystals growing by temperature gradient methods. It is advisable to study the behavior of GaN–*Me* systems at temperatures exceeding the contact melting ones using toroidal apparatus with special designs of high-pressure cells (HPC). This work describes in detail the preparatory stages of the experimental research including the calibration of the high-pressure apparatus (*HPA*) for temperature and pressure. A relatively simple methodology was used to study the thermobaric behaviors of a number of *Me* and GaN-Fe, GaN–$Fe_{2-4}N$ and GaN–$(Co/Cr)_{eut}$ contact pairs. The composition of the cobalt-chromium alloy corresponded to the eutectic containing 46.5 at. % Cr. The degree of GaN dissolution was evaluated on the basis of the change in the weight of the *Me* samples *post factum*.



a *b*

Fig. 1. Central part (half axial section) of HPC assembly (a) and formation of a locking system (deformable seal) at compression of HPAT-30 (b):a – location of parts in HPC (1 – heat insulating pyrophyllite ring; 2 – axial heater pressed from natural low-ash graphite mixed with 40 vol. % ZrO_2; 3 – pressed caps of natural low ash graphite; 4 – pressed capsule of CsCl mixed with 10 wt. % ZrO_2; 5 – GaN powder; 6 – sample of Fe, Fe2-4N or (Co-Cr)eut alloy; 7 – cylindrical heater made of electrode graphite grade R8710 (SIGRAFINE, bulk density d = 1.88 g/cm3); b – deformable seal formation at c-axis compression of the apparatus (8 – bearing plate, 9 – hard alloy inserts, 10 – fastening steel ring, 11 – external deformable seal (pressed calcite), 12 – zone of internal deformable seal (bulk lithographic stone)

Having been used technique gives way to make samples convenient for subsequent electron microscopic studies.

The necessary HP–HT conditions were created using a toroidal type apparatus of the «HPAT-30» model [1]. The available level of *p,T*-parameters for HPAT-30 is usually limited by a pressure of about 8 GPa and a temperature of 2400 °C. The volume of the high-pressure zone is determined by the dimensions of the spherical cavity volume (segments) in the oppositely directed carbide inserts of the apparatus. The segment base diameter is 30 mm and a sphere radius is 22,5 mm. In the initial state, after the placement of the HPC, the distance between the bases of the segments is 8.3 mm. In the compressed apparatus, after the convergence of the inserts, it is approximately 2,7 mm (fig. 1).

HPAT-30 assumes the use of the DO-043 model press to reach necessary nominal axial loading force F = 16.35 MN at oil pressure in the plunger system equal to 101,3 MPa. When high pressure is created, deformable interlayers in the zones of the inner and outer seals prevent possible depressurization of the device, and also block the radial outflow of materials from the central zone of the HPC, where the sample in the capsule and the graphite heater are located (see fig. 1).

Specificities of HPAT-30 temperature calibration with evaluating of the pressure at a high-temperature range. Two methods of temperature calibration were used. In the first, the standard approaches with applying of thermocouple sensor were used [2]. In the second, melting of the substances depending on pressure was took into consideration. The coordination of results obtained makes it possible to estimate the magnitude of pressure at high temperatures.

At thermocouple calibration the junction of Pt–Rh (30 wt. %) and Pt–Rh (6 wt. %) electrodes was located in the center of the HPC which was filled by graphite-like boron nitride in the form of a compacted powder to a density of d ≅ 1,8 g/cm^3. The electrodes were placed in a ceramic case made of Al_2O_3 in order to exclude the shunting of the measuring circuit by the heater. The determination of the temperature depending on the power of the electric current of the heater was carried out in 6 independent similar experiments. Compilation of the obtained data was used to construct a calibration curve by means of polynomial approximation (fig. 2).

The analytical expression for the obtained approximate relation has the form of a polynomial

$$T(P) = 17{,}18456 + 0{,}2414 \cdot P + 1{,}48784 \cdot 10^{-5} \cdot P^2, \quad (1)$$

where T – temperature, °C; P – electrical power, W.

For temperatures exceeding 1900 °C an extrapolation was used, according to an approximation (1). As seen in fig. 2, in the temperature range 1200–2400 °C linear approximation $T(P) = 0{,}4 \cdot P - 390$ is entirely applicable. Therefore a change in power of 100 W causes a temperature change about 40 °C. Note that automated power control system used in this research has allowed to set and maintain electrical power in increments of 1 W, which at above temperature range corresponds to $\Delta T(P) \cong 0{,}4$ °C.

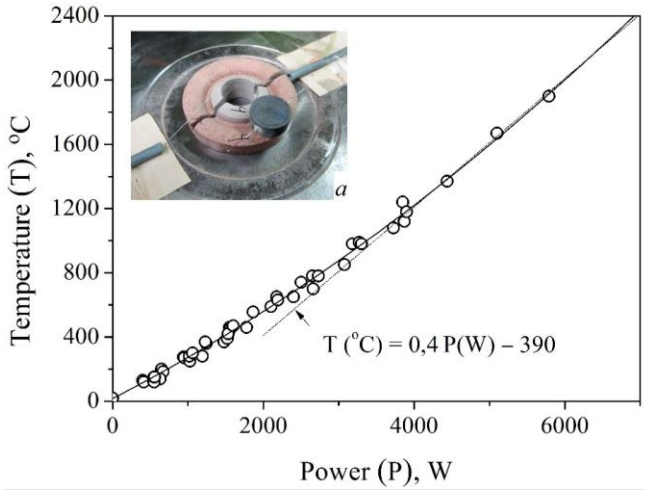


Fig. 2. Temperature calibration graph of HPAT-30 for the HPC center, depending on the current power in the heater: a – introduction of a thermocouple followed by diametrical wiring of thermoelectrodes

The real pressure in the cell at high temperatures was estimated based on the known data on Pt melting [3] and contact eutectic melting in the Mo–C system [4–6]. The procedure consisted in the experimental determination of the temperature interval ΔT between the melting points of Pt and $(Mo–C)_{eut}$, knowing which it is possible to determine the pressure in the *HPC* (fig. 3).

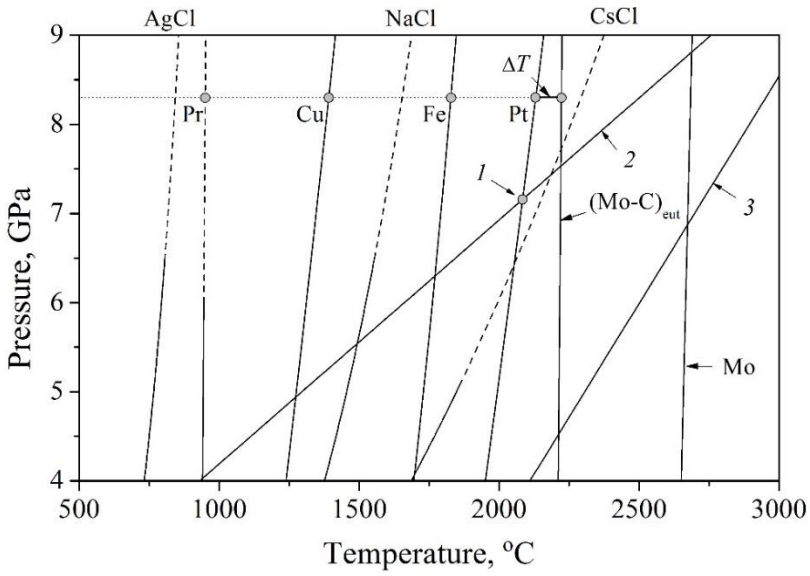


Fig. 3. Melting lines of substances: 1 – intersection of the Pt melting line with the diamond-graphite equilibrium line (2) [7], which defines the reference point with coordinates T = 2084 °C and p = 7.15 GPa; 3 – line of decomposition of GaN [8]; data for metals Pr, Cu and Fe, as well as chlorides Ag, Na and Cs, are borrowed from reviews of E. Yu. Tonkov [9]. The interval ΔT = 90 °C corresponds to the pressure in the cell p ≅ 8.3 GPa

About parameters of thermobaric action were also judged based on analysis of data on Me melting taking into account the known Tm(p) dependences – Fe, Al, and Pr [9]; Ni and Cu [3] (fig. 3). Note that the melting points of praseodymium and eutectic $(Mo–C)_{eut}$ are practically independent of pressure.

Sodium chloride or the CsCl–NaCl salt system which forms a low-melting eutectic with 35,5 mol. % NaCl was used as a flux. At normal pressure the melting point of the eutectic is 495 °C [10]. In the case of fusible Pr a silver chloride is the most suitable medium having a lower melting point. The T_m (p) dependence for CsCl is known up to 5 GPa, for Pr up to 6 GPa, and for AgCl and NaCl up to 6,5 GPa [9]. Data shown in fig. 3 for these substances (dotted lines) are calculated in the first approximation using adequate extrapolation of the approximating functions obtained by mathematical processing of the available experimental data.

The *Me* samples, usually in the form of small fragments (pieces) of irregular shape ranging in size from 1 to 3 mm, were pressed into the salt using a steel mold making close to non-porous «sample melting module». The module was inserted into the capsule (4) instead of GaN (5) and sample (6) (see fig. 1, a). In some cases, a small amount of 0,3–0,4 mm diamond crystals were placed in the salt together with the Fe, Pt, and Mo samples. For experiments with Mo eutectic melting the cylindrical samples of 3,7 mm in diameter and of 3 mm in thickness were prepared. The Pt samples had equal diameter and thickness about 2 mm. The cylinders by a flat surface were mounted on a 0,5 mm thick substrate from low-ash crystalline graphite placed at the bottom of the capsule.

In all experiments the compression force of the HPA was kept constant at the nominal value F = 16.35 MN. The duration of the thermobaric action was 90 s. Determination of the electric power value at which the sample begins to melt involves performing several experiments with successive narrowing of the uncertainty interval ΔP (bisection method). After completion of the experiment, the sample was removed from the salt by dissolving it in water. Post factum the melting of metals was indicated by a change in the shape of the samples – the appearance of convex areas on flat surfaces, rounding of sharp tops and edges, folding into a drop, and smoothing of the roughness profiles during contact melting. Under thermobaric action the hydrostatic compression conditions are realized in molten salts. In liquid media the effects of convective and gravitational migration of samples in the flux melt are also possible. Usually under the action of gravitational forces Me samples, which have a higher density in comparison with the density of the salt melt, sank to the bottom of the capsule.

Many characteristic features of the behavior of above metals make it possible to draw quite definite conclusions regarding the conditions of thermobaric action, as can be seen below in the text. The methodological approach proposed in the work assumes the uniformity of the HPC design, the invariability of the geometric parameters of the parts in the assemblies and the materials used, in particular the maximum possible similarity of heaters made of high-quality electrode graphite of the R8710 type (SIGRAFINE, bulk density d = 1,88 g/cm^3). Of course, all these factors, along with the technical state of the HPAT-30, can have a significant effect on the convergence of the experimental results.

Contact eutectic melting in Mo–C and Pt–C systems. At temperatures not high enough to melt pure Mo the effect of eutectic melting in contact with the graphite – C(gr), substrate can be so significant that the resulting melt begins to behave like a diamond-producing catalyst-solvent. The infiltration process of melt penetration under the action of high pressure covered a significant part of the substrate volume. As a result, a spontaneous mass crystallization of diamond was observed with the formation of a strong intergrowth in the form of a fine-grained «diamond brush» concentrically located around the edge of the sample. In this case, the upper part of the Mo sample retained its cylindrical shape without any signs of metal melting (fig. 4, *a*). In the next series of experiments, narrowing the range of uncertainty in the electrical power of the heater ΔP in accordance with bisection method scheme, the value of P was recorded, at which the first signs of contact melting appeared – smoothening of the roughness profile on the sample surface in the absence of diamond formation (fig. 4, *b*, *c*).

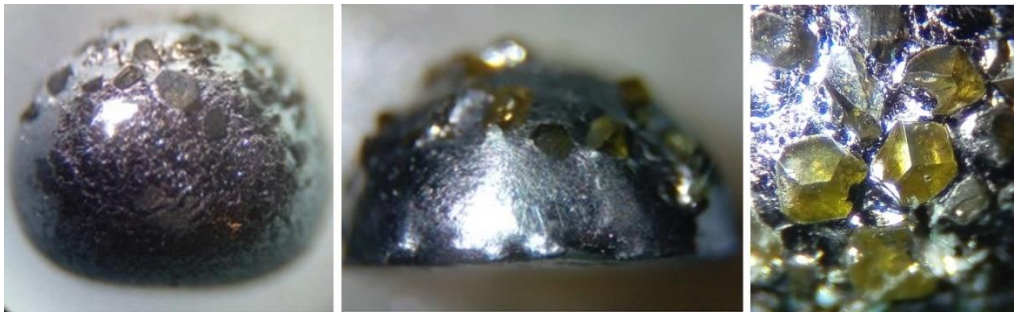


a *b* *c*

Fig. 4. Contact melting in the Mo-C(gr) and Pt-C(gr) systems: a – infiltration of diamond-producing melts into the graphite substrate, facilitating the process of catalytic conversion of graphite into diamond by forming a fine-grained «diamond brush» under the samples; b – smoothening of the Mo surface roughness profile at the moment of the start of contact melting at a lower temperature; c – roughly processed surface of the initial Mo sample

Melting of platinum in contact with graphite proceeds at significantly lower temperatures in comparison with $(Mo–C)_{eut}$. Note that at normal pressure the melting plateau in the Pt–C system corresponds to the eutectic point at a temperature of 1737,4 °C and a carbon content of 1,2 wt. % [11]. The melting point of pure platinum, at least up to a pressure of 9 GPa, is also below than $T_m(p)$ for $(Mo–C)_{eut}$ (see fig. 3). Thus, in conditions of rising temperature, the eutectic melting of Pt precedes the appearance of the melt at the Mo-C(gr) interface. As in the case of Mo, the platinum-carbon melt exhibits significant diamond-producing activity, as a result of which a diamond-containing intergrowth is formed under the molten platinum in the radially expanded area and throughout the entire depth of the graphite substrate (fig. 4, *a*). Obviously, in these experiments, the parameters of thermobaric action correspond to the region of thermodynamic stability of diamond.

Melting platinum in the absence of contact with graphite. After melting in a liquid NaCl medium the Pt melt curls up into a drop which sinks to the bottom of the capsule. In the case of presence of small diamond crystals (0,3–0,4 mm) initially placed under the capsule lid, they sink in salt and after colliding with a Pt drop are held on its surface due to the action of adhesion forces (flotation effect). It can be seen that the crystals are predominantly concentrated on top of the drop, i. e. «float» on the surface of the molten metal due to the lower density of diamond in relation to the density of platinum in the liquid state (fig. 5).



a *b* *c*

Fig. 5. Drops of platinum with diamond single crystals (samples solidified at the bottom of the capsule in an NaCl medium upon cooling the HPC). A current power in the heater: a – P = 6.8 kW; b, c – P = 6.5 kW; c – absence of any signs of diamond graphitization

Graphitization of diamond in contact with a platinum melt-solvent of carbon is not observed. Therefore it can be argued that the system in terms of *p,T*-parameters is above the control point (1) in

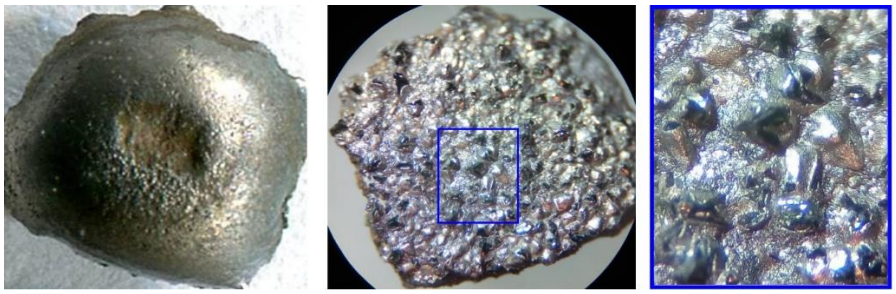
the upper right sector between the line $T_m(p)$ of platinum and the line of diamond-graphite equilibrium [7] (see fig. 3).

Processing of the experimental results on fixing the moments of the onset of melting of Pt and $(Mo–C)_{eut}$, taking into account the data of thermocouple *HPC* calibration (see fig. 2), showed that the difference between the corresponding temperatures is $\Delta T_m(p) \cong 90 \pm 10$ °C (see fig. 3), which in turn determines the pressure in the cell $p \cong 8{,}3 \pm 0{,}3$ GPa at high temperatures in accordance with the analytical relation

$$\Delta T_m(p) = 2473{,}15 – 2042(p/21{,}5 + 1)^{1/2} + 2{,}7p, \quad (2)$$

which is based upon data from [3, 5] and where T – temperature, °C; p – pressure, GPa.

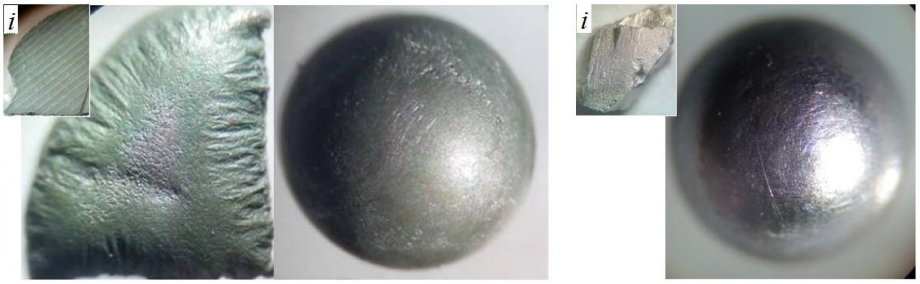
An intense spontaneous nucleation and grows of diamonds in the Fe–C(gr) system developed in the contact zone of the iron sample with graphite and it also indicates a high level of pressure in the cell at high temperatures (fig. 6).



a *b* *c*

Fig. 6. Contact melting of an ARMCO-iron plate located on a graphite substrate at a pressure of 8,3 GPa: a – the shape of a drop wetting the substrate (top view); b, c – spontaneous diamond formation at the Fe-graphite interface (c – fragment highlighted in b at higher magnification)

Melting of $(Co/Cr)_{eut}$ alloy and $Fe_{2\text{-}4}N$ nitride at a pressure of 8,3 GPa in the absence of contact with carbon. Melting of the $(Co/Cr)_{eut}$ alloy and iron nitride was carried out in a melting module with an NaCl medium without using a graphite substrate or diamond crystals. At the initial stages of $(Co/Cr)_{eut}$ melting, rounded shapes appear and traces of machining on the flat surface of the initial sample disappear. The melt is pulled together by an oxide film and the shape outlines are initially preserved, but at a higher temperature the melt takes the form of a round drop (fig. 7, *a*, *b*).



a *b* *c*

Fig. 7. Melting of the (Co/Cr)eut alloy (a, b) and iron nitride (c) at a pressure of 8,3 GPa in NaCl melt: a, b – successive stages of curling up of the Me melt into a drop with temperature increasing (i – an image of the initial (Co/Cr)eut sample with traces of machining); c – curling up of the iron nitride melt into a drop (i – an image of the initial shard from the bulk sample of remelted original powdered $Fe_{2\text{-}4}N$ under HP–HT)

The starting iron nitride powder is identified by the supplier (Alfa Aesar GmbH) as $Fe_{2\text{-}4}N$ (325 mesh). According to the X-Ray powder diffraction data analysis, based on the ratio of the reflectivity of the planes for the most intense reflections, $Fe_{2\text{-}4}N$ consists of 53 % of Fe_4N with Space Group Symmetry (SGS) *Pm*3*m* and approximately equal amounts of two structural varieties of Fe_3N, differing in SGS – $P6_322$ and $P312$. After sintering of $Fe_{2\text{-}4}N$ powder at high pressures ($p \sim 8$ GPa) and temperatures ($T_s \sim 1700$ °C) for 40 s an almost monophase polycrystalline Fe_3N product with the SGS $P6_322$ structure is formed (analysis by powder diffraction after grinding the sintered sample). Note that the study of diffraction from a polycrystal revealed the strongest crystallographic texture of the material with the preferred orientation of crystallites by the (111) planes normal to the HPC compression axis. In the obtained diffraction spectrum there are no reflections except 111 and 222 of Fe_3N. The density of polycrystalline Fe_3N, established by the hydrostatic weighing method, is $7{,}30 \pm 0{,}05$ g/cm^3. Thus, we can assume with a high degree of certainty that the sample of this particular polymorphic modification of the compound was subjected to melting in our experiments (see fig. 7, *c*).

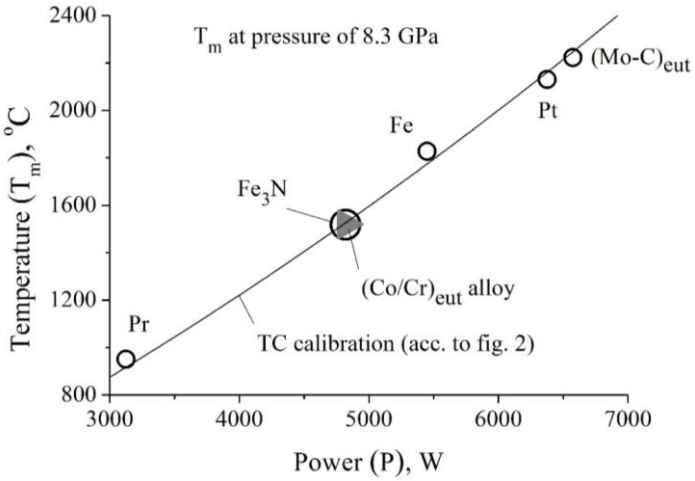


Fig. 8. Correlation of the data on the melting points of Me at a pressure of 8,3 GPa with the HPC thermocouple calibration (see fig. 2) and an estimate of the melting temperatures of the (Co/Cr)eut alloy and Fe_3N nitride for 8,3 GPa

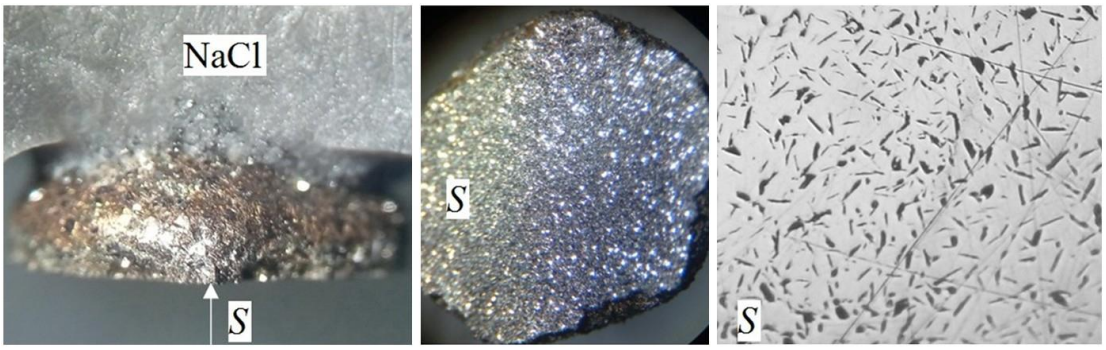
As can be seen the *Me* melting points referred to pressure of 8,3 GPa (see fig. 2) related with the experimentally established values of the electrical current power in the HPC heater correlate well with the of the thermocouple calibration (*TC*) curve (fig. 8).

This circumstance made it possible to estimate the melting temperatures of the $(Co/Cr)_{eut}$ alloy and Fe_3N nitride in molten NaCl at a pressure of 8,3 GPa, which amounted to 1520 and 1518 °C, respectively. The features of the thermobaric behavior of $(Co/Cr)_{eut}$ and Fe_3N have not been previously studied in detail. The data of [12] are the closest, the authors of which came to the conclusion that at $p = 7$ GPa Fe_3N at 1550 °C is in a molten state, but the equilibrium point associated with the onset of nitride melting has not been established.

Experiments at reduced pressure. The possibility of performing high-temperature experiments in HPAT-30 at pressures of less than 6 GPa created by reducing the axial compression force of the apparatus is rather limited due to an increase in the probability of explosive depressurization of the HPC, since the friction forces in the materials of the deformable seal zone inevitably become weaker. An effective way to reduce the pressure in the cell while maintaining the optimal compression force of the seals is to reduce the initial density of the pressed parts mainly from the central zone of the cell where the sample is located (see fig. 1). Of course, after this it is necessary to correct the HPC calibration including using the method of *post factum* fixation of the *Me* melting.

A decreasing of pressed parts density (see fig. 1, *a*) as: 1 (thermal insulation), 2 (axial heater), 3 (lids) and 4 (capsule) respectively by 10; 10; 15 and 15% with respect to the nominal density of the parts used in previous experiments ($p \cong 8.3$ GPa) the pressure in the cell turns out to be significantly lower. Based on the results of experiments with melting of Pr, Al, Cu, Fe, as well as the peculiarities of diamond nucleation and grows on *Me*-graphite interface, the pressure level in the HPCl, at least in the temperature range around the melting of $(Co/Cr)_{eut}$ alloy, Fe_3N nitride, and Fe, was estimated to be $p \cong 6{,}7$ GPa.

As an example, a comparison of two situations with the behavior of a Fe (*Armco*)–C (gr) contact pair is representative. At a pressure of $p \cong 8{,}3$ GPa and a temperature of 1850 °C the system is deep in the region of diamond thermodynamic stability with the supercooling of $\Delta T \cong 650$ °C (see fig. 3). In molten Fe the diffusion mobility of carbon is significant and, iron being an effective diamond-producing solvent-catalyst, under the indicated conditions of thermobaric action facilitates spontaneous nucleation and growth of diamond crystals (see fig. 6). At a pressure of $p \cong 6{,}7$ GPa in the experiment at a temperature of 1910 °C, corresponding to the diamond-graphite equilibrium ($\Delta T \cong 0$ °C), Fe melting was observed with the formation of a drop which wets the graphite substrate (fig. 9).



a *b* *c*

Fig. 9. Melting of Armco-iron in contact with the graphite substrate at a pressure of p ≅ 6.7 Gpa and a temperature of 1910 °C: a – the shape of a droplet wetting the substrate (side view); b – full face of the contact surface of a drop (S) with graphite, c – brightfield image of the polished section surface in an optical microscope revealing the characteristic features of the microstructure of a crystallized melt with graphite precipitates

The wetting contact angle is about 90 ° or slightly exceeds it, which corresponds to the carbon concentration () in the melt with $\alpha \geq 4{,}3$ wt. % (eutectic value at normal pressure [13]). Evaluation of the carbon content from the increase in the mass of the sample gives a value of $\alpha \cong 5{,}7$ wt. %, which may be associated with the effect of pressure on the solubility of carbon in the iron melt. Crystallization of diamonds was not observed, which indicates the transition of the system to the graphite thermodynamic stability region. A lot of specular highlights on the contact surface of the crystallized Fe–C alloy is probably due to carbide precipitates (fig. 9, *b*). The absence of diamonds, in particular, is evidenced by the low abrasion resistance of the sample surface. On a polished section in the bright field mode of an optical microscope, a microstructure is easily detected, which resembles the structure of gray cast iron with precipitates of lamellar graphite with flakes up to 100 μm and a thickness of 20–30 μm (see fig. 9, *c*). Of course, additional EDX studies are needed to make final conclusions about the alloy composition.

The study of the behavior of GaN–Fe, GaN–$Fe_{2\text{-}4}N$ *and GaN–*$(Co/Cr)_{eut}$ *contact pairs*. The technique of carrying out thermobaric research assumed the use of samples in the form of round plates with a diameter of 8 mm and a thickness of 2–3 mm, made of Armco iron (up to 99.9 % Fe) and $(Co/Cr)_{eut}$ alloy (46,5 at. % Cr). Iron nitride powder $Fe_{2\text{-}4}N$ (≤ 44 μm, as delivered) was preliminarily compacted in a steel mold before being placed in a capsule (see fig. 1). Compaction of difficult-to-compress polydisperse powders from hard brittle particles of gallium nitride (≤ 40 μm) was carried out using vibration during the assembly of the capsule. Typically, the arrangement of the components involved a three-layer GaN–sample–GaN sequence, as shown in fig. 1, *a*, and less often a simplified two-layer combination with GaN over the sample.

The compression force of HPAT-30, as in the case of experiments with *Me* melting, was maintained at the nominal value $F = 16{,}35$ MN. The power of the electric current in the heater was increased uniformly to the required level for 20 s. The duration of thermobaric action for all contact

pairs was 3 min. At the end of the exposure, the heating power was smoothly reduced to zero within 10 s. After a short cooling of the apparatus pressure was released during 30 s. Recovered contact pair was purified from salt residues by ultrasonic cavitation treatment in water and then in isopropyl alcohol for 3 min at each of the operations.

The mass of the sample before and after the experiment was determined with a relative error of $\delta \approx 0{,}15$ % using an AXIS AD 200 scales. A diagnostic sign of the beginning interaction between contact pair components was the increment of sample mass (ΔM) caused by the dissolution of GaN in the melt appeared at interphase boundary during of HP–HT action. A measuring of Δm is certainly possible only in the case of delaminating residual (undissolved) GaN from the *Me* sample. At this incident GaN is seceded as a sintered polycrystalline plate. The delaminating is often observed to occur spontaneously due to critical level of thermo- and baroelastic stresses between the sample and GaN plates and takes place after cooling and decompression of the HPC. Obviously, the nature of the stresses is associated with the differences in the coefficients of thermal expansion and bulk modules of the contact pair components.

A possibility of delamination, however, is often insignificant, which is associated with the influence of a number of other factors, such as the initial level of thermobaric action, changes in the physical-mechanical characteristics of the sample as a result of dissolution of GaN in it, etc. In this case, the degree of dissolution of GaN and the spatial distribution of dissolved elements can be judged by EDX, XRD and other methods.

The GaN-Fe contact pair. After performing of the thermobaric loadings at $p = 8{,}3$ GPa in the temperature range of 1400–2000 °C the delaminating of the undissolved part of GaN occurred regardless of the type of contact pair assembly (two- or three-layered). In experiments with a pressure of 6,7 GPa delaminating was observed only in two-layer assemblies, except for the case with a maximum temperature of *p,T*-treatment at 2100 °C at which the melt began to coalesce into a drop (fig. 10).



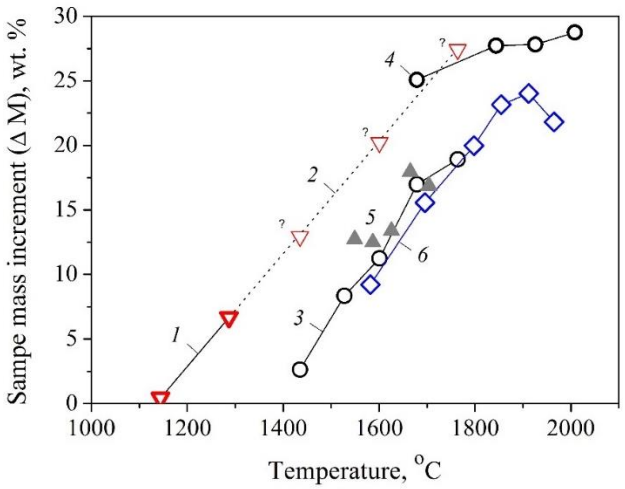
a *b* *c*

Fig. 10. An external shape of GaN–Fe contact pairs produced under pressure of 6.7 GPa at different temperatures during 3 minutes: a, b – 1680 ℃ and 2100 ℃, respectively (two-layer GaN–sample assembly); c – 1700 ℃ (three-layer GaN-sample–GaN assembly); scale division is 1 mm

At similar conditions of HP–HT treatment with a three-layer assembly in all 7 fulfilled experiments at temperatures of 1700; 1840; 1910; 1965; 2020; 2080 and 2140 °C sintered bodies were recovered without any signs of delamination of contacting components (see fig. 10, *c*).

The GaN–$Fe_{2\text{-}4}N$ contact pair. The initial $Fe_{2\text{-}4}N$ and GaN powders were placed in the capsule in a compacted state one above the other so that the phase boundary remained as flat as possible. As shown above, at pressure of 8.3 GPa the melting temperature of pure Fe_3N (remelted $Fe_{2\text{-}4}N$) is $T_m \cong 1518$ °C. Contact pairs were processed by temperatures of 1145; 1290; 1435; 1600 and 1765 °C. The effect of delamination of GaN from the sample was observed only in the first two experiments.

In the last sintered bodies turned out. On the lateral surface of the cylindrical samples a location of initial interface between the $Fe_{2-4}N$ and GaN is clearly visible.



Puc. 11. The mass increment of the samples in the contact pears as a result of their interaction with GaN under the HP-HT action at duration of 180 s: 1 – GaN–$Fe_{2-4}N$, p = 8,3 GPa; 2 – GaN–$Fe_{2-4}N$, p = 8,3 GPa (expected relationship for samples with non separated GaN plates); 3 – GaN–Fe, p = 8,3 GPa; 4 – GaN–Fe–GaN, p = 8,3 GPa; 5– GaN–$(Co/Cr)_{eut}$–GaN, p = 8,3 GPa; 6 – GaN–$(Co/Cr)_{eut}$–GaN, p = 6,7 GPa

The GaN–$(Co/Cr)_{eut}$ contact pair. In all experiments a three-layered GaN–$(Co/Cr)_{eut}$-GaN assembly was applied (fig. 1, *a*). The *HP–HT* actions were carried out at pressures of 8,3 and 6,7 GPa. In the first case temperatures of 1550; 1590; 1630; 1665; 1700 °C, and in the second 1580; 1700; 1800; 1855; 1910 and 1965 °C were used. According to our preliminary data, the melting point of the $(Co/Cr)_{eut}$ alloy at a pressure of 8,3 GPa is $T_m \cong 1520$ °C. In both series of experiments the sintered polycrystalline plates of undissolved GaN were easily separated from the central samples of a three-layer assembly.

The final results on the degree of GaN dissolution in the samples for each of the GaN–Fe, GaN–$Fe_{2-4}N$ and GaN–$(Co/Cr)_{eut}$ contact pairs were obtained proceeding from the ΔM values in those cases when delamination of excess undissolved GaN took place (fig. 11).

Final comments. The data obtained indicate not only the fact of GaN dissolution in iron, Fe_3N nitride (sample is a remelted $Fe_{2-4}N$ powder) and $(Co/Cr)_{eut}$ alloy but also a significant influence of the *p, T, t*-parameters of *HP–HT* action on a degree of dissolution. At the pressures of 6,7 and 8,3 GPa melting point of Fe is 1782 and 1827 °C, respectively. According to our estimates, at a pressure of 8,3 GPa, melting of Fe_3N and $(Co/Cr)_{eut}$ alloy occurs at much lower temperatures of 1518 and 1520 °C, respectively. The dissolution of GaN in the samples is observed even at lower temperatures, which is probably associated with the effects of contact (eutectic) melting at the interface with the sample in the studied pairs (see fig. 11). On the example of a $(Co/Cr)_{eut}$ alloy, one can observe a tendency towards a decrease in the solubility of GaN with decreasing pressure. For example, for the temperature of 1600 °C with a pressure decrease from 8,3 to 6,7 GPa (by 19,3 %) the change in the sample mass due to GaN dissolution also becomes less by about 20 %. The influence of temperature on the degree of dissolution of GaN is much more effective. Thus, at fixed pressure of $p = 6,7$ GPa a temperature increasing from 1600 to 1900 °C (by 18,8 %) leads to GaN dissolution growth up to 160 %.

Regarding the equilibrium concentrations of Ga and N in melts of Fe, $Fe_{2-4}N$ and $(Co/Cr)_{eut}$ alloy the final conclusion will be received after examination of quenched samples by *EDX*, *XRD*, *Raman* spectroscopy and other methods. A study of the features of the GaN dissolution profiles and the nature of inhomogeneities in the structure of the samples can indicate the development of processes of spontaneous nucleation and growth of GaN, as well as co-crystallization of accompanying phases, upon cooling of nonequilibrium supersaturated states of solutions in the systems under study.

Acknowlegments. Authors are sincere grateful Prof. S. Porowski and Prof. I. Grzegory from Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences; academician V. Z. Turkevich from

V. M. Bakul Institute for superhard materials of the National Academy of Sciences of Ukraine for the valuable scientific discussion on the formulation of the problem and interpretations of obtained results; N. M. Belyavina from Taras Shevchenko National University of Kyiv for performed X-ray analysis. This study has been supported by the Grant OPUS 12 No 2016/23/B/ST5/02728 of the Polish National Science Center and additionally a number of investigations were performed as part of the project-winner of the competition «Support to research of leading and young scientists» for research and development «Gallium nitride single crystals: high pressure, structure, properties», funded by the National Research Foundation of Ukraine (project registration number - 2020.02/0078) what are greatly acknowledged.

І. А. Петруша[1], **Б. С, Садовий**[2, 3], **П. С. Садовий**[2], **О. С. Осіпов**, **Ю. Ю. Румянцева**[1], **П. А. Балабанов**[4], **П. Клімчик**[5], **Ю. І. Садова**, **О. В. Савицький**, **С. О. Гордєєв**, **Т. О. Сакал**[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАН України
[2]Інститут фізики високих тисків ПАН, Польща
[3]Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна
[4]ТОВ ЕкоДаймонд, Німеччина
[5]Інститут передових технологій обробки, Польща

ВИВЧЕННЯ ПОВЕДІНКИ GaN У КОНТАКТІ З Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$ і Co/Cr ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ і ТЕМПЕРАТУРАХ

В роботі описані особливості поведінки нітриду галію (GaN), що знаходиться у контакті з Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$ і $(Co/Cr)_{евт}$ в умовах високих тисків (р ≅6–8 ГПа) і температур до 2000 °С. Детально висвітлені підготовчі етапи експериментального дослідження, що включають термобаричне градуювання апарату високого тиску тороїдального типу за допомогою термопари з урахуванням результатів з плавлення ряду металів, сплавів та їх сполук, таких як Pt, $(Mo–C)_{евт}$, Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$, $(Co/Cr)_{вт}$, Cu, і Pr. Встановлено, що GaN розчиняється розплавах Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$ і $(Co/Cr)_{евт}$, при цьому спостерігається закономірне збільшення маси зразків. Як правило, зміна маси фіксується при температурах нижче температури плавлення чистого матеріалу (зразка), що вказує на виникнення процесів міжфазного контактного плавлення на границі поділу GaN-зразок. При фіксованому тиску і ізохронних умов експерименту ступінь розчинення GaN сильно залежить від температури для всіх розглянутих систем. В області температур 1800–2000 °С зміна маси другого компонента в контактних парах GaN–Fe, GaN–$Fe_{2\text{-}4}N$ і GaN–$(Co/Cr)_{евт}$ в наслідок розчинення GaN досягає 20–30 мас. %. На прикладі сплаву $(Co/Cr)_{евт}$ демонструється тенденція до зменшення розчинності GaN з пониженням тиску. Висновки щодо досягнення рівноважних концентрацій Ga і N в розплавах Fe, нітриду $Fe_{2\text{-}4}N$ і сплаву $(Co/Cr)_{евт}$ будуть отримані після досліджень загартованих зразків із застосуванням методів EDX, XRD, спектроскопії комбінаційного розсіювання та ін.

***Ключові слова**: нітрид галію, високий тиск і висока температура, контактне плавлення, розчинення в розплавах, залізо, нітрид заліза, сплав Co/Cr*

И. А. Петруша[1], **Б. С. Садовый**[2, 3], **П. С. Садовый**[2], А. **С. Осипов**, **Ю. Ю. Румянцева**[1], **П. А. Балабанов**[4], **П. Климчик**[5], **Ю. И. Садовая**, **А. В. Савицкий**, **С. А. Гордеев**, **Т. А. Сакал**[1]

[1]Институт сверхтвердых материалов имени В. Н. Бакуля НАН Украины
[2]Институт физики высоких давлений ПАН, Польша
[3]Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Украина
[4]ООО ЭкоДаймонд, Германия
[5]Институт передовых технологий обработки, Польша

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ GaN В КОНТАКТЕ С Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$ И Co/Cr ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

В работе описаны особенности поведения нитрида галлия (GaN), находящегося в контакте с Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$ и $(Co/Cr)_{эвт}$ в условиях высоких давлений (р ≅6–8 ГПа) и температур до 2000 °С. Подробно

освещены подготовительные этапы экспериментального исследования, включающие термобарическое градуирование аппарата высокого давления тороидального типа с помощью термопары с учетом результатов по плавлению ряда металлов, сплавов и их соединений, таких как Pt, (Mo–C)$_{эвт}$, Fe, Fe$_{2-4}$N, (Co/Cr)$_{эвт}$, Cu, и Pr. Установлено, что GaN растворяется в расплавах Fe, Fe$_{2-4}$N и (Co/Cr)$_{эвт}$, при этом наблюдается закономерное увеличение массы образцов. Как правило, изменение массы фиксируется при температурах ниже температуры плавления чистого материала (образца), что указывает на возникновение процессов межфазного контактного плавления на границе раздела GaN-образец. При фиксированном давлении и изохронных условиях эксперимента степень растворения GaN сильно зависит от температуры для всех рассматриваемых систем. В области температур 1800–2000 °C изменение массы второго компонента в контактных парах GaN–Fe, GaN–Fe$_{2-4}$N и GaN–(Co/Cr)$_{эвт}$ вследствие растворения GaN достигает 20–30 масс. %. На примере сплава (Co/Cr)$_{эвт}$ демонстрируется тенденция к уменьшению растворимости GaN с понижением давления. Выводы относительно достижения равновесных концентраций Ga и N в расплавах Fe, нитрида Fe$_{2-4}$N и сплава (Co/Cr)$_{эвт}$ будут получены после исследований закаленных образцов с применением методов EDX, XRD, спектроскопии комбинационного рассеяния и др.

***Ключевые слова**: нитрид галлия, высокое давление и высокая температура, контактное плавление, растворение в расплавах, железо, нитрид железа, сплав Co/Cr*

Література

1. Khvostantsev L. G., Slesarev V. N., Brazhkin V. V. Toroid type high-pressure device: history and prospects // High Pressure Res. – 2004. – V. 24, N 3. – P. 371–383; doi:10.1080/08957950412331298761.
2. Балабанов П. А., Klimczyk P., Cygan S. Применение импульсного тока высокой частоты для нагрева аппарата высокого давления «тороид–30» // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 19. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – С. 181–184.
3. Errandonea D. High-pressure melting curves of the transition metals Cu, Ni, Pd, and Pt // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87. – P. 054108 (1–5); doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054108.
4. Кублий В. З., Великанова Т. Я. Новые данные о диаграмме состояния Mo-C // Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержаших систем: книга;.НАН Украины. Ин-т проблем материаловедения. – Киев, 1981: –С. 79–88.
5. Контактне плавлення молібдену в умовах високого тиску / І. А. Петруша, М. В. Нікішина, О. І. Кириченко и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. Сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины;– К.: Логос, 2010. – С. 136–146.
6. Fateeva N. S., Vereshchagin L. F. Melting curve of molybdenum at 90 kbar // JETP Lett. English Transl. – 1974. – V. 14. – P. 153–155.
7. Berman R. The diamond-graphite equilibrium calculation: the influence of a recent determination of the Gibbs energy difference // Solid Stale Commun. –1996. – V. 99, N 1. – P. 35–37; doi.org/10.1016/0038-1098(96)00171-8.
8. The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature / S. Porowski, B Sadovyi, S. Gierlotka et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – V. 85. – P. 138–143; doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.05.006.
9. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: справ. изд.: в 2-х кн. / Е. Ю. Тонков; под ред. Е. Г. Понятовского. – М.: Металлургия, 1988. – Кн. 1: 358 с.; Кн. 2: 464 с.
10. Диаграммы плавкости солевых систем: справ. изд.: в 2-х частях; Ч. 1: Двойные системы с общим анионом / В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина и др. – М.: Металлургия, 1977. – 416 с.

11. Measurement of Rh-C, Pt-C and Ru-C eutectic points by four national metrology institutes / Y. Yamada, Y. Duan, M. Ballico et al. // Metrologia. – 2001. – V. 38, N 3. – P. 203–211; doi:10.1088/0026-1394/38/3/2.
12. HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe_3N–C System / Yu. Borzdov, Yu. Pal'yanov, I. Kupriyanov et al. // Diamond Relat. Mater. – 2002. – V. 11. – P. 1863–1870; doi:10.1016/s0925-9635(02)00184-x.
13. Исследование процесса взаимодействия стали с графитом при контактно-реактивной пайке / Т. А. Кокина, Г. А. Каравецкий, Л. В. Леонов и др. // Конструкционные материалы на основе углерода. – 1975. – № 10. – С. 176–182.

Received 16.08.2021

References

1. Khvostantsev, L. G., Slesarev, V. N., & Brazhkin, V. V. (2004). Toroid type high-pressure device: history and prospects. *High Pressure Research, 24, 3,* 371–383.
2. Balabanov, P. A., Klimczyk, P., & Cygan, S. (2016). Primenenie impulsnogo toka vysokoi chastity dlia apparata vysokogo davleniia [Application of pulse current high frequency for heating of apparatus of high pressure «toroid-30»]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 19,* 181–184 [in Russian].
3. Errandonea, D. (2013). High-pressure melting curves of the transition metals Cu, Ni, Pd, and Pt. *Phys. Rev. B., 87,* 054108 (1–5).
4. Kublii, V. Z., & Velikanova, T. Ya. (1981). Novye dannye o diagramme sostoianiia Mo–C [New data on the state diagram of Mo–C]. *Diagrammy sostoianiia karbid- i nitridsoderzhashchikh sistem [State diagrams of carbide- and nitride-containing systems*] Kyiv, NAS of Ukraine, IPMS [in Russian].
5. Petrusha, I. A., Nikishina, M. V., Kirichenko O. I., et al. (2010). Kontaktne plavlennia molibdenu v umovakh vysokogo tysku [Contact melting of the molybdenum under high pressure]. *Sintez, spekanie i svoistva sverhtverdyh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials.* Kyiv, NAS of Ukraine, ISM, Logos [in Ukrainian].
6. Fateeva, N. S., & Vereshchagin L. F (1974). Melting curve of molybdenum at 90 kbar. *JETP Lett. English Transl., 14,* 153.
7. Berman, R. (1996). The diamond-graphite equilibrium calculation: the influence of a recent determination of the Gibbs energy difference. *Solid Stale Comm., 99, 1,* 35–37.
8. Porowski, S., Sadovyi, B., Gierlotka, S., et al. (2015). The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature. *J. Phys. Chem. Solids, 85,* 138–143.
9. Tonkov, E. Yu. (1988). *Fazovye prevrashcheniia soedinenii pri vysokom davlenii [Phase transformations of compounds at high pressure]*. (Vols. 1, 2). Moskow: Metallurgiia [in Russian].
10. Posypaiko, V. I., Alekseeva, E. A. Vasina, N. A., et al. (1977). *Diagrammy plavkosti solevikh sistem: Dvoinye sistemy s obshchim anionom. (Parts1, 2). [Diagrams of the melting of salt systems: Binary systems with a common anion]*. (Part 1). Moskow: Metallurgiia [in Russian].
11. Yamada, Y., Duan, Y., Ballico, M., et al. (2001). Measurement of Rh–C, Pt–C and Ru–C eutectic points by four national metrology institutes. *Metrologia, 38, 3,* 203–211.
12. Borzdov, Yu., Pal'yanov, Yu., Kupriyanov, I., et al. (2002). HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe_3N–C System. *Diamond Relat. Mater., 11,* 1863–1870.

13. Kokina, T. A., Karavetskii, G. A., Leonov, L. V., et al. (1975). Issledovanie protsessa vzaimodeistviia stali s grafitom pri kontaktno-reaktivnoi paike [Investigation of the interaction process of steel with graphite at contact-reactive brazing]. *Konstruktsinnye materialy na osnove uhleroda – Carbon-based structural materials, 10,* 176–182 [in Russian].

УДК 661.868.1:004.94:62-987 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-325-334

О.П. Людвіченко, асп.; **О.М. Анісін**, м.н.с.;
О.О. Лєщук, І. А. Петруша, доктора технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2 04074, м. Київ e-mail: ludvial@ukr.net

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО СТАНУ АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ РОЗЧИННОСТІ НІТРИДУ ҐАЛІЮ В ЗАЛІЗІ

З використанням комп'ютерного моделювання досліджено тепловий стан комірки апарата високого тиску, що використовують для визначення розчинності нітриду ґалію у залізі. Результати розрахунків представлені стаціонарними температурними полями в різних елементах апарата. Отримано, що при температурі в контрольній точці комірки в 1800 ℃ максимальний її перепад в об'ємі досліджуваних зразків нітриду галію і заліза становить 25 ℃. Змодельована конфігурація комірки і визначені для неї умови нагрівання є прийнятними для експериментальних досліджень розчинності GaN в контакті із Fe в умовах високих тисків і температур.

***Ключові слова**: нітрид ґалію, апарат високого тиску, комірка високого тиску, метод скінченних елементів.*

Нітрид ґалію – це широкосмуговий напівпровідник, що в теперішній час має зростаюче технологічне застосування. Так, в 2014 р. за винахід ефективних блакитних світлодіодів на основі GaN, що привели до появи яскравих та енергозберігаючих білих джерел світла, присуджено Нобелівську премію з фізики. Виготовлення таких світлодіодів потребує наявності монокристалічних підкладок з GaN для їх епітаксіального нарощування.

Створення ефективного способу кристалізації GaN є актуальним питанням, оскільки його фізичні властивості значною мірою визначаються виникненням різних дефектів. Серед методів вирощування GaN відома гідридна парофазна епітаксія, що дозволяє кристалізувати GaN при атмосферному тиску та температурі 1000 °C зі швидкістю біля 100 мкм/год. Недосконалістю цього методу є висока дефектність вирощених кристалів, що виникає внаслідок залишкового напружено-деформованого стану як в кристалах, так і в підкладках, на яких вони зростають.

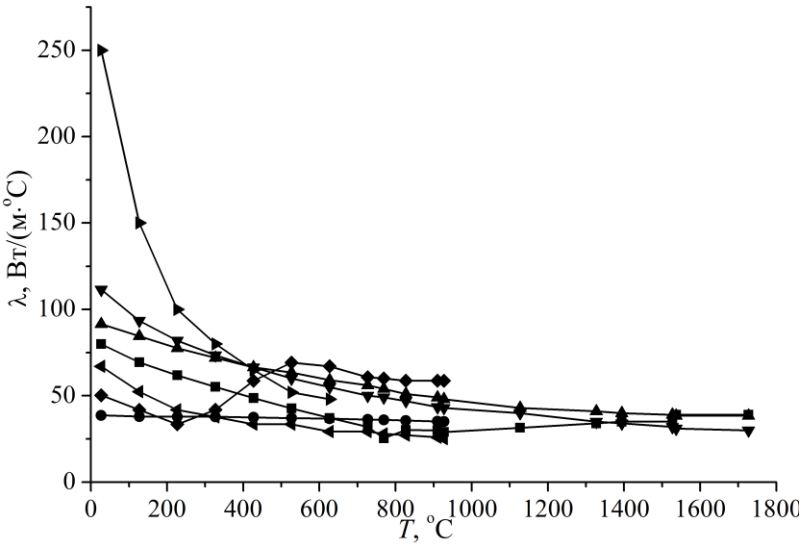
Іншим методом вирощування кристалів GaN є амонотермія з використанням надкритичного аміаку (NH_3) як розчинника для GaN при тиску 0,2–0,3 ГПа та температурі 600–800 °C. Серйозним недоліком цього методу є надзвичайно низька швидкість росту (1–2 мкм/год) та відносно низька чистота вирощених кристалів.

Перші високоякісні кристали GaN, які можуть бути використані для епітаксіального нарощування та виготовлення процесорних пристроїв, були отримані при температурі 1500 °C і тиску азоту 1 ГПа в газостатичній установці в Інституті фізики високих тисків Польської академії наук.

Новим підходом в отриманні нітриду ґалію є його кристалізація із багатокомпонентної розчин-розплавної системи Fe–Ga–N при високих тисках (~ 6 ГПа) і температурах (~ 1800 °C). Основною проблемою при розробці комірки до апарату високого тиску (АВТ) є

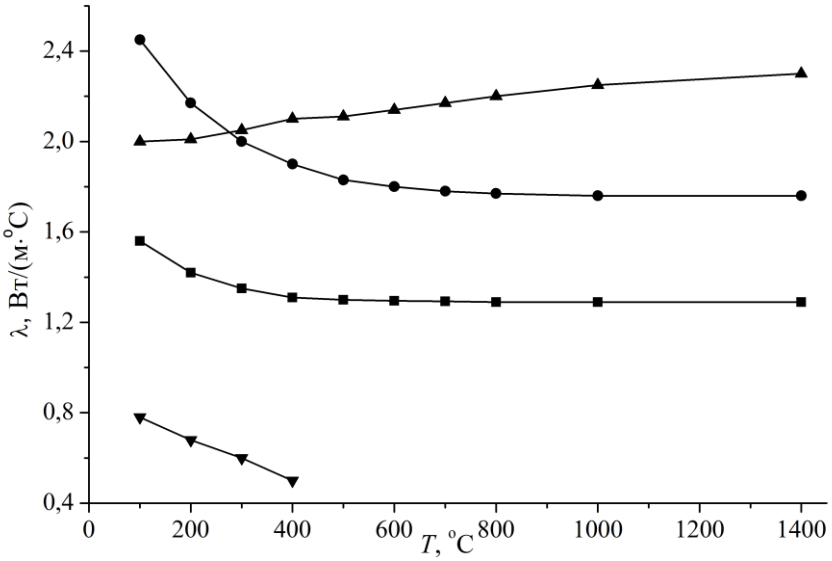
конструювання схеми її резистивного нагріву, що забезпечує необхідний розподіл температури в КВТ.

На рис. 1–4 наведено відповідні температурні залежності коефіцієнтів теплопровідності і електроопору, що були отримані апроксимацією табличних даних із доступних джерел інформації [1–15].



■ - *армко-залізо,* ● - *сталь 30ХГСА,* ▲ - *графіт МГ-1,* ▼ - *графіт ГМЗ,* ♦ - *твердий сплав ВК6,* ◄ - *твердий сплав ВК15,* ► - *нітрид талію*

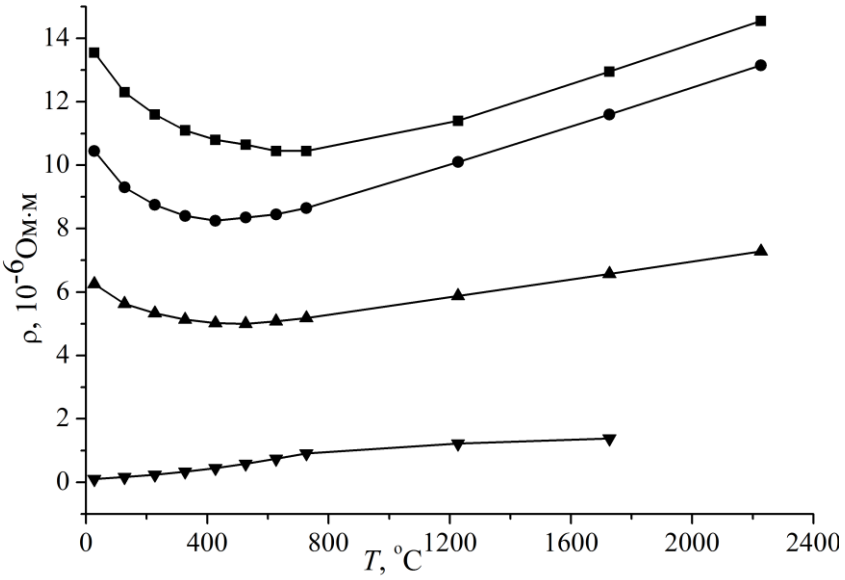
а



■ - *літографський камінь пресований,* ● - *літографський камінь точений,* ▲ - *діоксид цирконію,* ▼ - *хлорид цезію*

б

Рис. 1. Теплопровідність матеріалів складових елементів АВТ



■ - *графіт МГ-1,* ● - *графіт ГМЗ,* ▲ - *графіт ГСМ-1 (за тиску 6 ГПа),* ▼ – *армко-залізо, сталь 30ХГСА, твердий сплав ВК6, твердий сплав ВК15*

Рис. 2. Електроопір матеріалів складових елементів АВТ

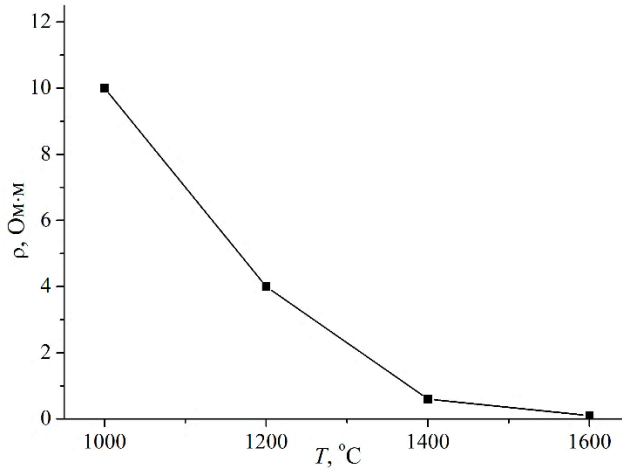


Рис. 3. Електроопір діоксиду цирконію

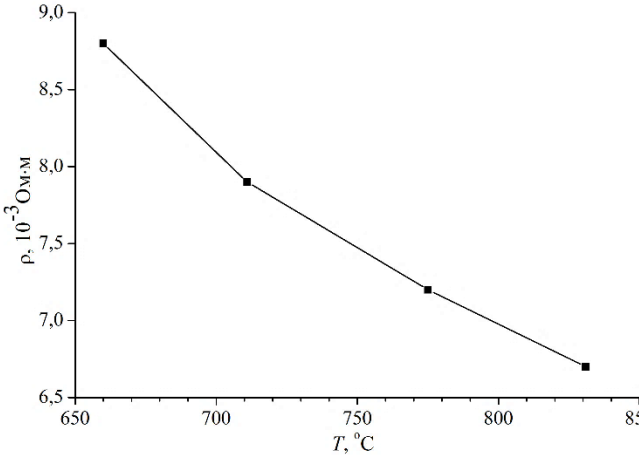


Рис. 4. Електроопір хлориду цезію

Аналізуючи представлені графіки зміни характеристик з температурою, можна констатувати наступні закономірності. Теплопровідність армко-заліза у порівнянні з теплопровідністю легованої сталі (рис. 1, *а*) значно більша за рахунок відсутності вуглецю і легуючих. З підвищенням температури теплопровідність залізовмісних матеріалів зменшується внаслідок значного впливу структурних перетворень і плавлення [13].

Значення коефіцієнтів теплопровідності графіту, твердого сплаву ВК15, нітриду ґалію (рис. 1, *а*), хлориду цезію, літографського каменю (рис. 1, *б*) з підвищенням температури зменшуються, натомість діоксиду цирконію – збільшуються (рис. 1, *б*). Теплопровідність твердого сплаву ВК6 (рис. 1, *а*) має коливальну залежність від температури.

Електроопір залізовмісних матеріалів, твердих сплавів (рис. 2) з підвищенням температури збільшується, а ізоляційних матеріалів – діоксиду цирконію (рис 3) і хлориду цезію (рис. 4) – навпаки, зменшується. В [14] відмічають, що електроопір діоксиду цирконію при температурі 25 °С становить 10^5–10^7 Ом·м, а при температурі 2000 °С він зменшується до 10^{-2} Ом·м, що відповідає електропровідному стану матеріалу.

Електроопір графіту (рис. 2) зменшується до температури ~500 °С, потім – монотонно збільшується. Електроопір нітриду ґалію – $4 \cdot 10^6$ Ом·м [15]. Електроопір літографського каменю приймали рівним $1 \cdot 10^5$ Ом·м.

Електро- і теплофізичні властивості композиційних матеріалів елементів КВТ (графіт + оксид цирконія, хлорид цезія + оксид цирконія) визначали за теорією стохастичних неоднорідних матеріалів [16]. Такий підхід є достатньо виправданим з огляду на попередній досвід з моделювання температурних полів в АВТ, що використовують для технологій отримання надтвердих матеріалів і виробів на їх основі [17–21]. Згідно з цією моделлю, коефіцієнт теплопровідності *N*-компонентної суміші визначається наступним чином:

$$\lambda^* = \left[\sum_{i=1}^{N} x_i^V \left(\lambda_i + 2\langle \lambda \rangle \right)^{-1} \right]^{-1} - 2\langle \lambda \rangle,$$

де x_i^V – об'ємна концентрація *i*-ї фази, λ_i – коефіцієнт теплопровідності *i*-ї фази, $\langle \lambda \rangle = \sum_{i=1}^{N} x_i^V \lambda_i$

Ефективне значення питомого електроопору композита підраховується як обернене значенню його питомої електропровідності ρ*=1/γ*, де

$$\gamma^* = \left[\sum_{i=1}^{N} x_i^V \left(\gamma_i + 2\langle \gamma \rangle \right)^{-1} \right]^{-1} - 2\langle \gamma \rangle .$$

Таким чином, проведений аналіз літературних даних з електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, що використовують в АВТ, засвідчив їх суттєву температурну залежність, що необхідно враховувати при моделюванні теплового стану комірки для дослідження розчинності нітриду ґалію.

Експериментальне визначення необхідних форм, складів та розмірів нагрівачів і елементів теплоізоляції комірки високого тиску (КВТ) є надзвичайно трудомістким та довготривалим. В цьому випадку доречно застосовувати методи комп'ютерного моделювання.

Використовуючи сучасні обчислювальні методики, можна достатньо детально аналізувати процес резистивного нагріву КВТ для створення в ній ефективних умов кристалізації GaN з урахуванням термобаричних залежностей провідних властивостей матеріалів, конфігурацій і складу провідних і ізоляційних елементів, схем охолодження елементів АВТ, фазового складу ростового об'єму.

Відомі безліч робіт, присвячених розрахунку полів електричного потенціалу і температури в АВТ різних типів [17–21]. Виділимо, зокрема, роботу [22], в якій розраховані теплові режими в АВТ типу «белт» з метою оцінки градієнтів температури в ростовому об'ємі для реалізації конвективного масопереносу в процесі вирощування кристалів нітриду ґалію.

Нагрів АВТ проводять прямим пропусканням електричного струму, а заданий температурний режим в комірці досягається балансом потужності джерел джоулевого тепла і тепловідводом в системі охолодження апарата. Тепловий стан комірки в такому випадку моделюється розв'язанням зв'язаної задачі електро- і теплопровідності, яка для стаціонарного випадку в припущенні про відсутність електричних зарядів описується системою нелінійних рівнянь:

$$\mathrm{div}[\gamma(T)\mathrm{grad}\varphi] = 0, \quad (1)$$

$$\mathrm{div}[\lambda(T)\mathrm{grad}T] + \gamma(T)|\mathrm{grad}\varphi|^2 = 0, \quad (2)$$

де γ – коефіцієнт електропровідності, T – температура, φ – потенціал електричного поля, λ – коефіцієнт теплопровідності, $\gamma(T)|\mathrm{grad}\varphi|^2$ – питома потужність джерел джоулевого тепла. Рівняння (1, 2) доповнюються граничними умовами першого та другого роду (на поверхнях

S_φ, S_T та S_i, S_h відповідно), а також умовою конвективного теплообміну на поверхні S_α ($S_\varphi + S_i = S_T + S_h + S_\alpha$):

$$\varphi = \varphi_{S_\varphi}, \tag{3}$$

$$\mathbf{n}\cdot\gamma(T)\mathrm{grad}\varphi = -i_{S_i}, \tag{4}$$

$$T = T_{S_T}, \tag{5}$$

$$\mathbf{n}\cdot\lambda(T)\mathrm{grad}T = -h_{S_h}, \tag{6}$$

$$\mathbf{n}\cdot\lambda(T)\mathrm{grad}T = -\alpha_{S_\alpha}(T-\theta), \tag{7}$$

де i_{S_i} и h_{S_h} – щільність струму і тепловий потік по нормалі **n** до поверхонь, α_{S_α} – коефіцієнт тепловіддачі, θ – температура зовнішнього середовища.

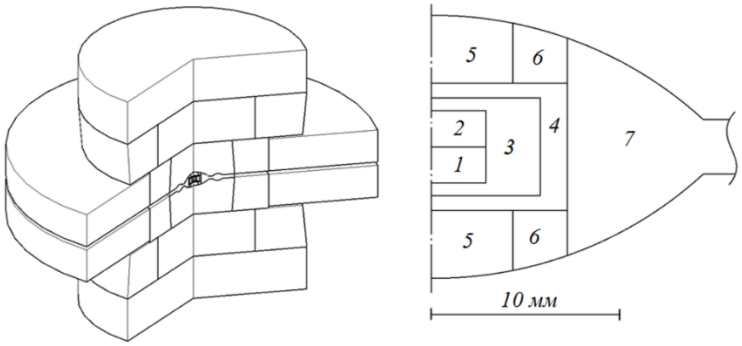


Рис. 5. Розрахункова схема АВТ типу «тороїд» (а) і комірки для проведення експериментів з визначення розчинності нітриду галію у розплаві заліза (б) : 1 – залізо, 2 – GaN, 3 – CzCl + ZrO2, 4 – графіт МГ-1, 5 – графіт+ZrO2, 6 – пірофіліт, 7 – літографський камінь

Систему зв'язаних нелінійних рівнянь (1)–(7) вирішували методом скінченних елементів при покроковій корекції властивостей матеріалів і досягненні заданого критерію збіжності. В якості програмного забезпечення використовували власну розробку [20] та пакет *ANSYS*, що забезпечувало достовірність розрахунків.

Розрахункова схема АВТ показана на рис. 5. З огляду на осьову симетрію розглядали 1/2 частину апарата. Сітка елементів і граничні умови представлені на рис. 6. Відзначимо, що на поверхнях *23, 45, 67* задаються умови конвективного теплообміну при охолодженні повітрям, а на поверхнях *34, 56* – при охолодженні водою.

Результати розрахунків стаціонарних температурних полів в різних зонах АВТ представлені на рис. 7–9. Метою розрахунку було отримання в центрі комірки температури 1800 °С із одночасним забезпеченням якомога меншого перепаду температури в зоні досліджуваних зразків GaN і Fe (відповідно елементи 2 і 1 на рис. 5). В першому варіанті розрахунків, коли падіння напруги між підкладними плитами АВТ становило 3,65 В, максимальний перепад температури в зразках становив 30 °С (див. рис. 7, *в*). У другому варіанті (при напрузі 3,46 В) максимальний

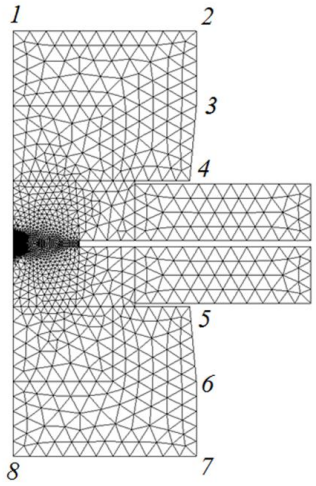
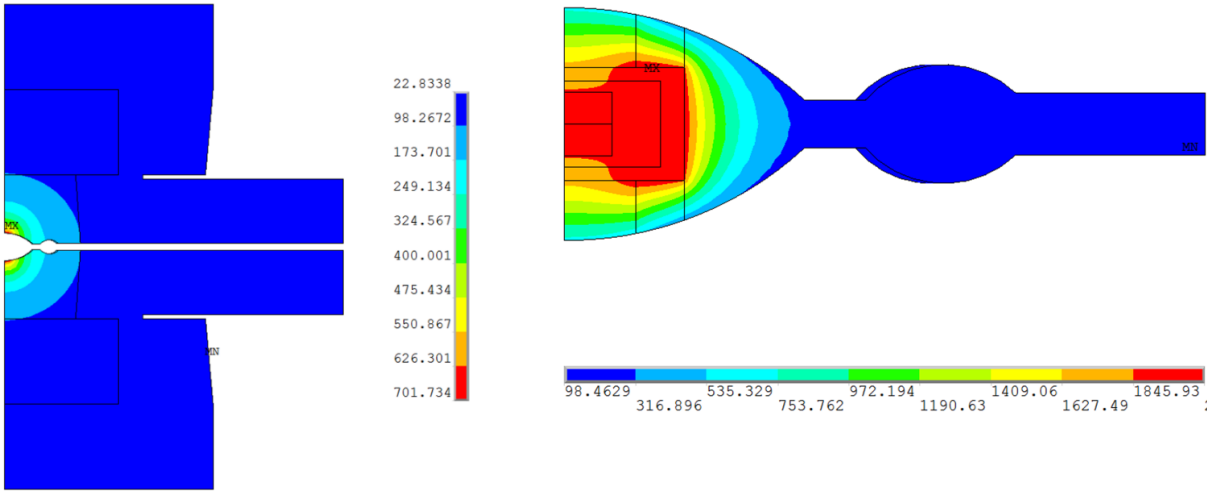
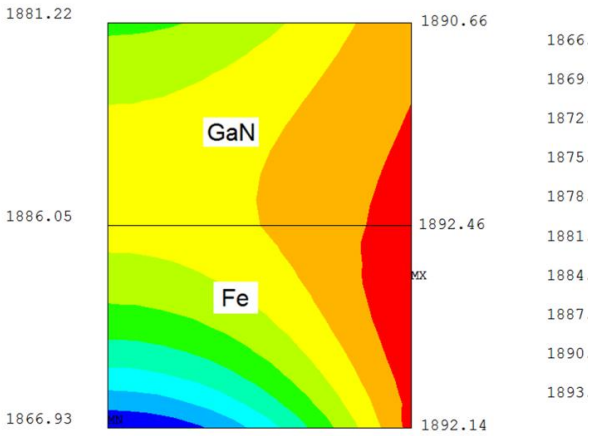


Рис. 6. Скінченноелементна сітка і граничні умови для задачі електро- і теплопровідності: φ12 = (3,65; 3,46; 3,40) В, φ78 = 0 В, T12 = T78 = 40 °С, α23 = α45 = α67 = 50 Вт/(м2·°С), α34 = α56 = 7500 Вт/(м2·°С), θ = 20 °С

перепад температури становив 28 °С (див. рис. 8). І тільки при напрузі 3,4 В ми отримали як бажане значення температури (1800 °С) в центрі комірки, так і мінімальне значення максимального перепаду температури в об’ємі зразків GaN і Fe (25 °С) (див. рис. 9, *б*).



а *б*



в

Рис. 7. Температурні поля в АВТ (а), комірці (б) і зоні досліджуваних зразків комірки (в) за падіння напруги в 3,65 В

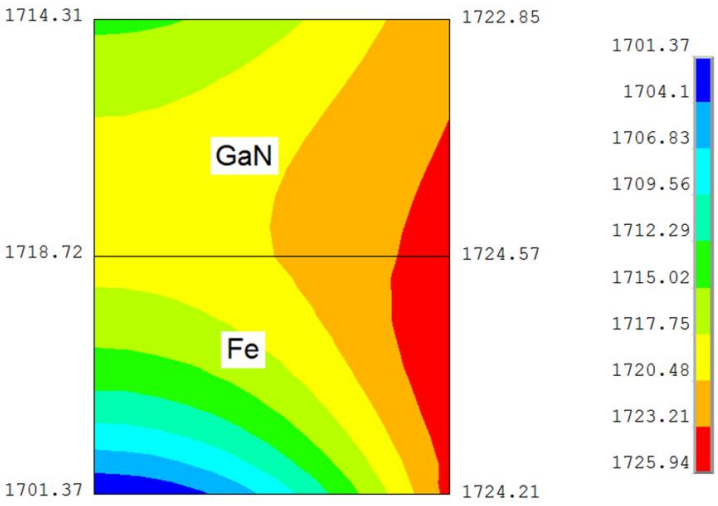
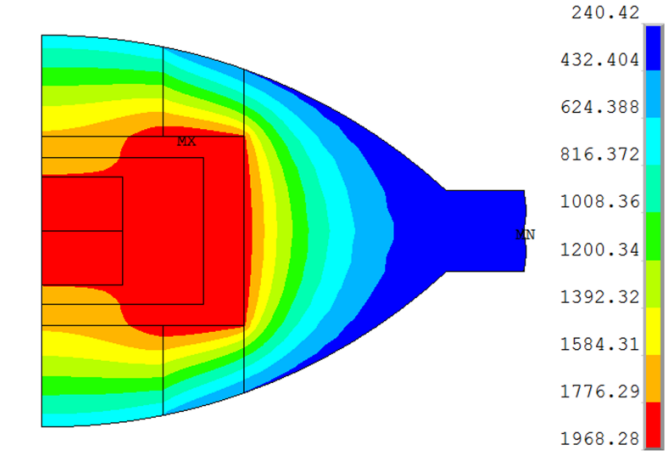
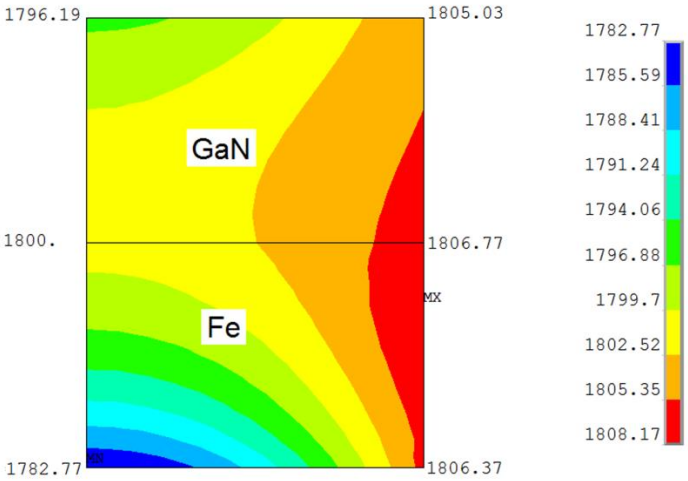


Рис. 8. Температурне поле в зоні досліджуваних зразків комірки за падіння напруги в 3,46 В



а



б

Рис. 9. Температурні поля в коміpці (а) і зоні досліджуваних зразків комірки (б) за падіння напруги в 3,4 В

Отже, запропонована методика розрахунку теплового стану комірки АВТ дозволяє достатньо швидко отримувати розподіли температури в ній з урахуванням температурних залежностей провідних характеристик матеріалів, граничних умов різних типів, складності форм конструктивних елементів і їх композиційного складу.

O.P. Liudvichenko, **O.M. Anisin**, **O.O. Lyeshchuk**, **I.A.Petrusha**

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine

SIMULATION OF THE THERMAL STATE OF THE HIGH-PRESSURE APPARATUS IN THE STUDY OF THE SOLUBILITY OF GALLIUM NITRIDE IN IRON

The thermal state of the cell of the high-pressure apparatus used to determine the solubility of gallium nitride in iron was investigated using computer simulation. The results of calculations are presented by stationary temperature fields in various elements of the apparatus. It was found that at a temperature at the control point of the cell of 1800 ℃ its maximum difference in the volume of the studied samples of gallium nitride and iron is 25 ℃. The simulated cell configuration and the heating conditions defined for it are acceptable for experimental studies of the solubility of GaN in contact with Fe under conditions of high pressures and temperatures.

***Key words**: gallium nitride, high-pressure apparatus, high-pressure cell, finite element method.*

А.П. Людвиченко, **А.М. Анисин**, **А.А. Лещук**, **И. А. Петруша**

Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ АППАРАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАСТВОРИМОСТИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ В ЖЕЛЕЗЕ

С использованием компьютерного моделирования исследовано тепловое состояние ячейки аппарата высокого давления, применяемой для исследования растворимости нитрида галлия в железе. Результаты расчетов представлены стационарными температурными полями в различных элементах аппарата. Определено, что при температуре в контрольной точке ячейки в 1800 ℃ максимальный ее перепад в объеме исследуемых образцов нитрида галлия и железа составляет 25 ℃. Смоделированная конфигурация ячейки и определенные для нее условия нагрева являются приемлемыми для экспериментальных исследований растворимости GaN в контакте с Fe в условиях высоких давлений и температур.

***Ключевые слова**: нитрид галлия, аппарат высокого давления, ячейка высокого давления, метод конечных элементов.*

Література

1. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. – М.: НПО «Информ ТЭИ», 1992. – 184 с.
2. Казанцев Е. И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1975. – 368 с.
3. Теплопроводность твердых тел: Справ. / Под ред. А. С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
4. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справ. / Под ред. В. П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
5. Савіцький О. В., Лисаковський В. В., Бовсунівський О. В. Електрорезистивні властивості графіту за високих тисків та високих температур // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 22. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2019. – С. 299–303.
6. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама – кобальт: Справ. – М.: Металлургия, 1971. – 96 с.
7. Hiroyuki Shibata, Yoshio Waseda, Hiromichi Ohta et al. / High thermal conductivity of gallium nitride (GaN) crystals grown by HVPE process // Mater. Trans. – 2007. – V. 48, N 10. – P. 2782–2786.
8. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда и их влияния на работоспособность кристаллов алмаза и свойств примесей в них: Отчет о НИР / Ин-т сверхтв. материалов АН УССР. – К., 1978. – Т. 1. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда. – 213 с.
9. Материалы для электротермических установок: Справ. Пособие / Под ред. М.Б. Гутмана. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 296 с.
10. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 456 с.
11. Cui He, Cui-E Hu, Tian Zhang et al. Lattice dynamics and thermal conductivity of cesium chloride via first-principles investigation // Solid State Commun. – 2017. – V. 254. – P. 31–36.
12. Бибик Е. Е., Быкова Л. М., Вавилов В. Г. и др. Новый справочник химика и технолога: Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура

органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность. – СПб: НПО «Профессионал», 2006. – 1464 с.
13. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
14. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы): Справ. книга. – Л.: Энергия, 1973. – 336 с.
15. Самсонов Г. В. Нитриды. – Киев: Наук. думка, 1969. – 380 с.
16. Хорошун Л. П., Маслов Б. П. Методы автоматизированного расчета физико-механических постоянных композиционных материалов. – К.: Наук. думка, 1980. – 156 с.
17. Novikov N. V., Levitas V. I., Leshchuk A. A., Idesman A. V. Mathematical modeling of diamond synthesis process // High Pres. Res. – 1991. – V. 7. – P. 195–197.
18. Leshchuk A. A., Novikov N. V., Levitas V. I. Computer simulation of physical and mechanical processes running in the reaction cells of high-pressure installations in the course of synthesis of diamonds // Strength Mater. – 2001. – V. 33, N 3. – P. 277–292.
19. Leshchuk A. A. Computer-aided modeling of diamond crystallization regions in high-pressure apparatus // Int. Appl. Mechanics. – 2001. – V. 37, N 7. – P. 941–947.
20. Lyeshchuk O. Computational modeling of superhard materials synthesis // Comp. Mater. Sci. – 2010. – V/ 49, N 1S. – P. S85–S94.
21. Lyeshchuk O. O., Polotniak S. B., Novikov M. V. Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing // J. Phys. Conf. Ser. – 2012. – V. 377. – Art. 012095.
22. Лещук А. А. Расчет распределений температуры в реакционной ячейке АВД при кристаллизации нитрида галлия // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – К.: Ин-т сверхтв. материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 158–171.

Надійшла 07.06.21

References

1. Sheludiak, U.E., Kashporov, L.I., Malinin, L.A., Tsalkov, V.N. (1992). *Teplofizicheskie svoistva komponentov horuchikh sistem [Thermophysical properties of components of combustible systems]*. Moscow: NPO Inform TEI [in Russian].
2. Kazantsev, E.I. (1975). *Promishlennye pechi. [Industrial ovens]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].
3. Ohotin, A.S. (1984). *Teploprovodnost tverdih tel [Thermal conductivity of solids]*. Moscow: Energoatomizdat [in Russian].
4. Sosedov, V.P. (1975) *Svoystva konstruktsionnih materialov na osnove ugleroda [Properties of structural materials based on carbon]*. Moscow: Metallurgiia [in Russian].
5. Savitskyi, O.V., Lysakovskyi, V.V., Bovsunivskyi, O.V., (2019) Elektrorezystyvni vlastyvosti hrafitu za vysokykh tyskiv ta vysokykh temperatur [Electroresistive power of graphite for high grips and high temperatures] *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 299–303 [in Ukrainian].
6. Tumanov, V. I. (1971) *Svoistva splavov sistemy karbid volframa – kobalt [Properties of alloys of the tungsten carbide – cobalt system]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].
7. Shibata, H., Waseda, Y., Ohta H., et al. (2007). High thermal conductivity of gallium nitride (GaN) crystals grown by HVPE process. *Mater. Trans. 48, 10,* 2782–2786.
8. Issledovaniye teplofizicheskikh svoystv materialov reaktsionnogo sosuda i ikh vliyaniya na rabotosposobnost' kristallov almaza i svoystv primesey v nikh [Investigation of the thermophysical properties of the materials of the reaction vessel and their influence on the performance of diamond crystals and the properties of impurities in them] (1978).

Issledovanie teplofizicheskikh svoistv materialov reakcionnoho sosuda [Investigation of the thermophysical properties of the materials of the reaction vessel]. (V. 1). Kyiv: In-t sverkhtv. materialov im. V. N. Bakulya NAN Ukrainy [in Russian].

9. Gutman, M. B. (1987). *Materialy dlia elektrotermicheskikh ustanovok [Materials for electrothermal installations]*. Moscow: Energoatomizdat [in Russian].
10. Samsonov, G. V., (1978). *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov [Physicochemical properties of oxides]*. Moscow: Metallurgiia [in Russian].
11. Cui He, Cui-E Hu, Tian Zhang et al. (2017) Lattice dynamics and thermal conductivity of cesium chloride via first-principles investigation. *Solid State Commun, 254,* 31–36.
12. Bibik, Ye. Ye., Bykova, L. M., Vavilov, V. G. et al. (2006). *Novyi spravochnik khimika i tekhnoloha: Obshchie svedeniia. Stroenie veshchestva. Fizicheskie svoistva vazhneishikh veshchestv. Aromaticheskie soedineniia. Khimiia fotohraficheskikh protsessov. Nomenklatura orhanicheskikh soedinenii. Tekhnika laboratornykh rabot. Osnovy tekhnologii. Intellektualnaia sobstvennost. [New Handbook of Chemist and Technologist: General Information. The structure of matter. Physical properties of the most important substances. Aromatic compounds. Chemistry of photographic processes. Nomenclature of organic compounds. Laboratory technique. Fundamentals of technology. Intellectual property]*. St. Petersburg: Professional [in Russian].
13. Zinovev, V. Ye. (1989). *Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh [Thermophysical properties of metals at high temperatures]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].
14. Krzhizhanovskii, R. Ye., Shtern, Z. YU. (1973). *Teplofizicheskie svoistva nemetallicheskikh materialov (okisly) [Thermophysical properties of non-metallic materials (oxides)]*. Leningrad: Energiya [in Russian].
15. Samsonov, G. V. (1969). *Nitridy [Nitrides]*. Kyiv: Nauk. dumka [in Russian].
16. Khoroshun, L. P., Maslov, B. P. (1980). *Metody avtomatizirovannoho rascheta fiziko-mekhanicheskikh postoiannykh kompozitsionnykh materialov [Methods for automated calculation of physical and mechanical constants of composite materials]*. Kyiv: Nauk. dumka [in Russian].
17. Novikov, N. V., Levitas, V. I., Leshchuk, A. A., Idesman, A. V. (1991). Mathematical modeling of diamond synthesis process. *High Pres. Res., 7,* 195–197.
18. Leshchuk, A. A., Novikov, N. V., Levitas, V. I. (2001). Computer simulation of physical and mechanical processes running in the reaction cells of high-pressure installations in the course of synthesis of diamonds. *Strength Mater., 33, 3,* 277–292.
19. Leshchuk, A. A. (2001). Computer-aided modeling of diamond crystallization regions in high-pressure apparatus. *Int. Appl. Mechanics, 37, 7,* 941–947.
20. Lyeshchuk, O. (2010). Computational modeling of superhard materials synthesis. *Comp. Mater. Sci., 49, 1S,* S85–S94.
21. Lyeshchuk, O. O., Polotniak, S. B., Novikov, M. V. (2012). Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing. *J. Phys. Conf. Ser., 377,* 012095.
22. Lyeshchuk, O. O. (2000). Raschet raspredeleniy temperatury v reaktsionnoy yacheyke AVD pri kristallizatsii nitrida galliya [Calculation of temperature distributions in the reaction cell of HPA during crystallization of gallium nitride]. *Sintez, spekaniye i svoystva sverkhtverdykh materialov [Synthesis, sintering and properties of superhard materials]*. A.A. Shulzhenko (Ed.); In-t sverkhtv. materialov im. V. N. Bakulya NAN Ukrainy. Kyiv [in Russian].

УДК 004.89:002.53: 621.921.34 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-335-342

М.В. Дубенко; **В.М. Кулаківський**, канд. техн. наук

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

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ *DATA MINING*

У статті подано визначення терміну Data Mining, розглянуто його методи та процеси; наведено варіанти вирішення проблем, що виникають при аналізуванні наукометричних баз даних; розглянуто декілька структур сховищ даних; розглянуто метод аналізу OLAP та його можливості, проведено порівняння OLAP та Data Mining, наведено сфери застосування процесу Data Mining. Аналіз цієї інформації показав, що Data Mining – необхідний засіб для знаходження нових знань в сфері матеріалознавства і надтвердих матеріалів.

Ключові слова: *Data Mining, інтелектуальний аналіз даних, методи Data Mining, етапи Data Mining, Online Analytical Processing , OLAP.*

Ісаак Ньютон казав: «Якщо я бачив далі інших, то тому, що стояв на плечах гігантів». Це означає, що його винаходи були б неможливі без попереднього доробку великих вчених. Тільки тоді цей доробок було дуже важко отримати – потрібно було віднайти цю інформацію по частинкам у сотнях, чи навіть тисячах книг. Зараз цей процес можна зробити в тисячі разів швидшим і результативним завдяки наукометричним базам даних і різним методам їх аналізу, зокрема *Data Mining*.

Більше 10 років тому в Україні почали функціонувати світовий центр даних «Геоінформатика і сталий розвиток» і національна *Grid*-інфраструктура (академічний і освітянський сегменти), тому вітчизняні вчені і фахівці зараз мають у своєму розпорядженні великі обсяги даних з різних галузей, що обробляються в об'єднаній мережі кластерів країни. Розвиток методів запису і зберігання даних викликав бурхливе зростання об'ємів збираної і аналізованої інформації. Об'єми даних настільки значні, що людина просто не спроможна проаналізувати їх самостійно, хоча необхідність проведення такого аналізу цілком очевидна – адже в цих «сирих даних» закладено знання, які можуть бути використані при ухваленні рішень. Наша єдина надія зрозуміти і знайти щось корисне в цьому океані інформації – широке застосування методів Data Mining. [1].



Рис. 1. Data mining – мультидисциплінарна область

Data Mining – це процес виявлення в сирих даних раніше невідомих, нетривіальних, практично корисних і доступних для інтерпретації знань, необхідних для ухвалення рішень в різних сферах людської діяльності. [2].

Технологія *Data Mining* вивчає процес знаходження нових, дійсних і потенційно корисних знань в базах даних. *Data Mining* лежить на перетині кількох наук, головні з яких – це системи баз даних, статистика, штучний інтелект та ін. (рис. 1).

Оскільки технологія *Data mining* – мультидисциплінарна

область, то для розробки програмного забезпечення, що включає інтелектуальний аналіз даних, необхідно задіяти фахівців з різних галузей, а також забезпечити їх високоякісну взаємодію. Неможливо видобувати корисну інформацію без розуміння сутності даних. Використання *Data mining* має бути нерозривно пов'язаним із підвищенням кваліфікації користувача. Більшість інструментів інтелектуального аналізу даних ґрунтується на двох технологіях: машинне навчання (machine learning) і візуалізація (візуальне подання інформації). Ці дві технології поєднують у собі байєсівські мережі (БМ). [3] Це відносно молодий напрям розвитку науки, що з'явився на стику теорії ймовірностей і теорії графів; він представляє набір випадкових змінних та їхніх умовних залежностей за допомогою орієнтованого ациклічного графу (ОАГ, англ. *directed acyclic graph, DAG*) [4].

Процес *Data Mining* є нескінченним циклом послідовних кроків, що допомагають ідентифікувати, вирішити і визначити нову задачу. Існує 4 етапи видобутку даних (рис. 2):

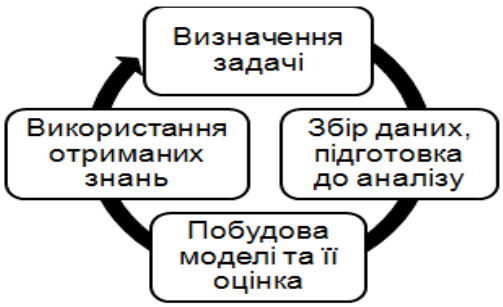


Рис. 2. Процес Data Mining

- визначення задачі (чітке визначення мети і вимог);
- збір даних і підготовка до аналізу (пошук і збір даних; визначення релевантності зібраних даних; видалення непотрібних даних; ідентифікація закономірностей і патернів; побудова таблиці зі структурованими даними для подальшої моделі аналізу);
- побудова моделі та її оцінка (коригування параметрів побудови моделі; порівняння отриманої моделі з задачею, яку вона повинна вирішити);
- використання отриманих знань (використання отриманих результатів для подальшої роботи з ними; вивчення специфіки використаної моделі).

Існує багато методів та алгоритмів *Data Mining*. Їх можна поділити на три групи – технологічні, статистичні та кібернетичні. Розглянемо їх детальніше на рис. 3.

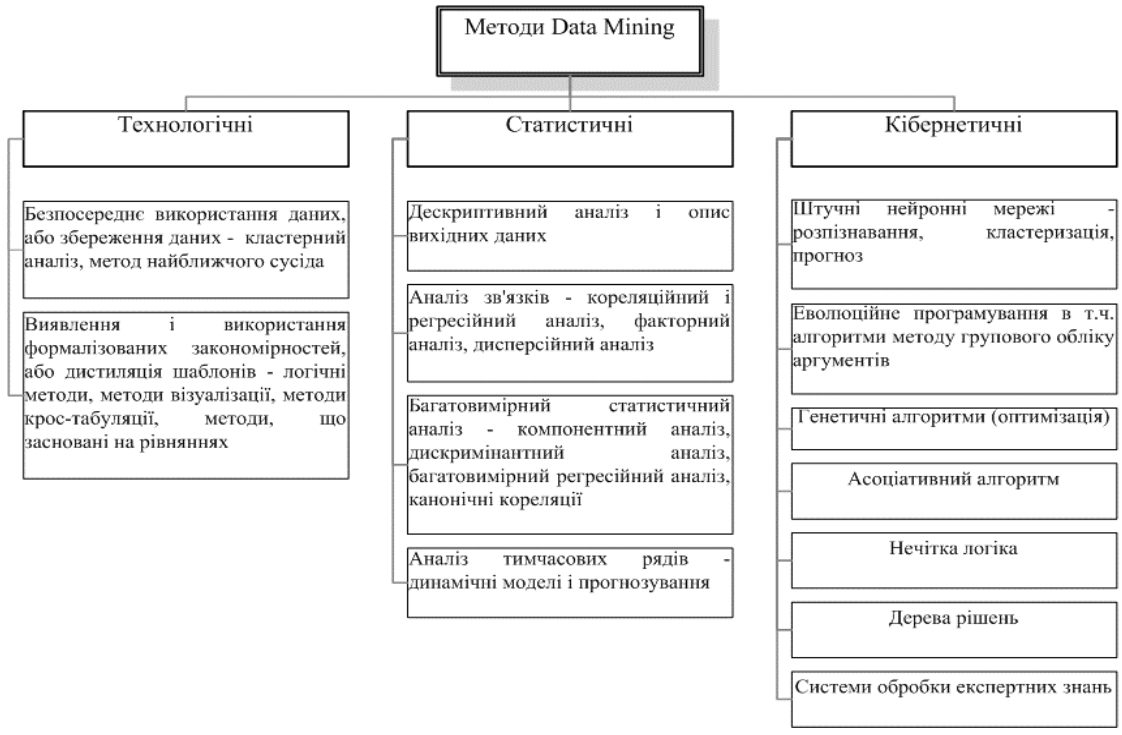


Рис. 3. Методи Data Mining

Варто зазначити, що більшість методів *Data Mining* була розроблена у межах теорії штучного інтелекту. Єдиної думки щодо того, які задачі необхідно зараховувати до *Data Mining*, немає. Більшість авторитетних джерел перераховує такі: класифікація, кластеризація, прогнозування, асоціація, візуалізація, аналіз виявлення відхилень, оцінювання, аналіз зв'язків, підведення підсумків. Розглянемо їх більш детально [5].

Класифікація (*Classification*). В результаті розв'язання задачі класифікації виявляються ознаки, які характеризують групи об'єктів досліджуваного набору даних – класи; за цими ознаками новий об'єкт можна зарахувати до того чи іншого класу. Для розв'язання задачі класифікації можуть використовуватися методи: найближчого сусіда (*Nearest Neighbor*); к-ближнього сусіда (*к-Nearest Neighbor*); байєсових мереж (*Bayesian Networks*); індукції дерев рішень; нейронних мереж (*neural networks*).

Кластеризація (*Clustering*). Особливість кластеризації полягає у тому, що класи об'єктів спочатку не визначені. Результатом кластеризації є розбиття об'єктів на групи. Прикладом методу задачі кластеризації є особливий вид нейронних мереж (карти Кохонена), що самоорганізовуються без вчителя.

Асоціація (*Associations*). У процесі розв'язання задачі пошуку асоціативних правил відшукуються закономірності між зв'язаними подіями в наборі даних. Відмінність асоціації від двох попередніх задач Data Mining: пошук закономірностей здійснюється не на основі властивостей об'єкта, що аналізується, а між кількома подіями, які відбуваються одночасно. Найвідоміший алгоритм розв'язку задачі пошуку асоціативних правил – алгоритм *Apriori*.

Послідовність (*Sequence*), або послідовна асоціація (*sequential association*). Послідовність дає змогу знайти тимчасові закономірності між транзакціями. Задача послідовності подібна до асоціації, але її метою є встановлення закономірностей не між одночасно наступаючими подіями, а між подіями, пов'язаними в часі (тобто, що відбуваються з деяким певним інтервалом у часі). Цю задачу *Data Mining* також називають задачею знаходження послідовних шаблонів (*sequential pattern*). Правило послідовності: після події *X* через певний час відбудеться подія *У*.

Прогнозування (*Forecasting*). В результаті розв'язання задачі прогнозування на основі особливостей існуючих даних оцінюються пропущені або ж майбутні значення цільових числових показників. Для розв'язання таких задач широко застосовуються методи математичної статистики, нейронні мережі тощо.

Візуалізація (*Visualization, Graph Mining*). В результаті візуалізації створюється графічний образ аналізованих даних. Для розв'язання задачі візуалізації використовуються графічні методи, що показують наявність закономірностей у даних. Приклад методів візуалізації – представлення даних в *2D*- і *3D*-вимірюваннях.

Підведення підсумків (*Summarization*) – задача, мета якої – опис конкретних груп об'єктів з аналізованого набору даних тощо. [6, 7]

Створення нових надтвердих матеріалів вимагає глибокого і детального аналізу доробку попередніх наукових поколінь видатних вчених. Це дуже великий масив інформації і для цього необхідно аналізувати багато наукометричних баз даних (*Web of Science, Scopus, Web of Knowledge, Google Scolar*), що викликає ряд складнощів, зокрема, значно зростає час, необхідний для обробки запитів; можуть виникати проблеми з підтримкою різних форматів даних, а також з їх кодуванням; неможливість аналізу тривалих рядів ретроспективних даних і т. ін.

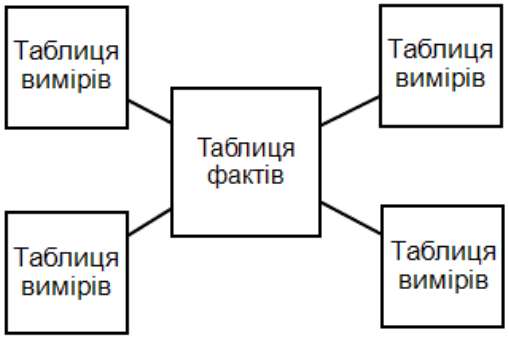
Таку проблему можна вирішити, створивши сховище даних, завданням якого буде інтеграція, актуалізація та узгодження оперативних даних з різних джерел. Саме на основі таких сховищ і здійснюються аналітична обробка і *Data Mining.*

Існує два різних підходи до проектування сховищ даних, які сформулювали двоє найбільш визначних архітекторів цих сховищ:

- Ральф Кімбалл стверджує, що сховище даних – це лише поєднання різних вітрин даних, які полегшують аналіз цих даних. Використовується підхід «знизу вгору»;

- Білл Інмон стверджує, що сховище даних є централізованим сховищем усіх даних, тобто спочатку створюється нормалізована модель сховища даних, а потім на її основі створюються вітрини даних. Це підхід «згори вниз».

Дані у сховищі можна структурувати у два способи – «зірка» та «сніжинка». Розглянемо їх більш детально.



Ри. 4. Схема типу «Зірка»

Схема «зірка» має централізоване сховище даних, яке зберігається в таблиці фактів. Схема розбиває таблицю фактів на ряд денормалізованих таблиць вимірів. Таблиця фактів містить агреговані дані, які будуть використовуватися для складання звітів, а таблиця вимірювань описує збережені дані (рис. 4).

Денормалізовані проекти менш складні, тому що дані згруповані. Таблиця фактів використовує тільки одне посилання для приєднання до кожної таблиці вимірювань. Більш проста конструкція зіркоподібної схеми значно спрощує написання складних запитів.

Схема «сніжинка» використовує нормалізовані дані – дані, усі залежності яких визначені і кожна таблиця містить мінімум надлишковості. Таким чином, окремі таблиці вимірів розгалужуються на окремі таблиці вимірів (рис. 5).

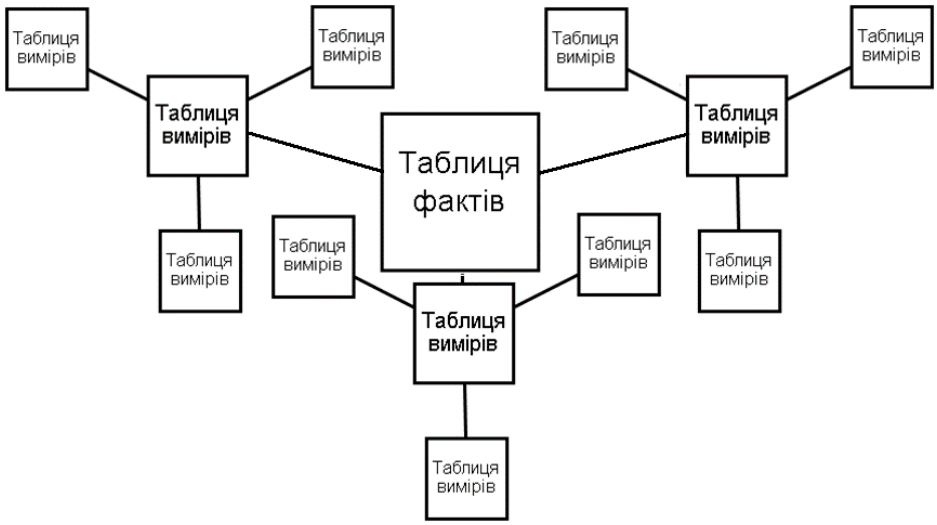


Рис. 5. Схема «сніжинка»

Схема «сніжинка» використовує менше простору на диску і краще зберігає цілісність даних. Основним недоліком є складність запитів для доступу до даних – кожен запит повинен пройти декілька з'єднань таблиць, щоб отримати відповідні дані [8].

Традиційні методи аналізу даних в основному орієнтовані на перевірку наперед сформульованих гіпотез (статистичні методи) і на «грубий розвідувальний аналіз», що становить основу оперативної аналітичної обробки даних (*Online Analytical Processing, OLAP*). Розглянемо *OLAP* більш детально.

OLAP (Online Analytical Processing) – це система аналітичної обробки даних, яка призначена для підготовки звітів, побудови прогностичних сценаріїв і виконання статистичних розрахунків на базі великих інформаційних масивів, що мають складну структуру [9]. Головна ідея даної системи полягає в побудові багатовимірних таблиць (так

званих гіперкубів), які можуть бути доступними для запитів користувачів. Ці гіперкуби будуються на основі початкових і агрегованих даних, які можуть зберігатися як в реляційних, так і в багатовимірних базах даних.

Існує три види архітектури *OLAP*-серверів:

- *MOLAP (Multidimensional OLAP)* – початкові і багатовимірні дані зберігаються в багатовимірній БД або в багатовимірному локальному кубі;
- *ROLAP (Relational OLAP)* – початкові дані зберігаються в реляційних БД або в плоских локальних таблицях на файл-сервері. Агрегатні дані можуть поміщатися в службові таблиці в тій же БД;
- *HOLAP (Hybrid OLAP)* – початкові дані залишаються в реляційній базі, а агрегати розміщуються в багатовимірній [10].

Таким чином стає зрозуміло, що актуальність *OLAP*-технологій обумовлена їх практичною значущістю для аналізу великих обсягів даних.

З іншого боку, одним з основних положень *Data Mining* є пошук неочевидних закономірностей. Інструменти *Data Mining* можуть знаходити такі закономірності самостійно і також самостійно будувати гіпотези про взаємозв'язки. Оскільки саме формулювання гіпотези щодо залежності є найскладнішою задачею, перевага *Data Mining* в порівнянні з іншими методами аналізу є очевидною.

Виходячи з вищенаведеного, можна зробити висновок, що *OLAP* більше підходить для розуміння ретроспективних даних, а *Data Mining* спирається на ретроспективні дані для отримання відповідей на питання про майбутнє, тому взаємна інтеграція цих технологій повинна суттєво вдосконалити пошук і аналіз даних. Тому існує декілька варіантів такої інтеграції; розглянемо три з них у таблиці.

Варіанти інтеграції *OLAP* і *Data Mining*

Назва	Характеристика
Cubing then mining	Інтелектуальний аналіз виконується над будь-яким фрагментом будь-якої проекції гіперкуба показників або над результатами різних запитів до багатовимірних даних.
Mining then cubing	Результати інтелектуального аналізу представлені в гіперкубічній формі, яка необхідна для подальшого багатовимірного аналізу.
Cubing while mining	Автоматично виконуються однотипні механізми інтелектуальної обробки над результатом кожного кроку багатовимірного аналізу

Метою *OLAP*-аналізу є перевірка нових гіпотез, виявлення тенденцій і закономірностей, а ключова особливість *Data Mining* – нестандартність і неочевидність розшукуваних шаблонів. Засоби *Data Mining* відрізняються від *OLAP*-засобів тим, що замість перевірки заздалегідь передбачуваних гіпотез відбувається самостійне виявлення прихованих закономірностей і тенденцій, а також побудова нових гіпотез на основі знайдених взаємозв'язків. Тому інтеграція *OLAP* і *Data Mining* у систему підтримки прийняття рішень дозволить значно підвищити ефективність її використання. Ця взаємодія дає можливість аналітикам не просто відстежувати стан предметної області, а й бути в курсі неявних, неочевидних, прихованих тенденцій і закономірностей, що дозволить оцінити ефективність впровадження будь-якої технології і т. ін.

На етапі проектування аналітичної системи необхідно серйозно підходити до реалізації багатовимірного аналізу даних, тому що багато в чому це визначає ефективність, ресурсомісткість, масштабованість і інші критичні показники системи. Оптимальність використання того чи іншого способу багато в чому залежить від способу зберігання вихідних даних і визначається специфікою предметної області, для якої проектується і розробляється

аналітична система, прогнозованим обсягом інформації, що аналізується, і тими вимогами, яким повинна буде задовольняти система. Таким чином, в основі аналізу великих обсягів даних лежить багатовимірний і багатокритерійний аналіз, а підвищення ефективності аналітичних систем неможливо без інтеграції технологій *OLAP* і *Data Mining* [11].

Сферами застосування *Data Mining* є різні області знань, особливістю яких є складна системна організація. Дані в цих областях є неоднорідними, нестаціонарними, гетерогенними і великими за обсягом. Прикладами таких областей знань є медицина, молекулярна генетика, генна інженерія, прикладна хімія, астрофізика.

M.V. Dubenko, **V.M. Kulakivskyi**

V.M. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

BASIC PRINCIPLES OF DATA MINING

The article gives definitions of the term Data Mining, considers its methods and processes; the options for solving problems arising in the analysis of scientometric databases are given; several structures of data storage are considered; the OLAP analysis method and its capabilities are considered, a comparison is made between OLAP and Data Mining, and the areas of application of the Data Mining process are given. Analysis of this information showed that Data Mining is a necessary tool for finding new knowledge in the field of materials science and superhard materials.

Key words: *Data Mining, methods of Data Mining, stages of Data Mining, Online Analytical Processing, OLAP.*

М.В. Дубенко, **В.Н. Кулаковский**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ DATA MINING

В статье даны определения термина Data Mining, рассмотрены его методы и процессы; приведены варианты решения проблем, возникающих при анализе наукометрических баз данных; рассмотрено несколько структур хранилищ данных; рассмотрен метод анализа OLAP и его возможности, проведено сравнение OLAP и Data Mining, приведены области применения процесса Data Mining. Анализ этой информации показал, что Data Mining – необходимое средство для нахождения новых знаний в сфере материаловедения и сверхтвердых материалов.

Ключевые слова: *Data Mining, интеллектуальный анализ данных, методы Data Mining, этапы Data Mining, Online Analytical Processing, OLAP.*

Література

1. Петренко А.І. Grid та інтелектуальна обробка даних Data Mining // Систем. дослідж. та інформ. технології. – 2008. – № 4. – С. 97–110.
2. Беккауер А.О. Використання технологій data mining для автоматизації бізнес-процесів на виробництві // Моделювання в економіці, організація виробництва та управління проектами. – 2016. – Вип. 1(138). – С. 161–164.
3. Барсегян А. А. Технологии анализа данных: Data Mining, Visual Mining, Text Mining, OLAP. – СПб. : BHV, 2007. – 384 с.
4. Бідюк, П.І.; Кузнєцова, Н.В. (2007). Основні етапи побудови і приклади застосування мереж Байєса. Системні дослідження та інформаційні технології. – Київ: ІПСА, 2007. – С. 26–39.
5. Knowledge Discovery Through Data Mining: What Is Knowledge Discovery? – Tandem Computers Inc., 1996 – 253 p.

6. Колодчак О. М. Інтелектуальний аналіз даних // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Комп'ютерні системи та мережі. – 2013. – № 773. – С. 49–58.
7. Савченко Л.М., Бежитский С.С. Data Mining и области его применения // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2015. Т. 1, № 11. – С. 611–613.
8. Data Warehouse Architecture: Traditional vs. Cloud [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://panoply.io/data-warehouse-guide/data-warehouse-architecture-traditional-vs-cloud/.
9. Барсегян А. А., Куприянов М. С., Степаненко В. В., Холод И. И. Методы и модели анализа данных: OLAP и Data Mining. – СПб.: БХВ-Петербург, 2004. – 336 с.
10. Миронов А.А., Мордвинов В.А., Скуратов А.К. Семантико-энтропийное управление OLAP и модели интеграции xOLAP в SemanticNET (ONTONET). Информатизация образования и науки. – 2009. – № 2. – С. 21–29.
11. Картавая И.И. Интеграция OLAP и интеллектуальной обработки данных для анализа больших данных // Материалы X Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://scienceforum.ru/2018/article/2018006139.

Надійшла 10.06.21

References

1. Petrenko, A.I. (2008). Grid ta intelektualna obrobka dannikh Data Mining [Grid and intelligent data processing Data Mining]. *Systemni doslidzhennia ta informatsiini tekhnolohii – Systems research and information technology, 4,* 97–110.
2. Bekkauer, A.O. (2016). Vykorystannia tekhnolohii data mining dlia avtomatyzatsii biznes-protsesiv na vyrobnytstvi [Use of data mining technologies to automate business processes in production]. *Modeliuvannia v ekonomitsi, orhanizatsiia vyrobnytstva ta upravlinnia proektamy – Modeling in economics, organization of production and project management, 1, 138,* 161–164 [in Ukrainian].
3. Barsegyan, A. A. (2007). *Tekhnolohii analiza dannykh: Data Mining, Visual Mining, Text Mining, OLAP [Data analysis technologies: Data Mining, Visual Mining, Text Mining, OLAP]*. S Pb.: BHV [in Russian].
4. Bidyuk, P.I., & Kuznetsova, N.V. (2007). *Osnovni etapy pobudovy i pryklady zastosuvannia merezh Bayesa. Sistemni doslidzhennya ta informatsiyni tehnologiyi [The main stages of construction and examples of application of Bayesian networks. Systems research and information technology]*. Kyiv: IPSA [in Ukrainian].
5. *Knowledge Discovery Through Data Mining: What Is Knowledge Discovery?* (1996). Tandem Computers Inc.
6. Kolodchak, O. M. (2013). Intelektualnyi analiz danykh [Data Mining]. Visnyk Natsionalnoho universytetu «Lvivska politekhnika». *Kompiuterni systemy ta merezhi – Bulletin of the National University «Lviv Polytechnic». Computer systems and networks, 773,* 49–58 [in Ukrainian].
7. Savchenko, L.M., & Bezhitskiy, S.S. (2015). Data Mining i oblasti eho primeneniia [DataMining and its applications]. *Aktualnye probemy aviatsii i kosmonavtiki – Actual problems of aviation and astronautics, 1, 11,* 611–613 [in Russian].
8. Data Warehouse Architecture: Traditional vs. Cloud. *panoply.io.* Retrieved from https://panoply.io/data-warehouse-guide/data-warehouse-architecture-traditional-vs-cloud/.
9. Barsegyan, A. A., Kupriyanov, M. S., Stepanenko, V. V., & Holod, I. I. (2004). *Metody i modeli analiza dannykh: OLAP i Data Mining [Methods and models of data analysis: OLAP and Data Mining]*. SPb.: BHV-Peterburg [in Russian].

10. Mironov, A.A., Mordvinov, V.A., & Skuratov, A.K. (2009). Semantiko-entropiinoe upravlenie OLAP i modeli intehratsii xOLAP v SemanticNET (ONTONET) [Semantic-entropic control of OLAP and xOLAP integration models in SemanticNET (ONTONET)]. *Informatizatsiia obrazovaniia i nauki – Informatization of education and science, 2,* 21–29 [in Russian].
11. Kartavaia, I.I. (2018). Intehratsiia OLAP i intellektualnoi obrabotki dannykh dlia analiza bolshikh dannykh [Integration of OLAP and intelligent data processing for big data analysis]. Proceedings from Student Scientific Forum'18: X Mezhdunarodnaia studencheskaia nauchnaia konferentsiia – 10th International Student Scientific Conference. *scienceforum.ru*. Retrieved from https://scienceforum.ru/2018/article/2018006139 [in Russian].

УДК 004.738.5-004.732-621.391 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-342-346

В. М. Кулаківський, канд.техн.наук; **І. В. Скворцов**, **О. М. Давидов**, інженери

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

АНАЛІЗ СТАНУ ТА ПЕРСПЕКТИВИ МОДЕРНІЗАЦІЇ РОЗПОДІЛЕНОЇ ГЕТЕРОГЕННОЇ МЕРЕЖІ АКАДЕМІЧНОГО ІНСТИТУТУ НА ПРИКЛАДІ МЕРЕЖІ ІНМ НАН УКРАЇНИ

Предметом дослідження статті є поточний стан комп'ютерної мережі Інституту надтвердих матеріалів; метою дослідження є встановлення тенденцій зростання обсягів циркулюючої в ній інформації на прикладі декількох сегментів, підключених за різними технологіями, та виявлення вузьких місць існуючої топології мережі. Дано рекомендації по модернізації мережі інституту, в тому числі по використанню різних типів міжсегментних з'єднань.

Ключові слова: *ADSL, Ethernet, інтернет-трафік, швидкість з'єднання, відеоконференція.*

З кожним роком обсяг інформації, що циркулює у мережі підприємства, зростає. Це обумовлено численними причинами – багато дій переходять у он-лайн, зростає якість зображень, якість відео, змінюються звички людей, які користуються мережею.

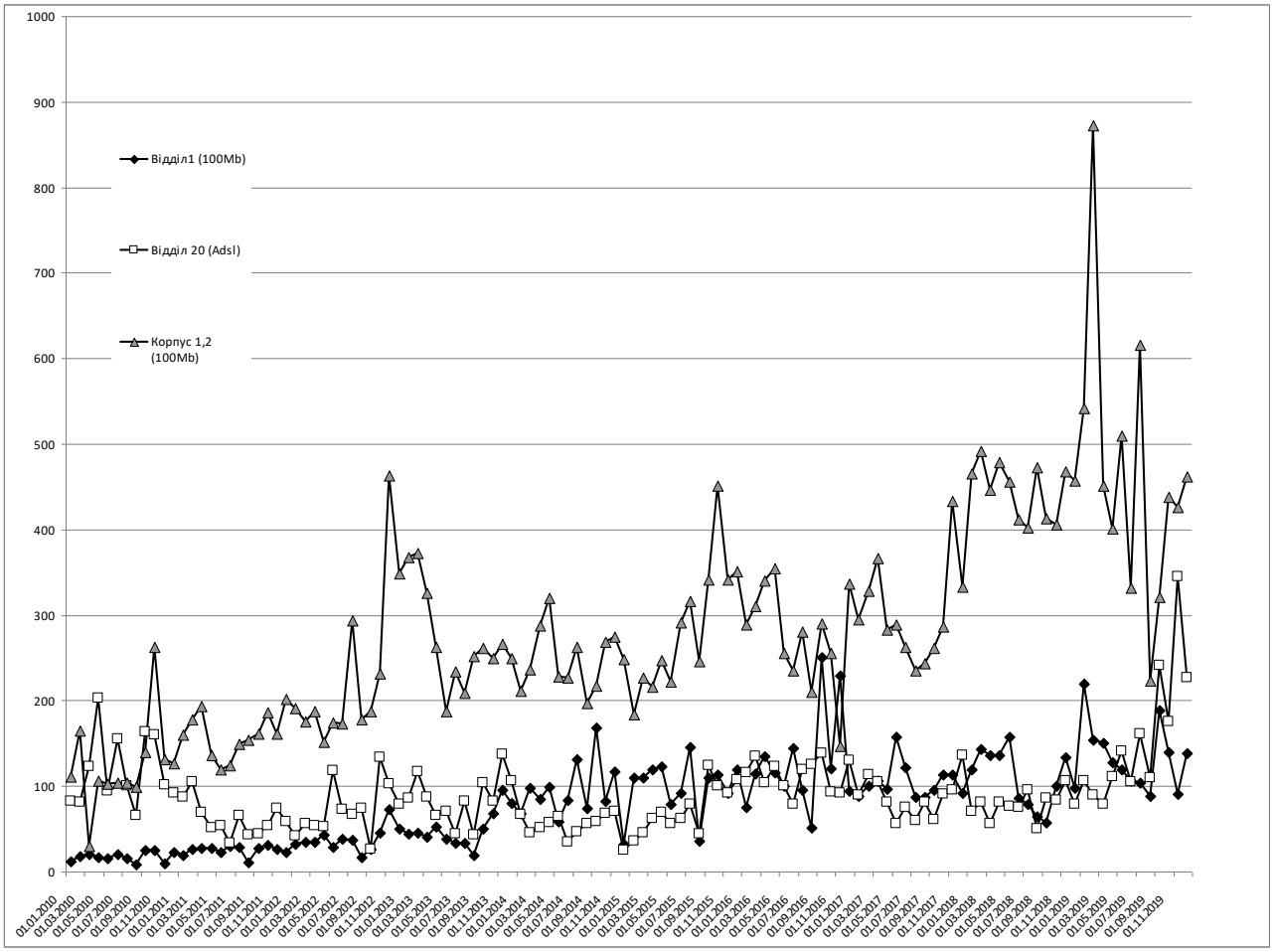
Метою нашого дослідження є визначення загальних тенденцій зростання трафіку у мережі Інституту надтвердих матеріалів та оцінка достатності пропускної здатності деяких міжсегментних з`єднань.

Зробимо припущення, що загальні тенденції у зміні обсягу інформації у достатньо великому сегменті мережі розповсюджуються на інші сегменти. Наше припущення базується на наступних посилках: обсяг трафіку більше залежить не від користувача, а від тих джерел інформації, до яких має доступ користувач, та від їх кількості. Наприклад, за даними *HTTP Archive* [1], за період с 2010 по 2021 роки медіанне значення обсягу веб-сторінки змінилося з 467 кілобайт до 2037 кілобайт. Але ці дані не враховують збільшення популярності відеоконтенту за останні 10 років та зростання якості зображень та відеозаписів. Крім фактору збільшення обсягу веб-сторінок та збільшення мультімедіа трафіку, є і фактор, що лімітує зростання, а саме швидкість доступу до мережі. Так, більша частина мережі ІНМ побудована за технологією 100 *Mb Ethernet* (100*Base-TX*), але декілька Ethernet сегментів наукових відділів підключено за допомогою *ADSL* ліній зв'язку.

Отже, порівнюючи зростання загального обсягу трафіку мережі ІНМ та зростання трафіку деяких сегментів, що підключені за допомогою *ADSL*, ми можемо встановити, наскільки обмежує користувачів спосіб доступу до мережі.

В ІНМ ведеться статистика споживання трафіку по сегментам мережі за допомогою програмного забезпечення netams версії 3.4.0/3.4.1 з 2008 року. Для аналізу візьмемо дані за період з січня 2010 року по грудень 2019. Необхідно зауважити, що інформація за деякі місяці може бути неповна або некоректна у зв'язку з аваріями на сервері або некоректним оновленням програмного забезпечення, проте на загальні тенденції це не впливає. Також з метою нівелювати ефект відпусток ми візьмемо сумарний трафік за рік.

У якості прикладу розглянемо дані по споживанню трафіку відділами, що підключені за допомогою ADSL та за допомогою 100 *Mb Ethernet* (рисунок). Серед них є структурні підрозділи як з великою кількістю співробітників, так і з малою.



Графік використання інтернет трафіку по рокам

Отже, бачимо, що загальна тенденція зростання обсягу трафіку з часом є у тих підрозділів, що підключено за допомогою 100 Mb каналу. Якщо за допомогою *Excel* провести так звану «лінію тренду», то темпи зростання ростуть як ступенева функція. Підрозділ, підключений за допомогою A*DSL*, у свою чергу не демонструє настільки наочної тенденції до зростання. При цьому абсолютні показники спожитого трафіку за місяць при підключенні за допомогою *ADSL* можуть значно перевищувати аналогічні показники підрозділів (на початку спостережень) або, щонайменш, бути з ними порівняними (кінець спостережень).

Таким чином, якщо за критерій брати лише обсяг отриманої за місяць інформації, можна прийти до висновку, що *ADSL* канал повинен задовольняти користувача навіть зараз. Цей висновок, звичайно, дещо хибний. Відсутність яскраво визначеної тенденції до збільшення спожитого трафіку – це ознака так званого «вузького місця». У випадку, якщо користувачам потрібно отримувати інформацію з Інтернет, а потім щось з нею робити (наприклад, аспірант завантажує відеозапис деякої лекції, а потім цей відеозапис передивляються всі аспіранти відділу, чи завантажується великий обсяг даних з якоїсь бази, який потім обробляється на локальному комп`ютері), це «вузьке місце» хоч і дещо знижує комфорт, але не є критичним. Проте така методика роботи була актуальна саме на початку наших спостережень, десь у 2007–2013 рр. Приблизно у 2012 році все більш і більш актуальним стає можливість доступу до інформації у реальному часі або з мінімальною затримкою. Спочатку це були трансляції Чемпіонату Європи з футболу, потім, так би мовити, соціальна інформація: прямі ефіри з місця подій – можемо згадати відеотрансляції у 2013-2014 рр. Стають дуже популярними засоби відеозв'язку типу *Skype, Viber, Telegram* тощо. Розпочинають онлайн трансляції телеканали, створюються соціальні мережі з великою кількістю відеоінформації, у тому числі у реальному часі (*Twitch, Instagram, YouTube, Twitter, Facebook*). Проте це перш за все отримання відеоінформації – здебільшого це розважальний контент, – і затримка 1-2 хвилини і навіть більше не є критичною, навіть якщо контент не розважальний. 2020 рік став переламним – відео-конференції *Zoom, Discord, Microsoft TEAMS, Skype, Cisco WebEX Meetings, Jitsi Meet, Google Meet* (*Duo, HangOuts*), *Teamspeak, Facebook Messenger, Camfrog* та багато інших, що увійшли у наше життя під час коронавірусного локдауну, потребують роботи саме у режимі реального часу, причому для всіх учасників, а не тільки для «стрімера», бо у випадку відео конференції майже кожен учасник є і стрімером, тобто кожен з учасників як дивиться відео, так і сам його транслює – завжди, або коли йому надасть слово ведучий конференції.

Оцінимо пропускну можливість *ADSL* каналу щодо найбільш популярної платформи *Zoom*. Згідно з нашими спостереженнями, для участі однієї персони, за умов, коли цей учасник теж вмикає відео, потрібен симетричний канал 1 мегабіт за секунду. У наших умовах, у залежності від відстані та стану кабельної системи, *ADSL* працює у діапазоні швидкостей від 6,5/0,5 Mbit до 22/2,5 Mbit. Бачимо, що навіть у самих сприятливих умовах максимальна кількість учасників Zoom для структурного підрозділу, підключеного за допомогою *ADSL* – дві-три особи. Так, якщо у конференції приймає участь одна особа, наприклад, завідувач відділу, то якість зображення та звуку є задовільною. Якщо дві чи три, у залежності від швидкості з'єднання, а вона, у випадку *ADSL*, залежить від багатьох факторів – стабільності напруги у мережі електроживлення, вологості землі, у якій прокладено кабель, стану контактних груп на кросових коробках, – тоді спостерігаються так звані «фрізи» та проковтування звуків. Участь більш ніж трьох персон, підключених до одного ADSL каналу, можлива лише у режимі аудіо. Отже, з нашої точки зору *ADSL* підключення зараз є актуальним для роботи однієї персони та мінімально достатнім для групи до п`яти персон. Важливим є також, що *ADSL* має невелику масштабованість – неможливо в кожну кімнату корпуса завести свій канал, бо якщо кількість пар у кабелі, по яким передається *ADSL* сигнал, перевищує 20 відсотків від загальної кількості пар у кабелі, тоді, завдяки перехресним електромагнітним перешкодам, швидкість різко зменшується.

Мережі, побудовані на технології 100 *Mbit Ethernet*, значно більше пристосовані до сучасних вимог, особливо, якщо зовнішній канал має більшу швидкість та розподіляється на декілька 100 мегабітних сегментів.

У цьому випадку жоден з сегментів не може повністю зайняти весь зовнішній канал і це не потребує жодних налаштувань взагалі, а отже, мережу можна будувати до деяких розмірів майже без використання інтелектуального мережевого обладнання та керування трафіком. Але, починаючи з певного розміру мережі, питання керування трафіком стає все більш і більш важливим. Крім того, з кожним роком підвищується обсяг даних, що циркулюють у локальній мережі. Дійсно, завдяки модернізації програмного забезпечення під технологію *Remote Desktop Protocol (RDP)* вже нема проблеми, коли для запису/читання бази клієнтська робоча станція завантажувала всю базу повністю, а потім повністю її перезаписувала, як це було за часів використання суто файлового сервера на платформі *Novell Netware*. Проте в ті часи загальний обсяг Інтернет даних, що циркулював у мережі, був у десятки разів менше, як ми бачимо з графіку 1 – за останні 10 років обсяг Інтернет трафіку постійно зростав, і розрив між мінімальним показником на початку спостережень та максимальним складає саме десять разів.

У свій час програмне забезпечення працювало за протоколом *RDP* 5.2, та одночасно до серверу підключалось до чотирьох співробітників. Зараз використовується *RDP* 8.1 та водночас працюють дванадцять-п’ятнадцять співробітників, що підвищує навантаження на мережу відносно з тим навантаженням, яке було під час проектування. Частково проблема перенавантаження ЛОМ інституту була зменшена завдяки відокремленню адміністративного відділу від основної мережі за допомогою маршрутизатора, але це лише локалізувало проблему, а не вирішило її.

Виходячи з вищесказаного, можна зробити наступні висновки:

1. Підключення по технології *ADSL* є прийнятним лише при використанні його одним користувачем або невеликою робочою групою.

2. Більшість існуючих абонентів *ADSL* необхідно перевести на підключення по мідній лінії Ethernet (якщо відстань менша за 100 метрів) або використовувати волоконно-оптичні рішення.

3. Існуючі мережі 100 мегабіт Ethernet (100*Base-TX*) потребують модернізації до 1 *Gbit*, більш розвиненої сегментації на підмережі та використання технології віртуальних локальних мереж (*VLAN*).

V. M. Kulakivskyy, **I. V. Skvortsov**, **O. M. Davydov**

V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

ANALYSIS OF THE STATE AND PROSPECTS OF MODERNIZATION OF THE DISTRIBUTED HETEROGENEOUS NETWORK OF THE ACADEMIC INSTITUTE ON THE EXAMPLE OF V. BAKUL INSTITUTE FOR SUPERHARD MATERIALS

The subject of the article is the current state of the computer network of the Institute of Superhard Materials, the purpose of the study is to establish trends in the growth of the volume of information circulating in it using the example of several segments connected using various technologies and to identify bottlenecks in the existing network topology. Recommendations are given for the modernization of the institute’s network, including the use of various types of intersegment connections.

Key words: *ADSL, Ethernet, internet traffic, connection speed, videoconference.*

В.Н.Кулаковский, И.В.Скворцов, А.Н.Давыдов

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ МОДЕРНИЗАЦИИ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ СЕТИ АКАДЕМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА НА ПРИМЕРЕ СЕТИ ИСМ НАН УКРАИНЫ

Предметом исследования статьи является текущее состояние компьютерной сети Института сверхтвердых материалов; целью исследования являются установление тенденций роста объёмов циркулирующей в ней информации на примере нескольких сегментов, подключенных по различным технологиям, и выявление узких мест существующей топологии сети. Даны рекомендации по модернизации сети института, в том числе по использованию различных типов межсегментных соединений.

Ключевые слова: *ADSL, Ethernet, интернет-траффик, скорость соединения, видеоконференция.*

Література

1. HTTPArchive. Report: Page Weight [Елетронний ресурс]. – Режим доступу: https://httparchive.org/reports/page-weight?start=earliest&end=latest& view=list.

Надійшла 18.06.21

References

1. HTTPArchive. Report: Page Weight. *archive.org*. Retrieved from https://httparchive.org/reports/page-weight?start=earliest&end=latest&view=list.

Розділ 3

РОЗРОБКА І ВПРОВАДЖЕННЯ ОБЛАДНАННЯ І ІНСТРУМЕНТУ, ОСНАЩЕНОГО ТВЕРДИМИ СПЛАВАМИ, В РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ ПРОМИСЛОВОСТІ

УДК 621.923 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-347-358

В. І. Лавріненко, д-р техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, e-mail: lavrinenko@ism.kiev.ua

CVD-АЛМАЗИ: ОСОБЛИВОСТІ ЇХ АЛМАЗНОЇ ОБРОБКИ ТА СУЧАСНІ НАПРАЦЮВАННЯ В ЦЬОМУ НАПРЯМКУ

В статті розглянуті сучасні дослідження по застосуванню CVD-алмазів в алмазних інструментах, насамперед, правлячих. Наведені розміри зразків полікристалічних CVD-алмазів для правлячого інструменту, які пропонуються на ринку, та показані умови їх застосування. Показані особливості абразивної обробки монокристалічних і полікристалічних CVD-алмазів та CVD-алмазних плівок. Розглянуті технологічні напрацювання у досягненні необхідної ефективності такої обробки. Наведено особливості отримання алмазних інструментів із робочим шаром з CVD-алмазів та застосування таких інструментів. Показані вимоги до зв'язуючого алмазного інструменту для обробки CVD-алмазів та до покриття алмазів в такому інструменті.

Ключові слова: *CVD-алмаз, монокристали, полікристали, алмазні плівки, алмазна обробка, алмазний інструмент, правлячий інструмент.*

Нині в Україні з'являються відомості із застосування нового класу правлячого інструменту з *CVD*-алмазів [1]. В роботі [2] наведені перші відомості з такої розробки в Україні. Авторами визначені певні особливості виготовлення правлячого інструменту з *CVD*-алмазу та правки абразивних кругів таким інструментом [2]. Між тим, імпортний інструмент з *CVD*-алмазу використовується на деяких машинобудівних підприємствах України для правки сучасних абразивних кругів, наприклад, при шліфуванні зубчастих коліс. Тобто, розробка технології виготовлення нових правлячих інструментів з *CVD*-алмазу є актуальною для прецизійної правки абразивних кругів.

CVD (Chemical Vapour Deposition) – одна з нових технологій лабораторного отримання алмазних продуктів шляхом хімічного осадження з парової фази. *CVD*-алмаз виготовляється методом газофазного синтезу, при якому у вакуумній камері при температурі від 2000 до 3000 °С з робочої газоподібної суміші метану і водню алмаз осаджується на спеціально підготовленій підкладці із формуванням алмазної структури. *CVD*-алмаз є перспективним матеріалом для виготовлення алмазних інструментів завдяки своїм високим показникам твердості, модулю Юнга та ізотропності. Застосування *CVD*-алмазу у інструменті нині ще більше поширюється, тому в даній статті розглянуті сучасні напрацювання по застосуванню *CVD*-алмазів в інструментах, а також рішення по ефективній абразивній обробці *CV*D-алмазів.

Застосування CVD-алмазів у правлячому інструменті пов'язане з тим, що за даними [3] нині при прийнятних витратах можливо забезпечити теплопровідність *CVD*-алмаза в межах λ=1000–1200 Вт/(м·К) (для природного алмаза її значення складає λ=900–2300 Вт/(м·К)) [4]. Такі алмази практично не містять домішок. Як відомо [5], колір зразків *CVD*-алмаза визначається мірою їх чистоти і структурної довершеності, що залежать від умов отримання. Для правлячого інструменту можуть бути застосовані монокристалічні *CVD*-алмази (однокристальний інструмент) або полікристалічні *CVD*-алмази (багатокристальний інструмент). Так званий «чорний алмаз» є полікристалічним *CVD*-алмазом із високим вмістом структурних дефектів (мікродвійники, дислокації), що викликають у ньому сильне

оптичне поглинання. Вкажемо, що саме такі полікристалічні алмази у вигляді стовпчастих пластин і можливо застосовувати в алмазних правлячих роликах.

Фірма «*Hebei Plasma Diamond Technology Co., Ltd.*» постачає алмазні пластини у вигляді прямокутних пластин різної довжини та розмірів (товщина 0,3–1,5 мм, ширина 0,3–3,5 мм, довжина від 0,8–5,0 мм)[1].

На сайті фірми «ООО «ИНТЕХ ДИАМАНТ»[2] наведені відомості про нові полікристалічні алмазні матеріали *CVDITE*. Це серія *CVD*-алмазних продуктів, спеціально розроблених для застосування у різальних інструментах і виробах, що піддаються тертю. Дана серія була розроблена у додаток до існуючих серій *Syndite* та *Monodite* (таблиця).

Порівняння властивостей *CVDITE*, *Monodite* та *SYNDITE*

Властивість	*CVDITE*	*Monodite*	*Syndite*
Густина, 10^3 кг/м^3	3,52	3,52	4,12
Твердість, ГПа	85–100	50–100	50
Міцність на руйнування, МПа/м^2	5,5-8,5	3,4	8,81
Модуль Юнга, ГПа	1000–1100	1000–1100	776
Коефіцієнт Пуасона	0,07	0,07	0,07
Межа міцності під час розтягу, МПа	450–1100	1050–3000 (за різної орієнтації)	1260
Поперечна міцність на розрив, ГПа	1,3	2,9	1,2
Міцність на стиск, ГПа	9,0	9,0	7,60
Теплопровідність при 20 ˚С, Вт/(м·К)	500–2200	600–2200	560
Теплопровідність при 200 ˚С, Вт/(м·К)	500–1100	600–1100	200
Термічна дифузія, см^2/с	2,8–11,6	5,5–11,6	2,7
Коефіцієнт теплового розширення При 300 К При 500 К При 1000 К	 1,21 3,84 4,45	 1,21 3,84 4,45	 4,2 – 6,3

CVDRESS – це окрема марка *CVD*-алмазів, спеціально розроблена для правки шліфувальних кругів. Постачаються переважно у вигляді стрижнів (діаметрами 0,4–0,8 мм та довжиною 2–5 м). *CVD*-алмазні стрижні можуть кріпитися до корпусу інструмента за допомогою активного твердого припою в неокислювальному середовищі. Застосовуючи технологію шліфування *CVD*-алмазів, інструментам можливо придати необхідну форму.

У глобальному звіті «*CVD Diamond Market*»[3] показано, що світовий ринок *CVD*-алмазів поділений на монокристалічні і полікристалічні сегменти. Сегмент монокристалічних *CVD*-алмазів зайняв найбільшу частку ринку – 66,42 %. За прогнозами до 2026 р. обсяг світового ринку *CVD*-алмазів досягне 568,9 млн. доларів США, у порівнянні із 364,8 млн. доларів США у 2020 році. Наведене вище вказує на те, що ринок *CVD*-алмазів

[1] CVD Diamond for dressing tools [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.hediamond.cn/en/product/25.html.
[2] CVD алмаз [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.intech-diamond.com/cvd-almaz.html.
[3] CVD Diamond Market [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.industryresearch.co/enquiry/request-sample/16690639.

буде істотно зростати протягом наступних років, а *CVD*-алмази розділяються на три основних групи: монокристальні, алмазні покриття та полікристалічні.

Монокристалічний *CVD*-алмаз тепер доступний для різних областей застосування від електроніки до різальних інструментів. *CVD* метод дозволяє мати точний контроль щільності точкових дефектів у зростаючому кристалі та, як наслідок, отримувати високу чистоту алмазу, легованого бором [6].

В роботі [7] проведено вимірювання твердості та в'язкості для алмазу, легованого бором (рис. 1). Без легування бором монокристаллічний *CVD*-алмаз, вирощений в суміші $H_2/CH_4/N_2$, має досить високу в'язкість руйнування 15,2±4,8 МПа·м$^{1/2}$, порівняно з 8±4 МПа·м$^{1/2}$ для природного Ia, IIa та кольорового *CVD* монокристалічного алмазу, вирощеного без додавання N_2 до вихідного газу, та 10±2 МПа·м$^{1/2}$ для синтетичного жовтого алмазу Ib. В'язкості руйнування монокристалічного *CVD*-алмазу, легованого бором, складають від 22 до 34 МПа·м$^{1/2}$. Тобто, легування бором монокристалічного *CVD*-алмазу може до 2 раз збільшити в'язкість, не погіршуючи твердість –78±12 ГПа.

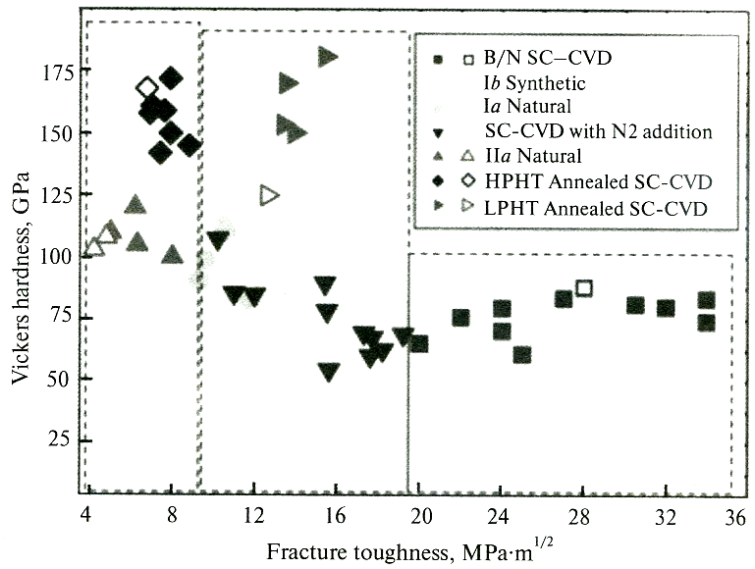


Рис. 1. Твердість і в'язкість за руйнуванням по Віккерсу на гранях {100} різних алмазів у напрямку <100>. Визначено три зони: ліворуч подані та виміряні значення для природного алмазу типу Ia та IIa; центральна зона: тип Ib та алмаз CVD; права зона включає легований бором CVD-алмаз [7]

На рис. 1 показано, що всі алмази, леговані бором, мають трохи більшу твердість порівняно з нелегованими *CVD*-алмазами. Відмічається [7], що термообробка при високому тиску (*p*=6,5–7,0 ГПа, *T*=1900–2200 °C) дозволяє поліпшити оптичні властивості та підвищити твердість моно-*CVD*-алмаза. Всі сліди від твердості на легованому бором монокристалічному алмазі *CVD* мають квадратні візерунки тріщин у м'якших напрямках <110> і <111>, але матеріал не має ліній тріщин уздовж <100>. Тобто, малюнок руйнування на цих кристалах є більш передбачуваним і може бути врахований при пошуку підвищення стійкості до руйнування при абразивному застосуванні.

В роботі [8] досліджували твердість моно-*CVD*-алмаза в оболонці з алмазного композиційного термостійкого матеріалу (АКТМ), сформованій в *HPHT*-умовах. Вихідна твердість моно-*CVD*-алмаза була 92,7±1,5 ГПа. Твердість моно-*CVD*-алмаза в оболонці складала від 120 до 135 ГПа. Тобто, твердість моно-*CVD*-алмаза в оболонці збільшується на 30–45 % вже при температурі 1400 °C (тоді як термобарична обробка складає 1900–2200 °C).

За даними *Diamond Coatings Market by Technology*[4], обсяг ринку ***CVD*-алмазних покриттів** до 2022 року прогнозується на рівні 2,56 млрд. доларів США при середньорічному темпі зростання у 7,8%.

[4] Market Research Report [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.market-sandmarkets.com/Market-Reports/diamond-coating-market-255400901.html

В роботі [9] плівки висококристалічного алмаза отримували за допомогою лазера (довжина хвилі: 532 нм) мікрохвильового плазмохімічного осадження з парової фази (*Laser MPCVD*) (рис. 2). Лазер посилює процес реакції прекурсору, який зменшує кількість неалмазних компонентів, таких як графіт і аморфний вуглець. Значення твердості (*H*) і модуля Юнга (*M*) досягали максимальних значень H_{max} =91 ГПа и M_{max} = 721 ГПа відповідно [9].

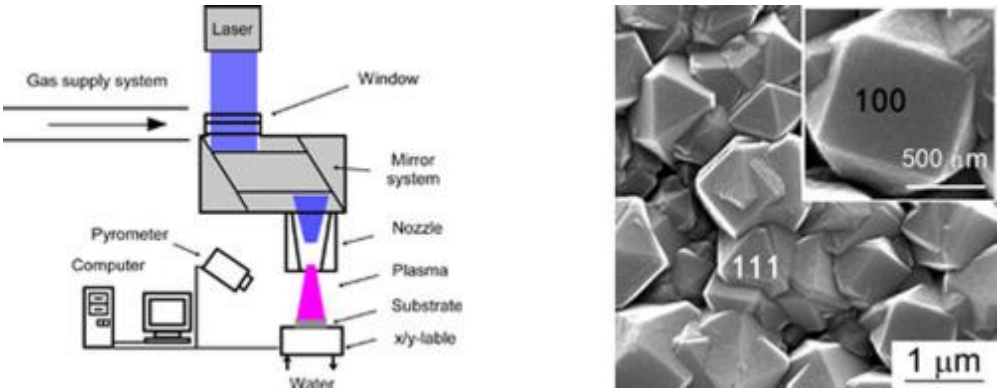


Рис. 2. Алмазні плівки, нанесені методом лазерно-мікрохвильового плазмохімічного осадження з газової фази [9]

У [10] досліджені трибологічні властивості нанокристалічних (*NCD*), мікрокристалічних (*MCD*) та легованих бором *CVD*-алмазних плівок, нанесених на титановий сплав (Ti–6Al–4V). Легований бором зразок диску з *NCD*-покриттям мав найнижчий середній коефіцієнт тертя ~0,0804, тоді як нелеговані диски з покриттям *NCD* і *MCD* мали середні коефіцієнти тертя ~ 0,143 і ~0,253 відповідно.

Коефіцієнт тертя і характер зносу *CVD*-алмазних плівок, нанесених на різальний інструмент з твердого сплаву *YT*14, досліджено високотемпературним трибометром. Результати засвідчили [11], що алмазна плівка повністю окислюється при 700 °С. Площина (220) алмазної плівки окислюється при 500 °С, а площина (110) – при 700 °С. Середні коефіцієнти тертя алмазної плівки при 500, 600 і 700 °С становлять 0,55, 0,49 і 0,48 відповідно. Механізмом зносу при 700 °С є переважно окислення і абразивний знос [11].

Пластини **полікристалічного *CVD*-алмаза** діаметром до 100 мм в роботі [12] синтезувалися у плазмово-хімічному реакторі на основі НВЧ розряду. Фізико-механічні характеристики такого *CVD*-алмаза при 300 К: твердість за Кнупом – 30–110 ГПа, теплопровідність – 600–2100 Вт/(м·К), питомий електроопір – 10^9–10^{14} Ом·см, модуль Юнга – 900–1100 ГПа, міцність на злом – 400–1200 МПа, швидкість звуку – 17,5–18,0 км/с. Полікристалічні алмазні пластини після синтезу мають на поверхні низку хаотично орієнтованих кристалітів розмірами біля 20 мкм, і необхідною є їх наступна обробка.

Враховуючи наведене, розглянемо далі питання особливостей **ефективної абразивної обробки** *CVD*-алмазів.

Особливості алмазної обробки ПАП (полікристалічних алмазних пластин) були розглянуті в роботі [13]. Мікрошліфування ПАП виконувалося алмазними кругами форми 12А2-45° діаметром 250 мм із зернистістю алмазів 7/5 на полімерній зв'язці та із зернистістю 20/14 на керамічній зв'язці. Встановлено, що при подачах на врізання 0,030–0,005 мкм мінімальна шорсткість по *Ra* склала 2,4 нм. Враховуючи, що значну частку контакту кругу з поверхнею ПАП займає зв'язка, від властивостей якої залежать сила різання і температура в зоні обробки, використовували зв'язки з меншим коефіцієнтом тертя і максимальною теплопровідністю, щоб зменшити потік теплової енергії в ПАП. Механохімічне полірування із застосуванням окислювача складу $KMnO_4$ дозволяє отримувати *Ra* до 20 нм [13].

Недоліком при механічному поліруванні ПАП (які є ізотропними і там немає «м'якого» напрямку) на чавунному диску є різке зменшення швидкості зйому при розмірах оброблюваної ПАП більше за 10 мм. Шорсткість по *Ra* тут може бути знижена до 30 нм. При використанні чавунного диску застосовували алмази АСМ 28/20. Типова шорсткість поверхні, виміряна на достатньо великій площі, що вміщує багато кристалітів, складає при такій обробці 7–15 нм. Цікаво, що у межах окремого кристаліту з розміром біля 100 мкм величина *Ra* склала менше 1 нм (мінімальне *Ra* – 0,18 нм) незалежно від його орієнтації [13].

В роботі [14] також досліджені особливості полірування алмазу. Встановлено, що товщина зйому алмазу спочатку збільшується нелінійно на стадії припрацювання, а потім лінійно на наступній стадії стабільного зносу. Для розрахунків розроблена модель, яка враховує аморфізацію вуглецю алмаза та товщину зйому. Збільшення швидкості контактування підвищує швидкість аморфізації алмазу вуглецю і частоту дряпання алмазними зернами.

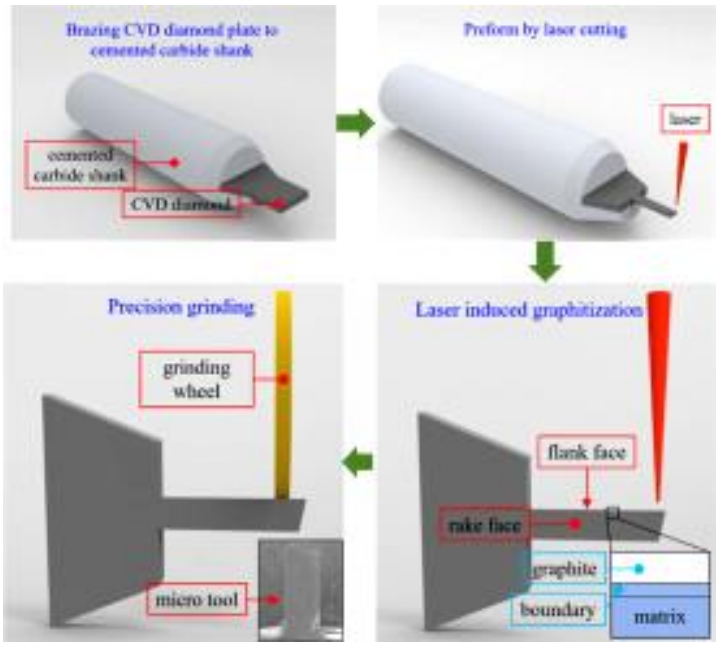


Рис. 3. Процес лазерно-індукованої графітизації у сполученні із прецизійним шліфуванням для виготовлення CVD-алмазного інструменту [16]

В статті [15] описане дослідження високошвидкісної обробки (300 м/с) *CVD*-алмазних покриттів алмазними (зернистістю 70/80 меш, природними і синтетичними) частинками. Встановлено, що у покриттях при взаємодії із алмазними частинками утворюються радіальні і бокові тріщини і матеріал видаляється після перетину цих тріщин. Показано, що синтетичний алмаз проемонстрував більшу ефективність у руйнуванні *CVD*-алмазного покриття.

В роботі [16] був запропонований новий комплексний процес лазерно-індукованої графітизації у сполученні із прецизійним шліфуванням для виготовлення *CVD*-алмазного інструменту для мікрофрезерування (рис. 3). Діаметр, радіус різальної кромки і радіус при вершині виготовленого інструмента для мікрофрезерування склали 0,4 мм, 2,3 мкм і 2,5 мкм відповідно.

Поверхня великих пластин *CVD*-алмазів є досить шорсткою, і її необхідно згладжувати, тобто видалити хвилястість і розгладити для поліпшення поверхні. Найбільш прийнятним тут може бути метод планірування та згладжування – механічне полірування з використанням алмазно-абразивних матеріалів. В роботі [17] застосовували метод плазмової випаровувальної обробки (*NC-PCVM*) та плазмового допоміжного полірування *PAP* до плануризації та згладжування *CVD*-алмазної пластини *SCD* (100). На рис. 4 показана концептуальна схема обробки. Ar мікрохвильова плазма генерується в атмосфері і відбувається чисельно контрольоване сканування струменем плазми поверхні нагрітої пластини *SCD* до 400 °C.

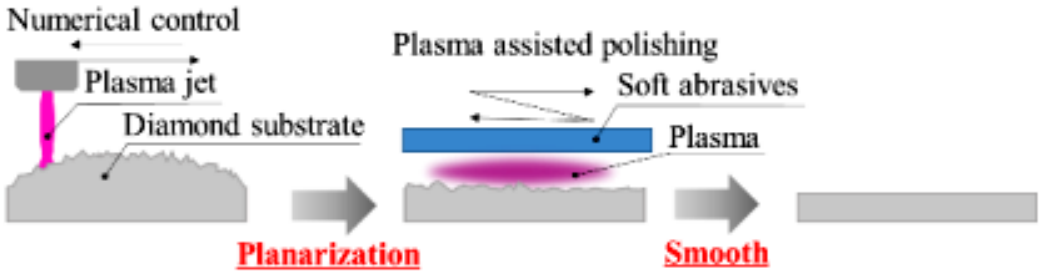


Рис. 4. Концептуальна схема плануризації та згладжування на основі плазми при атмосферному тиску [17]

PAP поєднує в собі модифікацію поверхні методом опромінення плазмою та полірування за допомогою абразивів для згладжування поверхні пластини SCD(100). Шліфувальний круг застосовувався на основі бакелітового зв'язуючого. Діаметр шліфувального кругу становив 5,0 мм, а зернистість використовуваного абразиву SiO_2 становила близько 0,3 мкм [17].

В роботі [18] наведений круг для шліфування *CVD*-алмазної плівки шляхом додавання заліза і церію в шліфувальний круг з корунду. Встановлено, що при цьому досягнута висока швидкість видалення матеріалу (11,60–190,77 мг/год.) при швидкості обертання 200–500 об/хв. Показано, що ця збільшена швидкість видалення відбувається за рахунок трибохімічних реакцій. Тобто, механізм видалення матеріалу – це хімічна реакція між алмазом і залізом та фазове перетворення алмаз–графіт в процесі шліфування (рис. 5).

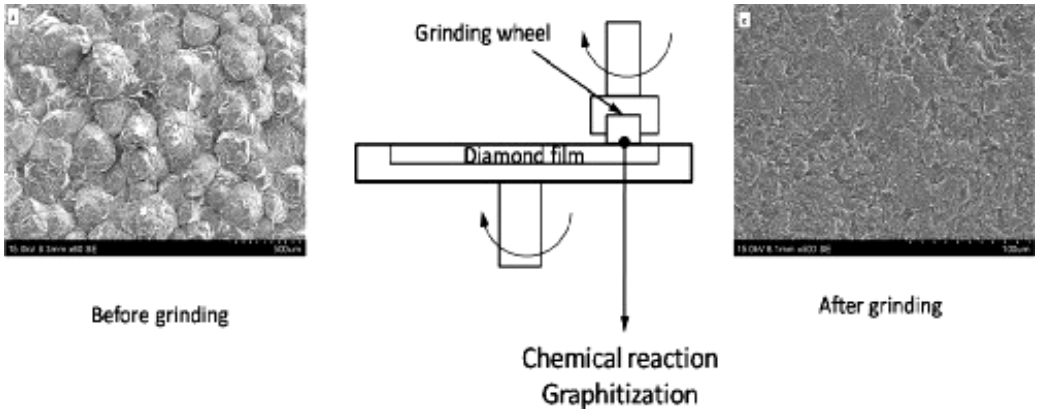


Рис. 5. Поверхня CVD-алмазу до і після шліфування [18]

Ще одним варіантом шліфувального кругу є круг на основі *CVD*-алмазу, який може бути застосований для ефективної обробки *PCD* інструменту [19]. Відсутність зв'язуючого і малий рівень домішок у кристалах приводить до того, що *CVD*-алмаз є більш абразивним за звичайний *PCD*. На рис. 6 показано *CVD*-алмазний диск діаметром 15 мм для мікрошліфування *PCD* інструменту, з розміром алмазних зерен від 40 до 50 мкм. На диску є напрямна напівсферична канавка із зворотним профілем (шорсткість поверхні вздовж периферійного напрямку *Rz*=0,5 мкм), яка утворювалася на диску методом лазерної обробки та притирання (рис. 6).

В роботі [20] показано, як можливо отримати шліфувальні круги з *CVD*-алмазами. Після осадження на корпусі інструменту маленькі, гострі краї кінчиків *CVD*-алмазів виконують роль ріжучих кромок. Вони складаються з безлічі кристалітів, що ростуть поруч і мають гострокінцеві кінчики. Формування *CVD*-алмазу починається з фази зростання, коли

кристали, які закріплені на поверхні на окремій стадії до процесу нанесення покриття, ростуть у всі боки (рис. 7, зліва).

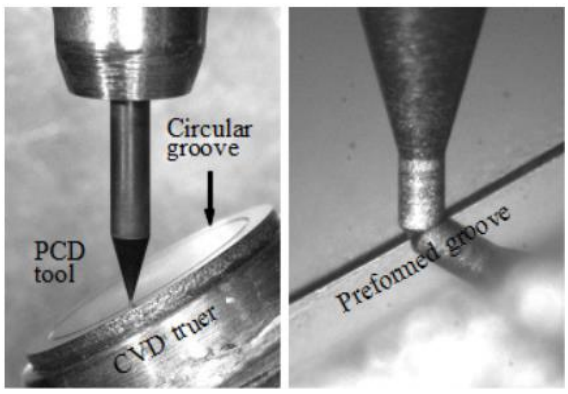


Рис. 6. Процедура шліфування, що включає контакт між інструментом PCD та попередньо сформованою канавкою в CVD-алмазному кругі [19]

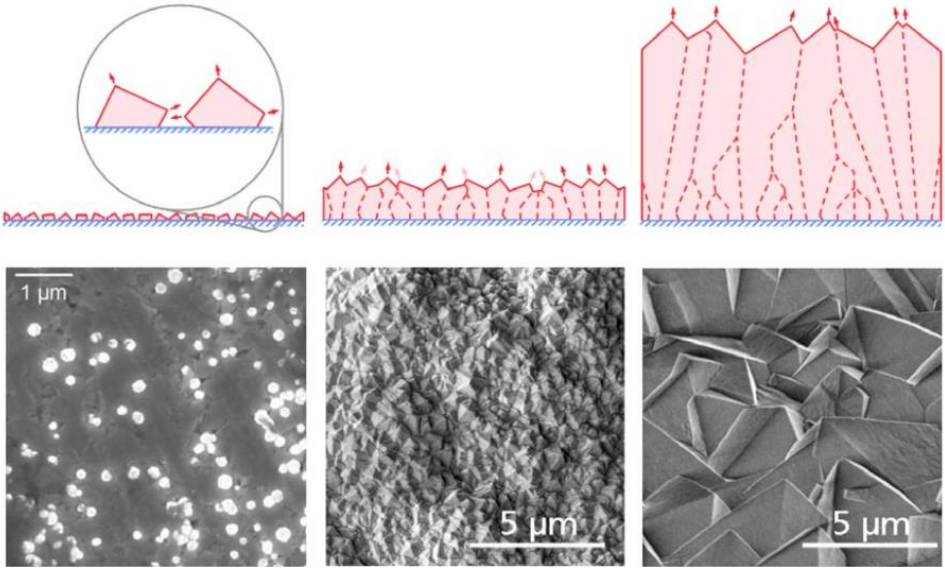


Рис. 7. Формування CVD-алмазних шліфувальних шарів: початок (ліворуч), низька зернистість (посередині), велика зернистість (праворуч); схематичний переріз (вгорі) та вигляд зверху SEM (внизу) [20]

Коли кристали виросли до розміру, коли торкаються один одного, зростання відбувається переважно у напрямку, вертикальному до поверхні. Таким чином, колоноподібні кристаліти утворюють полікристалічний, пористий і *CVD*-алмазний шар без зв'язуючого. Його поверхня утворена кінчиками кристалітів, які мають пірамідальну або тетраедричну форму (рис. 7, в середині). Коли осадження триває, деякі кристаліти ростуть швидше, ніж інші, заростаючи своїх сусідів. Внаслідок цього кількість кристалітів на поверхні зменшується зі збільшенням товщини шару. Розмір наконечників кристалітів на поверхні відповідно збільшується (рис. 7, праворуч) [20].

Хімічне осадження відбувається у вакуумній камері, забезпеченій газовою сумішшю водню і 0,5–2,0 % метану при тиску 100 ГПа та загальній витраті газу у 1 літр на хвилину. Активація газової фази була досягнута за допомогою танталових дротів (ниток), нагрітих

електричним струмом. Температура інструментів під час нанесення покриття становила близько 800 °С. Це обмежує для інструменту основні матеріали корпусу – кераміка і цементований карбід. Кераміка зарекомендувала себе найкращим матеріалом для шліфувальних кругів (особливо нітрид кремнію), а цементований карбід для абразивних олівців (бори, наконечники), через вищу міцність, необхідну для цих інструментів. Відшаровування шару *CVD*-алмазу не спостерігалося [20].



Рис. 8. CVD-алмазний шліфувальний круг форми 1A1 діаметром 80 міліметрів, ліворуч: під час нанесення покриття методом HFCVD, і праворуч: після нанесення покриття [20]

Для точних та надточних завдань шліфування отримані [20] різні шліфувальні круги, покриті мікрокристалічними *CVD*-алмазними шарами різних розмірів кристалів 0,5–25 мікрометрів. На рис. 8 показано шліфувальний круг форми 1A1 діаметром 80 міліметрів під час осадження та після покриття. Корпус інструменту був виготовлений з нітриду кремнію.

Також для механічної обробки скла розроблені торцеві шліфувальні круги (приклад показаний на рис. 9, ліворуч) [20]. Найтонший з них мав товщину алмазного покриття 0,5 мікрометра (рис. 9, праворуч). За допомогою цього шліфувального круга можна досягти шорсткості заготовки *Ra* до 5 нанометрів при торцевому шліфуванні скла.

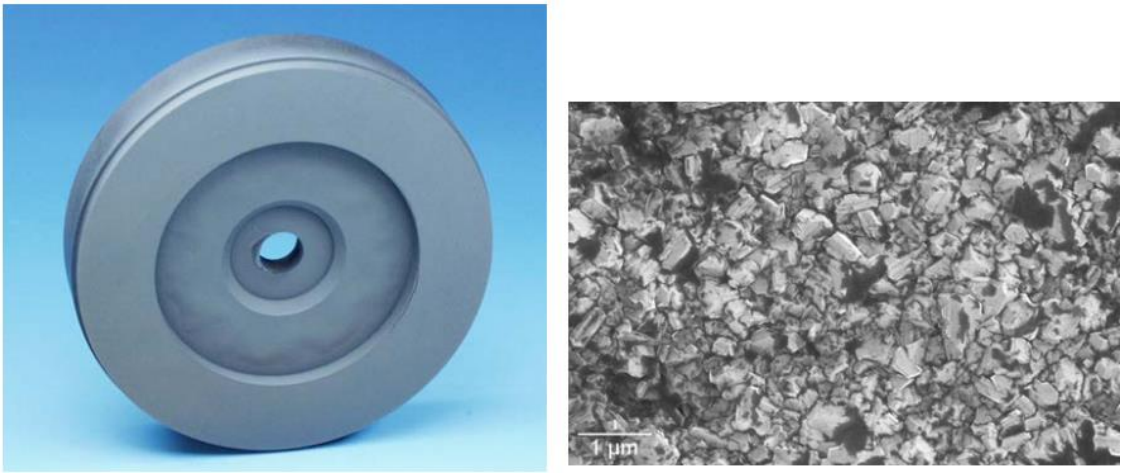


Рис. 9. Алмазний торцевий шліфувальний круг, зліва: діаметр 125 мм, корпус з графітової основи, праворуч: нанесений шар CVD-алмазів [20]

З *CVD*-алмазного шару можливо виготовити невеликі абразивні олівці (корпус твердосплавні стрижні). Найменший *CVD*-алмазний абразивний олівець мав діаметр 50 мкм (рис. 10). Абразивний олівець показав хорошу ефективність при шліфуванні кремнієвих канавок для мікромеханіки [20].

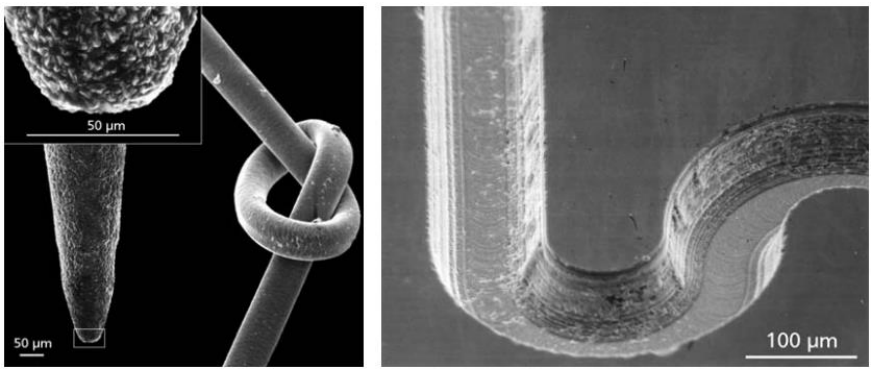


Рис. 10. CVD-алмазний абразивний олівець, діаметр кінчика 50 мікрометрів, ліворуч: наконечник інструменту з деталями та людським волоссям для порівняння розміру, праворуч: паз, шліфований у кремнії [20]

Вище нами було показано, як можливо застосовувати *CVD*-алмази для шліфування полікристалічних алмазів. В роботі [21] проведений теоретичний аналіз процесів обробки *PCD*-алмаза алмазними мікропорошками з покриттям, який засвідчив, що таке покриття повинно відповідати наступним вимогам: прискорити процес графітизації поверхні оброблюваного алмазу, зменшити роботу руйнування *CVD*-алмазу та захистити його від графітизації. Покриття з металів підвищують міцність алмаза з-за впливу пластичності металу, що є у складі покриття. У якості металу, що інгібує графітизацію алмазних мікропорошків, був вибраний кремній, який утворює з вуглецем міцний у термодинамічному відношенні карбід кремнію, а з киснем – міцний оксид. Наприклад, присутність карбіду кремнію і незначної кількості нікеля і олова на міжфазній межі алмаз-покриття оберігає його від графітизації [21].

Підсумуємо наведене вище. Для абразивного застосування краще застосовувати монокристалічні *CVD*-алмази, леговані бором, які мають найвищі твердість і абразивність. Разом з тим, полікристалічні *CVD*-алмази мають найвищий модуль пружності. Вивчення особливостей абразивної обробки *CVD*-алмазів засвідчило наступне. Зв'язуюче алмазних кругів повинно бути з максимальною антифрикційністю та теплопровідністю. Синтетичні алмази є більш ефективними в кругах, аніж природні. При обробці необхідно прискорювати процес графітизації оброблюваного алмазу (лазерний, плазмовий, тепловий впливи) і, разом з тим, зменшувати знос алмазів в крузі та захищати їх від графітизації, наприклад, застосуванням покриття алмазів в крузі.

V. I. Lavrinenko

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

CVD-DIAMONDS: FEATURES OF THEIR DIAMOND PROCESSING AND MODERN DEVELOPMENTS IN THIS DIRECTION

The article considers modern research on the use of CVD-diamonds in diamond tools, first of all, the dressing ones. The sizes of samples of polycrystalline CVD-diamonds for the dressing tool offered in the market and the conditions of their application are shown. Features of diamond-abrasive processing of monocrystalline and polycrystalline CVD-diamonds and CVD-diamond films are shown. Technological developments in achievement of necessary efficiency of such processing are considered. Peculiarities of obtaining diamond tools with a working layer from CVD-diamonds and application of such tools are given. The requirements for the binding diamond tool for processing CVD-diamonds and for the coating of diamonds in such a tool are shown.

***Key words**: CVD-diamond, single crystals, polycrystals, diamond films, properties of CVD-diamonds, diamond tool, dressing tool.*

Література

1. Некоторые подходы к повышению ресурса работы алмазных карандашей / И.Н. Пыжов, В.А. Федорович, Н.В. Рязанова-Хитровская Н.В. и др. // Сучасні технології в машинобудуванні. – 2014. – Вып. 9. – С. 134–141.
2. Пащенко Є.О., Рябченко С.В., Кухаренко С.А. Виготовлення правлячих роликів з CVD-алмазу // Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 20-го Международного научно-технического семинара, 23–28 марта 2020 г., г. Тбилиси. – Киев : АТМ Украины, 2020. – С. 133–135.
3. P. K. Sen. Synthetische Diamant-Abrichtrohlinge für den zukunftigen Industriebedarf [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://www.idronline.com/german/pages /archive/2002_2/16_ art/art16_2_ 02.htm.
4. Uhlmann E., Wörner E., Brücher M. Leistungsfähigere Zerspanprozesse durch die wärmespreizende Wirkung von CVD-Diamant [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://www.idronline.com/german/pages/archive/ 2002 _2/07_art/art07 2_02. htm.
5. Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond / V. Ralchenko, L. Nistor, E. Pleuler, at al. // Diamond Relat. Mater. – 2003. – 12, N 10-11. – P. 1964–1970.
6. Ray Spits. Review of recent large single crystal HPHT & CVD diamond synthesis developments // 2nd International Industrial Diamond Conference: 19–20 April, 2007, Rome, Italy [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.diamondatwork.com.
7. Development in synthesis, characterization, and application of large, high-quality CVD single crystal diamond / Q. Liang, Y.F. Meng, C.-S. Yan, at al // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № 4. – С. 3–25.
8. Твердость монокристаллического CVD-алмаза и фазовые превращения в нем при индентировании / А.А. Шульженко, Е.Е. Ашкинази, В.Г. Ральченко и др. // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 5. – С. 3–10.
9. Mechanical properties of high-crystalline diamond films grown via laser MPCVD / Meijun Yang, Sunan Bai, Qingfang Xu, at al. // Diamond and Related Materials. – 2020. – V. 109. –108094.
10. Din S.H., Shah M.A., Sheikh N.A. Tribological performance of titanium alloy Ti-6Al-4V via CVD-diamond coatings // Сверхтвердые материалы. – 2018. – № 1. – С. 37–52.
11. Kong Dejun, Zhao Wen, Zhang Ling. Friction-wear behaviors of chemical vapor deposited diamond films at high temperatures // Надтверді матеріали. – 2019. – № 2. – С. 39–48.
12. Ральченко В.Г., Ашкинази Е.Е. Условия синтеза, абразивная и лазерная обработка поликристаллического CVD-алмаза // Інструментальний світ. – 2005. – № 3. – С. 14–18.
13. Meng D., Yue W., Lin F., Wang C., Wu Z. Thermal stability of ultrahard polycrystalline diamond composite materials // Сверхтвердые материалы. – 2015. – № 2. – С. 3–10.
14. Yang N., Zong W., Li Z., Sun T. Wear process of single crystal diamond affected by sliding velocity and contact pressure in mechanical polishing // Diamond and Related Materials. – 2015, – V. 58. – P. 46–53.
15. Wheeler D.W., Wood R.J.K. High velocity erosion of CVD diamond coatings by diamond particles // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 84. – P. 32–40.
16. Zhao G., Li Z., Hu M., He N., Jamil M. Fabrication and performance of CVD diamond cutting tool in micro milling of oxygen-free copper // Diamond and Related Materials. – 2019, – V. 100. – 107589.

17. Planarization and smoothing of CVD grown diamond wafer by atmospheric pressure plasma based process / H. Dojo, T. Tabata, K. Endo, at al. // The 6th International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015) 15–20 August, 2015, Harbin, China.
18. High-efficiency grinding CVD diamond films by Fe–Ce containing corundum grinding wheels / H. Xu, J. Zang, G. Yang, at al. // Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 80. – P. 5–13.
19. Semba T., Amamoto Y., Fujiyama H. Reactive ion etching of microgrinding tool made of polycrystalline diamond // The 6th International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015) 15–20 August 2015, Harbin, China
20. CVD diamond layers with a controlled roughness enable high-precision and micro grinding tools // J. Gäbler, S. Pleger, L. Schäfer //2nd International Industrial Diamond Conference: 19–20 April, 2007, Rome, Italy [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.diamondatwork.com.
21. Механическая обработка алмазных монокристаллов алмазными порошками с покрытием / А.В. Ножкина, В.И. Костиков, В.Г. Ральченко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 21. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2018. – С. 315–324.

Надійшла 16.04.21

References

1. Puszov, I.N., Fedorovich, V.A., Razanova-Chitrovskaja, N.V., at al. (2014). Nekotorie podhodu k povushenijy resursa rabotu almaznuh karandashej [Some going near the increase of resource of work of diamond pencils]. *Suchasni tehnologii v mashinobuduvanni – Modern technologies in mechanical engineering, 9*, 134–141 [in Russian].
2. Paschenko, E.O., Rjabchenko, S.V., & Kuharenko, S.A. (2020). Vuhotovlennia pravliachykh rolikov z CVD-almazu [Production of dressing rollers from CVD-diamond]. Proceedings from Modern issues of production and repair in industry and transport'20: XX *Mezdunarodnyi nauchno-tehnicheskii seminar (23–28 marta 2020 roku) –20th International Scientific and Technical Seminar.* (pp. 133–135). Tbilisi [in Ukrainian].
3. Sen, P. K. (2002). Synthetische Diamant-Abrichtrohlinge für den zukunftigen Industriebedarf. *www.idronline.com*. Retrieved from http://www.idronline.com/german/ pages/archive/_2/ 16_ art/ art16_2_ 02.htm.
4. Uhlmann, E., Wörner, E., & Brücher, M. (2002). Leistungsfähigere Zerspanprozesse durch die wärmespreizende Wirkung von CVD-Diamant. *www.idronline.com*. Retrieved from http://www.idronline.com/german/pages/archive/ _2/07_art/art07 2_02. htm.
5. Ralchenko, V., Nistor, L., Pleuler, E. at al. (2003). Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond. *Diamond Relat. Mater*., *12*, *10-11*, 1964–1970.
6. Spits, R. (2007). Review of recent large single crystal HPHT & CVD diamond synthesis developments. Proceedings from 2nd International Industrial Diamond Conference (19–20 April 2007). Rome, Italy. Retrieved from www.diamondatwork.com.
7. Liang, Q., Meng, Y.F., Yan, C.-S., at al. (2013) Development in synthesis, characterization, and application of large, high-quality CVD single crystal diamond. *Sverhtverdue materialy – Superhard materials, 4*, 3–25.
8. Shulzsenko, A.A., Ashkinazi, E.E., Ralchenko, V.G., at al. (2014) Tverdost monokristallicheskoho CVD-almaza i fazovue prevrascheniia v nem [Hardness of single-crystal cvd-diamond and phase transformations in him at dimpling]. *Sverhtverdue materialy – Superhard materials, 5*, 3–10 [in Russian].

9. Meijun Yang, Sunan Bai, Qingfang Xu, at al. (2020) Mechanical properties of high-crystalline diamond films grown via laser MPCVD. *Diamond and Related Materials, 109,* 108094.
10. Din, S.H., Shah, M.A., & Sheikh, N.A. (2018). Tribological performance of titanium alloy Ti–6Al–4V via CVD-diamond coatings. *Sverhtverdye materialy – Superhard materials, 1,* 37–52.
11. Dejun, K., Wen, Z., Ling, Z. (2019). Friction-wear behaviors of chemical vapor deposited diamond films at high temperatures. *Nadverdi materialy – Superhard materials, 2,* 39–48.
12. Ralchenko, V.G., & Ashkinazi, E.E. (2005) Uslovia sinteza, abrazivnaia i lazernaia obrabotka polikristallicheskoho CVD-almaza [Terms of synthesis, abrasive and laser treatment of polycrystalline CVD-diamond]. *Instrumentalnyi svit – Instrumental world, 3.* 14–18 [in Russian].
13. Meng, D., Yue, W., Lin, F., at al. (2015). Thermal stability of ultrahard polycrystalline diamond composite materials. *Sverhtverdye materialy – Superhard materials, 2,* 3–10.
14. Yang, N., Zong, W., Li, Z., & Sun, T. (2015). Wear process of single crystal diamond affected by sliding velocity and contact pressure in mechanical polishing. *Diamond and Related Materials, 58,* 46–53.
15. Wheeler, D.W., & Wood, R.J.K. (2018). High velocity erosion of CVD diamond coatings by diamond particles. *Diamond and Related Materials, 84,* 32–40.
16. Zhao, G., Li, Z., Hu, M., at al. (2019). Fabrication and performance of CVD diamond cutting tool in micromilling of oxygen-free copper. *Diamond and Related Materials, 100,* 107589.
17. Dojo, H., Tabata, T., Endo, K., at al. (2015). Planarization and smoothing of CVD grown diamond wafer by atmospheric pressure plasma based process. Proceedings from Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015): *6th International Conference of Asian Society (15–20 August 2015).* Harbin, China.
18. Xu, H., Zang, J., Yang, G., at al. (2017). High-efficiency grinding CVD diamond films by Fe-Ce containing corundum grinding wheels. *Diamond and Related Materials, 80,* 5–13.
19. Semba, T., Amamoto, Y., & Fujiyama, H. (2015). Reactive ion etching of microgrinding tool made of polycrystalline diamond. Proceedings from Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015): *6th International Conference of Asian Society (15–20 August 2015).* Harbin, China.
20. Gäbler, J., Pleger, S., & Schäfer, L. (2007). CVD diamond layers with a controlled roughness enable high-precision and microgrinding tools. Proceedings from 2nd International Industrial Diamond Conference (19–20 April 2007). Rome, Italy. Retrieved from www.diamondatwork.com.
21. Nozhkina, A.V., Kostikov, V.I., Ralchenko, V.G., at al. (2018). Mehanicheskaja obrabotka almaznuh monokristallov almaznumi poroshkavu s pokrutiem [Tooling of diamond single-crystals by diamond powders with coverage]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 21,* 315–324. [in Russian].

УДК 669.27.018.25 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-359-367

І.В. Андреєв, канд. техн. наук; **І.В. Савчук**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, e-mail: aigor@i.ua

ВПЛИВ ДОБАВОК КИСЕНЬВМІСНИХ СПОЛУК ВОЛЬФРАМУ НА ПРОЦЕС АКТИВАЦІЇ СПІКАННЯ ПОРИСТИХ ВОЛЬФРАМОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Вивчалися принципи процесу спікання "чистих", без сторонніх домішок, пористих зразків вольфрамових матеріалів при використанні вихідних порошків вольфраму різної зернистості, які були попередньо розділені на окремі фракції (від 1 до 1000 мкм). Використано декілька способів активації спікання пористих вольфрамових матеріалів: спікання у закритому реакторі; застосування водневого середовища, насиченого парою води; введення кисеньвмісних сполук вольфраму (WO_3, H_2WO_4) у суміші порошків вольфраму для спікання. Це дозволило отримати пористі вольфрамові матеріали різної зернистості при відносно низьких температурах (до 1200 °С). Встановлено, що застосування добавок оксиду WO_3 та вольфрамової кислоти H_2WO_4 активує спікання та призводить до підвищення міцності та пористості вольфрамових матеріалів.

Ключові слова: *вольфрамові матеріали, активоване спікання, закритий реактор, пористість, дивертор, термоядерні установки.*

Актуальність роботи

Виходячи з аналізу сучасного й прогнозованого на найближчий час світового споживання енергії, реактор ITER буде побудований, раніше або пізніше. Майбутнє термоядерної енергії залежить насамперед від конструкційних матеріалів і їхньої вартості [1].

Через вплив навколишнього середовища, у якому мають працювати матеріали термоядерних установок, висуваються специфічні вимоги до їх властивостей. Пошук таких матеріалів є нелегким завданням, особливо при підвищених температурах. Термоядерні енергетичні установки повинні працювати десятиріччями, тому для матеріалів цих установок потрібні такі властивості як підвищені пластичність і в'язкість руйнування у відповідному температурному інтервалі, опір повзучості протягом тривалого часу, гарна теплопровідність, висока радіаційна стійкість і низька наведена активність. Для більшого терміну служби й кращої якості плазми в термоядерних реакторах матеріали повинні мати підвищену стійкість до ерозії.

У проекті *ITER* вольфрам використовується в якості матеріалу дивертора. Крім того, можливе застосування вольфрамових матеріалів як захисного покриття для першої стінки бланкета. Також вольфрам широко використовується як твердотільна мішень для ядерного джерела нейтронів. У [2] наведено, що у більшості проектів термоядерних реакторів вольфрам є використовуваним у якості захисних матеріалів дивертора.

Виходячи з вищенаведеного, пошук оптимальних складів та властивостей вольфрамових матеріалів, як «моно» складу, так і у сплаві з іншими сполуками, та розробка методів їх виготовлення є актуальним завданням на даний час.

Вольфрам має високу температуру плавлення (близько 3400 °С). Тому спікання пористих виробів з нього представляє певні складнощі. Розробка способів, які дозволяють значно спростити процес спікання вольфрамових матеріалів, є досить актуальною задачею. Таким способом може бути активоване спікання виробів з легуючими добавками, які вводяться шляхом осадження на поверхні частинок вольфраму шару солі металу (нікелю) при випаровуванні розчинника із рідкого розчину солі металу або шару металу при електролізі [2–4]. Однак,

недоліком в цьому випадку є те, що для активації процесу спікання необхідно використовувати додаткові матеріали. Це робить неможливим одержання чистих, без сторонніх домішок вольфрамових матеріалів, що є надзвичайно важливим при створенні захисних вольфрамових матеріалів. У роботі [5] проводили спікання вольфраму з використанням нанопорошку вольфраму у якості активатора. Застосування способів, описаних в [3–5], дозволило значно знизити температуру спікання вольфраму з 0,7–0,8 $T_{пл}$ до 0,4 – 0,5 $T_{пл}$.

У роботах [7–9] наводяться результати досліджень з одержання особливокрупнозернистих порошків вольфраму з розміром часток до 1000 мкм, які можуть бути використані як вихідні компоненти для одержання виробів із заданою пористістю. Слід також зазначити, що дослідження з активації процесу спікання проведені на зразках, що виготовляються з порошків вольфраму з розміром часток до 1 мкм. Однак результатів досліджень по активації спікання для більш грубозернистих порошків вольфраму в літературі не наводиться.

Для інтенсифікації росту часток порошків вольфраму в роботах [7–9] була застосована методика закритого реакційного простору. Активний ріст часток вольфраму відбувається у водневому газовому середовищі, яке насичене парами води, що утворюється при відновленні кисеньвмісних сполук вольфраму [1, 8]. Застосування закритого реакційного простору з підвищеною вологістю газового середовища при спіканні пористих вольфрамових матеріалів може бути корисним для активації процесу спікання чистих, без сторонніх домішок, порошків вольфраму різної зернистості. Так, в роботі [9] розглянуто спосіб активації процесу спікання порошків вольфраму різної зернистості (від 1 до 1000 мкм), які були попередньо розділені на окремі фракції відносно свого розміру із застосуванням закритого реакційного простору й використанням водню, насиченого парою води. Отримані результати показали, що така методика дозволяє активувати процес спікання порошків вольфраму при відносно низьких температурах (1000–1200 °С), забезпечуючи розмір пор спеченого матеріалу в широких межах залежно від розмірів вихідних часток порошку вольфраму.

В цій роботі вивчався вплив кількості пари води у водневому газовому середовищі на активацію спікання часточок порошків вольфраму різної зернистості (до 1000 мкм) при введенні 10 % (по масі) оксиду WO_3 та вольфрамової кислоти H_2WO_4 у суміші порошків вольфраму для спікання. Виходячи з того, що вказані сполуки мають різний вміст зв’язаної води, вони мають дати різні якісні показники спікання зразків вольфрамових матеріалів як в проточній газовій системі, так і у закритому реакційному просторі.

Методика експерименту

Нами було одержано порошки вольфраму різної зернистості із застосуванням закритого реакційного простору. Одержані порошки розділено методом ситового аналізу на окремі фракції 1–10; 5–100; 40–100; 100–300; 300–500; 500–1000 мкм. Кисеньвмісні сполуки вольфраму WO_3 та H_2WO_4 вводили шляхом змішування з відповідною фракцією порошку вольфраму й подальшим пластифікуванням шихти. При цьому оксид WO_3 та вольфрамову кислоту H_2WO_4 вводили шляхом заміни 10 % (по масі) порошку вольфраму відповідної фракції. Із вказаних фракцій спресовано дослідні зразки Ø9×9 мм (рис. 1). При цьому порошки



Рис. 1. Спресовані зразки порошків вольфраму різної зернистості з додаванням 10 % (по масі) оксиду WO_3: 1 – 3–5мкм, 2 – 5–100 мкм, 3 – 40–100 мкм, 4 – 100–300 мкм, 5 – 300–500 мкм, 6 – 500–1000 мкм

попередньо було оброблено пластифікатором на основі синтетичного каучуку в бензині для покращення пресуємості. Вміст каучуку в бензині складав 5 % (по об'єму).

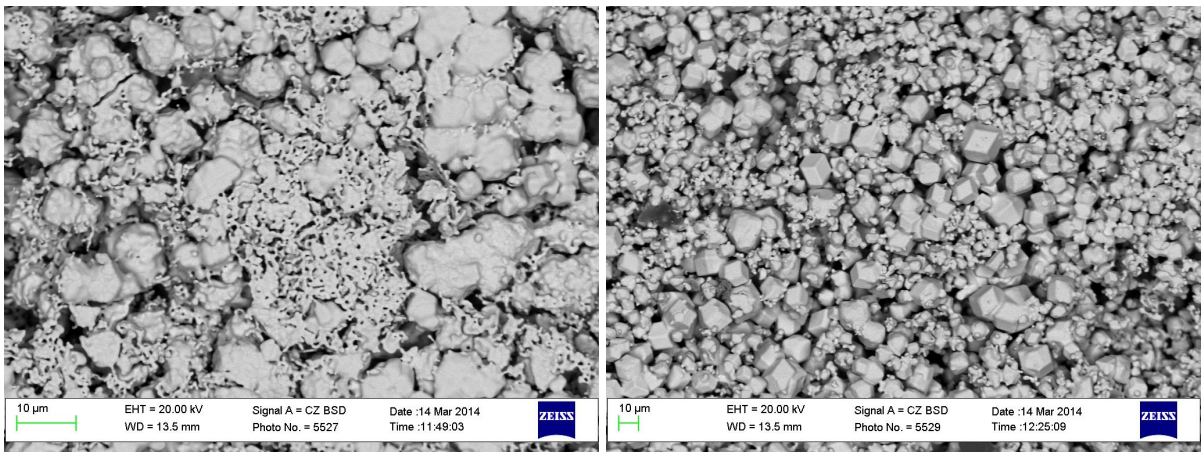
Підготовку вихідних порошків до формування (грануляцію та пресування) здійснювали за загальноприйнятою методикою для порошкової металургії. Тиск пресування складав 70 МПа. Пресування дослідних зразків здійснювали за допомогою гідравлічного преса. Спікання спресованих зразків здійснювали в середовищі водню при температурі 1200 °С протягом 1 год. в класичній проточній системі та із застосуванням закритого реактора, загальний опис та принцип дії якого докладно описано у роботі [6]. При спіканні у закритому реакторі, після видалення пластифікатора із зразків, в простір закритого реактора було введено воду для насичення водневого газового середовища парами води. При спіканні дотримувались особливої обережності внаслідок того, що дослідні зразки, із яких був видалений пластифікатор, були надзвичайно крихкими.

Випробування спечених зразків вольфрамових пористих матеріалів на стиск здійснювали за допомогою випробувальної машини FP-10. Дослідний зразок розміщували між двома твердосплавними опорами і навантажували зі швидкістю 1 мм/хв. Границю міцності під час стискання визначали відношенням зусилля руйнування зразка до його площі перерізу.

Визначення пористості зразків здійснювали за допомогою зображень мікроструктур досліджуваних матеріалів, отриманих на електронному мікроскопі при різних збільшеннях. Для зразків з середнім розміром вольфрамових часточок 500-1000 мкм вибирались зображення отримані при збільшенні ×50–100, для зразків виготовлених з вольфрамових частинок розмірами < 500 мкм – зображення отримані при збільшенні ×100–500, для зразків, виготовлених з вольфраму розмірами 1–5 мкм, використовували зображення отримані при збільшенні ×1000–2000.

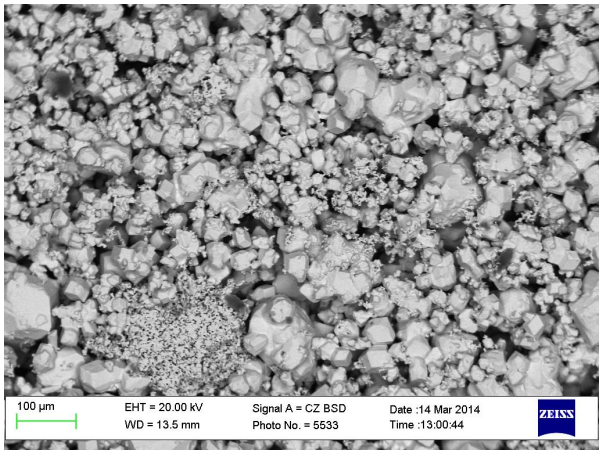
Результати дослідження та їх обговорення

Застосування водневого газового середовища, насиченого парою води, в закритому реакторі дозволило спекти зразки навіть із особливо надкрупнозернистого порошку вольфраму. Мікроструктури спечених зразків із додаванням оксиду WO_3 при застосуванні закритого реакційного простору наведені на рис. 2.

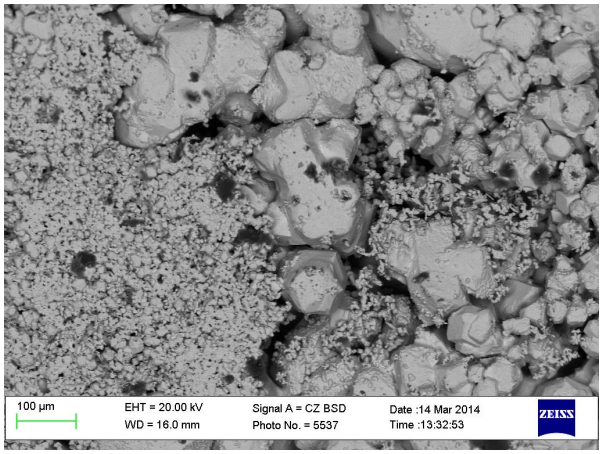


а *б*

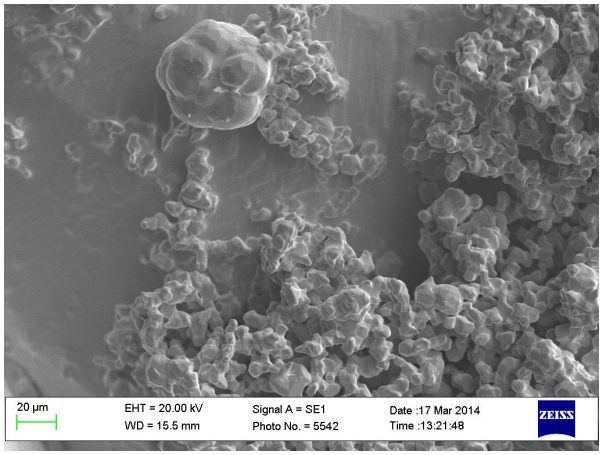
Рис. 2. Зображення мікроструктур спечених зразків вольфраму різної зернистості з додаванням 10 % (по масі) оксиду WO3; а – 3–5мкм, б – 5–100 мкм, в – 40–100 мкм, г – 100–300 мкм, д – 300–500 мкм, е – 500–1000 мкм



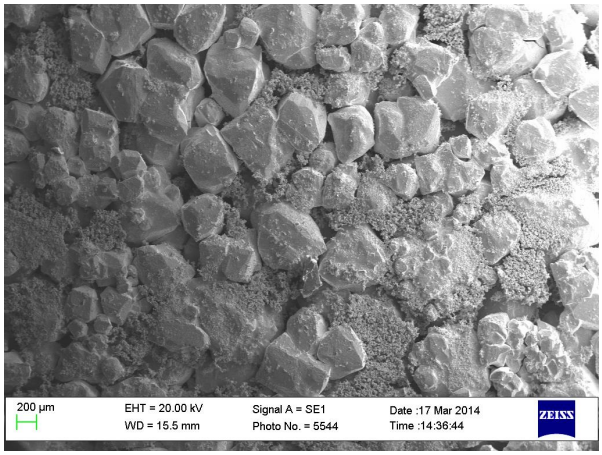
в



г



д



е

Закінчення рис. 2.

Як видно з наведених зображень мікроструктур, оксид WO_3 відновлюється до вольфраму, розташовуючись між більшими частками вихідного порошку та утворюючи між ними різні ланцюжки. На рис. 2 чітко видно вплив процесів, пов'язаних з ефектом переносу вольфрамвмісної речовини $WO_2(OH)_2$ через газову фазу, що, відновлюючись до вольфраму на поверхні більших часток, дозволяє їх консолідувати. Результати випробування спечених зразків вольфрамових матеріалів із додаванням оксиду WO_3 на стиск наведені в табл. 1.

Таблиця 1. **Результати випробування спечених зразків із добавкою 10% WO_3 на стиск**

№ п/п	Фракції порошку вольфраму, мкм	Границя міцності вольфрамового матеріалу при стиску R_{cm}, МПа	
		Проточний реактор	Закритий реактор
1	1–5	3,2	5,4
2	5–100	2,7	4,6
3	40–100	1,6	4,1
4	100–300	1,5	2,1
5	300–500	0,3	1,5
6	500–1000	0,15	0,5

Результати випробування спечених зразків із добавкою 10 % (по масі) вольфрамової кислоти H_2WO_4 наведено у табл. 2. З цих даних видно, що збільшення кількості зв'язаної у кисеньвмісній сполуці води дозволяє більш повно реалізувати окислювально-відновні процеси у міжчастинковому просторі зразка вольфраму, що спікається у закритому реакційному просторі і, відповідно, покращити умови створення міжчастинкових контактів.

Таблиця 2. **Результати випробування спечених зразків із добавкою 10% H_2WO_4 на стиск**

№ п/п	Фракції порошку вольфраму, мкм	Границя міцності вольфрамового матеріалу при стиску R_{cm}, МПа	
		Проточний реактор	Закритий реактор
1	1–5	3,0	6,3
2	5–100	2,6	5,7
3	40–100	1,7	5,3
4	100–300	1,7	4,8
5	300–500	0,2	1,5
6	500–1000	0,15	0,6

В результаті спікання зразків у закритому реакторі не відбувається видалення продуктів реакції відновлення кисеньвмісних сполук за межі реакційного простору у порівнянні з проточним реактором. А тому, у закритому реакторі має місце інтенсифікація процесів переносу вольфрамвмісної речовини і відбувається модифікація міжчастинкових контактів між частинками вольфраму.

При використанні активації спікання насиченням водню парою води усадка (5–8 %) відбувається тільки при використанні порошків вольфраму із розмірами частинок до 10 мкм, тобто у найдрібнішої фракції. Із збільшенням фракції порошків вольфраму при спіканні зразків усадка не відбувається. Але міцність зразків, спечених у закритому реакційному просторі, у порівнянні з проточним реактором, при випробуванні їх на стиск підвищується досить суттєво (до 3 разів), що вказує на збільшення площі міжчастинкових контактів в результаті масопереносу газоподібної вольфрамвмісної речовини через газову фазу (табл. 1, 2). Цей механізм активації спікання вольфрамових матеріалів у закритому реакторі дозволяє підвищити на порядок міцність матеріалів, спечених при введенні у суміш для спікання кисеньвмісних сполук вольфраму WO_3 та H_2WO_4 (табл. 1, 2) у порівнянні з матеріалами, спеченими без їх додавання (табл. 3) [9].

Таблиця 3. **Результати випробування спечених вольфрамових зразків без добавок на стиск**

№ п/п	Фракції порошку вольфраму, мкм	Границя міцності вольфрамового матеріалу при стиску R_{cm}, МПа	
		Проточний реактор	Закритий реактор
1	1–5	3,3	7,2
2	5–100	1,1	2,9
3	40–100	0,4	0,9
4	100–300	0,1	0,3
5	300–500	зруйнувався	0,2
6	500–1000	-//-	0,1

Вимірювання пористості спечених зразків вольфрамових матеріалів показало тенденцію до зменшення загальної пористості із збільшенням розміру фракції вихідного порошку вольфраму, із якого були виготовлені власне дослідні зразки. А вимірювання пористості спечених зразків з добавками кисеньвмісних сполук показало дещо вищий ступінь пористості (рис. 3, 4) у порівнянні із зразками, спеченими без добавок (рис. 5). Це, насамперед, може бути обумовлено підвищенням міжчастинкового тертя та тертя частинок при їх формуванні внаслідок підвищення сумарної питомої поверхні порошку, що пресується. Найкраще це видно при формуванні найбільш грубозернистих порошків вольфраму із найменшою питомою поверхнею. Пористость спечених зразків становить близько 40 %. Крім того, форма частинок вольфраму є близькою до правильної форми куба. Тому є присутнім ефект більш щільної упаковки крупних частинок вольфраму при формуванні дослідних зразків за інших рівних умов. В цілому ж це може бути одним із інструментів певного регулювання загальної пористості зразків при збереженні відповідно основного розміру пор, що залежить від розміру вихідних частинок вольфраму.

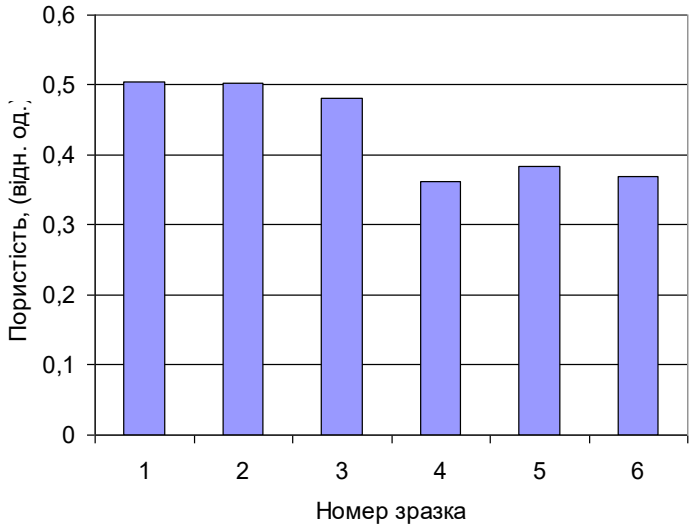


Рис. 3. Відносна пористість спечених зразків з додаванням 10% WO_3; 1 – 3–5мкм, 2 – 5–100 мкм, 3 – 40–100 мкм, 4 – 100–300 мкм, 5 – 300–500 мкм, 6 – 500–1000 мкм

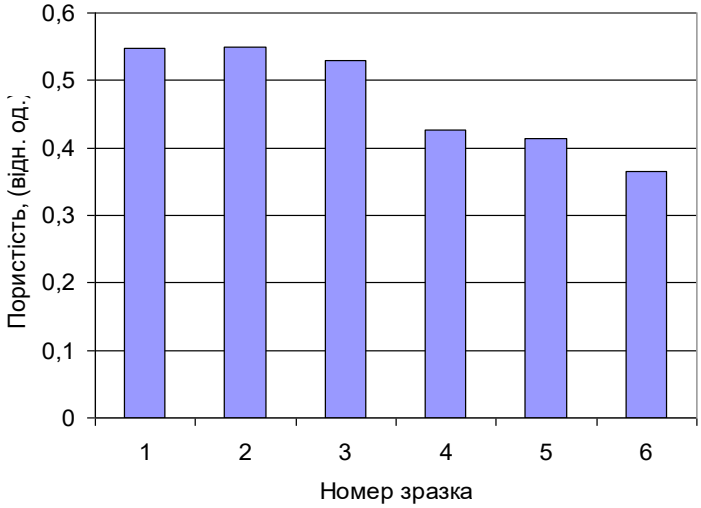


Рис. 4. Відносна пористість спечених зразків з додаванням 10% H_2WO_4; 1 – 3–5мкм, 2 – 5–100 мкм, 3 – 40–100 мкм, 4 – 100–300 мкм, 5 – 300–500 мкм, 6 – 500–1000 мкм

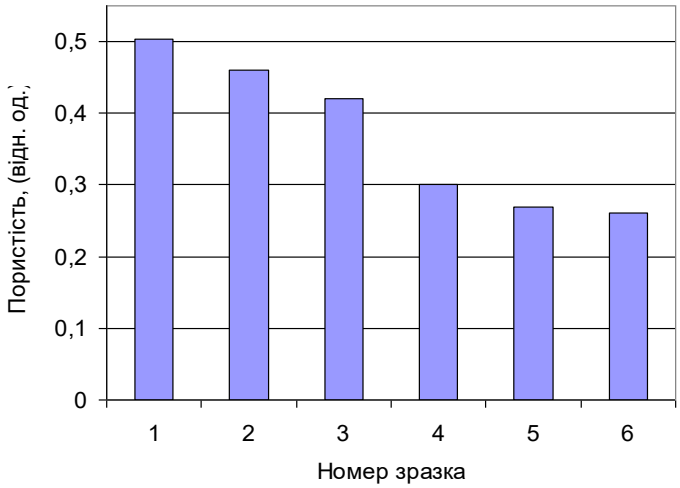


Рис. 5. Відносна пористість спечених зразків вольфрамових матеріалів без додавання вольфрамвмісних сполук; 1 – 3–5мкм, 2 – 5–100 мкм, 3 – 40–100 мкм, 4 – 100–300 мкм, 5 – 300–500 мкм, 6 – 500–1000 мкм

При наведених у цій роботі способах активації спікання вольфрамових матеріалів пориста структура зразків практично повністю забезпечується станом вихідного порошку вольфраму. Найбільша однорідність пор за розмірами забезпечується при пресуванні моночастинок вольфраму. При пресуванні частинок у вигляді конгломератів відбувається їх подрібнення і певне заповнення частини пор більш дрібними частинками, що призводить до значного розкиду розмірів пор. Тому при виготовленні відповідних виробів перед пресуванням має бути застосоване сортування частинок порошку вольфраму не тільки за розмірами, а й за формою та монокристалічністю.

Таким чином, застосування закритого реакційного простору з підвищеною вологістю газового (водневого) середовища та введення 10 % (по масі) кисеньвмісних сполук вольфраму (WO_3, H_2WO_4) у вихідні суміші порошків вольфраму різної зернистості активує процес спікання чистих, без сторонніх домішок пористих вольфрамових матеріалів. Запропонований метод дозволяє підвищити на порядок міцність отриманих матеріалів у порівнянні з матеріалами, які спечені без додавання у суміш для спікання кисеньвмісних сполук вольфраму WO_3 та H_2WO_4.

I. V. Andreiev, **I. V. Savchuk**

Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine

INFLUENCE OF ADDITIVES OF OXYGEN-CONTAINING TUNGSTEN COMPOUNDS ON THE PROCESS OF ACTIVATION OF SINTERING OF POROUS TUNGSTEN MATERIALS

The principles of the sintering process of «pure», without impurities, porous samples of tungsten materials using the original tungsten powders of different grain sizes, which were previously divided into separate fractions (from 1 to 1000 μm), were studied. Several methods of activating sintering of porous tungsten materials are used: sintering in a closed reaction space and hydrogen, steam-saturated water; introduction of oxygen-containing tungsten compounds (WO_3, H_2WO_4) in a mixture of tungsten powders for sintering. This allowed to obtain porous tungsten materials of different grain sizes at relatively low temperatures (up to 1200 ° C). It was found that the use of additives of WO_3 oxide and tungstic acid H_2WO_4 activates sintering and leads to increased strength and porosity of tungsten materials.

***Key words**: tungsten materials, activated sintering, closed reactor, porosity, diverter, thermonuclear installations.*

И.В. Андреев, **И.В. Савчук**

Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА НА ПРОЦЕСС АКТИВАЦИИ СПЕКАНИЯ ПОРИСТЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучались принципы процесса спекания «чистых», без посторонних примесей, пористых образцов вольфрамовых материалов при использовании исходных порошков вольфрама разной зернистости, которые были предварительно разделены на отдельные фракции (от 1 до 1000 мкм). Использовано несколько способов активации спекания пористых вольфрамовых материалов: спекание в закрытом реакторе; применение водородной среды, насыщенной парами воды; введение кислородсодержащих соединений вольфрама (WO_3, H_2WO_4) в смеси порошков вольфрама для спекания. Это позволило получить пористые вольфрамовые материалы разной зернистости при относительно низких температурах (до 1200 °С). Установлено, что использование добавок оксида WO_3 и вольфрамовой кислоты H_2WO_4 активирует спекание и приводит к повышению прочности и пористости вольфрамовых материалов.

Ключевые слова: *вольфрамовые материалы, активированное спекание, закрытый реактор, пористость, дивертор, термоядерные установки.*

Література

1. Голубчиков Л.Г., Курбатов Д.К. Материаловедческие задачи реактора ИТЭР // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2004. № 2 – С. 80–94.
2. Даценко О. А., Кондрик А.И. Перспективы использования вольфрама в термоядерных установках // Вісник Харківського університету. Сер. фізична: Ядра, частинки, поля. – 2010. – Т. 46, вип. 2. – С. 4–13.
3. Lisovsky A. F. Formation of Mesostructure in WC–Co Cemented Carbides. A review // Science of Sintering. – 2011. –V. 43. – P. 162–173.
4. Смирнов В. П. Термоядерная энергетика – крупнейший международный инновационный проект // Рос. Хим. журн. – 2008. – Т. 52, № 6.– С. 79–94.
5. Федорченко И.М., Андриевский Р.А. Основы порошковой металлургии. – К: Изд-во Акад. наук Украины, 1963. – 420 с.
6. Бондаренко В.П., Андреев И.В., Савчук И.В., Мартынова Л.М., Ващенко А.Н. Особенности восстановления вольфрама из его оксида WO_3 в закрытом реакторе // Сверхтвердые материалы. − 2005. − № 2. − С. 35−44.
7. Бондаренко В.П., Андреев И.В. Кинетический анализ реакций восстановления WO_3 водородом в закрытом реакторе // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 2. – С. 43–51.
8. Bondarenko V.P., Andreyev I.V., Savchuk I.V., et al. / Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V. 39. – P. 18–31/
9. Andreiev I.V., Bondarenko V.P., Tarasenko L.G. Some Features of Sintering of Tungsten Powders // Science of Sintering. – 2016. – V. 48. – P. 191–196.

Надійшла 30.06.21

References

1. Golubchikov, L.G., & Kurbatov, D.K. (2004). Materialovedcheskie zadachi reaktora ITER [Materials science problems of the ITER reactor]. *Voprosi atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Termoiadernyi sintez – Questions of atomic science and technology. Ser. Thermonuclear fusion, 2*, 80–94 [in Russian].
2. Datsenko, O. A., & Kondrik, A.I. (2010). Perspektivy ispolzovaniia volframa v termoiadernykh ustanovkakh [Prospects for the use of tungsten in thermonuclear

installations]. *Visnyk Kharkivskoho universytetu. Ser. fizychna: Yadra, chastynky, polia – Bulletin of Kharkiv University. Ser. physical: Nuclei, particles, fields, 46, 2,* 4–13 [in Russian].
3. Lisovsky, A. F. (2011). Formation of Mesostructure in WC–Co Cemented Carbides. A review. *Science of Sintering, 43,* 162–173.
4. Smirnov, V. P. (2008). Termoiadernaia enerhetika – krupneishii mezhdunarodnyi innovatsionnyi proekt [Fusion energy is the largest international innovative project]. *Rossiiskii khimscheskii zhurnal – Russian chemical journal.52, 6,* 79 – 94 [in Russian].
5. Fedorchenko, I.M., & Andriyevskiy R.A. (1963).*Osnovy poroshkovoi metallurhii [Powder Metallurgy Fundamentals]*. Kiev: Izd-vo Akad. Nauk Ukrainy [in Russian].
6. Bondarenko, V.P., Andreyev, I.V., Savchuk, I.V., et al. (2005). Osobennosti vosstanovleniia volframa iz yeho oksida WO_3 v zakrytom reaktore [Features of the reduction of tungsten from its oxide WO3 in a closed reactor]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 2,* 35−44 [in Russian].
7. Bondarenko, V.P., & Andreyev, I.V. (2006). Kineticheskii analiz reaktsii vosstanovleniia WO_3 vodorodom v zakrytom reaktore [Kinetic analysis of the reactions of reduction of WO3 with hydrogen in a closed reactor]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials,* 2, 43–51 [in Russian].
8. Bondarenko, V.P., Andreyev, I.V., Savchuk, I.V., et al. (2013). Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 39,* 18–31.
9. Andreiev, I.V., Bondarenko, V.P., & Tarasenko L.G. (2016). Some Features of Sintering of Tungsten Powders. *Science of Sintering, 48,* 191–196.

УДК 669.018.025 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-367-371

О. О. Матвійчук, канд. техн. наук, **В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України,
О.В. Євдокимова, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: o.o.matviichuk@gmail.com

ОБҐРУНТУВАННЯ ВМІСТУ ПОЛІМЕРНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО В ТВЕРДОСПЛАВНІЙ СУМІШІ ПО КРИТЕРІЮ ЗБЕРІГАННЯ КАРКАСУ ПІСЛЯ ВІДГОНКИ ПОЛІМЕРУ

Надано обґрунтування вмісту полімерного зв'язуючого в твердосплавній суміші, достатнього для виготовлення плавких філаментів, що застосовуються в 3D друці методом пошарового нарощування. Верхній вміст полімерного зв'язуючого, при якому зберігається каркас після відгонки та відбувається усадка при спіканні, становить 62,5 % (об.) або 37,5 %(об.) наповнювача. Нижній граничний вміст зв'язуючого, при якому в'язкість прямує до нескінченності і виріб надрукувати неможливо, становить 36 % (об.) або 64 % (об.) наповнювача. Оскільки обґрунтування вмісту каучука і парафіна або полімеру по критерію зберігання металевого каркасу після відгонки зв'язуючого не існує, цілком логічним буде прийнятним вміст з'вязуючого у твердосплавній суміші для виготовлення філаменту 50 % (об.), що відповідає практиці твердосплавного виробництва для отримання щільних деталей після відгонки зв'язуючого та спікання. Вміст зв'язуючого менше 50 % (об.) треба уточнювати експериментально при використанні різних видів полімерів.

Ключові слова: *тверді сплави, 3D друк, високонаповнені полімери, адитивне виробництво*

Виробництво твердосплавних виробів із застосуванням адитивних технологій швидко розвивається [1–3]. Особливо це актуально для ріжучого інструменту пласкої форми зі складним профілем (цілiснотвердосплавні пластини: зубонарізні, шліцеві, кутові, черв'ячні, хвостові), фасонних дискових різців або деталей фасонних штампів [6]. Безпосередньо для виготовлення твердосплавних заготовок методами 3D друку близьким за технологічною суттю (формування, відгонка зв'язуючого, спікання) є метод плавких філаментів [1–3]. В даному методі використовуються композитні шнури (філаменти) на основі полімеру, що наповнений твердосплавною сумішшю. Розплав такого філамента в певній послідовності пошарово наноситься на поверхню стола 3D принтера, формуючи таким чином тривимірний об'єкт. До філаменту висувається ряд жорстких вимог, які добре описані в [1, 4]. Також відомо, що реологічні властивості високо наповнених полімерних розплавів в значній мірі будуть залежати від природи наповнювача, його густини та розмірів частинок, і в кожному випадку вони визначаються експериментально [5]. Але в той же час немає чіткого обґрунтування необхідного ступеня наповнення полімеру твердосплавної сумішшю для збереження каркасу після відгонки зв'язуючого.

Тому основною метою статті є попереднє визначення необхідного ступеня наповнення полімеру твердосплавними сумішами для використання в 3D друку методом плавких філаментів, який дозволить зберегти каркас після відгонки зв'язуючого.

З практики виробництва твердих сплавів відомо, що пористість пресовки при використанні синтетичного каучуку становить 50 % (об.) [6]. При цьому каркас виробу після повної відгонки зв'язучого каучука при температурі ~ 600 °С зберігається. При вмісті каучука в пресовці 0,75 % (мас.) або 8,6 % (об.) доля об'єму пор, занятого каучуком, складає (8,6/50)·100 = 17,2 % (об.). Залишок об'єму пор (50–17,2) = 32,8 % (об.) заповнений повітрям. При використанні в якості зв'язуючого парафіну вміст парафіну в заготовці, виготовленій мундштучним пресуванням, складає 4–10 % (мас.) [7]. Після мундштучного пресування всі пори будуть зайняті парафіном. Густина парафіну – 0,880–0,915 г/см^3. Прийнявши густину парафіну – 0,9 г/см^3, при 10 % (мас.) об'ємний вміст парафіну складає 62,5 % (об.). Тобто, пористість складає близько 62,5 % (об.). Отже, 37,5 % (об.) буде займати каркас, який зберігатиметься після відгонки зв'язуючого навіть при такій високій пористості. Для збереження каркасу необхідно лише повільно відганяти парафін: спочатку лише шляхом його витікання в засипку з кораксу, а потім шляхом дегазації за рахунок термічного розкладу парафіну. Ймовірно, що під час витікання парафіну відбуватиметься усадка, але такі дані ще не отримано.

Отже, виходить, що при вмісті 100 % – 62,5 % =37,5 % (об.) твердосплавного наповнювача каркас зберігається. Максимальне наповнення буде залежати від реологічних властивостей наповненої системи і за даними [8] складає приблизно 64 % (об.) наповнювача або 36 % (об.) зв'язуючого, яке відзначається тим, що при даному ступені наповнення в'язкість системи буде прямувати до нескінченності, що не дозволить отримати розплав композитного філаменту.

За даними Івенсена, стандартна густина спеченого твердого сплаву досягається навіть пресуванням в прес-формі під натиском пальця [6]. Так, наприклад, для сплаву 94 % WC + 6 % Co: густина зразка після прикладання тиску від руки складає 4,35 г/см^3, а при питомому тиску пресування в 1000 кг/см^2 густина становить 7,80 г/см^3. При цьому питома вага спеченого сплаву становить 14,83 та 14,85 г/см^3 відповідно, а ступінь пористості – 0,012 та 0,013 %. Наведені дані вказують на те, що об'ємний вміст парафіну або іншої воскоподібної речовини або термопласту може бути і значно більшим, ніж 62,5 % (об.). На основі вказаного можна зробити висновок, що вміст парафіну не є лімітуючим фактором для збереження каркасу твердосплавної заготовки після відгонки парафіну. Необхідно тільки враховувати фактичний коефіцієнт усадки. Чим більша пористість, тим більше зміна розмірів (усадка) при спіканні при переході до компактного стану.

Необхідно враховувати, що вміст зв'язуючого в філаментах, щоб забезпечити їх плавлення в соплі 3Д-принтера, повинен бути таким, щоб в філаменті не утворювався каркас. Можна вважати, що при цьому об'ємний вміст зв'язуючого повинен бути таким, щоб частинки основної фази не контактували одна з одною, або контактували в одній точці. В залежності від координаційного числа структури число точок контакту буде різним. Доля пустот в простій кубічній упаковці становить 0,4764; в ОЦК –0,3955; ГЦК – 0,2595, в аморфній – 0,3630. З вказаного випливає, що при мундштучному пресуванні при 10 % (мас.) парафіна в заготовці доля пустот більша, ніж в простій кубічній упаковці. Це дозволяє заготовкам при нагріванні пластично деформуватися і зберігати каркас після відгонки парафіну.

Наукового обґрунтування вмісту каучука і парафіна або полімеру по критерію зберігання металевого каркасу після відгонки зв'язуючого не існує. Але початковий ступінь наповнення для проведення досліджень або відпрацювання зв'язуючого для виготовлення філаментів може бути 50 % (об.) за аналогією до твердосплавного виробництва.

O. O. Matviichuk, **V. P. Bondarenko**, **O. V. Ievdokymova**

V. N. Bakul Institute for Superhard materials National Academy of Sciences of Ukraine

REASONING OF POLYMER BINDER CONTENT IN CEMENTED CARBIDE MIXTURE BY CRITERION OF METAL FRAME SAVING AFTER POLYMER DEBINDING

The substantiation of the content of the binder in the hard-alloy mixture, sufficient for the manufacture of fusible filaments, which are used in 3D printing by the method of layer-by-layer growth, is presented. The upper content of the polymer binder, which retains the framework after its distillation and shrinkage during sintering, is 62.5% (vol.) or 37.5% (vol.) of the carbide filler. The lower boundary content of the binder, at which the viscosity of the composite melt tends to infinity and the product cannot be printed, is 36% (vol.) or 64% (vol.) of the carbide filler. Since there is no justification for the content of rubber and paraffin or polymer according to the criterion of preserving the metal frame after distillation of the binder, it would be quite logical to accept the content of the binder in the carbide mixture for the manufacture of filaments of 50% (vol.), which corresponds to the practice of carbide production for obtaining dense parts after distillation of the binder and sintering. The content of the binder less than 50% (vol.) needs to be clarified experimentally when using different types of polymers.

***Key words**: carbide alloys, 3D printing, highly filled polymers, additive manufacturing*

А. А. Матвийчук, **В. П. Бондаренко**, **А.В. Евдокимова**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ОБОСНОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ТВЕРДОСПЛАВНОЙ СМЕСИ ПО КРИТЕРИЮ СОХРАНЕНИЯ КАРКАСА ПОСЛЕ ОТГОНКИ ПОЛИМЕРА

Представлено обоснование содержания связующего в твердосплавной смеси, достаточного для изготовления плавких филаментов, которые применяются в 3D печати методом послойного наращивания. Верхнее содержание полимерного связующего, при котором сохраняется каркас после его отгонки и происходит усадка при спекании, составляет 62,5 % (об.) или 37,5 % (об.) твердосплавного наполнителя. Нижнее граничное содержание связующего, при котором вязкость композитного расплава стремится к бесконечности и изделие напечатать невозможно, составляет 36 % (об.) или 64 % (об.) твердосплавного наполнителя. Поскольку обоснования по содержанию каучука и парафина или полимера по критерию сохранения металлического каркаса после отгонки связующего не существует, совершенно логичным будет принять содержание связующего в твердосплавной смеси для изготовления филаментов 50 % (об.), что соответствует практике твердосплавного производства для получения плотных деталей после отгонки связующего и

спекания. Содержание связующего меньше 50 % (об.) необходимо уточнять экспериментально при использовании разных видов полимеров.

Ключевые слова: *твердые сплавы, 3D печать, высоконаполненные полимеры, аддитивное производство*

Література

1. Lengauer W., Duretek I., Fürst M., Schwarz V., Gonzalez-Gutierrez J., Schuschnigg S., Morrison V. Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 82. – P. 141–149; https://doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011.
2. Yang Y., Zhang C., Wang D., et al. Additive manufacturing of WC–Co hardmetals: a review // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2020. – V. 108. – P. 1653–1673; https://doi.org/10.1007/s00170-020-05389-5.
3. Бондаренко В.П., Матвійчук О.О., Євдокимова О.В., Шестаков С.І. 3D-технологія заготівельного твердосплавного виробництва // Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті: Матеріали Міжнародного науково-технічного семінару, 15–19 березня 2021 р., м. Львів. – Київ: АТМ України, 2021. – 144 с.
4. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives // Materials. – 2018. – V. 11, N 5. – P. 840. https://doi:10.3390/ma11050840.
5. Kukla C., Slemenik P., L., Bek M., Gonzalez-Gutierrez J., Holzer C. Influence of filler types onto the viscosity of highly filled polymers // A Pontes (Hrsg.), International Conference on Polymers and Moulds Innovations: Conference Proceedings. – Bd. 8. – Guimaraes, Portugal, 2018. – P. 120.
6. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
7. Аксенов Г.И. Основы порошковой металлургии. – Куйбышев: Куйбышевское книжное издательство, 1962. - 192 с.
8. Ким В. С., Скачков В. В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

Надійшла 09.08.21

References

1. Lengauer, W., Duretek, I., Fürst, M., et al. (2019). Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 82,* 141–149.
2. Yang, Y., Zhang, C., Wang, D. *et al.* (2020). Additive manufacturing of WC–Co hardmetals: a review. *Int. J. Ad.v Manuf. Technol., 108,* 1653–1673.
3. Bondarenko, V.P., Matviichuk, O.O., Ievdokymova, O.V., & Shestakov, S.I. (2021). 3D-tekhnolohiia zahotivelnoho tverdosplavnoho vyrobnytstva [3D-technology of hard metal procurement production] Proceedings from Modern issues of production and repair in industry and transport'21: *Mizhnarodnyi naukovo-tekhnichnyi seminar (15–19 bereznia 2021 roku) – International scientific and technical seminar*. Kyiv: ATM Ukrainy [in Ukrainian].
4. Gonzalez-Gutierrez, J., Cano, S., Schuschnigg, S., et al. (2018). Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives. *Materials, 11, 5,* 840.

5. Kukla, C., Slemenik P., L., Bek, M.et al. (2018). Influence of filler types onto the viscosity of highly filled polymers. Proceedings from International Conference on Polymers and Moulds Innovations'18, *8,* 120.
6. Tretyakov V.I. (1976). *Osnovy metallovedeniia i tekhnolohii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov* [*Fundamentals of metal science and technology for the production of sintered hard alloys*]. Moscow: Metallurgiia [in Russian].
7. Aksenov G.I. (1962). *Osnovy poroshkovoy metallurgii* [*Fundamentals of Powder Metallurgy*]. – Kuibyshev: Kuybyshevskoe knizhnoe izdatelstvo [in Russian].
8. Kim V. S., & Skachkov V. V. (1988). Disperhirovanie i smeshenie v protsessakh proizvodstva i pererabotki plastmass [*Dispersion and mixing in the processes of production and processing of plastics*]. Moscow: Khimiia [in Russian].

УДК 669.018.25.002.35 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-371-378

Н.В. Литошенко, В.П. Ботвинко, кандидати технічних наук

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗПОДІЛУ ЛЕГУЮЧИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КРУПНОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC–20%Co

Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб встановити розподіл легуючих карбідів TaC і Cr_3C_2 в крупнозернистому твердому сплаві WC–20% Co та оцінити вплив легування на мікроструктурні параметри (середній розмір карбідних зерен, коефіцієнт варіації розмірів зерен, коефіцієнт суміжності карбідної фази, середній розмір кобальтових прошарків, питому площу міжзеренної і міжфазної поверхонь) та на фізико-механічні властивості (густину, твердість, границі міцності при випробуванні на стиск, розтяг, згин та тріщиностійкість) крупнозернистого твердого сплаву WC–20% Co.

Виготовлення нових легованих твердих сплавів WC–20% Co, використовуваних для пар тертя і інструменту поліпшить їх експлуатаційні властивості.

***Ключові слова**: крупнозернистий твердий сплав WC–20%Co, легуючі добавки Cr_3C_2, TaC, структурні параметри, фізико-механічні та експлуатаційні властивості.*

Вступ

Проблемі підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей твердих сплавів в залежності від умов їхнього застосування за рахунок введення різних легуючих елементів присвячено багато робіт [1]. Огляд сучасних публікацій [1, 2] свідчить про те, що тверді сплави, леговані карбідами Cr_3C_2, TaC, завдяки своїм властивостям знаходять все більше застосування для обробки матеріалів та для пар тертя.

Оскільки завдяки легуванню збільшується границя текучості кобальтової зв'язки, міцність міжфазних границь, якість міжкарбідних границь, удосконалюються форма і розмір зерен WC [3], то для посилення позитивного впливу легуючих карбідів необхідно проведення додаткових досліджень. Питання про механізм цього впливу до кінця не вивчене і на сьогодні залишається дискусійним. Дані про характер розподілу легуючих елементів в структурних складових твердих сплавах також є дуже суперечливими.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження розподілу легуючих карбідів TaC і Cr_3C_2 в крупнозернистому твердому сплаві WC–20% Co та встановлення впливу легування на мікроструктурні параметри (середній розмір карбідних зерен, коефіцієнт варіації розмірів зерен, коефіцієнт суміжності карбідної фази, середній розмір кобальтових прошарків, а також питому площу міжзеренної і міжфазної поверхонь) та на фізико-механічні властивості (густину, твердість, границі міцності при випробуванні на стиск, розтяг та згин, тріщиностійкість) крупнозернистого твердого сплаву WC–20% Co.

Методика експериментальних досліджень

Для дослідження характеру розподілу легуючих елементів в твердих сплавах WC–Co було обрано крупнозернистий сплав з вмістом кобальту 20% по масі. Це дозволило точніше оцінити вплив складу легуючих добавок на характер їх розподілу. Середня величина зерна карбіду вольфраму d_{WC} в досліджених сплавах становила близько 5 мкм, а середній розмір кобальтових прошарків – l_{Co}=2 мкм, що полегшило експериментальну оцінку елементного складу цих прошарків.

Змішування твердосплавної суміші ВК20КС із порошками карбідів Cr_3C_2 і TaC проводили п'ятикратним протиранням через сито з розміром отвору у світлі 100 мкм. Замішування отриманих сумішей з розчином каучуку в бензині здійснювали вручну, використовуючи 150 мілілітрів 5%-го розчину на 1 кг суміші. Спресовані з отриманої суміші зразки після остаточного спікання мали розміри 5×5×35 мм. Спікання було проведено у дві стадії: нормалізуюче за температури 1000 ºС і остаточне – за 1390 ºС. Швидкість просування зразків у печі становила 5,5 мм/хв.

Для вивчення вмісту легуючих добавок у досліджуваних зразках використали растровий електронний мікроскоп BS34, укомплектований системою аналізу зображень і енергетичним аналізатором рентгенівських спектрів «*Link* 860». Похибка визначення домішки становила 0,1%. Вимірювали як інтегральний вміст домішки в зразку при різних (500, 1000, 2500, 5000, 10000 крат) збільшеннях, так і локальний: в кобальтовій фазі, на границях WC–WC та WC–Co.

Дослідження розподілу зерен WC за розмірами проводили на інвертованому оптичному мікроскопі «*Axiovert* 200*MAT*» фірми «Карл Цейсс». Зображення структури одержували за допомогою цифрової камери «*AxioVisioCam HR*» для шести довільно обраних полів із використанням об'єктива ×100 у режимі світлого поля. Для розрахунку розмірів зерен WC були використана програми *AxioVisio Grains* і *Scion* 4.

Дослідження розподілу Cr і Ta в твердому сплаві ВК20КС

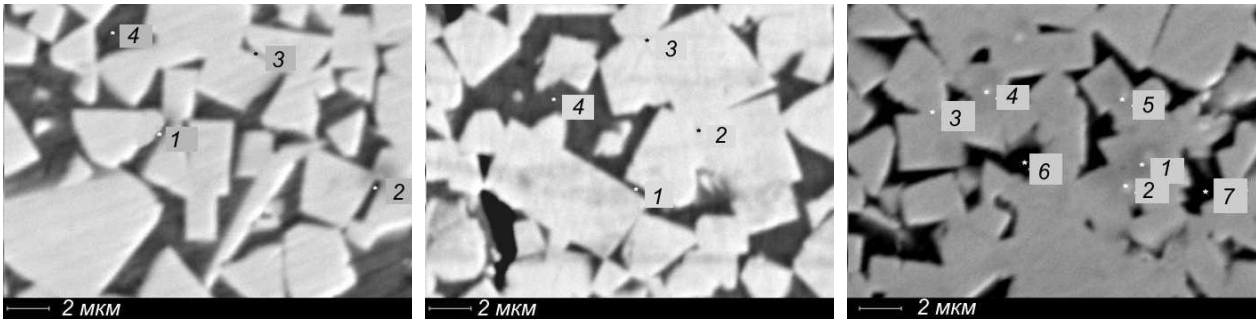
За допомогою сканування на РЕМ мікроструктури сплавів з добавкою 0,25 і 0,8 % Cr_3C_2 інтегральним (×500) рентгеноспектральним аналізом було встановлено наявність у сплавах відповідно 0,3 і 0,6 % Cr (табл. 1). У той же час при скануванні з використанням всіх збільшень мікроструктури сплаву з добавкою 0,8 % TaC було виявлено досить нерівномірне розподілення танталу в структурі сплаву по досліджуваній поверхні. На окремих полях зору присутність танталу взагалі не було виявлено, на інших – його кількість досягала 1,8 %. Ці дані свідчать про те, що у випадку нерівномірного розподілу домішки в структурі сплаву для визначення її вмісту необхідно досліджувати велику кількість полів зору зразка при різних збільшеннях.

Таблиця 1. **Елементний склад сплавів з 20 % по масі кобальту**

Сплав	Вміст елементів, % (по масі)				
	W	C	Co	Cr	Ta
ВК20КС	72,46	7,78	19,76	–	–
ВК20КС + 0,25Cr_3C_2	71,95	7,80	19,97	0,28	–
ВК20КС + 0,8Cr_3C_2	71,77	7,82	19,83	0,58	–
ВК20КС + 0,8TaC	72,31	7,73	19,21	–	0,75*

Примітка: * Визначено при збільшенні ×10000.

На рис. 1 показано фрагменти мікроструктури твердих сплавів, де точками відзначені поля, у яких проводився локальний рентгеноспектральний аналіз. Результати аналізу наведено в табл. 2.



а *б* *в*

Рис. 1. Мікроструктура сплавів ВК20КС + 0,25Cr3C2 (а), ВК20КС + 0,8Cr3C2 (б), ВК20КС + 0,8TaC (в)

Таблиця 2. **Хімічний склад сплавів в окремих місцях мікроструктури**

Сплав	Вміст елементів, % (по масі)					№ точки на рисунку	Рисунок
	W	C	Co	Cr	Ta		
ВК20КС + 0,25Cr_3C_2	89,14	6,50	4,36	—	—	1	3, *а*
	48,86	9,55	41,19	0,40	—	2	
	91,77	6,30	1,93	—	—	3	
	21,15	11,67	66,44	0,74	—	4	
ВК20КС + 0,8Cr_3C_2	58,52	8,83	31,79	0,56	—	1	3, *б*
	90,20	6,73	2,72	0,35	—	2	
	93,07	6,14	0,79	—	—	3	
	21,88	11,63	64,64	1,85	—	4	
ВК20КС + 0,8TaC	38,9	7,1	1	—	53,0	1	3, *в*
	16,0	7,5	1,5	—	75,0	2	
	57,8	6,8	0,9	—	34,5	3	
	88,9	6,3	1,2	—	3,6	4	
	92,3	6,3	1,4	—	—	5	
	5,6	12,8	81,6	—	—	6	
	6,1	12,8	81,1	—	—	7	

Як видно з рис. 1 *а*, *б* і табл. 2, Cr практично весь розташовується в зв'язці, а Ta, як правило, зосереджується по границях WC–WC і WC–Co (див. рис. 1 *в*). У кобальтовій фазі

Та не виявлено (див. рис.1 *в*, точки 6 і 7). В точці 3 танталу також не виявлено, хоча вона розташована на границі WC–WC. Вірогідно, ця границя утворена однаковими кристалографічними площинами зерен, в такому разі, за даними [4], танталу на ній не повинно бути.

Вплив легуючих добавок на мікроструктуру і фізико-механічні властивості сплаву ВК20КС

На рис. 2 наведено гістограми розподілу зерен WC за розмірами у сплаві марки ВК20КС і сплавах на його основі з добавками 0,25 і 0,8 % Cr_3C_2 і 0,8 % TaC.

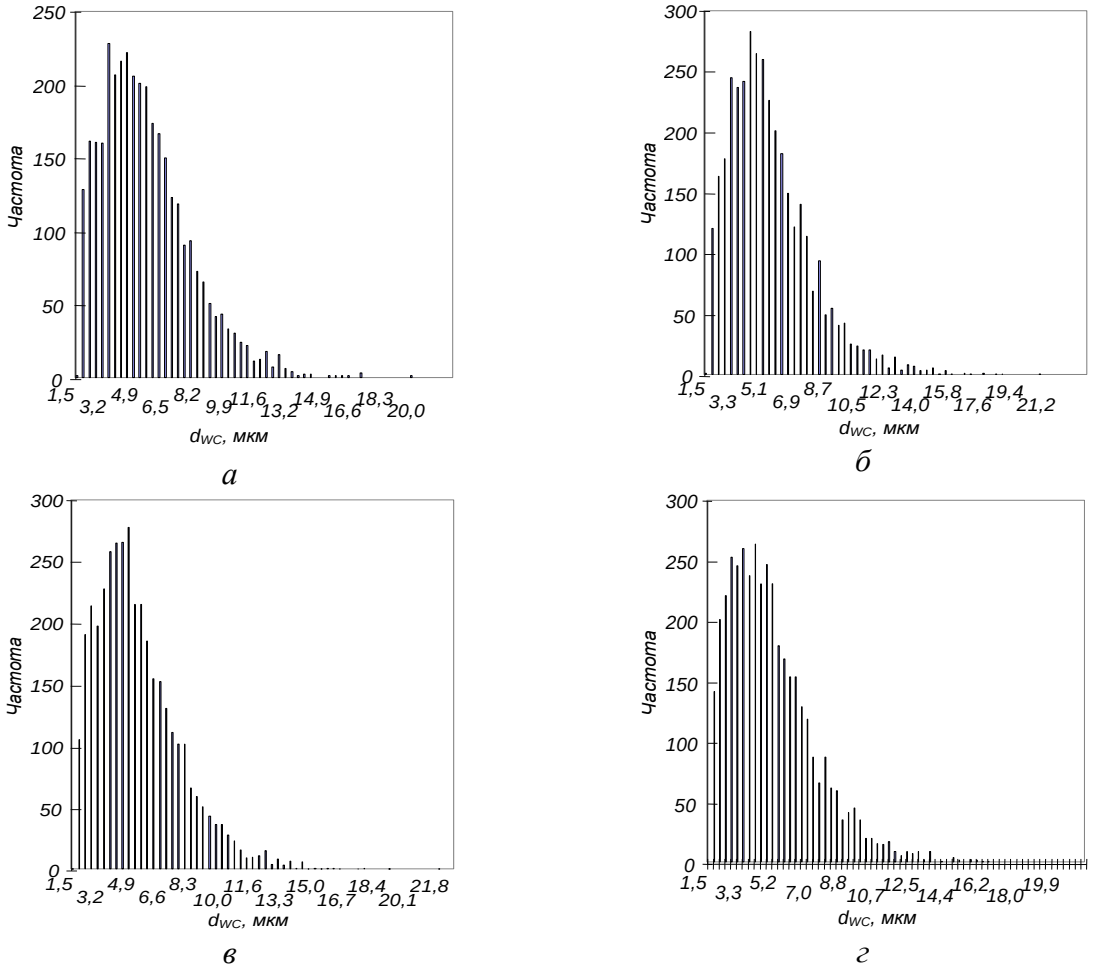


Рис. 2. Гістограма розподілу зерен WC за розмірами в сплаві ВК20КС (а) і в сплавах на його основі з добавками 0,25 % Cr3C2 (б), 0,8 % Cr3C2 (в), 0,8 % TaC (г)

Як видно з рис. 3, легування як карбідом хрому, так і карбідом танталу призводить до зменшення d_{WC}, причому дещо більший ефект має місце при легуванні карбідом TaC. При цьому ступінь зменшення середнього розміру зерен WC не перевищує 6%. Ці результати свідчать про те, що гіпотеза [5] про подрібнення елементів структурних складових сплавів, легованих хромом і танталом, справедлива і для крупнозернистого сплаву марки ВК20КС.

Виконаними дослідженнями підтверджено факти розчинення хрому в зв'язці і відсутність його на границях WC–WC і WC–Co. Танталу у кобальті не знайдено, бо він сегрегує по границях WC–Co і WC–WC. Таким чином, тантал при додаванні його у тверді сплави може істотно впливати на їхні механічні властивості за рахунок як зменшення розміру карбідних зерен, так і зміни стану міжфазних і міжзеренних границь. Якщо взяти до уваги, що присутність на границях WC–WC цих сплавів кобальту й танталу обумовлює зростання роботи руйнування границь, підвищуючи тим самим їхню міцність, можна очікувати, що добавка танталу до твердого сплаву призведе до підвищення міцності і довговічності конструкційних елементів з таких сплавів. На відміну від танталу, хром не змінює властивостей границь WC–WC. Але його присутність у зв'язці буде зміцнювати її і завдяки цьому сприяти підвищенню деяких фізико-механічних характеристик сплаву.

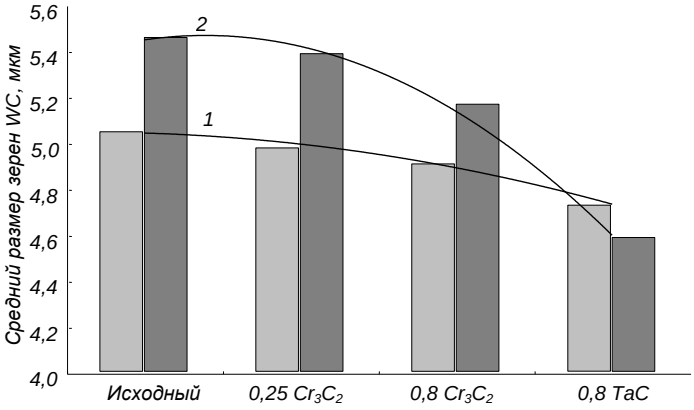


Рис. 3. Діаграма середнього розміру зерна WC в сплаві ВК20КС при введенні в нього добавок карбідів хрому і танталу 1 – Ажіо–Visio Grains; 2 – Scion 4

Використовуючи розроблену комп'ютерну програму [6], проведемо аналіз зв'язку мікроструктурних параметрів з фізико-механічними властивостями твердих сплавів, що розглядаються. Необхідними вхідними даними для запропонованої програми є масова концентрація кобальту у сплаві та розподіл карбідних зерен WC за розмірами, який визначають відповідно до ГОСТ 9391-80 металографічним методом..

За допомогою формул лінійного аналізу та виразу для визначення коефіцієнта суміжності карбідних зерен сплавів WC–Co [7] визначимо такі структурні параметри: середній розмір карбідних зерен d_{WC}, коефіцієнт варіації розмірів зерен WC у сплаві V, коефіцієнт суміжності карбідної фази C, середній розмір кобальтових прошарків l_{Co}, а також питому площу міжзеренної поверхні $S_{WC/WC}$ і міжфазної – $S_{WC/Co}$. Значення наведених характеристик для досліджуваних сплавів розміщено в табл. 3.

Таблиця 3. **Мікроструктурні параметри твердих сплавів ВК20КС**

Сплав	WC, %						d_{WC}, мкм	l_{Co}, мкм	V	C	$S_{WC/WC}$, мкм$^{-1}$	$S_{WC/Co}$, мкм$^{-1}$
	1 мкм	2 мкм	3 мкм	4–5 мкм	6–7 мкм	8–10 мкм						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ВК20КС вихідний	5	10	11	24	29	21	5,44	4,3	0,45	0,44	0,11	0,28
ВК20КС+0,25% Cr_3C_2	6	12	10	28	24	20	5,22	4,1	0,48	0,44	0,12	0,30
ВК20КС+0,8% Cr_3C_2	7	12	13	25	23	20	5,12	4,0	0,50	0,43	0,12	0,31
ВК20КС+0,8% TaC	10	21	13	20	17	20	4,71	3,5	0,58	0,42	0,12	0,35

Як видно з табл. 3, середній розмір зерен WC найсуттєвіше зменшився в порівнянні з вихідним в сплаві ВК20КС+0,8%TaC (на 13%). Мікроструктура сплаву ВК20КС+0,8%Cr_3C_2 має більші значення коефіцієнта варіації зерен WC за розмірами, ніж у ВК20КС+0,8%TaC,

але менші значення коефіцієнта варіації зерен WC за розмірами, ніж у вихідного ВК20КС. Площа міжфазної поверхні для сплаву, легованого 0,8%TaC, збільшилась на 10% в порівнянні з ВК20КС.

З'ясуємо, як впливають такі зміни мікроструктури на фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплавів, що розглядаються. Теоретичні, тобто отримані за допомогою комп'ютерних розрахунків (над рискою), і експериментальні (під рискою) значення деяких з них розміщено в табл. 4. При цьому густину ρ, твердість *HRA* та границю міцності при випробовуванні на згин R_{bm} вимірювали за методиками ГОСТ 20019-74. Границі міцності, що містяться у графах 6–8 табл. 4, розраховують за виразами, що наведені в [8]. Теоретичні ж значення коерцитивної сили, твердості та тріщиностійкості (графи 4, 5, 9 табл. 4) отримують згідно з [9].

Таблиця 4. **Фізико–механічні властивості твердих сплавів ВК20КС**

Сплав	d_{WC}, мкм	ρ, г/см^3	$H_{см}$, кА/м	*HRA*, ГПа	R_{cm}, ГПа	R_{tm}, ГПа	R_{bm}, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ВК20КС вихідний	5,44	13,59 13,45	5,40	85,06 83,70	3,16	1,18	2,12 2,00	35,71
ВК20КС+0,25% Cr_3C_2	5,22	13,60 13,37	5,56	85, 10 83,70	3,19	1,18	2,14 1,99	34,62
ВК20КС+0,8% Cr_3C_2	5,12	13,59 13,29	5,65	85,16 83,90	3,20	1,18	2,15 1,93	34,08
ВК20КС+0,8% TaC	4,71	13,59 13,41	6,06	85,29 83,80	3,27	1,19	2,19 1,94	31,97

Як свідчать дані табл. 4, найбільше зросла твердість і границя міцності при стисканні сплаву, легованого добавкою 0,8% TaC. При цьому його тріщиностійкість зменшилась на 15%. Загалом розрахункові значення досить добре узгоджуються з експериментальними, якщо зважати на те, що на границях зерен WC містяться легуючі елементи, а математичні моделі побудовані для двофазних композитів WC–Co.

Висновки

На основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що тантал зосереджується на границях WC–WC і WC–Co, змінюючи їхній стан з покращенням експлуатаційних властивостей сплаву ВК20КС+0,8% TaC. На відміну від танталу, хром знаходиться у кобальтовій зв'язці і не впливає на стан границь. Легування мікродобавками (до 0,8%) карбідів Cr_3C_2 і TaC при спіканні вольфрамових твердих сплавів призводять до зменшення середнього розміру зерна WC у крупнозернистих багатокобальтових сплавах.

За допомогою математичного моделювання встановлено, що додавання 0,8%TaC призвело до зменшення d_{WC} на 13% та збільшення коефіцієнта варіації зерен WC за розмірами від 0,45 до 0,58. Площа міжфазної поверхні для сплаву, легованого 0,8% TaC, збільшилась на 10% в порівнянні з ВК20КС. Що стосується властивостей сплаву ВК20КС+0,8% TaC, то його твердість і границя міцності при стисканні незначно зросли, а тріщиностійкість зменшилась на 15%. Мікроструктурні параметри та фізико-механічні властивості сплаву ВК20КС+0,8% Cr_3C_2 практично не відрізняються від таких у вихідному сплаві.

N.V. Lytoshenko, **V.P. Botvinko**

V. N. Bakul Institute for Superhard materials National Academy of Sciences of Ukraine

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DISTRIBUTION OF ALLOY ADDITIVES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COARSE-GRAIN HARD ALLOY WC–20%Co

The objective of the research is to determine the distribution of alloying carbides TaC and Cr_3C_2 in coarse-grained hard alloy WC–20% Co and to evaluate the effect of alloying on microstructural parameters (average carbide grain size, grain size variation coefficient, carbide phase adjacency coefficient, average layers, the specific area of intergranular and interfacial surfaces) and the physical and mechanical properties (density, hardness, yield strength in the test for compression, tensile, bending and crack resistance) of coarse-grained hard alloy WC–20% Co.

The production of new alloyed hard alloys WC–20% Co used for friction pairs and tools will improve their performance properties.

Key words: *coarse-grained hard alloy WC–20% Co, alloying additives Cr_3C_2, TaC, structural parameters, physical-mechanical and operational properties.*

Н.В. Литошенко, **В.П. Ботвинко**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА WC–20% Co

Задача научного исследования заключается в том, чтобы установить распределение легирующих карбидов TaC и Cr_3C_2 в крупнозернистом твердом сплаве WC–20%Co и оценить влияние легирования на микроструктурные параметры (средний размер карбидных зерен, коэффициент вариации размеров зерен, коэффициент смежности карбидной фазы, средний размер кобальтовых прослоек, удельную площадь межзеренной и межфазной поверхностей) и на физико-механические свойства (плотность, твердость, предел прочности при сжатии, растяжении, изгибе, и трещиностойкость) крупнозернистого твердого сплава WC–20% Co.

Изготовление новых легированных твердых сплавов WC–20% Co, используемых для пар трения и инструмента улучшит их эксплуатационные свойства.

Ключевые слова: крупнозернистый твердый сплав WC–20%Co, легирующие добавки Cr_3C_2, TaC, структурные параметры, физико-механические и эксплуатационные свойства.

Література

1. Панов В.С., Зайцев А.А. Твердые сплавы WC–Co, легированные карбидом тантала. Обзор //Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы. – 2015. –№ 2. – С. 44–48.
2. Ботвінко В.П. Вплив легуючих мікро добавок VC, TaC, Cr_3C_2 на структуру та фізико-механічні властивості твердого сплаву ВН20 // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 22. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2019. –С. 390–396.
3. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
4. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наукова думка, 1995. – 204 с.
5. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.И. Карбиды вольфрама. – К.: Наукова думка, 1974. – 176 с.

6. Бондаренко В.П., Литошенко Н.В., Ботвінко В.П. Можливості прогнозування фізико-механічних властивостей твердих сплавів WC–Co за розподілом розмірів карбідних зерен // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 20. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2017. – С. 395–398.
7. Golovchan V.T., Litoshenko N.V. On the contiguity of carbide phase in WC–Co hardmetals // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. – 2003. – V. 21. – P. 241–244.
8. Golovchan V.T., Litoshenko N.V. The stress-strain behavior of WC-Co hardmetals // Comp. Mat. Sc. – 2010. – V. 49, N 3. – P. 593–597.
9. Golovchan V.T. Some analytical consequences of experimental data of properties of WC–Co hardmetals // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. – 2008. – V. 26. – P. 301–305.

Надійшла 10.06.21

References

1. Panov V. S., Zaitsev A.A. (2004). *Tverdye splavy WC–Co lehirovanye karbidom tantala [Tantalum carbide alloyed WC–Co hard alloys]*. Moscow: MISIS [in Russian].
2. Botvinko V. P. (2019). Vplyv lehuiuchykh mikro dobavok VC, TaS, Cr_3C_2 na strukturu ta fizyko-mekhanichni vlastyvosti tverdoho splavu VN20 [Injection of lightweight micro-additives VC, TaC, Cr_3C_2 on the structure and physical-mechanical properties of the hard alloy WC–20%Ni] *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 22,* 390–396 [in Ukrainian].
3. Panov, V. S., Chuvilin, A.M., Falkovsky, V.A. (2004) *Technolohiia spechennykh tverdikh splavov i izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and their products]*. Moscow: MISIS [in Russian].
4. Bondarenko V.P., Pavlotskaia E.G. (1995). *Spekanie volframovykh tverdykh cplavov v pretszionno kontroliruemoi hazovoi srede [Sintering of tungsten hard alloys in a precision controlled atmosphere]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
5. Samsonov, G.V., Vitryanyuk, V.K., & Chaplygin, F.I. (1974). *Karbidy volframa [Tungsten carbides]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
6. Bondarenko V.P., Litoshenko N.V, Botvinko V. P. (2017). Mozhlyvosti prohnozuvannia fizyko-mekhanichnykh vlastyvostei tverdykh splaviv WC–So za rozpodilom rozmiriv karbidnykh zeren [Possibilities of forecasting physical and mechanical properties of WC–Co hard alloys by size distribution of carbide grains]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 20,* 395–398 [in Ukrainian].
7. Golovchan, V.T., & Litoshenko, N.V. (2003). On the contiguity of carbide phase in WC–Co hardmetals. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater., 21,* 241–244.
8. Golovchan, V.T., Litoshenko, N.V. (2010). The stress-strain behavior of WC–Co hardmetals. *Comp. Mat. Sc., 49, 3,* 593–597.
9. Golovchan, V.T. (2008). Some analytical consequences of experimental data of properties of WC–Co hardmetals. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater., 26,* 301–305.

УДК 669.018.025:678.76 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-379-391

О. О. Матвійчук, канд. техн. наук, **Є. О. Пащенко**, д-р техн. наук, **В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України**, О. В. Євдокимова, М. О. Юрчук, І.О. Гнатенко**, кандидати технічних наук, **О. М. Барановський**, мол. наук. співроб.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: o.o.matviichuk@gmail.com

РОЗХІДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО 3D ДРУКУ ТВЕРДОСПЛАВНИХ ЗАГОТОВОК

Основна задача роботи – продемонструвати можливість виготовлення твердосплавних заготовок 3D друком методом пошарового наплавлення та виготовити для цього відповідний розхідний матеріал. В роботі обгрунтовано вибір вихідних складових зв'язуючої системи для виготовлення розхідного композитного матеріалу – філаменту, що наповнений твердосплавною сумішшю придатного для виготовлення заготовок твердих сплавів 3D друком методом пошарового наплавлення. Обґрунтовано об'ємний вміст твердосплавної суміші в полімерному зв'язуючому. Описано послідовність виготовлення філаменту; проведені випробування філаменту 3D друком. Основою зв'язуючої системи були парафін та подвійний сополімер етилену, що містив еластичну, суміщуючу та адгезійну складові. Вміст наповнювача був 40, 50, 55, 60 % (об.). В якості наповнювача використовували середньозернисті твердосплавні суміші ВК20 та ВК8. Встановлено, що оптимальний вміст наповнювача повинен складати 50 % (об.). Якість надрукованих виробів в значній мірі буде залежати від однорідності та рівномірності розмірів філаменту по діаметру, точності калібровки сопла принтера над робочою поверхнею, температур друку та основи. З надрукованих твердосплавних заготовок було видалено полімерне зв'язуюче шляхом термодеструкції в дві стадії: при 150 °С 60 хв та 300 °С 60 хв, та проведено подальше пробне спікання заготовок при температурі 1400 °С 30 хв в середовищі аргону. Для отримання спечених заготівок без пор та η-фази необхідно проводити якісну відгонку зв'язуючого у відновлювальному захисному середовищі. 3D друк методом пошарового наплавлення є перспективним для виготовлення пласких деталей складної форми інструментального призначення.

Ключові слова: *тверді сплави, 3D друк, високонаповнені полімери, адитивне виробництво*

Вступ

Виробництво твердих сплавів адитивними методами швидко розвивається [1–3]. Адитивне виробництво дозволяє виготовляти деталі складної форми без використання сталевого оснащення та скорочує час виготовлення. Основні методи адитивного виробництва, їх недоліки та переваги, які дозволяють здійснювати 3D друк твердосплавних виробів, детально розглянуті в роботах [1, 3]. Але безпосередньо для виробництва твердих сплавів на теперішній час придатні лише методи заготівельного виробництва: формування – відгонка – спікання. Формування здійснюється методами струмінного друку *Binder Jeting* (*BJ3DP*) [4] та термопластичного 3D друку, відомого як *Fused Deposition Modeling* (*FDM*), високонаповненою полімерною суспензією [5]. Терміни *BinderJeting* (*BJ3DP*) та *Fused Deposition Modeling* (*FDM*) є загально прийнятими в адитивному виробництві [6].

BJ3DP дозволяє друкувати будь-які заготовки за умови, що використовуються гранули твердосплавної суміші розміром близько 50 мкм, які під час 3D друку склеюються між собою полімерним в'яжучим, а отримані заготовки після видалення зв'язуючого спікаються під тиском аргону до 7 МПа [3]. Недоліком методу є лише вартість струмінного 3D принтера, необхідність використання мікрогранул ультрадисперсної твердосплавної суміші та печей компресійного спікання.

Перевагою *FDM* методу є його простота та дешевизна, що дозволяє використовувати, по суті, домашній 3D принтер. Для нього лише необхідно виготовити якісний філамент, наповнений твердосплавною сумішшю. До філаменту висуваються жорсткі вимоги по точності його діаметру та овальності, які повинні складати 1,75±0,05 мм [2, 6]. Оптимізація траєкторії руху друкуючої головки 3D принтера та в'язкості розплаву високонаповненого полімеру дозволяють надрукувати заготовку практично без внутрішніх пор та мікроканалів [2] і після звичайного рідкофазного спікання отримати практично безпористий виріб. Ці два методи близькі до звичайного твердосплавного виробництва.

В порошковій металургії 3D-принтерні технології використовуються поки що рідко через високу вартість розхідних матеріалів. На ринку пропонуються філаменти на основі порошків бронзи, міді, нержавіючої сталі, вольфраму [7]. Розхідні матеріали на основі твердосплавних сумішей ще не продаються. Деякі складові розхідних матеріалів та методи підготовки порошків в публікаціях не розкриваються. Тому подальше використання 3D-принтерних технологій в твердосплавному виробництві в значній мірі залежить від розробки ефективних 3D-принтерних розхідних матеріалів.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України має значний досвід з розробки технологій виготовлення твердосплавних виробів з використанням різних пластифікаторів: каучуку, воску, парафіну, полівінілового спирту. Але роботи по виготовленню твердосплавних сумішей на основі термопластів або термопластичних еластомерів для використання в 3D друці ще не проводились, а тому виконуються вперше.

Виходячи з цього, метою роботи було зробити вибір вихідних компонентів зв’язуючої системи, провести її наповнення твердосплавною сумішшю та виготовити розхідний робочий матеріал – філамент, перевірити його придатність до 3D друку заготовок з твердосплавних сумішей, відгонки полімерного зв’язуючого та подальшого спікання.

Вибір вихідних матеріалів

В практиці виготовлення твердих сплавів при формуванні виробів, як правило, використовують парафін та синтетичний каучук. Для виготовлення складнопрофільних виробів з твердих сплавів ефективно використовувати парафін, бо він на стадії відгонки видаляється повністю, не залишаючи золи та вільного вуглецю в заготівці. Особливість композиції WC з Co або Ni, та зв’язуючим їх синтетичним каучуком така, що можна отримати щільний виріб після відгонки каучуку та спікання навіть при критично малому тиску пресування, тобто при великій пористості або великому вмісту пластифікатора, про що зазначав Івенсен [8]. Це робить виготовлення заготовок з твердих сплавів 3D друком методом *FDM* перспективним, оскільки вміст полімерного зв’язуючого може досягати 50 % (об.). Вміст такої кількості зв’язуючого в технології твердосплавного виробництва використовується здавна, коли необхідно отримати довгомірні вироби мундштучним пресуванням [9] або вироби складної форми інжекційним формуванням металевих чи метало-керамічних порошків [10].

При мундштучному пресуванні достатньо використовувати чистий парафін у кількості 50% (об.), але у чистому вигляді застосування парафіну для виготовлення композитних філаментів не годиться через недостатню міцність парафіну та малу адгезію до сферичних частинок наповнювача при кімнатній температурі [11]. В підігрітому стані, такі філаменти стають гнучкими, але вони не мають достатньої жорсткості, щоб бути проштовхнутими через канал розріджувача 3D принтера без деформації філаменту. Збільшити міцність можливо, якщо використовувати частинки з розвиненою дендритною поверхнею [12] та додаванням більш міцного полімеру [13].

При інжекційному формуванні зв’язуюча система є багатокомпонентною, щоб забезпечити необхідні реологічні властивості [10, 14] високонаповненої суспензії для

заповнення форми при певній температурі та тиску, забезпечити міцність заготовки при її транспортуванні, відгонці в'яжучого та спіканні.

Зв'язуюче для інжекції, як правило, складається з суміші парафіну або восків з поліетиленом або поліпропіленом з додаванням карбонових кислот. Філаменти виготовити на основі такої композиції можливо лише у вигляді коротких стержнів [15] довжиною до 500 мм через їх ламкість. Такі стержні придатні для 3D друку методом *FDM*, але використання стержнів не забезпечує безперервності процесу 3D друку і, як наслідок, призводить до появи дефектів у виробах, простою обладнання.

Для отримання гнучкого довгомірного філаменту дослідники в якості основи використовують термоеластомери в поєднанні з більш міцним полімером, але їх кількість і тип залишаються нерозкритими з комерційних причин. Також додають деяку кількість воску, спорідненого до основного полімеру для регулювання в'язкості та диспергатори наповнювача, адгезиви. Такі композитні філаменти потребують високих 220–245 °С температур друку [6]. При таких температурах можуть починати відбуватися процеси термодеструкції полімерів та випаровування їх складових через активну дію дисперсних металів, таких як Co, Ni або залізо [16].

Для виготовлення гнучких філаментів можна також використовувати поліетилен або поліпропілен в чистому вигляді, але за нашим досвідом ми знаємо, що у такому випадку ступінь наповнення складає лише 25–30 % (об.), а отримати філамент зі ступенем наповнення більше 40 % нам не вдалося через перерозподіл зв'язуючого таким чином, що густина філаменту на виході з сопла екструдера була більшою і відповідала ступеню наповнення 60 % (об.); як наслідок, велике тертя об стінки сопла екструдера практично зупиняло процес видавлювання філаменту. Нами проведено оцінку в'язкості системи при вмісті наповнювача 40, 50 та 60 % (об.) у чистому поліпропілені. В'язкість змінювалася від 4000 до 155000 Па·с, а додавання лише 30 % (об.) парафіну до поліпропілену зменшує цей показник в рази, відповідно 1500, 4500 та 59000 Па·с. Тобто, парафін відіграє роль пластифікатора та дозволяє провести наповнення більше 40 % (об.), але менше 60 % (об.). Більш точне наближення по вмісту наповнювача було нами зроблено в роботі [12], де ми досліджували вплив вмісту зв'язуючого на міцність при стиску зразків, наповнених сферичними частинками заліза та дендритними частинками нікелю, а також вплив температури на формозміну відповідних зразків. Нами було встановлено, що максимум міцності досягається при ступені наповнення 50 % (об.).

Отже, робочий матеріал для виготовлення філаменту, придатного для 3D друку, повинен складатися з дрібнодисперсної твердосплавної суміші, парафіну, поліетилену або поліпропілену з додаванням диспергатора, адгезиву та термоеластопласту для надання гнучкості, щоб забезпечити можливість намотування філаменту на бобіну діаметром ≥ 100 мм.

Парафін в складі зв'язуючої системи, окрім зниження в'язкості, забезпечує більш тугоплавкого термопласту змочування наповнювача, але разом з тим він призводить до зниження його міцності. Мікроструктури та залежність міцності від складу добре висвітлено в літературі [17, 18]. Для того, щоб підвищити гнучкість високонаповненого полімеру, необхідно до зв'язуючої системи додавати термоеластомери; але для того, щоб їх поєднати з поліетиленом, поліпропіленом або іншим термопластом, необхідно використовувати їхні сополімери. Найкраще для таких цілей підходять багатокомпонентні сополімери з різними функціональними групами, тому що вони мають низьку температуру плавлення, високу текучість, здатні створювати просторові сітки [19]. Створити такі сополімери в звичайних умовах складно. Тому необхідно використовувати те що пропонує сучасна хімічна промисловість.

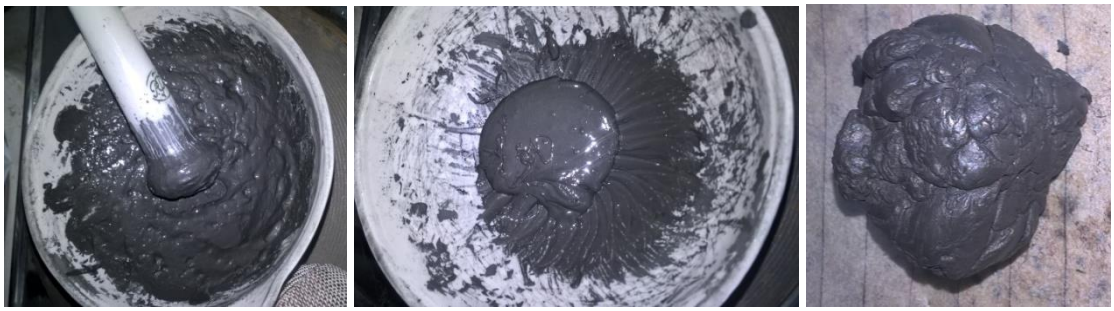
Для покращення гнучкості філаментів ми використали подвійний сополімер етилену: перша привита група в якому є бутілакрилат [20], що забезпечує необхідну гнучкість; друга

функціональна група – це гліцидилметакрилат [21], який є згущувачем парафіну, утримує каркас з наповнювача до високих температур відгонки, а також забезпечує адгезію до наповнювача і при температурі 180 ºС призводив до твердіння заготовки, що забезпечує необхідну міцність надрукованим виробам. Такий полімер є реакційно здатним або термореактивним і в подальшому буде скорочено позначатися – ТР полімер або ТРП. Температура його плавлення 110 °С, а текучість 8 г/10 хв.

Методика приготування філаменту для 3D друку

В роботі ми виготовляли філаменти зі ступенем наповнення твердосплавною сумішшю 40; 50; 55; 60 % (об.). Кількість парафіну в зв'язуючому становила 70 % (об.), відповідно полімеру – 30 % (об.). Така кількість парафіну обумовлена його здатністю розчинятися в полімерах типу поліетилен та поліпропілен з утворенням двох взаємопроникаючих просторових сіток [17, 18] і не витікати з них.

Приготування термопластичної суміші на основі парафіну та ТР полімеру з додаванням твердосплавної суміші (наповнювача) здійснювали шляхом механічного перетирання розігрітої маси керамічним товкачиком в керамічному тиглі (рис. 1, *а*).



а *б* *в*

Рис. 1. Замішування наповнювача з сумішшю парафіну та ТР полімеру: а – розтирання розплаву суміші парафіну з ТР полімеру і наповнювачем; б – розплав замішаної суміші; в – охолоджена та вилучена з тиглю суміш

Для цього здійснювали такі дії: 1) розтоплення парафіну до рідкого стану; 2) додавання ТР полімеру та підвищення температури до 110 ºС з одночасним перетиранням суміші для прискорення розчинення парафіну в ТР полімері (до отримання гелеподібного стану); 3) або одночасне додавання наповнювача та підйом температури до 150 ºС з одночасним перемішуванням та перетиранням до утворення однорідної сметаноподібної маси (рис. 1, *б*); 4) охолодження та вилучення пластичної суміші (рис. 1, *в*); 5) подрібнення замішаної суміші на кусочки розміром ~ 5 – 10 мм та їх завантаження в екструдер для видавлювання філаменту (рис. 2, *а*).



Рис. 2. Завантажені в екструдер подрібнені кусочки високонаповненої термопластичної маси (а) та гранули для екструзії філаменту (б)

Вимірювання температури під час приготування суміші здійснювали дистанційно пірометром *FLUS IR*-827 [22]. Екструзію філаментів здійснювали за допомогою

лабораторного одношнекового екструдера *Wellzoom desktop filament extruder* [23] з постійною швидкістю обертання, змінним параметром була лише температура екструзії.

Температура екструзії філаментів знаходилася в діапазоні від 58 до 68 ºС і для різних сумішей підбиралася з кроком ±1ºС від більшої до меншої. При температурі менше 58 ºС екструзія філаменту не відбувалася, при температурі 68 ºС і більше неможливо отримати рівний філамент через значне розмягчення. Після першої екструзії отриманий філамент був нерівномірний по діаметру та густині, тому з нього було нарізано гранули довжиною до 5 мм (рис. 2, *б*) та проведено повторну операцію екструзії до 3-5 разів зі зменшенням температури таким чином, щоб на виході із сопла виходив філамент діаметром 1,6–1,75 мм у твердому стані, без деформацій, прогинання чи розбухання.

У випадку використання гранул екструзія відбувається значно швидше, ніж при використанні кусочків застиглої маси: наприклад, наважка гранул масою 60 г екструдувалася за 10 хв. Процес екструзії та намотування філаменту приведений на рис. 3.

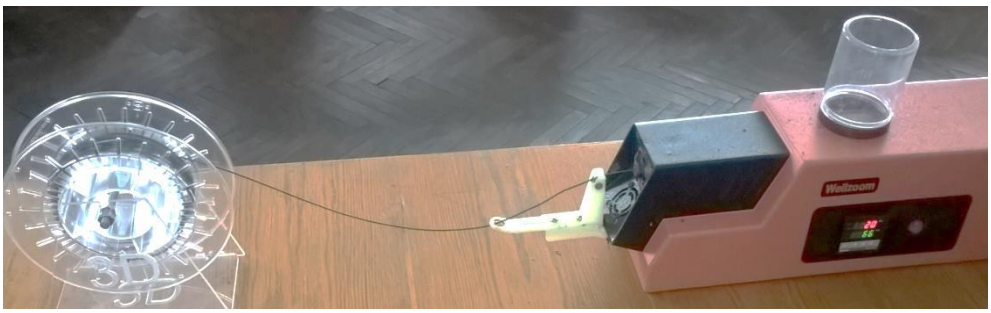
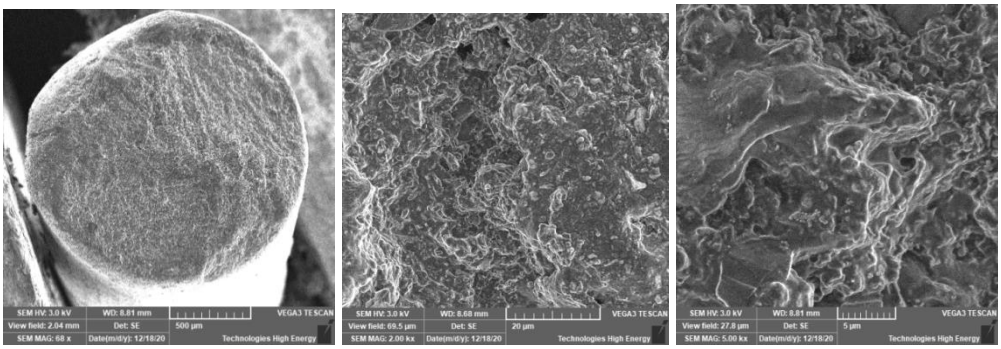


Рис. 3. Процес екструзії та намотування філаменту

В результаті екструзії кусків суміші та її гранул було отримано філамент (рис. 4) діаметром 1,6–1,75 мм, злам якого був досліджений на електронному мікроскопі (рис. 5) в Центрі електронної мікроскопії Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». З рис. 5, *а* видно, що філамент є однорідним, а всі частинки твердосплавної суміші повністю вкриті зв'язуючим (рис. 5, *б*, *в*), руйнування відбувається по зв'язуючому. Присутня незначна кількість пустот розміром 2–5 мкм, обумовлена захопленням повітря та недосконалістю перемішування в лабораторному екструдері.



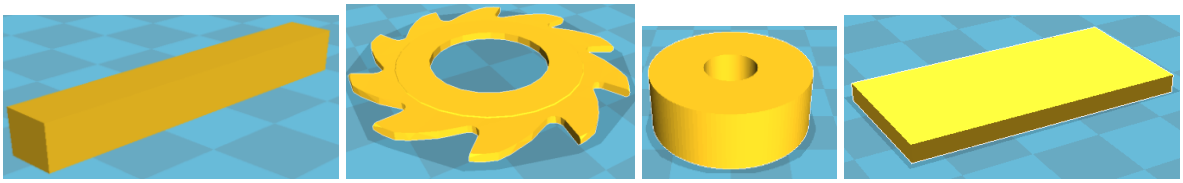
Рис. 4. Екструдований філамент на основі парафіну, ТР полімеру та твердосплавної суміші ВК8 або ВК20, діаметр філаменту 1,6–1,75 мм



а *б* *в*

Рис. 5. Електронно-мікроскопічне зображення зламу філаменту, що наповнений 50 % (об.) твердосплавною сумішшю ВК20, а зв'язуюче містить 70 % парафіну

Випробовування придатності до 3D друку виготовлених філаментів здійснювали з допомогою 3D-принтера *Prusa i3* на поверхню чистого боросілікатного скла. Моделями для 3D друку було обрано ½ штапика розміром 6×6×45, фрезу, кільце, пластину (рис. 6).



а *б* *в* *г*

Рис. 6. Моделі для генерації G-коду і 3D-друку: штапик розміром 6×6×45 та модель заповнення; (а); фреза (б); кільце (в); пластина (г)

Генерацію G-коду принтера здійснювали за допомогою програми слайсера *Cura* [24]. Найважливіші параметри та їх значення, які ми задавали перед тим, як згенерувати G-код для друку на 3D-принтері *Prusa i3*, були наступні: температура сопла розріджувача, 140 – 150 °С; температура стола, 20-25°С; швидкість друку, 20–30 мм/с; товщина шару, 0,2 мм; товщина першого шару, 0,3 мм; густина заповнення, 100 %; профіль заповнення, кут растру ± 45°; діаметр сопла розріджувача, 1 мм; товщина стінки, 1 мм; відкат філаменту, вимкнений; діаметр філаменту, 1,6 мм; текучість, 100; швидкість вентилятора для охолодження, 255 об/хв; мінімальний час охолодження шару, 5 с.

Результати експериментальних випробувань 3D друком робочих матеріалів (філаментів)

Термопластичну пасту, наповнену сумішшю 60 % (об.) ВК20, отримати не вдалося. Результатом змішування була лише непластична суха маса порошків. Це пов'язано з тим, що твердосплавна суміш має 20 % (мас.) частинок кобальту розміром близько 1 мкм, що вносить свій вклад в збільшення в'язкості розплаву зв'язуючого, та відповідно 80 % (мас.) частинок карбіду вольфраму розміром частинок 2,5 мкм. З іншого боку, вміст 60 % (об.) знаходиться поряд з критичним вмістом наповнювача, який за літературними даними [25] становить 64 % (об.), при якому в'язкість системи стрімко зростає. Додавання поверхнево активної речовини у кількості 0,5 г на 50 г суміші не дозволило покращити ситуації цієї системи, і лише при вмісті твердосплавної суміші 55 % (об.) було отримано термопластичну масу та виготовлено зразки філаменту; але вони не були придатні для друку через відсутність рідкої фази в процесі нагрівання, було лише розм'якшення. Значення густини, розраховані по формулі адитивності [25] та фактично визначені на філаменті, приведені в таблиці. Визначити твердість таких

матеріалів не вдалося через їх високу пластичність. Порівняно з ВК20 вдалося виготовити філамент з 60 % (об.) ВК8, але він також не був придатний для друку.

Залежність густини та коерцитивної сили від вмісту твердосплавної суміші марок ВК8 та ВК20 у зв'язуючому

Вміст наповнювача, % (об.)	Співвідношення парафіну та ТРП, 70/30% (об.)			
	ВК8		ВК20	
	Властивості			
	Густина, г/см3 Розр./Вимір	К.с., кА/м затвердлої пасти	Густина, г/см3 Розр./Вимір	К.с., кА/м затвердлої пасти
60	9,25/9,3	11,4	8,46/–	–
55	8,55/8,1	12,0	7,84/6,8	17,0
50	7,86/7,5	9,9	7,21/6,5	15,9
40	6,47/6,5	6,7	5,94/5,1	15,7

З таблиці можна побачити, що значення коерцитивної сили застиглих замішаних сумішей масою 60 г доволі високі, що може свідчити про якісне замішування і відсутність крупних пор. Разом з тим, густина філаментів вказує на те, що деяка доля дрібніших пор може бути присутня, що підтверджується електронно-мікроскопічними зображеннями (рис. 6).

Температура 3D-друку філаментами, що наповнені сплавом 50% (об.) ВК20, складає 150 °С, а 40 % (об.) відповідно 140 ºС. Причому основний вплив на якість надрукованого виробу здійснює температура основи, тому що зв'язуюча система воскоподібна і має високий ступінь наповнення, а це призводить до повільного охолодження надрукованих шарів виробу, тому розігрів може призвести до розтікання виробу (рис. 7, *а*).

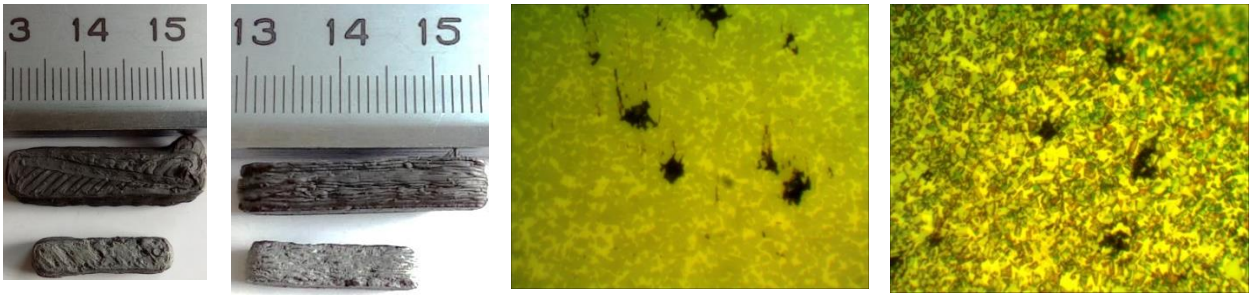
Зразки надрукованих половинок штапиків з суміші ВК20 з вмістом у зв'язуючому 40 та 50 % (об.) приведені на рис. 7.



а *б* *50 %* *40 %*

Рис.7. Надруковані половинки штапиків з суміші ВК20 зі ступенем наповнення 40 (а) та 50 (б) % (об.), розміщені поряд (в)

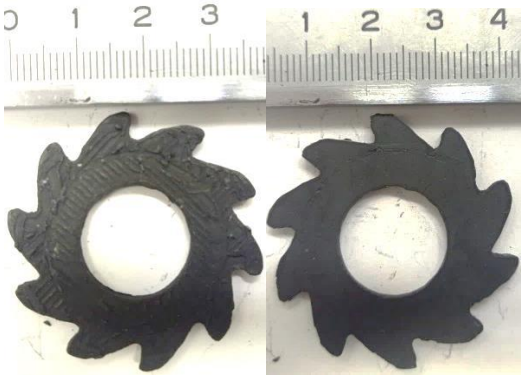
Зразки з 40 та 50 % (об.) наповненням були відігнані двоступенево при 150 ºС – 60 хв та 300 ºС – 60 хв, та спечені при 1400 ºС, 30 хв у кораксі в середовищі аргону (рис. 8). Лінійна усадка після спікання в обох випадках становила ~30 %. Графіт в мікроструктурі відсутній, але присутні пори 10–20 мкм (рис. 8, *в*) та домішки заліза, обумовлені підготовкою суміші в планетарному млині.



а *б* *в*

Рис. 8. Спечені при температурі 1400 ℃, 30 хв половинки штапиків з ВК20: а – 40 % наповнення; б – 50 % наповнення; в – не травлена та травлена на фазу, ×100

По аналогії з ВК20 було виготовлено філаменти, що наповнені сумішшю ВК8: 50 % ВК8 + 50 % Зв. (70 % Парафін+30% ТРП) та 50 % ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП). Проведені відповідні випробовування 3D-друком деталей: фреза, пластина, кільце (рис. 9–10).



а *б*

Рис. 9. Надрукована фреза з філаменту, наповненого сумішшю ВК8 50 % ВК8 + 50 % Зв. (70 % Парафін+30% ТРП): а – верх заготовки, б – низ заготовки



а *б*

Рис. 10. Надруковані пластина та кільце з філаменту, наповненого сумішшю ВК8 50 % ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП): а – пластина, б – кільце (верх та низ)

Надруковані фрези ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП) були нормалізовані та спечені (рис. 11). Відбулася рівномірна усадка виробу, деформації та розривів не спостерігалося.



а *б*

Рис. 11. Спечена у кораксі в середовищі аргону фреза, що була надрукована з філаменту, наповненого сумішшю ВК8 50 % ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП): а – верх заготовки, б – низ заготовки

Висновки

1. Робочі матеріали на основі парафіну, що містить сополімер етилену з привитими функціональними групами, необхідними для надання гнучкості, міцності, сумісності з наповнювачем та адгезії, наповнені твердосплавними сумішами, є перспективними матеріалами для виготовлення філаментів, що потребують невисоких температур 3D друку на FDM принтері.

2. Оптимальний вміст наповнювача у зв'язуючому складає 50 % (об.).

3. Вагомий вплив на якість друку такими воскоподібними, з низькою температурою розмягчення та плавлення матеріалами здійснюють параметри 3D друку, зокрема температури соплата та основи, а якість поверхні залежить від рівномірності зазору між соплом та платформою для друку по всій площі.

4. Отримання безпористих виробів потребує проведення подальших досліджень з оптимізації процесу видалення зв'язуючого та спікання.

O. O. Matviichuk, Y. O. Pashchenko, V. P. Bondarenko, O. V. Evdokymova, M. O. Yurchuk, I.O. Hnatenko, O. M. Baranovsky

V. N. Bakul Institute for Superhard materials National Academy of Sciences of Ukraine

CONSUMABLE MATERIAL FOR THERMOPLASTIC 3D PRINTING OF CEMENTED CARBIDE PARTS

The main task of the work is to demonstrate the possibility of manufacturing hard-alloy parts by 3D printing by layer-by-layer deposition and to manufacture the corresponding consumable composite material for this. The choice of the initial components of the binder system for the manufacture of a consumable composite material - a filament filled with a hard alloy mixture, suitable for the manufacture of hard alloy parts by 3D printing by layer-by-layer deposition is substantiated. The volumetric content of the hard alloy mixture in the polymer binder has been substantiated. The filament manufacturing sequence is described. Filaments were tested by 3D printing. The basis of the binder system was paraffin and a double ethylene copolymer containing elastic, combining and adhesive components. The filler content was 40, 50, 55, 60 % (vol.). Medium-grain size carbide mixtures of the VK20 and VK8 grades were used as a filler. It was found that the optimal filler content is 50 % (vol.). The quality of printed products are strongly depends on the uniformity and homogeneity of filament diameters; the accuracy of the calibration of the printer nozzle over the work surface, printing temperatures and work surface. The polymer binder was removed from the printed simples by thermal destruction in two stages: at 150 ° C for 60 min and 300 ° C for 60 min, and further test sintering of the simples was carried out at a temperature of 1400 ° C for 30 min in an argon atmosphere. To obtain sintered simples without pores and η phase, it is necessary to carry out high-quality removal of the binder in recovering and protective environment. 3D printing by layer-by-layer deposition is promising for the manufacture of plan parts of complex shape for instrumental purposes.

Key words: *Cemented carbides, 3D printing, highly filled polymers, additive manufacturing*

А. А. Матвийчук, Е. А. Пащенко, В. П. Бондаренко, О. В. Евдокимова,
Н. А. Юрчук, И.А. Гнатенко, А. М. Барановский

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ 3D ПЕЧАТИ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ЗАГОТОВОК

Основная задача работы – продемонстрировать возможность изготовления твердосплавных заготовок 3D печатью методом послойного наплавления и изготовить для этого соответствующий расходный композитный материал. В работе обоснован выбор исходных составляющих связующей системы для изготовления расходного композитного материала – филамента, наполненного твердосплавной смесью, пригодного для изготовления заготовок твердых сплавов 3D печатью методом послойного наплавления. Обосновано объемное содержание твердосплавной смеси в полимерном связующем. Описана последовательность изготовления филаментов; проведены испытания филаментов 3D печатью. Основой связующей системы были парафин и двойной сополимер этилена, содержащий эластичную, совмещающую и адгезионную составляющие. Содержание наполнителя было 40,50, 55, 60% (об.). В качестве наполнителя использовали среднезернистые твердосплавные смеси марок ВК20 и ВК8. Установлено, что оптимальное содержание наполнителя составляет 50 % (об.). Качество напечатанных изделий в значительной степени будет зависеть от однородности и равномерности размеров филаментов по диаметру; точности калибровки сопла принтера над рабочей поверхностью, температур печати и основания. Из напечатанных твердосплавных заготовок было удалено полимерное связующее путем термодеструкции в две стадии: при 150 ° С 60 мин и 300 ° С 60 мин, и проведено дальнейшее пробное спекание заготовок при температуре 1400 ° С 30 мин в среде аргона. Для получения спеченных заготовок без пор и η фазы необходимо проводить качественную отгонку связующего в восстановительной защитной среде. 3D печать методом послойного наплавления является перспективной для изготовления плоских деталей сложной формы инструментального назначения.

Ключевые слова: *твердые сплавы, 3D печать, высоконаполненные полимеры, аддитивное производство*

Література

1. Kenneth J. A. Brookes Additive hardmetals: Johannes Pötschke of Fraunhofer IKTS surveys the field Metal // Powder Report. – 2018. – V. 73, N 3. – P. 128–132; https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.03.048.
2. Lengauer W., Duretek I., Fürst M., Schwarz V., Gonzalez-Gutierrez J., Schuschnigg S., Kukla C., Kitzmantel M., Neubauer E., Lieberwirth C. Fabrication and properties of extrusionbased 3D-printed hardmetal and cermet components // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 82. – P.141–149; https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011.
3. Yang Y., Zhang C., Wang D., Nie L., Wellmann D., Tian Y. Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review// The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020 – V. 108. – P. 1653–1673; https://doi.org/10.1007/s00170-020-05389-5.
4. Enneti R. K., Prough K. C., Wolfe T. A., Klein A., Studley N., Trasorras J. L. Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V.71. – P. 28–35; https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.023.
5. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-

filled polymers: A review and future perspectives // Materials. – 2018. – N 11. – P. 840–876; https://doi.org/10.3390/ma11050840.
6. ISO/ASTM52900-15. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. – West Conshohocken: ASTM International, 2015; https://doi.org/10.1520/ISOASTM52900-15.
7. Range of materials for metal and ceramic FDM/FFF 3D printing [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://shop.thevirtualfoundry.com.
8. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
9. Аксенов Г.И. Основы порошковой металлургии. – Куйбышев: Куйбышевское книжное издательство, 1962. - 192 с.
10. German R.M., Bose, A. Injection Moulding of Metals and Ceramics. Metals Powder Industries Federation. – Princeton, New Jersey, 1997. – 413 p.
11. Bondarenko V., Evdokymova O., Matviichuk O., et al. Iron–Paraffin Composite Material for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Method. // Powder Metall Met Ceram. – 2021. – V. 59. – P. 730–738; https://doi.org/10.1007/s11106-021-00208-2.
12. Бондаренко В.П., Матвійчук О.О., Хусейн О.О., Кутах К.Є., Євдокимова О.В., Цисар М.О., Гнатенко І.В. Вплив вмісту зв'язуючого на фізико-механічні властивості композитних матеріалів типу порошок металу – воскоподібна речовина // Науковий вісник івано-франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2020. – № 2(49) С. 39–52; https://doi.org/10.31471/1993-9965-2020-2(49)-39-52.
13. Cruz N., Santos, L., Vasco J., Barreiros F.M. Binder system for fused deposition of metals. Proceedings of the Euro PM2013. Congress & Exhibition (15–18 September 2013, Gothenburg, Sweden). – EPMA: Greece, Athens, 2013. – P. 79–84; https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep13021.
14. Tafti A.A., Demers V., Vachon G., Brailovski V. Effect of binder constituents and solids loading on the rheological behavior of irregular iron-based feedstocks // J. Manufacturing Sci. Eng. – 2021. – V. 143, – N 3. P. 12; https://doi.org/10.1115/1.4048268.
15. Nötzel D., Eickhoff R. and Hanemann T. Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components // Materials. – 2018. – V. 11. – 1463; https://doi.org/10.3390/ma11081463.
16. Амброж И., Амброж Л. и. др. Полипропилен / Под ред. В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева. – Л.: Изд-во: «Химия» Ленинградское отделение, 1967. – 316 с.
17. Chen F., Wolcott M. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. – V. 137. – P. 79–85; https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.01.010.
18. Sotomayor M. E., Krupa I., Várez A., Levenfeld B. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials // Renewable Energy. 2014. – V. 68. – P. 140–145; https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.036.
19. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.; Изд-во: «Химия» Лениградское отделение, 1969. – 128 с.
20. Vial T. M. Recent developments in acrylic elastomers // Rubber Chemistry and Technology. – 1971. – V. 44, № 2. – P. 344 – 362; https://doi.org/10.5254/1.3547371.
21. Коршунов М. А., Михлин В. О., Морусина С. В., Потопчина О. Б. Синтез и применение глицидилметакрилата. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 58 с.
22. Пірометр FLUS IR-827 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://simvolt.ua/pirometr-flus-ir-827-30550-s-121-zi-zminnim-koefitsiientom-emisii/.

23. Настільний екструдер Wellzoom desktop filament extruder [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://wellzoomextruder.com/.
24. Програми слайсери *Cura* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura.
25. Ким В. С., Скачков В. В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

Надійшла 09.08.21

References

1. Kenneth, J. A. (2018). Brookes Additive hardmetals: Johannes Pötschke of Fraunhofer IKTS surveys the field Metal. *Powder Report Volume 73, 3*, 128–132.
2. Lengauer, W., Duretek, I., Fürst, M., et al. (2019). Fabrication and properties of extrusionbased 3D-printed hardmetal and cermet components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 82,* 141–149.
3. Yang, Y., Zhang, C., Wang, D., et al. (2020). Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 108,* 1653–1673.
4. Enneti, R. K., Prough, K. C., Wolfe, et al. (2018). Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 71,* 28–35.
5. Gonzalez-Gutierrez, J., Cano, S., Schuschnigg, S., et al. (2018). Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. *Materials, 11,* 840–876.
6. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. (2015). *ISO/ASTM52900-15.* ASTM International, West Conshohocken.
7. Range of materials for metal and ceramic FDM/FFF 3D printing. *shop.thevirtualfoundry.com*. Retrieved from https://shop.thevirtualfoundry.com.
8. Tretyakov, V.I. (1976). *Osnovy metallovedeniia i tekhnolohii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov [Fundamentals of metal science and technology for the production of sintered hard alloys]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].
9. Aksenov, G.I. (1962). Osnovy poroshkovoi metallurhii *[Fundamentals of Powder Metallurgy]*. Kuibyshev: Kuibyshevskoe knizhnoe izdatelstvo, - 192 s. [in Russian]
10. German R.M., & Bose, A. (1997). *Injection Moulding of Metals and Ceramics. Metals Powder Industries Federation*. Princeton, New Jersey.
11. Bondarenko, V., Evdokymova, O., Matviichuk, O. et al. (2021). Iron–Paraffin Composite Material for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Method. *Powder Metall Met Ceram., 59,* 730–738.
12. Bondarenko, V. P., Matviichuk, O. O., Khusein, O. O., et al. (2020). Vplyv vmistu zviazuiuchoho na fizyko-mekhanichni vlastyvosti kompozytnykh materialiv typu poroshok metalu – voskopodibna rechovyna [Influence of binder content on physical and mechanical properties of composite materials such as metal powder-waxy substance]. *Naukovyi visnyk ivano-frankivskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu nafty i hazu – Scientific Bulletin of Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 2(49),* 39–52 [in Ukrainian]
13. Cruz N., Santos, L., Vasco J., Barreiros F.M. (2013). Binder system for fused deposition of metals. Proceedings from the Euro PM'13: *Congress & Exhibition (15–18 September 2013)*. (pp. 79–84). EPMA: Greece, Athens.

14. Tafti, A.A., Demers, V., Vachon, G., & Brailovski, V. (2021). Effect of binder constituents and solids loading on the rheological behavior of irregular iron-based feedstocks. *J. Manufacturing Sci. Eng., 143, 3.* 12.
15. Nötzel, D., Eickhoff, R., & Hanemann, T. (2018). Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components. *Materials, 11,* 1463.
16. Ambrozh, I., Ambrozh, L., et al. (1967). *Polipropilen [Polypropylene].* V. I. Pilipovskii, I. K. Yartsev (Eds.). Leningrad: Khimiia [in Russian].
17. Chen, F., & Wolcott, M. (2015). Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 137,* 79–85.
18. Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A., & Levenfeld, B. (2014). *Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. Renewable Energy, 68,* 140–145.
19. Sirota, A.G. (1969). *Modifikatsiia struktury i svoistv poliolefinov [Modification of the structure and properties of polyolefins]*. Leningrad: Khimiya [in Russian].
20. Vial, T. M. (1971). Recent developments in acrylic elastomers. *Rubber Chemistry and Technology, 44, 2,* 344–362.
21. Korshunov, M. A., Mikhlin, V. O., Morusina, S. V., & Potopchina O. B. (1979). *Sintez i primenenie hlitsidilmetakrilata [Synthesis and application of glycidyl methacrylate*]. Moskva : TSNIITEneftekhim [in Russian].
22. Pyrometer FLUS IR-827. *simvolt.ua*. Retrieved from https://simvolt.ua/pirometr-flus-ir-827-30550-s-121-zi-zminnim-koefitsiientom-emisii/.
23. Wellzoom desktop filament extruder. *wellzoomextruder.com.* Retrieved from http://wellzoomextruder.com/
24. Slicer programs *Cura*. *ultimaker.com.* Retrieved from https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura.
25. Kim, V. S., & Skachkov, V. V. (1988). *Dispergirovanie i smeshenie v protsessakh proizvodstva i pererabotki plastmass [Dispersion and mixing in the processes of production and processing of plastics].* – Moscow: Khimiya [in Russian]

УДК 621.762 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-391-400

Н. В. Литошенко, **І. В. Андреєв**, **О. О. Матвійчук**,
О. В. Євдокімова, кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, Україна, e-mail: lytnat@ukr.net

ОЦІНКА ЗАЛИШКОВИХ ТЕРМІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ В ХАРАКТЕРНИХ ЕЛЕМЕНТАХ МІКРОСТРУКТУРИ ГЕТЕРОФАЗНИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб оцінити рівень залишкових термічних напружень на міжфазних поверхнях багатокомпонентних керамічних композитних матеріалів з шаруватою структурою зміцнюючої фази. Для цього запропоновано аналітичні методи, що враховують стереометричні параметри мікроструктури, пружні модулі і коефіцієнти теплового розширення фаз, температуру припинення релаксації залишкових термічних напружень при охолодженні композиту після спікання.

Порівняння отриманих результатів для сплаву SiC-TiB_2 з числовими розв'язками інших модельних задач свідчить про те, що розроблений алгоритм добре описує реальні процеси формування залишкових термічних мікронапружень в досліджуваних композитах.

Застосування запропонованого розрахункового методу дає можливість оперативно проводити контроль точності вимірювання залишкових термічних напружень, допомагає встановити оптимальні структуру, фазовий склад та технологічні параметри режиму охолодження після спікання при розробці нових матеріалів. Зменшення локальних термонапружень призведе до покращення міцності, в'язкості руйнування, зносостійкості розглянутих інструментальних матеріалів.

Ключові слова: *залишкові термічні напруження, гетерофазний керамічний композит, фазовий склад, шарувата структура зміцнюючої фази, аналітичний метод.*

Вступ

Розробка багатофазових керамічних композитів на основі тугоплавких сполук залишається актуальною задачею. Змінюючи фазові складові та структурні характеристики цих матеріалів, можна суттєво вплинути на їхні фізико-механічні властивості. Проблема виготовлення і використання гетерофазних композитів пов'язана з тим, що внаслідок різних значень фізико-механічних характеристик фаз – таких як теплопровідність, теплоємність, коефіцієнт теплового розширення – на міжфазних границях виникають великі напруження, для зменшення яких необхідно оптимізувати підбір складових, їхнього співвідношення та технологічних параметрів спікання. Це забезпечить підвищення працездатності виготовлених з таких композитів деталей та конструкцій.

Як відомо, залишкові термічні напруження другого роду виникають під час охолодження композитного матеріалу після спікання через різницю коефіцієнтів теплового розширення і пружних властивостей фаз. Їх величина може бути встановлена експериментально, або за допомогою аналітичних чи числових розв'язків модельних задач. При цьому результати прямих вимірювань мають відносно велику дисперсію, викликану підготовкою зразків. Рівень же цих напружень є одним з найбільш важливих факторів, що впливає на фізико-механічні властивості матеріалів даного класу, такі як: міцність, в'язкість руйнування, зносостійкість [1]. Постійне ускладнення структури композиту вимагає відповідного розвитку розрахункових методів.

Огляд сучасних публікацій [1–4] свідчить про те, що оцінка залишкових термічних напружень в композитних матеріалах з різною структурою і фазовим складом за допомогою математичного моделювання залишається актуальною проблемою. Останнім часом дослідники намагаються встановити вплив мікроструктурних характеристик композитів на розподіл залишкових напружень в них.

Так, робота [1] присвячена моделюванню з використанням методу скінчених елементів розподілу теплових залишкових напружень в композитній системі SiC-TiB_2 з урахуванням реальної мікроструктури і анізотропії термомеханічних властивостей фаз. Запропоновані моделі дозволили встановити вплив форми зерен SiC та властивостей матеріалу на напружений стан, що виникає в ньому під час охолодження після спікання. В результаті ж отримані за допомогою різних моделей дані про рівень залишкових напружень значно відрізняються.

В роботах [2–4] проведено дослідження залишкових термічних мікро- напружень, що виникають в процесі виготовлення твердих сплавів WC–Co, за допомогою методу скінченних елементів. Аналіз виконується на синтетичних чи реальних, двовимірних чи тривимірних мікроструктурах. Результати залежать від морфології мікроструктури (врахування коефіцієнта суміжності, форми і орієнтації карбідних зерен).

В [5] відзначається, що накладання залишкових напружень на зовнішні може призвести до розриву інтерфейсу між фазами алмазо-кобальтових композитів і вплинути на

баланс між зносом і тертям під час експлуатації ріжучого інструменту. За допомогою експериментальних досліджень встановлено, що напружений стан матриці залежить від відстані до алмазної частинки, і може бути зменшений за допомогою прошарку з крупнозернистого порошку Co.

Металокерамічний матеріал SiC(WC)–(WC–65%Ni) з шаруватою структурою тугоплавкого компонента для виготовлення зносостійких деталей пар тертя запропоновано в [6]. Мікроструктура композиту складається з зерен SiC, вкритих щільною оболонкою з карбіду вольфраму, що знаходяться у композиційній матриці з евтектичного сплаву WC–65%Ni. Підбір фазових складових, їх масового вмісту і товщини прошарку також визначається експериментальним шляхом. Рівень залишкових напружень на міжфазних границях такого гетерофазного матеріалу не досліджено.

Як видно з наведених вище робіт, характерною особливістю мікроструктури досліджуваних композитів є наявність одиничних зерен та тонких прошарків навколо них. Метою роботи є оцінка рівня залишкових термічних напружень в характерних елементах мікроструктури керамічного матеріалу SiC–TiB_2 [1] та металокерамічного SiC(WC)–(WC–65%Ni) [6] за допомогою розробленого аналітичного методу та порівняння з відомими даними, отриманими в інший спосіб. А також дослідження залежності локальних напружень від фазового складу, параметрів мікроструктури та температури припинення релаксації залишкових напружень. Зменшення мікронапружень призведе до покращення міцності, в'язкості руйнування, зносостійкості розглянутих інструментальних матеріалів.

Розрахунковий метод

Для визначення залишкових термічних напружень скористаємося відомим в механіці композитів підходом. Припустимо, що сферичне зерно радіусом *a* оточене прошарком товщиною *b*-*a* і знаходиться в необмеженій матриці. Надалі вважаємо, що під час охолодження після спікання до кімнатної температури зерно деформується пружно, а матриця не піддається макроскопічним пластичним деформаціям.

Оскільки напружено-деформований стан в задачі, що розглядається, характеризується центральною симетрією, то система диференціальних рівнянь термопружності зводиться до рівняння

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 u\right)\right)=0$$

Вирази для переміщень *u*, що є розв’язками цього рівняння, та напружень σ_r, що випливають з закону Дюгамеля-Неймана [7], мають вигляд:

$$u=\alpha t r+B\frac{1}{r^2},\quad \sigma_r=-4\mu B\frac{1}{r^3},\quad r>b$$
$$u_2=A_2 r,\quad \sigma_{r2}=3K_2(A_2-\alpha_2 t),\quad r<a \qquad (1)$$

Тут α – лінійний коефіцієнт теплового розширення; μ – модуль зсуву; *K* –модуль всебічного стиску; $t = T_к - T_0$ – перепад між кімнатною температурою і температурою припинення релаксації мікронапружень у фазах під час охолодження сплаву після спікання; *A, B* – невизначені сталі. Нижні індекси «1» і «2» відповідають фазі прошарку та фазі зерна відповідно, а змінні без індексу – фазі матриці. В співвідношеннях (1) враховано умови $\sigma_r \to 0$ при $r \to \infty$ і $u_2 = 0$ при $r = 0$. Задача розв’язується за контактних умов:

$$u_1(b)=u(b),\quad \sigma_{r1}(b)=\sigma_r(b);$$

$$u_1(a)=u_2(a),\quad \sigma_{r1}(a)=\sigma_{r2}(a) \tag{2}$$

Вони виражають неперервність переміщення $u_1(r)$ і напруження $\sigma_{r1}(r)$ при переході через границі прошарку $r=a$ і $r=b$. З врахуванням (1) маємо співвідношення

$$\sigma_{r1}(b)+4\mu u_1(b)\frac{1}{b}=4\mu\alpha t,$$
$$\sigma_{r1}(a)-3K_2 u_1(a)\frac{1}{a}=-3K_2\alpha_2 t, \tag{3}$$

що є граничними умовами задачі.

При охолодженні сплаву від температури спікання в прошарку будуть виникати пружні деформації, тому переміщення і напруження в ньому задаються виразами:

$$u_1=A_1 r+B_1\frac{1}{r^2},$$
$$\sigma_{r1}=3K_1\left(A_1-\alpha_1 t\right)-4\mu_1 B_1\frac{1}{r^3}, \tag{4}$$
$$\sigma_{\varphi 1}=\sigma_{\theta 1}=3K_1\left(A_1-\alpha_1 t\right)+2\mu_1 B_1\frac{1}{r^3}.$$

Для визначення сталих A_1 і B_1 скористаємося граничними умовами (3). В результаті приходимо до системи двох алгебраїчних рівнянь

$$(3K_1+4\mu)A_1+4(\mu-\mu_1)B_1\frac{1}{b^3}=\left(4\mu\alpha+3K_1\alpha_1\right)t,$$
$$(3K_1-K_2)A_1-(3K_2-4\mu_1)B_1\frac{1}{a^3}=3\left(K_1\alpha_1-K_2\alpha_2\right)t. \tag{5}$$

Розв'язок цієї системи має вигляд

$$A_1=\frac{\Delta_1}{\Delta}t,\qquad B_1\frac{1}{a^3}=\frac{\Delta_2}{\Delta}t;$$
$$\Delta=-(3K_1+4\mu)(3K_2+4\mu_1)-12\left(K_1-K_2\right)(\mu-\mu_1)\left(\frac{a}{b}\right)^3,$$
$$\Delta_1=-(3K_2+4\mu_1)(3K_1\alpha_1+4\mu\alpha)-12\left(K_1\alpha_1-K_2\alpha_2\right)(\mu-\mu_1)\left(\frac{a}{b}\right)^3,$$
$$\Delta_2=3(3K_1+4\mu)(K_1\alpha_1-K_2\alpha_2)-3\left(K_1-K_2\right)(4\mu\alpha+3\alpha_1 K_1). \tag{6}$$

За умови відсутності пластичних деформацій під час охолодження сплаву від температури спікання до кімнатної залишкові напруження визначаються за (4) з врахуванням (6).

Для зв'язку параметрів тривимірної мікроструктури композитного матеріалу з аналогічними двовимірними характеристиками, такими як: середній розмір зерна $\bar{d}_{зер,}$ і середній розмір прошарку $\bar{l}_{прош,}$, що можуть бути визначені методом випадкових січних в площині шліфа і пов'язані для двофазного композиту з коефіцієнтом суміжності зерен С та об'ємними вмістами фаз $v_{прош,}$ і $v_{зер,}$ співвідношенням

$$\frac{\bar{l}_{прош.}}{\bar{d}_{зер.}} = \frac{1}{1-\mathrm{C}} \frac{\mathrm{v}_{прош.}}{\mathrm{v}_{зер.}}, \tag{7}$$

необхідно скористатися трансцендентним рівнянням з [8]

$$\frac{\bar{l}_{прош.}}{\bar{d}_{зер.}} = \frac{1}{2}\left(\frac{b}{a} - \frac{4a}{\pi b}\left[\left(1-\frac{b^2}{2a^2}\right)arcsin\frac{a}{b} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b^2}{a^2}-1}\right]\right) \tag{8}$$

Таким чином, представлений алгоритм враховує мікроструктурні характеристики реальних композитних матеріалів для обчислення залишкових термічних напружень в них.

Визначення залишкових термонапружень в керамічних матеріалах

Застосуємо запропонований метод для оцінки залишкових термічних напружень в фазах композитної системи SiC–TiB_2 з [1], що містить 20 об.% TiB_2 і 80 об.% SiC. Напружений стан виникає в матеріалі під час охолодження після спікання в інтервалі температур від 1200 до 25°C. Розглянемо зерно TiB_2, оточене прошарком SiC, що знаходиться в необмеженій матриці з властивостями сплаву SiC–TiB_2.

Для проведення розрахунків в табл. 1 представлено значення модулів всебічного стиску *K*, зсуву μ, лінійних коефіцієнтів теплового розширення α для матеріалів зерна TiB_2, прошарка SiC і матриці зі сплаву SiC(80об.%)–TiB_2(20 об.%).

Таблиця 1. **Пружні модулі і коефіцієнти теплового розширення складових композиції SiC–TiB_2**

Фаза	*K*, ГПа	μ, ГПа	α, K^{-1}
SiC	218	179	$4{,}33\cdot10^{-6}$
TiB_2	240	262	$7{,}63\cdot10^{-6}$
SiC–TiB_2	222	193	$4{,}98\cdot10^{-6}$

В [1] для SiC і TiB_2 наведено значення модулів Юнга *E* (419 і 579 ГПа відповідно), коефіцієнтів Пуассона ν (0,17 і 0,1 відповідно), та модулів зсуву μ. Значення модулів *K* для SiC і TiB_2 (табл. 1) розраховані за формулою $\mathrm{K} = \frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$. Оскільки кристали SiC і TiB_2 мають гексагональну структуру, то в [1] наведено їхні коефіцієнти теплового розширення в кристалографічних напрямках *a* і *c*. В табл. 1 містяться відповідні середні значення, обчислені як $\alpha = \frac{1}{3}\left(2\alpha_a + \alpha_c\right)$.

Пружні модулі сплаву матриці SiC–TiB_2 отримані нами як середні значення вилок Хашина-Штрікмана [9] з огляду на те, що для композитних матеріалів даного класу ці вилки є досить вузькими. Так,

$$\mu = 0{,}5\left(\mu_U + \mu_\mathrm{L}\right) = 0{,}5\left(193{,}344 + 192{,}983\right) = 193{,}16,$$
$$K = 0{,}5\left(K_\mathrm{U} + K_\mathrm{L}\right) = 0{,}5\left(222{,}268 + 222{,}237\right) = 222{,}25, \tag{8}$$

де μ_U, K_U – верхні, а μ_L, K_L – нижні границі вилок. Коефіцієнт теплового розширення сплаву SiC–TiB_2 розраховується за формулою для двофазного ізотропного зернистого композитного матеріалу [10].

Враховуючи наведене вище, залишкові термічні напруження в зерні $\sigma_{TiB_2} = \sigma_{r1}(a)$, а в прошарку $\sigma_{SiC} = \frac{1}{3}(\sigma_к + \sigma_\varphi + \sigma_\theta)$. Перепад температур під час формування залишкових напружень $t = T_К - T_0 = 25 - 1200 = -1175$°C [1]. Результати обчислень для товщини прошарку, що складає 10% від радіуса зерна, представлено в другому рядку табл. 2.

Таблиця 2. **Залишкові термічні напруження в зерні σ_{TiB_2} і прошарку σ_{SiC} композиції SiC–TiB₂**

Модель	σ_{TiB_2}, МПа	σ_{SiC}, МПа
аналітична (4)–(6)	1147	-233
аналітична Таua [1]	1149	-287
числова (реальна структура, анізотропні фази) [1]	`1062	-158
числова (реальна структура, ізотропні фази [1]	886	-269
числова (спрощена структура з круглих зерен в однорідній матриці) [1]	733	-295

Як видно з табл. 2, зерна TiB_2 знаходяться під впливом суттєвих розтягуючих напружень, в той час як на прошарки з карбіду кремнію діють стискаючі напруження.

Перевіримо, як узгоджуються результати наших обчислень (рядок 2 табл. 2) з даними, наведеними в роботі [1], що отримані за допомогою різних моделей і методів розрахунків. В рядках 3–6 табл. 2 розміщено максимальні напруження, які виникають в фазах композиції $SiC–TiB_2$. Аналітичні розв'язки модельних задач дають близькі значення для напружень в обох фазах, а також добре узгоджуються з результатами обчислень, проведених за допомогою методу скінченних елементів з використанням найбільш досконалої моделі, що враховує реальну структуру композиту та анізотропію термомеханічних властивостей його фаз (рядок 4). Відзначимо, що запропонований нами алгоритм дає найближчі до отриманих за допомогою цієї моделі значення термічних напружень, в порівнянні з іншими в [1]. Це дає підстави вважати, що розроблений алгоритм добре описує реальні процеси формування залишкових мікронапружень в досліджуваних композитах.

Оцінимо рівень залишкових термонапружень на міжфазних поверхнях трифазного металокерамічного сплаву SiC(WC)–(WC–65%Ni), використаного для виготовлення зносостійких деталей пар тертя в [6]. Мікроструктура композиту складається з зерен SiC, вкритих шаром з WC товщиною 25% від радіуса зерна, що знаходяться у композиційній матриці з евтектичного сплаву WC–65%Ni. В табл. 3 розміщено необхідні значення модулів всебічного стиску *K*, зсуву μ, лінійних коефіцієнтів теплового розширення α.

Таблиця 3. **Пружні модулі і коефіцієнти теплового розширення складових фаз SiC(WC)–(WC–65%Ni)**

Фаза	*K*, ГПа	μ, ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	Джерело
SiC	218	179	4,3	[1]
WC	392	301	5,2	[11], [12]
Ni	156	72	12,8	[13], [14]
WC–65%Ni	192	102	10,4	
SiC(WC) – (WC–65%Ni)	283	217	5,2	

Пружні модулі сплавів SiC(WC)–(WC–65%Ni) для об'ємного вмісту зв'язуючої фази 9% та WC–65%Ni обчислені як середні значення вилок Хашина-Штрікмана [9], а коефіцієнти теплового розширення розраховуються за [10]. Щодо значень температури припинення релаксації напружень T_0 для композиту, що розглядається, то такі дані в літературних джерелах відсутні, для сплаву ж WC–Ni вона складає T_0=900 К [14].

Враховуючи наведене вище, залишкові термічні напруження в зерні та в прошарку сплаву SiC(WC)–(WC65%–Ni), розраховані для t=–600 К, складають σ_{SiC} = –208 МПа та σ_{WC} =19МПа. Тобто, зерна SiC знаходяться під впливом стискаючих напружень, а прошарки з WC – розтягуючих. З'ясуємо, як впливає температура припинення релаксації залишкових напружень на їхній рівень. Так, наприклад, при t = –550 К для сплаву SiC–WC–(WC65%–Ni) локальні мікронапруження зменшуються до σ_{SiC} = –191 МПа і σ_{WC} =17МПа. Вплив матеріалу та вмісту матриці є також суттєвим. Використання композиційної матриці WC65%–Ni замість нікелевої дає можливість знизити рівень залишкових мікронапружень на 10%. При об'ємному ж вмісті зв'язки WC65%–Ni, що становить приблизно 10%, напруження в карбідному зерні дорівнюють нулю.

Таким чином, зміни технологічних режимів виробництва розглянутих гетерофазних композитів, а також оптимальний підбір складових та їхнього співвідношення будуть сприяти зменшенню напружень в матеріалах на міжфазних границях, а значить, і підвищенню працездатності виготовлених з них деталей та конструкції.

Висновки

Проведено оцінку рівня залишкових термонапружень в зернах та тонких прошарках, що їх оточують, для гетерофазних керамічних композитів SiC–TiB_2 та SiC(WC)–(WC65%–Ni). Встановлено суттєву залежність локальних напружень від фазового складу, параметрів мікроструктури та температури припинення релаксації залишкових напружень.

Порівняння отриманих результатів з аналітичними і числовими розв'язками відомих модельних задач свідчить про те, що запропонований розрахунковий метод адекватно описує реальні процеси формування залишкових термічних мікронапружень. Його застосування дозволить швидко встановити оптимальний фазовий склад, структуру, а також технологічний режим охолодження після спікання металокерамічних композитів з метою зменшення рівня локальних термонапружень та покращення міцності, в'язкості руйнування, зносостійкості. Широкі прогностичні можливості дозволяють успішно використовувати запропонований метод як ефективний засіб при розробці нових гетерофазних матеріалів інструментального призначення.

N.V. Lytoshenko, **I.V. Andreiev**, **O.O. Matvichuk**, **O.V. Evdokimova**

V.N. Bakul Institute for superhard mantrials of NAS of Ukraine

ESTIMATION OF THERMAL RESIDUAL STRESSES IN CHARACTERISTIC MICROSTRUCTURE ELEMENTS OF HETEROPHASE CERAMIC COMPOSITES

The task of scientific research is to estimate the level of residual thermal stresses on the interfacial surfaces of multicomponent ceramic composite materials with a layered structure of the reinforcing phase. For this purpose, analytical methods are proposed that take into account the stereometric parameters of the microstructure, elastic modules and coefficients of thermal expansion of phases, the termination temperature of residual thermal stresses during cooling of the composite after sintering.

Comparison of the obtained results for alloy SiC–TiB_2 with numerical solutions of other model problems shows that the developed algorithm well describes the real processes of formation of residual thermal microstresses in the studied composites.

The application of the proposed calculation method makes it possible to quickly control the accuracy of measurement of residual thermal stresses, helps to establish the optimal structure, phase composition and technological parameters of the cooling mode after sintering in the development of new materials. Reduction of local thermal stresses will lead to improved strength, fracture toughness, wear resistance of the considered tool materials.

Key words: *residual thermal stresses, heterophase ceramic composite, phase composition, layered structure of the strengthening phase, analytical method.*

Н.В. Литошенко, И.В. Андреев, А.А. Матвийчук, А.В. Евдокимова

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ОЦЕНКА ОСТАТОЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ХАРАКТЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ МИКРОСТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Задача научного исследования заключается в том, чтобы оценить уровень остаточных термических напряжений на межфазных поверхностях многокомпонентных керамических композитных материалов со слоистой структурой упрочняющей фазы. Для этого предложено аналитические методы, учитывающие стереометрические параметры микроструктуры, упругие модули и коэффициенты теплового расширения фаз, температуру прекращения релаксации остаточных термических напряжений при охлаждении композита после спекания.

Сравнение полученных результатов для сплава SiC–TiB_2 с числовыми решениями других модельных задач свидетельствует о том, что разработанный алгоритм хорошо описывает реальные процессы формирования остаточных термических микронапряжений в исследуемых композитах.

Применение предложенного расчетного метода дает возможность оперативно проводить контроль точности измерения остаточных термических напряжений, помогает установить оптимальные структуру, фазовый состав и технологические параметры режима охлаждения после спекания при разработке новых материалов. Уменьшение локальных термонапряжений приведет к улучшению прочности, вязкости разрушения, износостойкости рассмотренных инструментальных материалов.

Ключевые слова: *остаточные термические напряжения, гетерофазный керамический композит, фазовый состав, слоистая структура упрочняющей фазы, аналитический метод.*

Література

1. Grabowski G., Pedzich Z. Modeling of thermal residual stresses in the SiC–TiB_2 composite system considering real microstructure and thermo-mechanical properties anisotropy // Ceram. Mater. – 2016. – 68, N2. – P. 176–182.
2. Öhman M., Ekh M., Larsson F., et. al. Thermal residual stresses in WC–Co using realistic 3D synthetic microstructures // 19 Plansee Seminar International Conference on Refractory metals and Hard materials, 29 May–2 June, 2017. Reutte, Austria.
3. Zhu J., Zhang L., Zhong Z. et. al. Real microstructure-based simulation of thermal residual stresses in cemented carbides // 19 Plansee Seminar International Conference on Refractory metals and Hard materials, 29 May–2 June, 2017. Reutte, Austria.
4. Kayser W., Bezld A., Broeckmann C. Simulation of residual stresses in cemented carbides // Int J. of Refr. Met. and Hard. Mater. – 2017. – 63. – P. 55–62.
5. Crostack H.-A., Selvadurai-Labl U., Tillmann W. et. al. Residual stresses in sintered diamond–cobalt composites // Mater. Sci. – 2006.– V. 524-525. – P. 787–792.
6. Бондаренко В.П., Евдокимова О.В., Матвийчук А.А., Дуда Т.М. Влияние вида покрытия на удержание частиц SiC в композите в процессе его шлифования // Порошк. метал. – 2016. – №5/6. – С. 147–160.

7. Писаренко Г.С., Можаровский М.С. Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести. – К.: Наук. думка, 1981. – 494 с.
8. Литошенко Н.В. Алгоритм определения отношения толщины кобальтовой прослойки к размеру карбидного зерна по результатам измерения в плоскости шлифа // Сверхтв. матер. – 2007. – № 4. – С. 5–7.
9. Hashin Z., Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials // J. Mech. Phys. Solids. – 1963.– 11. – P.127–140.
10. Механика композитов / Под общей ред. А.Н. Гузя. Т. 3. Статистическая механика и эффективные свойства материалов / Под ред. Л.П. Хорошуна. – К.: Наук. думка, 1993. – 390 с.
11. Doi H., Fujiwara Y., Miyake K. et. al. A systematic investigation of elastic moduli of WC–Co alloys // Met. Trans. – 1970.– V. 1, N 5. – P. 1417–1425.
12. Krawits A.D., Reichel D.G., Hittemen R. L. Thermal expansion of tungsten carbide at low temperature // J. Amer. Ceram. Sos. – 1989. – 72, N 3. – P. 515–517.
13. Корнієнко А.О. Напружено-деформований стан у композиційному матеріалі при терті за підвищених температур // Пробл. тертя та зношування. – 2013.– № 2. – С. 88–91.
14. Krawits A.D., Reichel D.G., Hitteman R. Residual stress and stress distribution in a WC-Ni composite // Mater. Sci. and Eng. – 1989. – 119, N 1/2. – P. 127–134.

Надійшла 30.06.21

References

1. Grabowski, G., & Pedzich, Z. (2016). Modeling of thermal residual stresses in the SiC–TiB_2 composite system considering real microstructure and thermo-mechanical properties anisotropy. *Ceram. Mater, 68, 2,* 176–182.
2. Öhman, M., Ekh, M., Larsson, F., et. al. (2017). Thermal residual stresses in WC–Co using realistic 3D synthetic microstructures. Proceedings from Refractory metals and Hard materials'17: *19th Plansee Seminar International Conference (29 May–2 June).* Reutte, Austria.
3. Zhu J., Zhang L., Zhong Z. et. al. (2017). Real microstructure-based simulation of thermal residual stresses in cemented carbides. Proceedings from Refractory metals and Hard materials'17: *19th Plansee Seminar International Conference (29 May–2 June).* Reutte, Austria.
4. Kayser, W., Bezld, A., & Broeckmann, C. (2017). Simulation of residual stresses in cemented carbides. *Int J. of Refr. Met. and Hard. Mater, 63,* 55–62.
5. Crostack, H.-A., Selvadurai-Labl, U., Tillmann, W., et. al. (2006). Residual stresses in sintered diamond–cobalt composites. *Mater. Sci., 524-525,* 787–792.
6. Bondarenko, V.P., Evdokimova, O.V., Matviychuk, A.A., & Duda, T.M. (2016). Vliianie vida pokrytiia na uderzhanie chastits SiC v kompozite v protsese eho shlifovaniia *[Influence of the type of coating on the retention of SiC particles in the composite during its grinding]. Poroshkovaia metallurhiia – Powder metallurgy, 5/6,* 147–160 [in Russian].
7. Pisarenko, G.S., & Mogarovskiy, M. S. (1981). *Uravneniia i kraevue zadachi teorii plastichnosti i polzuchesti [Equations and boundary value problems of the theory of plasticity and creep].* Kiev: Naukova dumka [in Russian].
8. Litoshenko, N.V. (2007). Alhoritm opredeleniia otnosheniia tolshchiny kobaltovoi prosloiki k razmeru karbidnoho zerna po rezultatam izmereniia v ploskosti shlifa. [The algorithm for determining the ratio of the thickness of the cobalt layer to the size of the carbide grain according to the results of measurement in the plane of thin section]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 4,* 5–7 [in Russian].

9. Hashin, Z., & Shtrikman, S. A. (1963). Variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids, 11,* 127–140.
10. Guz, A.N. (1993). *Mehanika kompozitov [Mechanics of composites]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
11. Doi, H., Fujiwara, Y., Miyake, K., et. al. (1970). A systematic investigation of elastic moduli of WC-Co alloys. *Met. Trans., 1, 5,* 1417–1425.
12. Krawits, A.D., Reichel, D.G., & Hittemen, R. L. (1989). Thermal expansion of tungsten carbide at low temperature. *J. Amer. Ceram. Soc., 72, 3,* 515–517.
13. Kornienko, A.O. (2013). Napruheno-deformovanui stan u kompozitsiinomu materiali pry terti za pidvushchenukh temperatur [Stressed-deforming mill for composite material when rubbing due to increased temperatures]. *Problemy tertia ta znoshuvannia – Problems of friction and wear, 2,* 88–91 [in Ukrainian].
14. Krawits, A.D., Reichel, D.G., & Hitteman, R. (1989). Residual stress and stress distribution in a WC–Ni composite. *Mater. Sci. and Eng., 119,* 1/2, 127–134.

УДК 620.178.152.341.4:621.744: 666.798.2 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-400-407

Т. О. Псярнецька, мол. наук. спів.; **М. О. Цисар**, канд. техн. наук; **О. О. Лєщук**, д-р техн. наук; **Т. О. Косенчук**, мол. наук. спів.; **В. В. Івженко**, канд. техн. наук; **В. І. Щидловський**, зав. гр.

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

МІКРОТВЕРДІСТЬ КІЛЬЦЕВИХ ВИРОБІВ З КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ SiC ПІСЛЯ ІНЖЕКЦІЙНОГО ЛИТТЯ

Наведено приклади розрахованого розподілу ізоліній температури у заготовці, що формується в прес-формі для виготовлення кільця з пластифікованого керамічного матеріалу на основі SiC. Описано процедуру підготовки зразка із заготовки для дослідження на мікротвердість. Проведено індентування зразка та отримано зображення уколів при різних зусиллях навантаження на індентор. Встановлено залежність мікротвердості від зусилля навантаження. Побудовано 3D-мапу розподілу мікротвердості по площині осьового перерізу зразка.

***Ключові слова**: інжекційне лиття, карбід кремнію, комп'ютерне моделювання, індентування, мікротвердість.*

Вступ

За останні роки у практиці виготовлення керамічних виробів значне розповсюдження знайшов метод інжекційного формування (ІФ). Ця технологія еволюціонувала від виробництва гребінців та кнопок до основних споживчих, промислових, медичних та аерокосмічних виробів складної форми. Сутність методу полягає у тому, що для виготовлення виробів готується термопластична маса на основі керамічного порошку і зв'язуючого. В подальшому вона інжектується в прес-форму за рахунок пластичної течії під дією тиску. При цьому пластична деформація або крихке руйнування частинок порошку практично відсутні. Відносне переміщення частинок і їх щільне укладання можливі тільки за наявності між ними прошарку пластифікатору-зв'язуючого, який, разом із полегшенням

ковзання частинок порошку одна відносно одної і стінок прес-форми, додає заготівкам деяку додаткову адгезійну міцність за рахунок клеючої здатності.

Проектування прес-форм для інжекційного лиття та оптимізація параметрів процесу інжекційного формування вимагає детального вивчення всіх факторів, що впливають на його результативність. При оптимізації режимів вивченню підлягають зони, що недоступні для безпосереднього дослідження та візуального спостереження. У зв'язку з необхідністю комплексного вивчення всіх процесів, що виникають при заповненні прес-форми та її остиганні, актуальним є використання методів комп'ютерного моделювання. Комп'ютерне моделювання дозволяє інтерпретувати процеси, що відбуваються в закритій порожнині, в якій неможливо розмістити відповідні датчики. Проте, процес моделювання не завжди дає відповіді на всі питання. Крім того, ряд факторів в моделях неможливо врахувати внаслідок відсутності відповідного математичного апарата. Саме для цього і проводять комбіновані експериментально-розрахункові дослідження. Перевагою такого підходу є підтвердження інформації, отриманої в результаті моделювання, доповнення модельного представлення новими закономірностями та математичним апаратом.

На даний час існує достатня кількість публікацій [1–6], в яких висвітлені питання підготовки наповнювача, керамічних порошків, їх сумішей, аналізу властивостей спечених матеріалів, проте деякі проміжні етапи методу інжекційного формування досі не досліджені у повній мірі. Одним з таких є інжекційне лиття у прес-форму і формування властивостей матеріалу литтєвих заготовок. В цій роботі ми пропонуємо дослідження зразка литтєвої заготовки у формі кільця з пластифікованого керамічного матеріалу на основі порошку SiC методом мікроіндентування і побудову поля мікротвердості по площині осьового переріза заготовки, а також співставлення цих даних з попередніми результатами моделювання полів температури при інжекційному литті таких виробів [7, 8] (рис. 1).

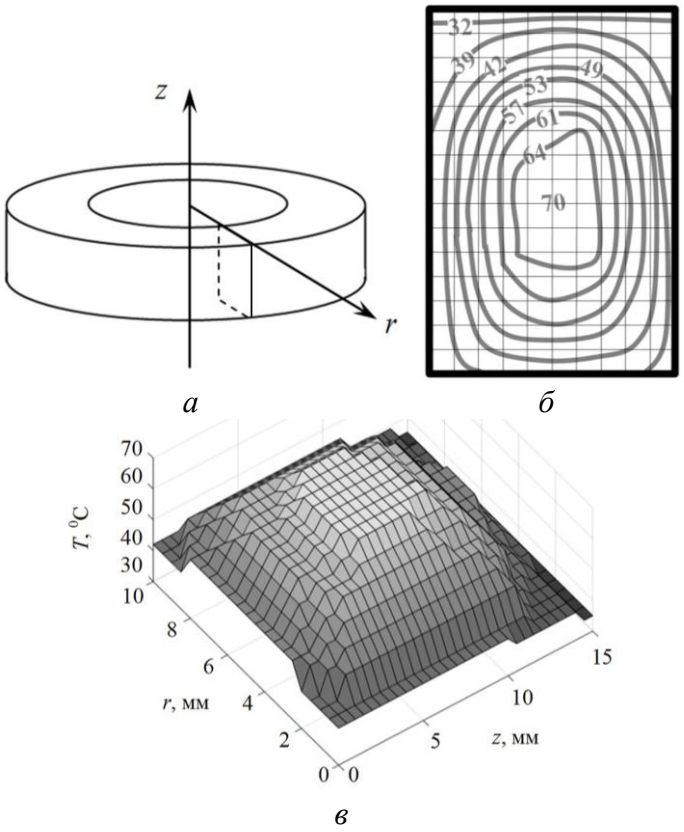


Рис. 1. Схематичне зображення заготовки у формі кільця з осьовим перерізом (а) і поле температури в ньому через 7 с після інжектування: 2D-зображення (б), 3D-зображення (в)

В процесі інжекційного лиття відбувається ущільнення термопластичної маси, яке продовжується ще декілька секунд після повного заповнення прес-форми. Якщо температура термопластичної маси біля стінок форми миттєво падає до температури затвердіння зв'язуючого, то в її центральній частині вона спадає більш повільно і залишається близькою до температури плавлення зв'язуючого протягом 5–10 с. Таким

чином, ущільнення матеріалу по всьому об'єму заготовки відбувається нерівномірно, що призводить до неоднорідності властивостей литтєвого виробу.

В даній роботі ми пропонуємо досліджувати литтєву заготовку виробу з пластифікованого керамічного матеріалу методом мікроіндентування з побудовою поля мікротвердості по площині осьового переріза кільця (див. рис. 1, *а*). Це дасть змогу оцінити ступінь неоднорідності ущільнення термопластичної маси в заготовці у порівнянні з неоднорідністю розподілу температури в ній (див. рис. 1, *б*, *в*).

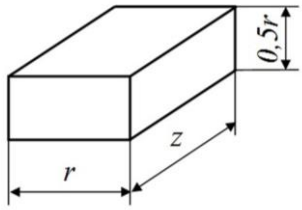
При постановці експериментальної задачі було зроблено ряд припущень:

- максимальне ущільнення є в центральній зоні осьового переріза сформованої заготовки, де мають місце максимальне значення температури (див. рис. 1, *б*) і, відповідно, найповільніше остигання;
- заповнення є рівномірним без можливого відриву застиглих частинок термопластичної маси біля стінок прес-форми в результаті дії гідравлічного удару.

Для отримання максимально достовірних результатів індентування необхідно вибрати оптимальні значення зусилля навантаження та кроку між уколами [9]. Оптимальні умови навантаження були визначені за результатами дослідження залежності мікротвердості від зусилля навантаження. Мінімальне значення відстані між уколами регламентується відстанню між температурними ізолініями (див. рис. 1, *б*), максимальне – відстанню між уколами згідно ДСТУ ISO 6507-1:2007 [10], що складає 2–2,5 довжини діагоналі уколу.

Підготування зразків

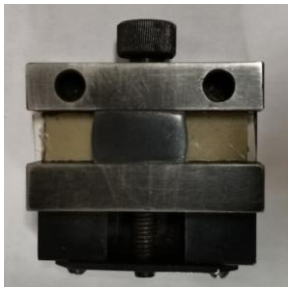
За допомогою ручного інструменту типу лобзик марки Sparta 240245 з ріжучим полотном марки KL-0002 із стандартними зубцями (ширина полотна – 0,5 мм, товщина – 0,25 мм) [11, 12] відрізаємо сегмент кільця (рис. 2).



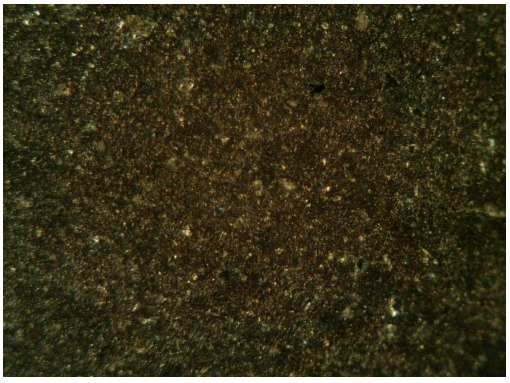
а



б



в



г

Рис. 2. Зображення зразка схематичне (а), із збільшенням ×2 (б), у тисках із збільшенням ×2 (в), із збільшенням ×9 (г)

Швидкість різання повинна бути однаковою протягом усього процесу підготовки зразка. Для уникнення накопичування зрізаної маси в площині перерізу її потрібно регулярно прибирати за допомогою повітряного струменя. Це необхідно для того, щоб частки кераміки

(вихідного порошку) не формували неконтрольовані глибокі борозни. Також слід уникати сколів зразка в процесі різання та контролювати зношення зубців.

Попередня обробка зразка здійснюється шліфувальним папером PS30, кінцева обробка – технічним бархатом ХБ (з фабричною вогнетривкою обробкою) щільністю 460 г/м^2 для досягнення плоскопаралельності досліджуваної поверхні. Обробка здійснюється рівномірними повздовжніми рухами. Швидкість повздовжньої подачі при обробці не повинна бути високою, оскільки це може призвести до розтоплення зв'язуючого, опущення часток кераміки в більш низькі шари зразку та наносу шарів зв'язуючого на поверхню, що спотворить експериментальні дані. Також зауважимо, що, незважаючи на досить великий залишок зв'язуючого, зразок є крихким, тому слід уникати надмірного натискання, що може призвести до його часткового або повного руйнування.

Дослідження та результати

Індентування проводили на приладі ПМТ-3. Зображення відбитків було отримано за допомогою біологічного мікроскопу *Skydust* моделі *XSP*-1406 із максимальним збільшенням 1200 крат, оснащеного цифровою приставкою роздільною здатністю 5 мегапікселів. Оскільки такі матеріали досліджували вперше, потрібно було впевнитись, що експеримент відповідає законам механічної подібності [13]. Для цього провели серію уколів з різними зусиллями на індентор та визначили залежність мікротвердості від їх величини. На рис. 3 видно дві лінії таких уколів, отриманих при різному зусиллі навантаження.

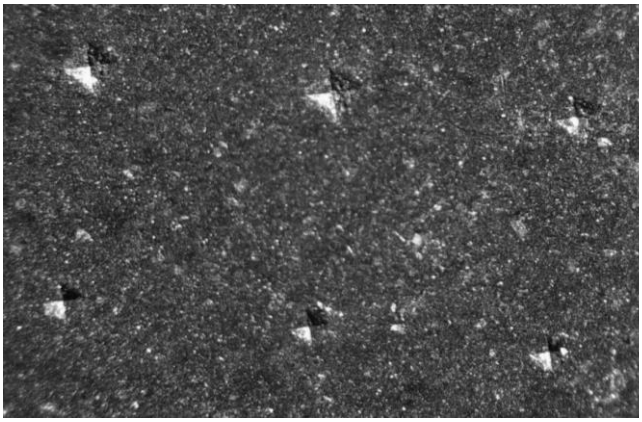


Рис. 3. Зображення уколів при зусиллі на індентор 0,2 та 0,5 Н

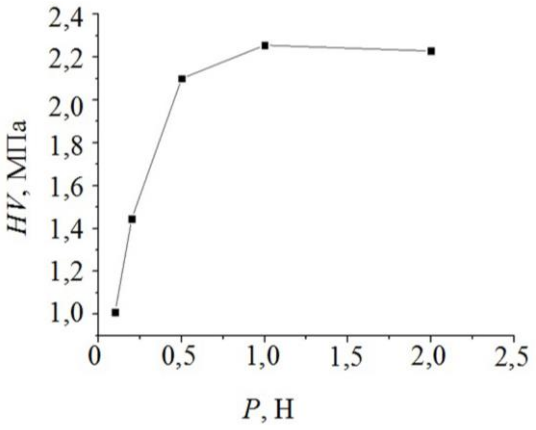


Рис. 4. Залежність мікротвердості від зусилля індентування

Слід зазначити: при малих навантаженнях на індентор випробовування гетероструктури, що складається із зерен керамічного порошку та зв'язуючого (див. рис. 2, *г*), може призводити до визначення мікротвердості зв'язуючого, а не матеріалу литтєвої заготовки в цілому. А збільшення навантаження при індентуванні може спотворювати експериментальні дані, так як окремі агломеровані компоненти інжектованого пластифікованого керамічного матеріалу заготовки можуть налипати на індентор та відриватись від відбитку, руйнуючи його діагоналі. Такі викривлення можуть призвести до похибки від 10 до 25%, що є неприпустимим. Таким чином, перед експериментатором постає питання вибору оптимального значення зусилля навантаження на індентор. Для цього було проведено серію уколів з різним навантаженням (див. рис. 3) (по 10 уколів на кожне зусилля індентування): 0,1; 0,2; 0,5; 1,0

та 2,0 Н. За усередненими значеннями експериментальних даних побудовано залежність мікротвердості від зусилля навантаження на індентор (рис. 4).

Як видно із рис. 4, в діапазоні зусиль індентування 0,1–0,5 Н значення мікротвердості змінюються суттєво, після чого спостерігаємо незначні їх відхилення від зусилля. Звідси вважаємо – для визначення мікротвердості матеріалу заготовки з термопластичної маси є дійсними зусилля на індентор від 0,5 Н. Оскільки при уколі із зусиллям 1,0 Н отримали відбиток із чіткими краями (рис. 5), прийняли рішення, що подальші дослідження повинні проводитися саме при цьому значенні зусилля індентування. Середнє значення діагоналі відбитку за 10 уколами склало 250 мкм. Таким чином, згідно з ДСТУ ISO 6507-1:2007 [10] уколи проводили з мінімальним кроком 500 мкм між центрами індентування.

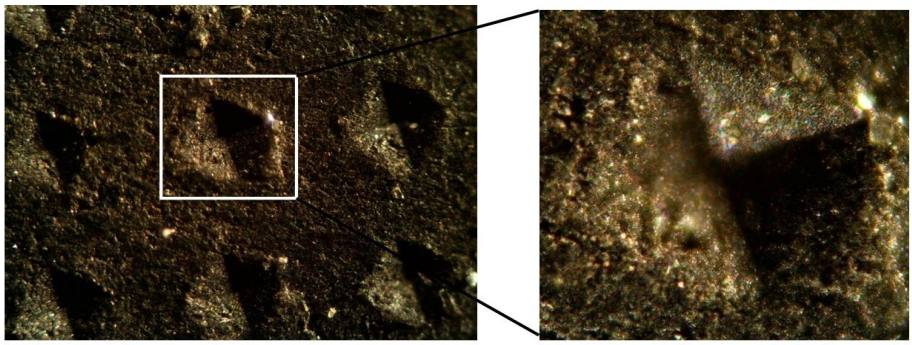


Рис. 5. Відбитки уколів на поверхні переріза литтєвого зразка з термопластичної маси на основі SiC

Перерахунок параметрів відбитка при заданому зусиллі дозволив сформувати матрицю мікротвердості та побудувати 3D-мапу розподілу мікротвердості по площині осьового переріза зразка (рис. 6).

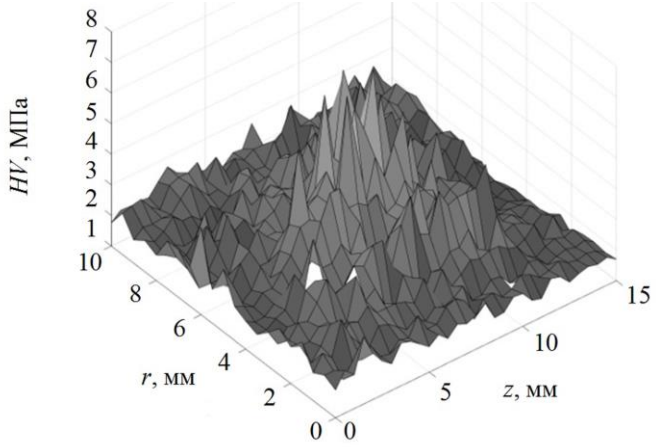


Рис. 6. 3D-зображення поля мікротвердості в площині осьового переріза кільцевої заготовки

Як видно, максимальні значення мікротвердості мають місце в зоні найповільнішого застигання (див. рис. 1, *б*, *в*), що відповідає максимальному ущільненню пластифікованого керамічного матеріалу заготовки при її застиганні в прес-формі. Таким чином, утримання тиску в прес-формі протягом декількох десятків секунд після інжектування є рекомендованим технологічним рішенням, що забезпечує допресовку термопластичної маси в кільцевій заготовці.

Висновки

Проведено дослідження мікротвердості пластифікованого керамічного матеріалу заготовки, отриманої після інжекційного лиття у прес-форму для виготовлення керамічного виробу у формі кільця. Встановлено залежність мікротвердості від зусилля індентування і побудовано 3D-мапу розподілу мікротвердості по площині осьового переріза заготовки.

Представлений в статті комплексний підхід до аналізу ущільнення пластифікованого керамічного матеріалу заготовки, отриманої методом інжекційного лиття, підтверджує достовірність комп'ютерного моделювання теплового стану прес-форми в процесі інжекційного лиття і дає можливість в подальшому використовувати отримані результати при проектуванні найбільш ефективних прес-форм та підборі оптимальних параметрів процесу інжекційного формування.

T. O. Psiarnetska, **M. O. Tsysar**, **O. O. Lyeshchuk**,
T. O. Kosenchuk, **V. V. Ivzhenko**, **V. I. Shchidlovskyi**

Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine

MICROHARDNESS OF RINGS FROM CERAMIC MATERIALS BASED ON SIC AFTER INJECTION MOLDING

Examples of calculated distribution of temperature isolines in the workpiece formed in the mold for the manufacture of a ring of plastic ceramic material based on SiC are given. The procedure for preparing a specimen from the workpiece for microhardness testing is described. The indentation of specimen has been carried out and the injection imprints at different loading forces on the indenter were obtained. The dependence of microhardness on load force is defined. A 3D-map of the microhardness distribution along the plane of the axial section of the specimen was plotted.

***Key words**: injection molding, silicon carbide, computer modeling, indentation, microhardness.*

Т. А. Псярнецкая, **М. А. Цысарь**, **А. А. Лещук**,
Т. А. Косенчук, **В. В. Ивженко**, **В. И. Щидловский**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

МИКРОТВЕРДОСТЬ КОЛЬЦЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SIC ПОСЛЕ ИНЖЕКЦИОННОГО ЛИТЬЯ

Приведены примеры рассчитанного распределения изолиний температуры в заготовке, которая формуется в пресс-форме для изготовления кольца из пластифицированного керамического материала на основе SiC. Описана процедура подготовки образца из заготовки для исследования на микротвердость. Проведено индентирование образца и получены изображения уколов при различных усилиях нагружения индентора. Установлена зависимость микротвердости от усилия нагружения. Построена 3D-карта распределения микротвердости по плоскости осевого сечения образца.

***Ключевые слова**: инжекционное литье, карбид кремния, компьютерное моделирование, индентирование, микротвердость.*

Література

1. Lashway K. W., Storm R. S. Progress in ceramic component fabrication technology // AIAA Rar. – 1982. – 211. – P. 5.
2. Donald F., Heany, Cody G. Greene Effect of moulding parameters on final sintered component dimensions // Euro PM2004, Vienna, Austria, 17–21 October 2004. – 4. – P. 433–438.
3. Cerman R. M., Bose A. Injection Molding of Metals and Ceramics. – Princeton, PA. – 1997. – 413 p.
4. Третьяков Ю. Д. Керамика материал будущого. – М.: Знание, 1987. – 48 с.
5. Инжекционное формование порошков металлических и керамических материалов // Нихон киндзоку гаккай кайхо. Bull. Jap. Inst. Metals. – 1987. – 26, 3. – С. 473–480.

6. Исследование керамики // Mol. Research Dev. Report. – 1986. – № 2. – С. 41–57.
7. Лещук А. А., Цысарь Т. А., Ивженко В. В. Компьютерное моделирование процессов теплопереноса при инжекционном формовании изделий сложных форм // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 2. – С. 34–43.
8. Псярнецька Т. О., Кіркова О. Г., Лєщук О. О. та ін. Розробка технології інжекційного лиття керамічних виробів з використанням комп'ютерного моделювання // Порошк. металлургия. – 2021. – № 3/4. – С. 28–44.
9. Хохлова Ю. А., Ищенко Д. А., Хохлов М. А. Индентирование от макро- до нанометрового уровня и примеры исследования свойств материалов с особой структурой // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2017. – № 1. – С. 30–36.
10. ДСТУ ISO 6507-1:2007. Матеріали металеві. Визначення твердості за Віккерсом. Метод випробування. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2008. – 21 с.
11. ДСТУ 7809:2015. Прокат сортовий, калібрований із спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі. Загальні технічні вимоги. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2016. – 25 с.
12. ДСТУ 8429:2015. Прокат із ресорно-пружинної вуглецевої та легованої сталі. Технічні умови. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2016. – 20 с.
13. Григорьев В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.

Надійшла 10.06.21

References

1. Lashway, K. W., & Storm, R. S. (1982). Progress in ceramic component fabrication technology. *AIAA Rar., 211,* 5.
2. Heany, D. F., & Greene, C. G. (2004). Effect of moulding parameters on final sintered component dimensions. *Euro PM2004, 4,* 433 – 438.
3. Cerman, R. M, & Bose, A. (1997). *Injection molding of metals and ceramics.* Princeton, PA.
4. Tretyakov, Yu.D. (1987). *Keramika material budushchogo [Ceramics material of the future]*. Moscow: Znanie [in Russian].
5. Inzhektsionnoe formovanie poroshkov metallicheskikh i keramicheskikh materialov [Injection molding of powders of metal and ceramic materials] // *Nikhon kindzoku gakkay kaykho. (1987). Bull. Jap. Inst. Metals., 26, 3,* 473–480 [in Russian].
6. Issledovanie keramiki [Study of ceramics]. (1986). *Mol. Research Dev. Report, 2,* 41–57.
7. Leshchuk, A. A., Tsysar, T. A., & Ivzhenko, V. V. (2009). Kompiuternoe modelirovanie protsessov teploperenosa pri inzhektsionnom formovanii izdelii slozhnykh form [Computer modeling of heat transfer processes during injection molding of products of complex shapes] *Sverkhtverdye Materialy – Superhard Materials, 2,* 34–43 [in Russian].
8. Psiarnetska, T. O., Kirkova, O. G., Lyeshchuk, O. O., et al. (2021). Rozrobka tekhnolohii inzhektsiynoho lyttia keramichnykh vyrobiv z vykorystanniam kompiuternoho modeliuvannia [Development of the technology of the engineering literature of ceramic virobes from the vicars of the computer model] *Poroshkovaia Metallurgiia – Powder metallurgy, 3/4,* 28–44 [in Ukrainian].
9. Khokhlova, Yu. A., Ishchenko, D. A., & Khokhlov, M. A. (2017). Indentirovanie ot makro- do nanometrovoho urovnia i primery issledovaniia svoistv materialov s osoboi strukturoi [Indentation from macro- to nanometer level and examples of studying the properties of materials with a special structure] *Tekhnicheskaia diagnostika i nerazrushayushchii kontrol – Technical diagnostics and non-destructive testing, 1,* 30–36. [in Russian].

10. Materialy metalevi. Vyznachennia tverdosti za Vikkersom. Chastyna 1. Metod vyprobuvannia [Metal materials. Determination of Vickers hardness. Test method]. (2008). *DSTU ISO 6507-1:2007*. Kyiv: DP UkrNDNTS [in Ukrainian].
11. Prokat sortovyi, kalibrovanyi iz spetsialnym obroblenniam poverkhni z vuhletsevoi yakisnoii konstruktsiinoi stali. Zahalni tekhnichni vimohi [Rolled high-quality, calibrated with a special surface treatment of high-quality carbon structural steel. General technical requirements]. (2016). *DSTU 7809:2015*. Kyiv: DP UkrNDNTS [in Ukrainian].
12. Prokat iz resorno-pruzhinnoi vuhletsevoi ta lehovanoi stali. Tekhnichni umovi [Rolled spring-loaded carbon and alloy steel. Specifications]. (2016). *DSTU 8429:2015*. Kyiv: DP UkrNDNTS [in Ukrainian].
13. Grigoryev, V. K. (1976). *Tverdost i mikrotverdost metallov [Hardness and microhardness of metals]*. Moscow: Nauka [in Russian].

УДК 621.891.923 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-407-417

В.Е. Бабич, канд. техн. наук[1,2]
[1]Физико-технический институт НАН Беларуси, 220141, г. Минск, ул. Купревича 10
[2]Университет гражданской защиты МЧС Беларуси,
220118, г. Минск ул. Машиностроителей 25, e-mail: babich83@tut.by

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗНАШИВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ЗЕРЕН

Исследованы процессы резания бетона, железобетона и композиции материалов. Рассмотрены основные представления о процессах разрушения материалов при резании алмазным отрезным кругом. Определены нагрузки на алмазный отрезной круг, обеспечивающие максимальную производительность при резании бетона, железобетона и композиции, входящей в состав входной двери. Исследованы механизмы изнашивания алмазных зерен при равных нагрузках на алмазное зерно при резании различных материалов, позволяющие сделать выводы про кардинально отличные механизмы, происходящие в зоне резания.

***Ключевые слова**: алмазный сегментный круг, поверхности износа, резание бетона, резание композиции материалов.*

Введение

Ежедневно спасатели выполняют операции по спасанию людей, используя при этом различный аварийно-спасательный инструмент. Наиболее распространенной операцией, выполняемой спасателями, является вскрытие входных дверей, представляющих собой комбинацию различных типов материалов. Нередки случаи, когда для деблокирования пострадавших необходима разборка завалов, сформированных в процессе разрушения строительных конструкций.

Основными аварийно-спасательными инструментами, используемыми спасателями, являются абразивно-отрезные устройства (бензорезы) (рис. 1). Рабочим органом абразивно-отрезного устройства выступает абразивный круг. Спасатели используют абразивные круги двух типов: круги отрезные на бакелитовой связке и круги алмазные отрезные. Как правило, отрезные круги на бакелитовой связке используются при резании изделий из металла. При этом данные типы кругов имеют ограниченный срок годности (6–36 месяцев), требуют особых условий хранения и эксплуатации (исключается попадание воды на поверхности круга и в зону резания). Алмазные отрезные круги применяются при резании бетона и

железобетона. При резании алмазными кругами металлических изделий возникает эффект засаливания, затрудняющий процесс резания. Положительной стороной эксплуатации алмазных отрезных кругов для спасателей являются отсутствие требований к хранению, неограниченный срок годности, возможность использования в условиях попадания воды в зону резания и на поверхность круга [1].



Рис. 1. Виды работ, выполняемых спасателями с использованием алмазного инструмента

Спасательные службы чаще делают выбор в пользу абразивных отрезных кругов, обосновывая это не техническими характеристиками, а в первую очередь экономической составляющей (в зависимости от производителя, стоимость алмазного отрезного круга превышает стоимость абразивного отрезного круга в 5–20 раз). Однако в случае выполнения спасательных работ, где от оперативности действий спасателей зависят жизни людей, а также объем поврежденного имущества (в случае пожаров), экономическое обоснование выбора абразивного инструмента является некорректным.

Существующие эксплуатационные характеристики алмазных и абразивных кругов позволяют утверждать, что оптимального круга, позволяющего выполнять спасательным службам резание различных материалов (в том числе и комбинаций материалов), нет.

На основании приведенных данных можно утверждать, что для спасательных служб необходимо создавать алмазный инструмент с заданными свойствами (форма алмазных зерен, зернистость, концентрация алмазов, форма сегмента, состав связки и т. д.) для обеспечения максимальной эффективности резания различных материалов (бетон, железобетон, комбинации металла и утеплителя) – с минимальными требованиями к хранению и возможностью использования в условиях «сухого» и «мокрого» резания. Экономическая эффективность использования в данном случае отходит на второй план. Сегодня отсутствуют четкие рекомендации по выбору алмазного отрезного инструмента, позволяющего выполнять операции по разрезанию различных материалов, в том числе и комбинаций материалов, формирование которых возможно при чрезвычайных ситуациях.

Как правило, основными задачами производителей алмазных кругов являются создание инструмента для обработки мономатериалов с длительным периодом эксплуатации и минимальными затратами на изготовление. Соответственно, область исследований процесса резания алмазного инструмента направлена на определение процесса резания мономатериалов. Для обоснования выбора алмазного круга с заданными свойствами необходимо исследовать механизмы изнашивания алмазных зерен при резании различных типов материалов.

Известные исследования процессов резания алмазными отрезными кругами направлены на исследование механики процессов резания природных материалов. Основным и фундаментальным параметром резания бетона и железобетона является удельная энергия, которая может быть определена как энергия, затраченная на единицу объема удаленного материала или на единицу площади поверхности реза.

В работах ряда авторов рассматриваются различные варианты оценки резания с использованием корреляций между удельной энергией резания, удельной энергией разрушения и концепции хрупкости [2, 3].

В работе [4] представлено, что хрупкость – это не свойство материала, а параметр, описывающий тип его разрушения. Т. к. трещины редко бывают только вязкими или хрупкими, шкала хрупкости может быть определена по-разному, например, по отношению упругой деформации при разрушении к пластической деформации при разрушении [2, 3]. Чем выше этот коэффициент, тем выше хрупкость излома и тем ниже его пластичность. Хрупкость также может быть определена в виде отношения удельной энергии упругой деформации при разрушении к общей удельной энергии деформации при разрушении.

Механику резания (разрушения) алмазным отрезным кругом автор [5] представил как теорию механики резки горных пород, где он оценивает силу резания на основе критерия разрушения Мора-Кулона, глубины реза, вдавливания и геометрии режущего инструмента. Автор пришел к выводу, что в процессе резания наблюдается широкая вариация силы резания и прерывистое образование режущей стружки; отсутствует пластическая деформация; эти явления показывают, что способ разрушения, который имеет место при резании горных пород, является хрупким; сила резания не зависит от скорости резания. Поэтому автор предположил, что скорость резания не влияет на процесс и механику резания горной породы.

Наблюдая за процессом разрушения породы во время резания и учитывая сходство с процессом резания металла, можно сделать вывод, что возникает уплотненная зона измельченного материала, которая прилипает к краю алмазного острия или режущего инструмента, становясь его частью. Автор [5] описывает возникновение макроскопической трещины разрушения, которая приводит к образованию крупных частиц стружки, соответствующей максимальному значению силы резания. Данная сила резания вызывает состояние напряжения в обрабатываемом материале, вызывая распространение макроскопической трещины разрушения, когда нормальное напряжение и напряжение сдвига удовлетворяют критерию разрыва Мора-Кулона.

Форма и размер сколов, образующихся при резании, зависят от характеристик обрабатываемого материала, интенсивности прилагаемых усилий и используемой технологии резания.

Эксперименты, проведенные в работе [6], показывают, что резание горных пород связано с «вязким» или «хрупким» режимом разрушения в зависимости от глубины резания. Вязкий режим происходит на небольшой глубине среза и связан с пластическим течением, в то время как хрупкий режим происходит выше пороговой глубины среза и характеризуется распространением трещины растяжения.

Процесс резания горных пород алмазными дисками авторы [7] описывают с помощью моделей, основанных на простой геометрии режущих кромок, разделяя процесс распиливания породы на два механизма: первичное образование стружки и вторичное образование стружки (рис. 2). В этой модели на процесс влияют несколько факторов, таких как свойства камня, силы между камнем и точками алмазов, состояние распределения напряжений в породе и температура на границе раздела камень-инструмент.

Автор также считает, что механическое взаимодействие между бетоном и инструментом является результатом сил, вызванных упругой и пластической деформацией обрабатываемого материала, режущими кромками и трением между обрабатываемым материалом и алмазными зернами, матрицей и стружкой (смесь обломков породы и охлаждающей жидкости).

Перед алмазным зерном тангенциальная сила изменяет напряженное состояние. На данную зону воздействуют растягивающие и сжимающие напряжения, и, как следствие, в

данной зоне возникают трещины. Данный механизм называется первичным сколообразованием.

В то время как обрабатываемый материал демонстрирует упругую характеристику вплоть до своего предельного напряжения, для резания необходимо достичь определенной минимальной толщины реза. Разрезаемый материал деформируется под действием сжимающего напряжения непосредственно под алмазной кромкой. Когда нагрузка снимается, упругий возврат приводит к критическим растягивающим напряжениям, которые вызывают хрупкое разрушение. Этот механизм называется вторичным стружкообразованием [**7**].

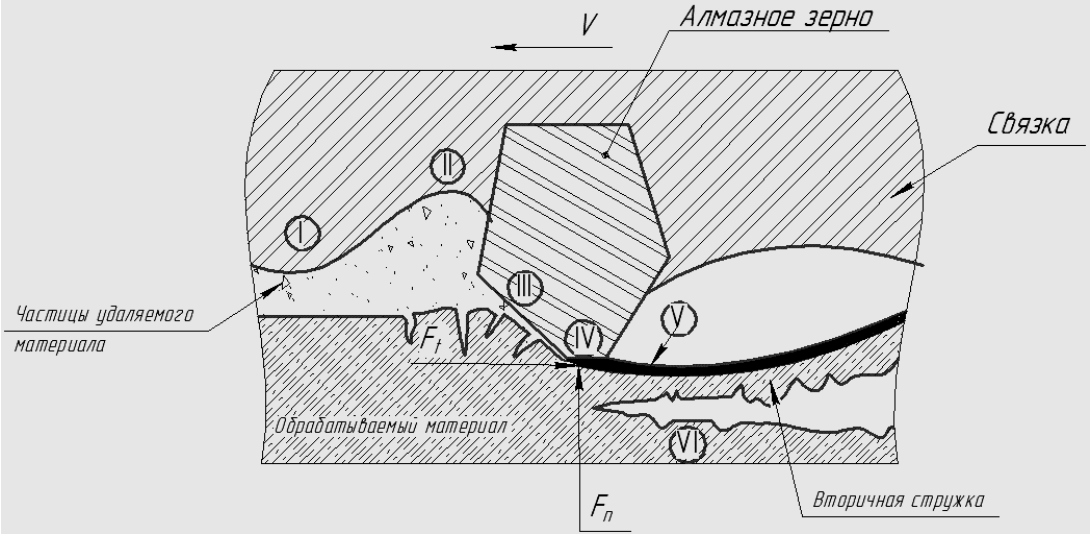


Рис. 2. Механическое взаимодействие между алмазной пилой и каменной заготовкой в процессе резки: 1 – зона трения стружки и связки; 2 – зона эрозии матрицы под воздействием стружки; 3 – зона первичного дробления; 4 – зона трения алмазного зерна и обрабатываемого материала; 5 – зона пластической деформации; 6 – зона эластической деформации. F_n – нормальная сила, действующая на зерно; F_t – тангенциальная сила; V_f – скорость подачи

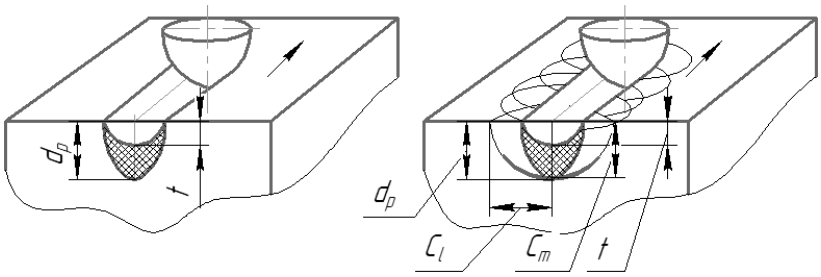
В связи с переменным значением толщины срезаемого слоя за период контакта алмазного зерна с обрабатываемым бетоном и железобетоном возможен режим пластичного резания и хрупкого разрушения материала. При обработке хрупких материалов (значение толщины съема 0,1 мкм) наблюдается «квазипластичность» обрабатываемого материала. По данным автора [8], критическая толщина срезаемого слоя определяется выражением:

$$a = 0{,}15\left(\frac{E}{HV}\right)\left(\frac{K_c}{HV}\right)^2$$

где E – модуль упругости обрабатываемого материала, Па; HV – твердость обрабатываемого материала, Па; K_c – коэффициент трещиностойкости, Па·м$^{1/2}$.

Алмазное зерно в процессе резания проходит стадии пластичного и хрупкого разрушения (рис. 3). В первом случае происходит пластичное деформирование в зоне резания, далее толщина удаляемого слоя увеличивается и процесс резания сменяется пластичным деформированием с образованием трещин (медианных и боковых) на поверхности обрабатываемого материала.

В первом случае возможно пластичное деформирование обрабатываемого материала в зоне резания. При увеличении толщины срезаемого слоя процесс пластического деформирования сменяется хрупким разрушением, при котором пластическое деформирование сопровождается образованием по линии резания боковых кольцевых трещин.



а *б*

Рис. 3. Механизм пластичного (а) и хрупкого разрушения материала (б)

При резании материалов с пластичным характером разрушения силы резания можно представить в виде:

$$F_{tp} = HVA_t + \mu HVA_t;$$

$$F_{np} = HVA_n + \mu HVA_n.$$

где F_{tp} – сила, действующая в направлении движения алмазного зерна; A_t – площадь сечения зерна (в направлении скорости резания); μ – коэффициент трения алмазного зерна об обрабатываемый материал; A_n – площадь сечения зерна; F_{np} – сила, действующая в направлении, перпендикулярном обрабатываемой детали.

В случае хрупкого разрушения силы резания можно представить в виде:

$$F_{tf} = \sigma_m A_{mt} + \sigma_l A_{lt} + HVA_t + \mu HVA_t;$$

$$F_{nf} = \sigma_m A_{mn} + \sigma_l A_{ln} + HVA_n + \mu HVA_n;$$

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi C_m}}; \sigma_l = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi C_l}}$$

где F_{tf} – сила, действующая по направлению движения алмазного зерна; F_{nf} – сила, действующая в направлении, перпендикулярном обрабатываемой поверхности; A_{mt} и A_{mn} – проекции площадей на плоскости, образованных медианными трещинами (в параллельных и перпендикулярных направлениях движения алмазного зерна); A_{lt} и A_{ln} – проекции площадей, образованных боковыми трещинами; σ_m и σ_l – напряжения в обрабатываемом материале, которые вызывают появление медианной и боковой трещин; γ_s – эффективная поверхностная энергия обрабатываемого материала; C_m и C_l – глубина медианной и боковой трещины.

Общую площадь поверхностей, образованных трещинами, можно описать выражением:

$$A_s \approx \left(4C_l + 2C_m\right) d_p$$

где d_p – глубина пластической деформации.

Существующие исследования противоречивы и направлены на создание возможности выполнения расчетов нагрузок, действующих на единичное алмазное зерно, с возможностью расчета производительности в зависимости от толщины удаляемого слоя.

Исследования процессов износа алмазных зерен при резании различных материалов отсутствуют. Для получения экспериментальных данных использовался стенд на базе модернизированного отрезного станка с *DeWalt D*28700, оснащенного системой управления частотой вращения диска и нагрузкой на алмазный отрезной круг. В качестве режущего инструмента использовались алмазные диски диаметром 350 мм, 18 сегментов с зернистостью

*F*40 (500–425 мкм). Частота вращения отрезного круга была выбрана постоянной – 4400 об/мин, что соответствует значению вращения в применяемых бензорезах.

Осуществлялось резание прямоугольных бетонных и железобетонных балок, изготовленных из бетона марки М300. В железобетонных балках использовалась арматура (модель А500С, сталь ст3сп) диаметром 12 мм. Бетонные блоки представляли собой прямоугольные балки с размерами 150×500×200 мм (рис. 4). Образцы композиции материалов, входящих в состав входной двери, имели размеры 2×40×2 (металлический лист 2 мм, утеплитель 40 мм, металлический лист 2 мм). Длина реза равнялась 500 мм, глубина – 44 мм. Металлический лист изготовлен из стали 45, в качестве наполнителя использовался пенополиуретан.

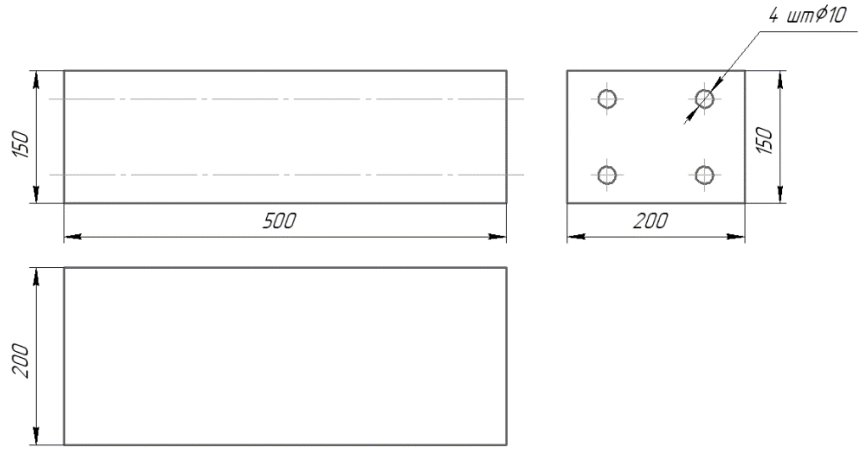


Рис. 4. Размеры бетонных блоков

В процессе испытаний изменялись значения нагрузки на режущий круг. Нагрузка варьировалась от 80 Н до 150 Н. Минимальная нагрузка составляла 80 Н, при меньшем значении резание не осуществляется. При нагрузке более 150 Н происходит «захлебывание» режущего инструмента. Резание осуществлялось режущим кругом с установленной нагрузкой 5 раз. После каждого резания производилось вскрытие алмазного круга. Резание осуществлялось без охлаждения. Результаты исследований представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1. **Резание бетона**

Нагрузка на алмазный круг, Н	Затраченное время, с				
	1	2	3	4	5
90	98	107	101	102	104
100	85	83	87	85	85
110	74	80	82	80	85
120	64	64	62	67	68
130	67	66	68	72	71
140	74	79	79	83	84

Таблица 2. **Резание железобетона**

Нагрузка на алмазный круг, Н	Затраченное время, с				
	1	2	3	4	5
90	148	134	139	144	136
100	131	134	128	139	140
110	107	121	109	114	115
120	94	99	93	102	99
130	72	74	79	80	77
140	105	97	99	91	109

Таблица 3. **Резание композиции материалов, входящих в состав входной двери (размеры 2×40×2 (металлический лист 2 мм, утеплитель 40 мм, металлический лист 2 мм). Длина реза 500 мм, глубина 44 мм**

Нагрузка на алмазный круг, Н	Затраченное время, с				
	1	2	3	4	5
90	124	148	149	169	186
100	119	127	134	146	153
110	112	17	128	132	149
120	91	96	103	122	141
130	79	97	106	112	128
140	82	94	102	108	113

При резании бетона и железобетона минимальное время затрачивается при нагрузке в 120–130 Н. Морфология периферийных поверхностей сегментов при резании бетона и железобетона практически не отличается (рис. 5 *а, б*). При резании бетона и железобетона наблюдается преимущественный износ связки, обнажение и выкрашивание кристаллов алмаза из связки. В таких условиях основным механизмом износа связки является абразивный износ. На поверхности связки наблюдаются царапины, ориентированные в направлении обработки (рис. 5 *а, б*).

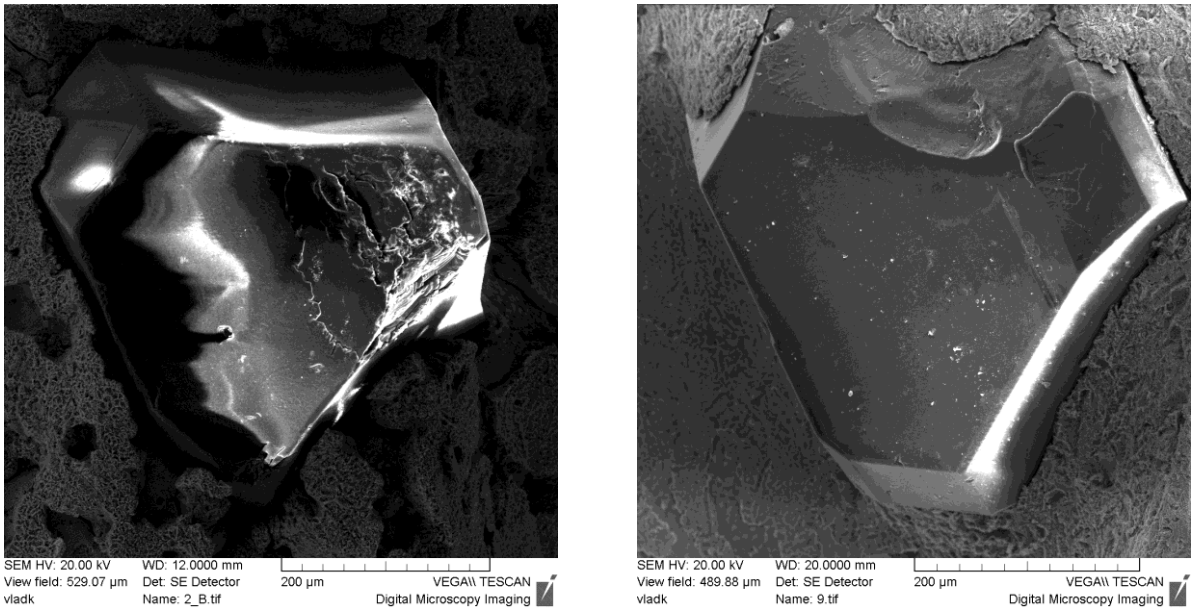


Рис. 5. Поверхность алмазных зерен алмазного круга после резания бетона и железобетона

Наличие округлых частиц износа, участков связки с гладкой поверхностью указывает на высокую температуру поверхности связки. С повышением температуры в зоне фрикционного контакта связки со сгустком диспергированного бетона изменяется механизм ее износа: наряду с абразивным механизмом износ происходит также по механизму механического изнашивания.

Морфология поверхностей износа кристаллов алмаза указывает на динамический ударный характер их взаимодействия с бетоном.

При резании композиции материалов, входящих в состав входной двери, минимальное время затрачивается при нагрузке в 130–140 Н. Износ при алмазоабразивной обработке можно рассматривать, в том числе, как фрикционное контактное взаимодействие двух поверхностей, превалирующим механизмом которого является диспергирование поверхностного слоя на фрагменты единичными инструментами, и которое также имеет фрикционную составляющую. Вне зависимости от концентрации алмазных зерен в композиционном материале и от вида инструмента, на поверхностях износа стали, сформированных ими, присутствуют продукты износа округлой формы, часть которых морфологически связана с поверхностью (рис. 6). Форма продуктов износа показывает, что их образование происходит при температурах, близких к температуре плавления стали (как больших, так и меньших). Повышение температуры в зоне контактного взаимодействия меняет механические характеристики приповерхностного слоя стали: его твердость снижается, пластичность повышается. В процесс «резания» вступают и плоские вершины алмазных зерен: на это указывают значения режущей способности композиционного материала и морфология поверхности износа стали (рис. 6). Также на поверхности сегментов при незначительных нагрузках формируется пленка, снижающая эффективность процесса резания.

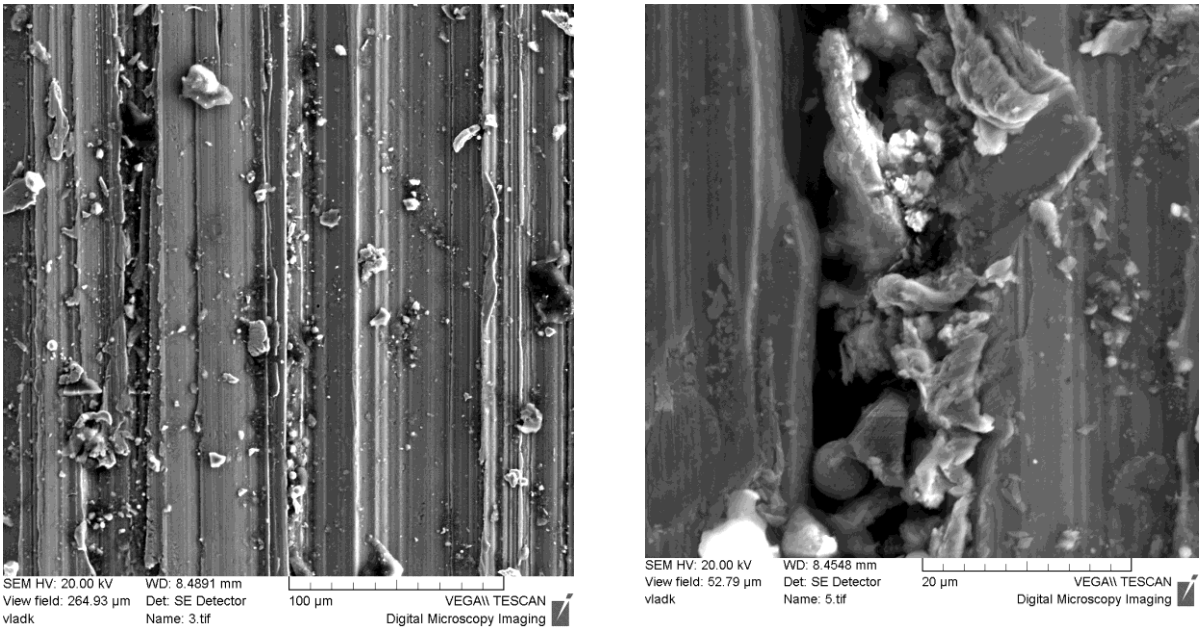


Рис. 6. Поверхность алмазных зерен алмазного круга после резания композиции материалов, входящих в состав входной двери

Выводы

Определены нагрузки на алмазный круг, обеспечивающие максимальную производительность при резании бетона, железобетона и композиции, входящей в состав входной двери (металлический лист 2 мм, утеплитель 40 мм, металлический лист 2 мм). Нагрузки, позволяющие эффективно производить резание материалов, находятся в диапазоне 120–140 Н. Исследование изнашивания алмазных зерен при равных нагрузках на алмазное зерно позволяет сделать выводы про кардинально отличные механизмы, происходящие в зоне резания. При резании бетона и железобетона изнашивание алмазных зерен аналогично. При резании композиции материалов, входящих в состав входных дверей, износ алмазных зерен происходит по специфическому механизму, который реализуется в условиях фрикционного взаимодействия с приповерхностным слоем стали, находящемся в жидком, вязком и пластичном состояниях.

В.Є. Бабіч[1, 2]

[1]*Фізико-технічний інститут НАН Білорусі*
[2]*Університет цивільного захисту МНС Білорусі*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНОШУВАННЯ АЛМАЗНИХ ЗЕРЕН ПРИ РІЗАННІ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено процеси різання бетону, залізобетону і композиції матеріалів. Розглянуто основні уявлення про процеси руйнування матеріалів при різанні алмазним відрізним кругом. Визначено навантаження на алмазний відрізний круг, що забезпечують максимальну продуктивність при різанні бетону, залізобетону і композиції, що входить до складу вхідних дверей. Досліджено механізми зношування алмазних зерен при рівних навантаженнях на алмазне зерно при різанні різних матеріалів, що дозволяють зробити висновки про кардинально відмінні механізми, що відбуваються в зоні різання.

***Ключові слова**: алмазне коло, поверхні зносу, різання бетону, різання композиції матеріалів.*

V.E. Babich[1,2]

[1]*Institute of Physics and Technology of the National Academy of Sciences of Belarus*
[2]*University of Civil Defense Ministry of Emergencies of Belarus*

INVESTIGATION OF THE WEAR PROCESS OF DIAMOND GRAINS DURING CUTTING OF DIFFERENT MATERIALS

The processes of cutting concrete, reinforced concrete and composite materials are investigated. The basic concepts of materials destruction processes when cutting with a diamond cutting wheel are considered. Loads on the diamond cutting wheel, providing the maximum performance in cutting concrete, reinforced concrete and composite materials, are determined. The wear mechanisms of the diamond grains with the same loads on the diamond grains when cutting different materials are investigated, which allows to state about cardinally different mechanisms appearing in the cutting zone.

***Key words**: diamond segment wheel, wear surfaces, concrete cutting, material composition cutting.*

Литература

1. Бабич В.Е. Профессиональная подготовка спасателя. – Минск: УГЗ, 2019. – 316 с.
2. Atici A., Ersoy A. Specific energy prediction for circular diamond saw in cutting different types of rocks using multivariable linear regression analysis // Journal of Mining Science. – 2005. – V. 41, N 3. – P. 240–260.
3. Altindag R. Assessment of some brittleness indexes in rock-drilling efficiency // Rock Mechanics and Engineering. – 2010. – V. 43. – P. 361–370.
4. Altindag R., Denkhaus H.G. Brittleness and drillability: Comment on «The evaluation of rock brittleness concept on rotary blast hole drills» and «Correlation of specific energy with rock brittleness concepts on rock cutting» // Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2003. – V. 103, N 8. – P. 523–524.
5. Nishimatsu Y. The mechanics of rock cutting // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts. – 1972. – V. 9, N 2. – P. 261–270.
6. Dagrain F., Richard T., Germay C. The Rock Strength Device : Ascratching apparatus to determine rock properties // Proceedings of the 7th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics (NCTAM 2006), May 29–30, 2006. Faculte Polytechnique de Mons. – Mons, Belgium.
7. Tonshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering: cutting principles, wear and applications // Diamond and Related Materials. – 2002. – V. 11, N 3-6. – P. 736–741.
8. Bifano T.G., Dow T.A., Scattergood R.O. Ductile-regime Grinding: a new technology for machining brittle materials // Journal of engineering for industry. – 1991. – V. 113, N 2. – P. 184–189.

Поступила 24.06.21

References

1. Babich, V.E. (2019). *Professionalnaia podhotovka spasatelha [Rescuer training]*. Minsk: UGZ (in Russian).
2. Atici, A., & Ersoy, A. (2005). Specific energy prediction for circular diamond saw in cutting different types of rocks using multivariable linear regression analysis. *Journal of Mining Science, 41, 3,* 240–260.
3. Altindag, R. (2010). Assessment of some brittleness indexes in rock-drilling efficiency. *Rock Mechanics and Engineering, 43,* 361–370.

4. Altindag, R & Denkhaus, H.G. (2003). Brittleness and drillability: Comment on «The evaluation of rock brittleness concept on rotary blast hole drills» and «Correlation of specific energy with rock brittleness concepts on rock cutting». *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 103, 8,* 523–524.
5. Nishimatsu, Y. (1972). The mechanics of rock cutting. International *Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts., 9, 2,* 261–270.
6. Dagrain, F., Richard, T., & Germay, C. (2006). The Rock Strength Device: Ascratching apparatus to determine rock properties. Proceedings of NCTAM'06: *7th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics (May 29–30, 2006).* Faculte Polytechnique de Mons, Mons, Belgium.
7. Tonshoff, H.K., Hillmann-Apmann, H., & Asche, J. (2002). Diamond tools in stone and civil engineering: cutting principles, wear and applications. *Diamond and Related Materials, 11,* 736–741.
8. Bifano, T.G., Dow, T.A., & Scattergood, R.O. (1991). Ductile-regime Grinding: a new technology for machining brittle materials. *Journal of engineering for industry, 113, 2,* 184–189.

УДК 621.371 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-417-424

Ю.Д. Філатов[1], **В.І. Сидорко**[1], **А.Ю. Бояринцев**[2], доктори технічних наук, **С.В. Ковальов**[1], **В.Г. Кулич**[1], **В.А. Ковальов**[3], **О.Я. Юрчишин**[3], кандидати технічних наук; **В.В. Гаращенко**[1], канд. фіз.-мат. наук

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: filatov@ism.kiev.ua
[2]Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,пр. Науки 60, 61072 м. Харків, e-mail: boyarintsev@isma.kharkov.ua
[3]Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», пр. Перемоги 37, 03056 м. Київ, e-mail: urchyshynoks@ukr.net

ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ МІЖ ОБРОБЛЮВАНОЮ ОПТИЧНОЮ ПОВЕРХНЕЮ ТА ДИСПЕРСНОЮ СИСТЕМОЮ ПРИ ПОЛІРУВАННІ

Метою даного дослідження є вивчення закономірностей перенесення енергії між оброблюваною поверхнею та дисперсною системою та її впливу на показники полірування оптичних поверхонь. На основі кластерної моделі полірування показано, що видалення оброблюваного матеріалу відбувається внаслідок міжмолекулярної взаємодії між оброблюваною поверхнею і полірувальною дисперсною системою. Інтенсивність видалення матеріалу з оброблюваної поверхні залежить від режимних і кінематичних параметрів процесу полірування, реологічних властивостей дисперсної системи, а також електричних та оптичних характеристик оброблюваного матеріалу та дисперсної системи. При взаємодії частинок полірувального порошку з оброблюваним матеріалом під час полірування на їх поверхнях збуджуються кластери за рахунок коливальної енергії збуджених кластерів контртіла, тобто відбувається перенесення енергії від дисперсної системи до оброблюваної поверхні та в зворотному напрямку, від оброблюваної поверхні до частинок дисперсної фази полірувальної дисперсної системи. В результаті досліджень встановлено, що при обмінній взаємодії між оброблюваною поверхнею та дисперсною системою резонансне перенесення енергії відбувається за ферстеровським механізмом і суттєво залежить від співвідношення частот коливань молекулярних фрагментів кластерів на їх поверхнях. Показано, що при зменшенні цих співвідношень збільшуються розміри частинок шламу та частинок зносу та зменшується енергія, яка необхідна для їх утворення, внаслідок чого підвищуються продуктивність полірування та інтенсивність зношення полірувального порошку. Результати дослідження доцільно

використовувати при розробці процесів полірування неметалевих матеріалів, а також при подальших дослідженнях закономірностей хіміко-механічного полірування надгладеньких поверхонь.

***Ключові слова**: полірування, дисперсна система, перенесення енергії.*

Вступ

У відповідності до сучасних уявлень про природу полірування оптичних поверхонь [1–3] за допомогою полірувальних дисперсних систем, видалення оброблюваного матеріалу відбувається внаслідок міжмолекулярної взаємодії між ними. Інтенсивність видалення матеріалу з оброблюваної поверхні залежить від режимних і кінематичних параметрів процесу полірування, реологічних властивостей дисперсної системи, а також електричних та оптичних характеристик оброблюваного матеріалу та дисперсної системи.

Разом з тим, процеси взаємодії частинок полірувального порошку з оброблюваною поверхнею під час полірування за допомогою полірувальних дисперсних систем вивчені недостатньо, а механізм перенесення енергії між оброблюваною поверхнею та дисперсною системою остаточно не з'ясований.

Метою даного дослідження є вивчення закономірностей перенесення енергії між оброблюваною поверхнею та дисперсною системою та її впливу на показники полірування оптичних поверхонь.

Методика дослідження

Дослідження закономірностей перенесення енергії між оброблюваною оптичною поверхнею та дисперсною системою здійснювалось при поліруванні плоских поверхонь оптичних деталей на верстаті мод. 2ШП-200М за допомогою притиру з пінополіуретану діаметром 100 мм при зусиллі притискання деталі до притиру 50 Н, частоті обертання притиру 90 об/хв., середній температурі в зоні контакту інструмента та оброблюваної деталі 298 *K*. Полірування здійснювалось за допомогою дисперсної системи з мікро- та нанопорошків (ДС) [4] та водяної суспензії двооксиду церію (ПС) [2]. Оброблювались деталі з оптичного скла марки К8, астроситалу марки СО115М (*Zerodur*), та пластмасові сцинтилятори з полістиролу ПС. Частоти власних коливань досліджуваних матеріалів визначались за спектрами ІЧ-поглинання (Фур'є-спектрометр *Nicolet* 6700). Частоти власних коливань молекулярних фрагментів астроситалу марки СО115М та частинок полірувального порошку дисперсної системи складали відповідно 750,48, 948,29, 1055,66 ($см^{-1}$) та 597, 733, 777, 850, 870, 943, 984, 1085 ($см^{-1}$). Частоти власних коливань молекулярних фрагментів оптичного скла марки К8 ($см^{-1}$) – 443, 568, 811, 1061, 1165 [2], полістиролу ($см^{-1}$) – 537, 694, 753, 905, 1027 [5] та частинок двооксиду церію ($см^{-1}$) – 465, 521, 848 [6].

Підготовка плоских зразків з оптичного скла марки К8, астроситалу марки СО115М та полістиролу ПС під полірування здійснювалась за допомогою традиційних методів шліфування та алмазного мікроточіння [2].

Механізм перенесення енергії між оброблюваною поверхнею та дисперсною системою під час полірування

Згідно з кластерною моделлю утворення та видалення з оброблюваної поверхні частинок шламу під час полірування неметалевих матеріалів [1–3] та теорією Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека [7], взаємодія поверхонь оброблюваної деталі та частинок полірувального порошку під час полірування визначається силами Ван-дер-Ваальса, які є наслідком виникнення локальних дипольних моментів на частотах, що характерні для спектрів інфрачервоного поглинання зазначених середовищ. У відповідності до сучасних уявлень про механізм взаємодії між складовими частинами гібридних наносистем (кластерів,

квантових точок, нитковидних нанокристалів, двовимірних нанопластин тощо), енергія збудженого стану донора переходить до акцептора в результаті диполь-дипольної взаємодії між ними і відбувається без проміжного випромінювання фотонів (Ферстеровське резонансне перенесення енергії, *FRET*) [8–9].

При взаємодії частинок дисперсної фази полірувальної дисперсної системи з оброблюваним матеріалом під час полірування на їх поверхнях збуджуються кластери за рахунок коливальної енергії збуджених кластерів контртіла, тобто відбувається перенесення енергії від дисперсної системи до оброблюваної поверхні та в зворотному напрямку – від оброблюваної поверхні до частинок дисперсної фази полірувальної дисперсної системи.

Резонансне перенесення енергії від дисперсної системи до оброблюваного матеріалу та утворення частинок шламу оброблюваного матеріалу відбуваються лише за умов: $\omega_2^m > \omega_1^m$ та $[\omega_2^m - \omega_1^m] - \min$ (ω_2^m, ω_1^m – частоти коливань молекулярних фрагментів кластерів на поверхні частинок полірувального порошку та на оброблюваній поверхні). В той же час відбувається перенесення коливальної енергії від оброблюваної поверхні до частинок дисперсної фази полірувальної дисперсної системи та утворення частинок зносу полірувального порошку, які можливі лише за виконання умов: $\omega_1^p > \omega_2^p$ та $[\omega_1^p - \omega_2^p] - \min$ (ω_1^p, ω_2^p – частоти коливань молекулярних фрагментів кластерів на оброблюваній поверхні та на поверхні частинки полірувального порошку). Співвідношення цих частот визначають кількість молекулярних фрагментів в кластерах оброблюваної поверхні ξ_1^m і ξ_1^p та частинок полірувального порошку ξ_2^m і ξ_2^p, які перетворюються в частинки шламу і частинки зносу, у відповідності до формул

$$\xi^m_{\binom{1}{2}} = \frac{\left(\omega^m_{\binom{1}{2}}\right)^4}{\left[\left(\omega^m_{\binom{1}{2}}\right)^2 - \left(\omega^m_{\binom{2}{1}}\right)^2\right]^2} \text{ і } \xi^p_{\binom{1}{2}} = \frac{\left(\omega^p_{\binom{1}{2}}\right)^4}{\left[\left(\omega^p_{\binom{1}{2}}\right)^2 - \left(\omega^p_{\binom{2}{1}}\right)^2\right]^2}.$$

Енергія кластерів оброблюваної поверхні та частинки полірувального порошку може набувати дискретних значень і визначається формулами

$$E^m_{\binom{1}{2}}(k_1) = E^m_{k0\binom{1}{2}}(k_1 + \frac{1}{2}), \quad E^p_{\binom{1}{2}}(k_2) = E^p_{k0\binom{1}{2}}(k_2 + \frac{1}{2}),$$

де $E^m_{k0\binom{1}{2}} = \hbar\omega^m_{\binom{1}{2}}\xi^m_{\binom{1}{2}}$ та $E^p_{k0\binom{1}{2}} = \hbar\omega^p_{\binom{1}{2}}\xi^p_{\binom{1}{2}}$ – енергія кластерів оброблюваної поверхні та частинки полірувального порошку в основному стані, $\hbar = 1{,}054\cdot10^{-34}$ Дж·с – стала Планка, $k_{1,2} = \overline{0, K_{1,2}}$ – номер енергетичного рівня, $K_{1,2}$ – кількість рівнів.

Частинки шламу оброблюваного матеріалу та частинки зносу полірувального порошку утворюються лише тоді, коли енергія відповідних кластерів перевищує значення їх енергій зв'язку E_{b1} і E_{b2}. При перенесенні енергії від частинок шламу до оброблюваної поверхні їх енергії в основному стані на характерних частотах ω_2^m і ω_1^m визначаються формулами $E_{s02} = 2\mu_1 E^m_{k02}$ і $E_{s01} = 2\mu_1 E^m_{k01}$, а при перенесенні енергії від оброблюваного матеріалу до частинок полірувального порошку на характерних частотах ω_1^p і ω_2^p вони

складають відповідно $E_{h01} = 2\mu_2 E_{k01}^p$ і $E_{h02} = 2\mu_2 E_{k02}^p$ (де $\mu_1 = \frac{E_{b1}}{E_1^m(0)}$, $\mu_2 = \frac{E_{b2}}{E_2^p(0)}$ – нормовані коефіцієнти). При цьому енергія частинок шламу оброблюваного матеріалу та частинок зносу полірувального порошку може набувати дискретних значень $Es(n_1) = E_{s01}(n_1 + \frac{1}{2})$, $Eh(n_2) = E_{h02}(n_2 + \frac{1}{2})$ (де $n_{1,2} = \overline{0, N_{1,2}}$ і $N_{1,2}$ – номери та кількість енергетичних рівнів).

Ймовірності утворення частинок шламу та частинок зносу описуються функціями розподілу Пуассона з параметром $\nu_1 = \nu_2 = 1$, а енергія частинок шламу та частинок зносу визначається у відповідності до формул

$$\Delta E_s = \sum_{n_1=0}^{N_1-1}\left[E_{s02}\left(n_1+\frac{1}{2}\right) - E_{s01}\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\right] - E_{b1},$$

$$\Delta E_h = \sum_{n_2=0}^{N_2-1}\left[E_{h01}\left(n_2+\frac{1}{2}\right) - E_{h02}\left(n_2+\frac{1}{2}\right)\right] - E_{b2}.$$

Результати визначення параметрів взаємодії оброблюваної поверхні з полірувальною дисперсною системою під час полірування оптичних поверхонь наведено в табл. 1.

Аналіз даних, наведених в табл. 1, показав, що при поліруванні оптичних поверхонь за використання полірувальних дисперсних систем ДС і ПС резонансне перенесення енергії між ними суттєво залежить від співвідношення частот коливань молекулярних фрагментів кластерів на поверхні частинок полірувального порошку та поверхні оброблюваного матеріалу ω_2^m/ω_1^m і ω_1^p/ω_2^p, а також кількості молекулярних фрагментів у відповідних кластерах ξ_1^m, ξ_1^p, ξ_2^m і ξ_2^p.

Таблиця 1. **Параметри взаємодії оброблюваної поверхні з дисперсною системою при поліруванні оптичних поверхонь**

Параметри взаємодії оброблюваної поверхні з дисперсною системою	Оброблюваний матеріал				
	К8	СО-115М	ПС	К8	СО-115М
	Полірувальна дисперсна система				
	ДС			ПС	
Частота ω_1^m, 10^{14} с$^{-1}$ см$^{-1}$	1,07 568	1,42 750	1,32 702	0,835 443	0,92 490
Частота ω_2^m, 10^{14} с$^{-1}$ см$^{-1}$	1,13 597	1,47 777	1,38 733	0,877 465	0,98 521
ω_2^m/ω_1^m	1,06	1,03	1,04	1,05	1,063
Частота ω_1^p, 10^{14} с$^{-1}$ см$^{-1}$	1,53 811	1,79 948	1,31 694	1,07 568	0,92 490
Частота ω_2^p, 10^{14} с$^{-1}$ см$^{-1}$	1,38 733	1,64 870	1,14 597	0,98 521	0,877 465
ω_1^p/ω_p^m	1,11	1,09	0,164	1,09	1,054
Кількість молекулярних фрагментів в кластерах: ξ_1^m; ξ_2^m ξ_1^p; ξ_2^p	91; 111 29; 19	193; 222 39; 28	122; 145 14; 8	96; 117 39; 28	58; 75 101; 82
Енергія частинок шламу ΔE_s, еВ	6,2	3,1	3,8	5,9	11,0
Енергія частинок зносу ΔE_h, еВ	34,0	23,9	54,2	13,1	5,8

Встановлено, що при зменшенні співвідношення частот коливань молекулярних фрагментів відповідних кластерів ω_2^m/ω_1^m і ω_1^p/ω_2^p збільшується кількість молекулярних фрагментів у кластерах оброблюваної поверхні ξ_1^m та поверхні частинки полірувального порошку ξ_2^p, що зумовлює збільшення розмірів частинок шламу та частинок зносу.

Крім того, зменшення енергії частинок шламу оброблюваного матеріалу та частинок зносу полірувального порошку при наближенні до резонансу частот за мінімально припустимих відхилень ($\omega_2^m - \omega_1^m$) і ($\omega_1^p - \omega_2^p$) зумовлює зменшення витрат енергії, необхідних для утворення частинок шламу та частинок зносу. При цьому відбувається підвищення продуктивності полірування та інтенсивності зношення полірувального порошку (табл. 2).

Таблиця 2. **Показники процесу полірування оптичних поверхонь**

Параметри взаємодії оброблюваної поверхні з дисперсною системою	Оброблюваний матеріал				
	К8	СО-115М	ПС	К8	СО-115М
	Полірувальна дисперсна система				
	ДС			ПС	
Продуктивність полірування, 10^{-13} м^3/с мкм/год.	5,8 0,8	36,4 6,4	41,0 5,0	90,6 12,5	50,2 8,1
Інтенсивність зношення полірувального порошку, 10^{-13} м^3/с	0,2	0,7	3,1	12,6	107,0

Висновки

Таким чином, в результаті аналізу обмінної взаємодії між оброблюваною поверхнею та дисперсною системою встановлено, що перенесення енергії відбувається за ферстеровським механізмом і суттєво залежить від співвідношення частот коливань молекулярних фрагментів кластерів на їх поверхнях. Показано, що при зменшенні цих співвідношень збільшуються розміри частинок шламу та частинок зносу і зменшується енергія, необхідна для їх утворення, внаслідок чого підвищуються продуктивність полірування та інтенсивність зношення полірувального порошку. Встановлено, що за умови резонансного перенесення енергії досягається висока продуктивність зняття оброблюваного матеріалу, яка задовольняє вимогам оптичного виробництва.

Y.D. Filatov[1], **V.I. Sidorko**[1], **A.Y. Boyarintsev**[2], **S.V. Kovalev**[1], **V.G. Kulich**[1], **V.A. Kovalev**[3], **O. Yurchyshyn**[3], **V.V. Garaschenko**[1]

[1]N :V : Bakul Institut for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine,
[2]Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine,
[3]National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute. Igor Sikorsky», Ukraine

ENERGY TRANSFER BETWEEN THE PROCESSED OPTICAL SURFACE AND DISPERSION SYSTEM WHEN POLISHING

The purpose of this study is to study the patterns of energy transfer between the treated surface and the dispersed system and its effect on the polishing performance of optical surfaces. Based on the cluster model of polishing, it is shown that the removal of the processed material occurs as a result of intermolecular interaction between the processed surface and the polishing dispersed system. The intensity of material removal from the treated surface depends on the operating and kinematic parameters of the polishing process, the rheological properties of the dispersed system, as well as the electrical and optical

characteristics of the material being processed and the dispersed system. When the particles of the polishing powder interact with the processed material during polishing, clusters are excited on their surfaces due to the vibration energy of the excited clusters of the counterbody, that is, energy is transferred from the dispersed system to the treated surface and in the opposite direction from the treated surface to a particle of the dispersed phase of the polishing dispersed system. As a result of the research, it was found that during the exchange interaction between the treated surface and the dispersed system, the resonant energy transfer occurs according to the Ferster mechanism and significantly depends on the ratio of the vibration frequencies of molecular fragments of clusters on their surfaces. It is shown that with a decrease in these ratios, the size of the particles of sludge and wear particles increases, the energy required for their formation decreases, as a result of which the productivity of polishing and the intensity of wear of the polishing powder increase. It is advisable to use the results of the study in the development of polishing processes for non-metallic materials, as well as in further studies of the regularities of chemical-mechanical polishing of ultra-smooth surfaces.

Key words: *polishing, dispersed system, energy transfer.*

Ю.Д. Филатов[1], **В.И. Сидорко**[1], **А.Ю. Бояринцев**[2], **С.В. Ковальов**[1], **В. Кулич**[1], **В.А. Ковальов**[3], **А.Я. Юрчишин**[3], **В.В. Гаращенко**[1]

[1]*Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины*
[2]*Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Науки 60*
[3]*Национальний технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского»*

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ОБРАБАТЫВАЕМОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМОЙ ПРИ ПОЛИРОВКЕ

Целью данного исследования является изучение закономерностей переноса энергии между обрабатываемой поверхностью и дисперсной системой и ее влияния на показатели полирования оптических поверхностей. На основе кластерной модели полирования показано, что удаление обрабатываемого материала происходит в результате межмолекулярного взаимодействия между обрабатываемой поверхностью и полировальной дисперсной системой. Интенсивность удаления материала с обрабатываемой поверхности зависит от режимных и кинематических параметров процесса полирования, реологических свойств дисперсной системы, а также электрических и оптических характеристик обрабатываемого материала и дисперсной системы. При взаимодействии частиц полировального порошка с обрабатываемым материалом во время полирования на их поверхностях возбуждаются кластеры за счет колебательной энергии возбужденных кластеров контртела, то есть происходит перенос энергии от дисперсной системы к обрабатываемой поверхности и в обратном направлении, от обрабатываемой поверхности к частице дисперсной фазы полировальной дисперсной системы. В результате исследований установлено, что при обменном взаимодействии между обрабатываемой поверхностью и дисперсной системой резонансный перенос энергии происходит по ферстеровскому механизму и существенно зависит от соотношения частот колебаний молекулярных фрагментов кластеров на их поверхностях. Показано, что при уменьшении этих соотношений увеличиваются размеры частиц шлама и частиц износа, уменьшается энергия, необходимая для их образования, вследствие чего повышаются производительность полирования и интенсивность износа полировального порошка. Результаты исследования целесообразно использовать при разработке процессов полирования неметаллических материалов, а также при дальнейших исследованиях закономерностей химико-механического полирования сверхгладких поверхностей.

Ключевые слова*: полирование, дисперсная система, перенос энергии.*

Література

1. Filatov Yu.D. Polishing of Precision Surfaces of Optoelectronic Device Elements Made of Glass, Sitall, and Optical and Semiconductor Crystals: A Review // J. Superhard Mater. – 2020. – V. 42, N 1. – P. 30–48.
2. Філатов Ю.Д., Сідорко В.І., Філатов О.Ю., Ковальов С.В. Фізичні засади формоутворення прецизійних поверхонь під час механічної обробки неметалевих матеріалів. Монограф. – Київ: Наук. думка, 2017. – 248 с.
3. Filatov Yu.D. Modeling and experimental study of surfaces optoelectronic elements from crystal materials in polishing / eds. J. Zhang et al. // Simulation and Experiments of Material-Oriented Ultra-Precision Machining, Springer Tracts in Mechanical Engineering. – Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019. – P. 129–165.
4. Filatov Yu.D., Sidorko V.I., Kovalev S.V., Kovalev V.A. Effect of the Rheological Properties of a Dispersed System on the Polishing Indicators of Optical Glass and Glass Ceramics // J. Superhard Mater. – 2021. – V. 43, N 1. – P. 65–73.
5. Hadi Al-Kadhemy M. F., Rasheed Z. S., Salim S. R. Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray // J. Radiation Research and Appl. Sciences. – 2016. – V. 9, N 3. – P. 321–331.
6. Babitha K.K., Sreedevi A., Priyanka K.P., Sabu Boby, Varghese Thomas. Structural characterization and optical studies of CeO_2 nanoparticles synthesized by chemical precipitation // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2015. – V. 53. – P. 596–603.
7. Suratwala T.I. Materials Science and Technology of Optical Fabrication. – USA, Hoboken Wiley, 2018. – 416 p.
8. Jones, G.A., Bradshaw D.S., Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recept Applications // Front. Phys. – 2019. – V. 7, N 100. – P. 1–19.
9. Singldinger, A., Gramlich, M., Gruber, C., Lampe, C., and Urban, A.S., Nonradiative Energy Transfer between Thickness-Controlled Halide Perovskite Nanoplatelets // ACS Energy Lett. – 2020. – V. 5. – P. 1380–1385.

Поступила 03.06.21

References

1. Filatov, Yu.D. (2020). Polishing of Precision Surfaces of Optoelectronic Device Elements Made of Glass, Sitall, and Optical and Semiconductor Crystals: A Review. *J. Superhard Mater, 42, 1*, 30–48.
2. Filatov, Yu.D., Sidorko, V.I., Filatov, O.Yu., et al. (2017). *Fizychni zasady formoutvorennia pretsyziinykh poverkhon pid chas mekhanichnoi obrobky nemetalevykh materialiv [Physical principles of forming precision surfaces during machining of non-metallic materials]*. Kyiv.: Naukova dumka [in Ukrainian].
3. Filatov, Yu.D. (2019). Modeling and experimental study of surfaces optoelectronic elements from crystal materials in polishing / *Simulation and Experiments of Material-Oriented Ultra-Precision Machining, Springer Tracts in Mechanical Engineering.* J. Zhang et al. (Eds.). Springer Nature Singapore Pte Ltd.
4. Filatov, Yu.D., Sidorko, V.I., Kovalev, S.V., et al. (2021). Effect of the Rheological Properties of a Dispersed System on the Polishing Indicators of Optical Glass and Glass Ceramics. *J. Superhard Mater, 43, 1*, 65–73.
5. Hadi Al-Kadhemy, M. F., Rasheed, Z. S., & Salim, S. R. (2016). Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray. *J. Radiation Research and Appl. Sciences, 9, 3*, 321–331.

6. Babitha, K.K., Sreedevi, A., Priyanka, K.P., et al. (2015). Structural characterization and optical studies of CeO_2 nanoparticles synthesized by chemical precipitation. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, *53*, 596–603.
7. Suratwala, T.I. (2018). *Materials Science and Technology of Optical Fabrication*. USA, Hoboken Wiley.
8. Jones, G.A., & Bradshaw, D.S. (2019). Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recept Applications. *Front. Phys*., *7*, *100*, 1–19.
9. Singldinger, A., Gramlich, M., Gruber, C., et al. (2020). Nonradiative Energy Transfer between Thickness-Controlled Halide Perovskite Nanoplatelets. *ACS Energy Lett.*, *5*, 1380–1385.

УДК 621.793 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-424-430

М. А. Полещук, **В. І. Зеленін**, **А. Ю. Тунік**, **Л. І. Адєєва**, кандидати технічних наук;
І. М. Попович, інж.

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, вул. Казимира Малєвича, м. Київ, 03150, e-mail: office@paton.kiev.ua

ЗАСТОСУВАННЯ СПОСОБУ ЗВАРЮВАННЯ ТЕРТЯМ З ПЕРЕМІШУВАННЯМ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ МІДНИХ КРИСТАЛІЗАТОРІВ

Розроблено технологію наплавлення мідних кристалізаторів способом тертя з перемішуванням (НТП), що дозволяє наплавляти на кристалізатори мідь з наступним нанесенням зносостійкого металевого покриття.

Показана можливість наплавлення нікелю на мідну плиту методом тертя з перемішуванням з використанням інструменту з кубічного нітриду бору та твердосплавних матеріалів, що містять вольфрам. Визначено температури і зусилля, що діють при наплавленні міді і нікелю тертям з перемішуванням на мідні плити кристалізаторів.

Мета цієї роботи – розробка технології нанесення міді і нікелю на мідні плити наплавленням тертям з перемішуванням (НТП).

Ключові слова: *наплавка, тертя з перемішуванням, мідна плита, відновлення, кристалізатор, інструмент, пін, мідь, нікель.*

Розроблений в інституті *TWI* (Великобританія) процес зварювання в твердій фазі – зварювання тертям з перемішуванням (СТП) – був використаний в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України для наплавлення мідних плит охолодження кристалізаторів безперервного лиття заготовок, одного з головних вузлів установки безперервного розливання сталі [1].

При безперервному розливанні сталі в зоні її контакту з мідної плитою кристалізатора під впливом високої температури і тиску спостерігається значний знос і руйнування контактної поверхні плити. Продовжити термін їх експлуатації можна нанесенням на робочу поверхню мідних кристалізаторів чистої міді і нікелю в якості зносостійких покриттів [2].

Відновити креслярський розмір мідної плити звичайним наплавленням вкрай складно, це пов'язано з попаданням при цьому процесі легуючих матеріалів або газів, які різко знижують теплопровідність міді.

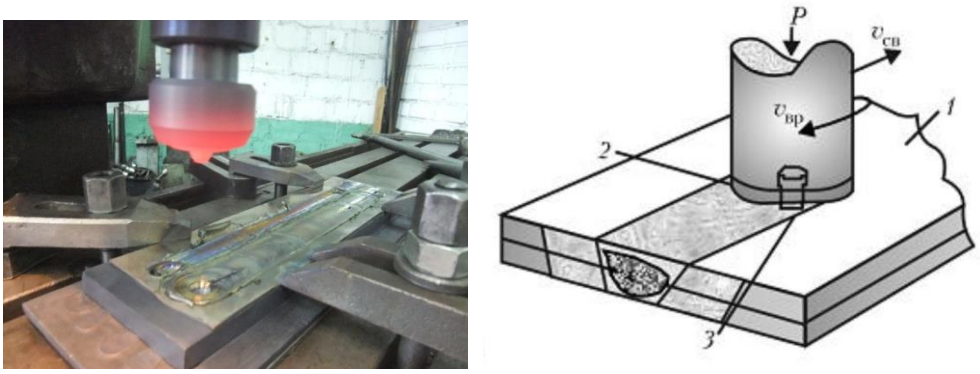
Як відомо, чим чистіше мідь в плиті кристалізатора, тим вище її теплопровідність. Відмінність теплопровідності вакуумної міді від теплопровідності міді з вмістом кисню понад 0,1% становить майже три рази.

Одним з характерних дефектів, через який кристалізатори знімаються з експлуатації, є знос боковин в нижній частині охолоджуючих плит глибиною 2-7 мм. Зона зносу розташовується клиноподібно з боків плити широкої частиною до низу.

Наявність таких дефектів призводить до неприпустимості їх подальшої експлуатації.

Від інших видів зварювання тертям і тиском зварювання тертям з перемішуванням відрізняється способом нагріву, точніше, способом введення тепла в деталі, що зварюються. При СТП кінетична енергія безпосередньо перетвориться в теплову, причому генерування тепла відбувається строго локалізовано в тонких приповерхневих шарах металу [3].

На рис. 1 наведені установка і схема з'єднання напускового типу СТП різнорідних металів.



а *б*

Рис. 1. Установка (а) і схема процесу СТП (б): 1 – виріб; 2 – заплічники; 3 – пін інструменту спеціального профілю; $V_{св}$ – швидкість зварювання; $V_{вр}$ – швидкість обертання

У даній роботі авторами способом СТП зварені і досліджені сполуки Cu-Cu і Ni–Cu, елементи яких відрізняються необмеженою розчинністю, з метою використання їх для відновлення розмірів мідних плит кристалізаторів МБЛЗ і подальшого їх зміцнення нанесенням нікелю або нікелевих сплавів. Були отримані і вивчені основні зони зварювання. Макроструктура міді, нанесеної на зразок мідної плити, приведена на рис. 2.

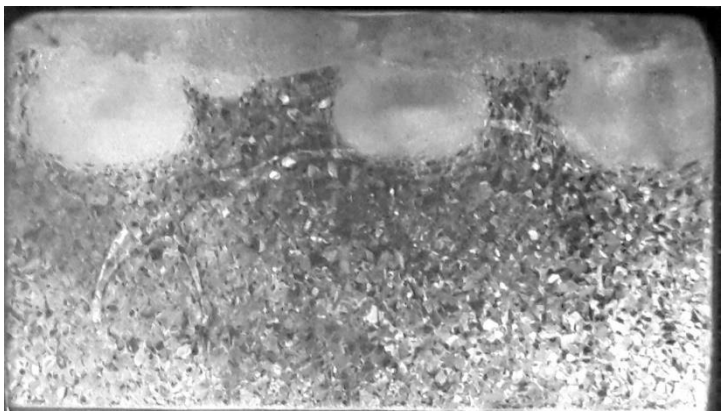


Рис. 2. Макроструктура нанесеного металу на модельний об'єкт з міді марки М1 методом СТП, ×5

Як видно на рис. 2, був отриманий якісний шов з відсутністю дефектів у вигляді пір, тріщин, несуцільностей. У зоні динамічної рекристалізації спостерігається значне подрібнення зерен. На рис. 3 приведена гістограма розподілу мікротвердості по зварювальному шву мідь-мідь.

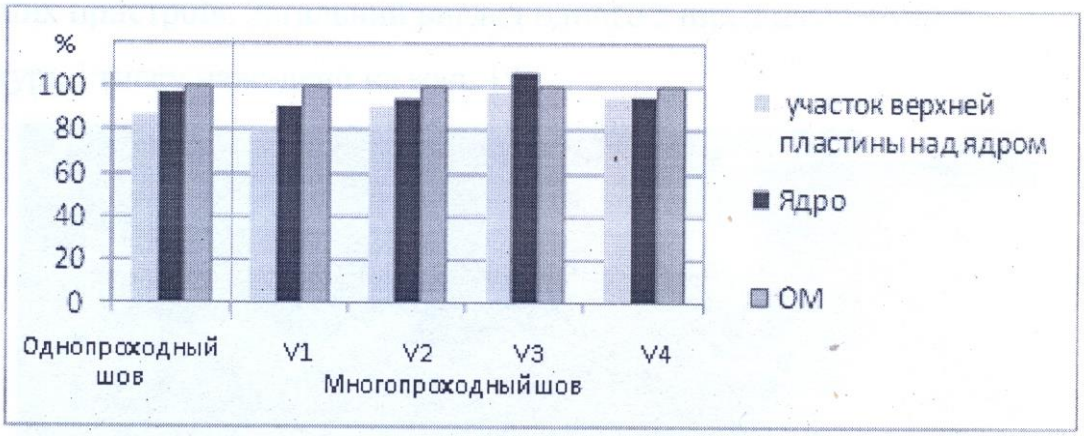
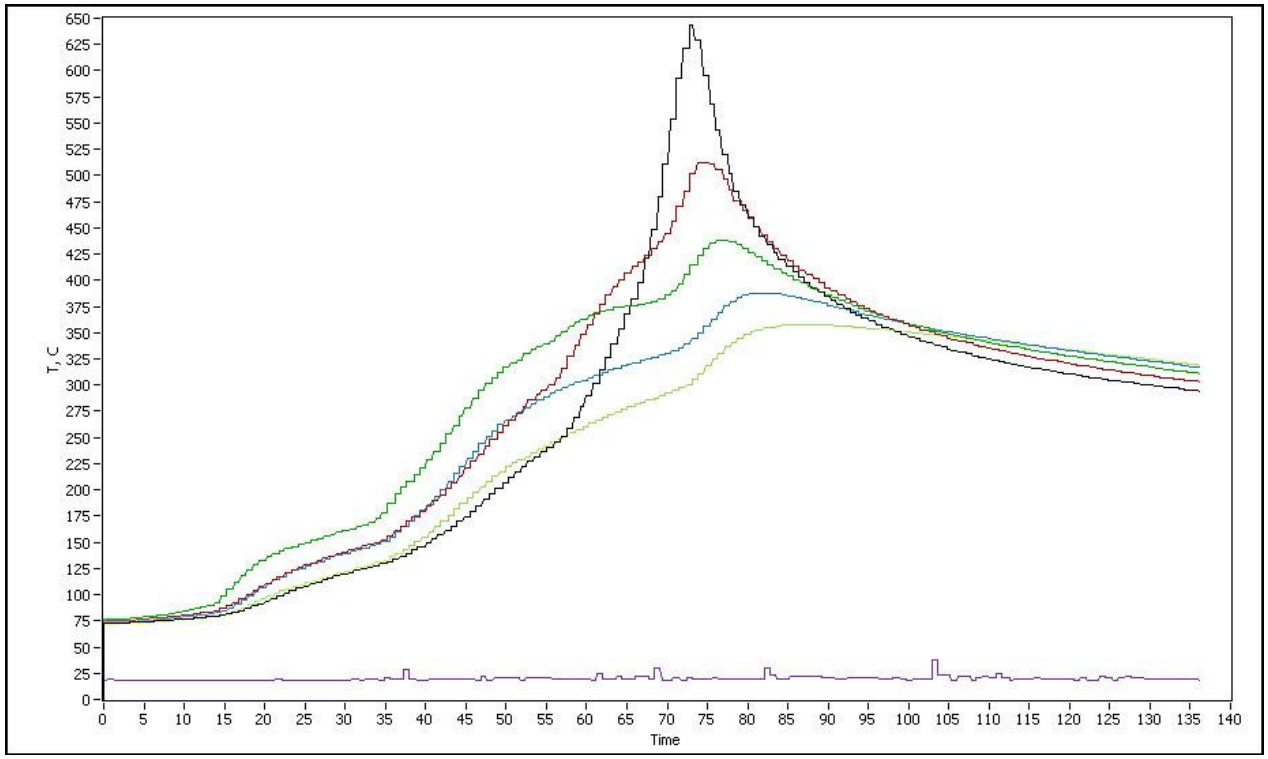


Рис. 3. Гістограма розподілу мікротвердості по зварювальному шву мідь-мідь

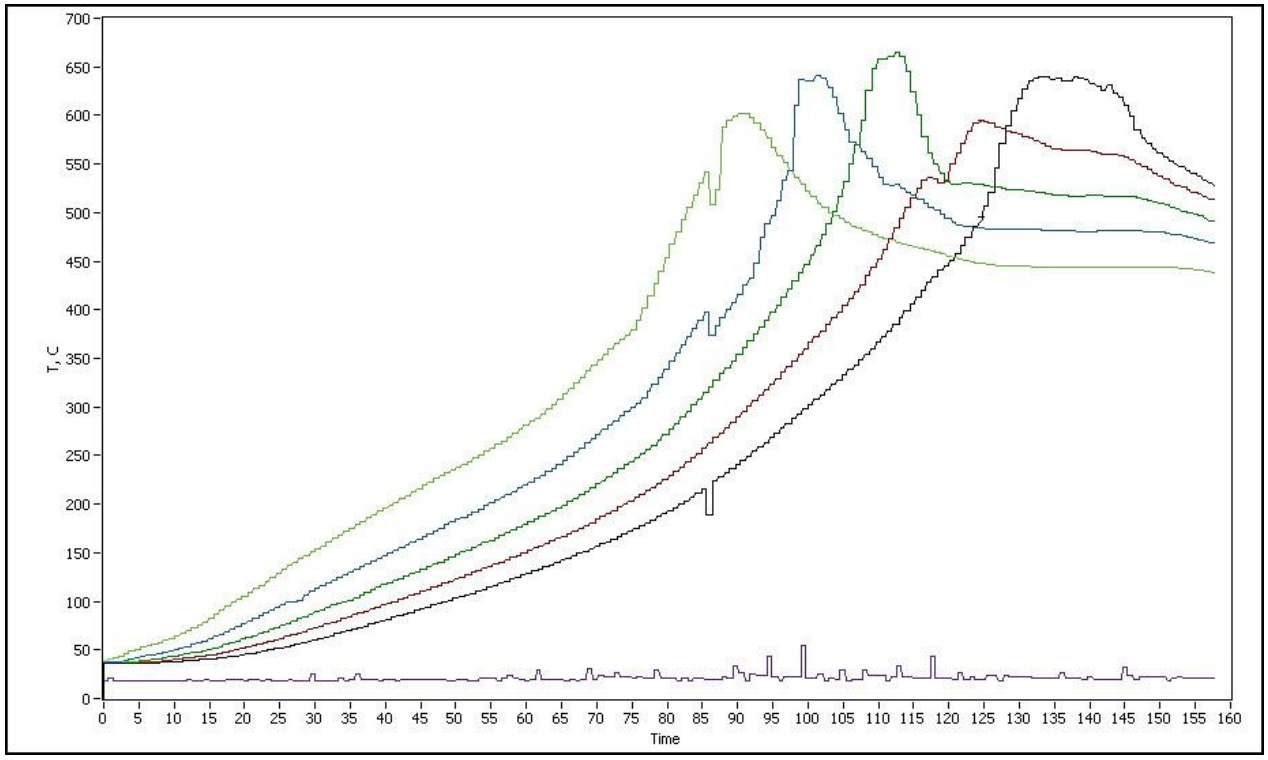
У зв'язку з високою пластичністю міді, не дивлячись на різницю в розмірах зерен одержуваних структур, особливих відмінностей в механічних властивостях не спостерігається.

Як показали наші дослідження міцності на розрив, на згин, ударної в'язкісті, всі механічні властивості знаходилися на рівні відповідних показників основного металу. Мікротвердість досягала 80–90% основного металу і збільшувалася до 100% основного металу з ростом оборотів інструмента. Так, при швидкості переміщення 110 мм / хв і швидкості обертів інструмента 140 об/хв утворилося з'єднання практично рівноміцне основному металу.



а

Рис. 4. Розподіл температури по ширині зварного шва (а) і по глибині зварного шва (б)



б

Рис. 4. Закінчення

Паралельно в процесі наплавлення проводилися виміри температур процесу (рис. 4), які були вище температури рекристалізації, однак не перевищували температури плавлення.

Другий етап роботи стосувався наплавлення нікелю на мідь.

Загальний вигляд мікрошліфа зразка міді з нанесеним нікелем наведено на рис. 5 (поперечний розріз).

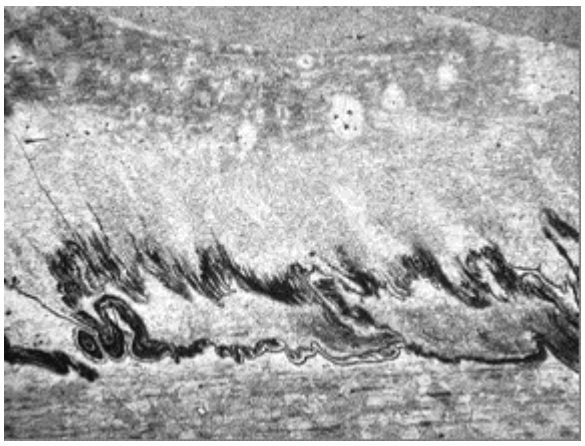


Рис. 5. Мікроструктура з'єднання нікель - мідь, отриманого СТП, подовжній перетин травлення (×25)

Спостерігається перемішування шарів нікелю і міді без активної взаємодії.

У зоні з'єднання нікелю та міді відбувається взаємне проникнення цих металів на глибину до 3 мм. Масоперенос металів відзначений у вигляді взаємопроникаючих смуг, що чергуються, спрямованих в бік руху пін інструменту (рис. 5).

Методом РСМА встановлено, що на межах зерен відбувається незначна дифузія міді в нікель.

Отримані результати дали можливість розробити новий процес зварювання в твердій фазі для відновлення мідних кристалізаторів безперервного розливання сталі, а також для нанесення на них нікелевих і нікель-хромових покриттів.

Проведення СТП здійснювалося досить просто. На наплавлену ділянку сегмента мідної плити, що попередньо відфрезеровано до певного рівня, накладається мідна пластина необхідного складу і форми і надійно закріплюється за допомогою струбцин. Потім обертається циліндричний інструмент з твердих сплавів на основі вольфраму ВК-10 з виступаючим штирем, впроваджується в пластину, створюючи перемішування металу, який наплавляється, з металом основи [4].

Отримана структура нанесеного металу щільна, тріщини, непровари і пори відсутні. Металографічні дослідження підтверджують цей висновок. Заміри мікротвердості нанесеної міді показали ідентичність твердості міді самої плити. Аналізи показали, що розчинення кисню в нанесеному шарі не спостерігалося.

Заключним етапом зміцнення мідних плит кристалізаторів є нанесення 3 мм шару нікелю Н1 методом СТП на заздалегідь сплановану поверхню [5].

Для нанесення на мідну плиту нікелю, що має більш високу температуру плавлення в порівнянні з міддю, знадобилося використовувати не тільки інші матеріали для інструменту, але і змінити його конструкцію. Кращі результати показують тверді сплави типу кубічного нітриду бору.

Такі інструменти мають підвищену міцність і жароміцність, що дозволяє їх використовувати до температур 1000–1200 °С.

Нанесення проводили на установці для відновлення мідних плит. Для зменшення окислення інструменту в процесі роботи використовувався охолоджуючий обдув його інертним газом (рис. 6). Для зниження викривлення плит при наплавленні нікелю використовували водяне охолодження. На рис. 6 показано процес нанесення шару нікелю на мідну плиту.



Рис. 6. Процес нанесення 3 мм шару нікелю на мідну плиту МБЛЗ методом СТП

Після нанесення нікелю поверхня плити МБЛЗ шліфується.

Висновки

Таким чином, показана можливість зварювання та отримання покриттів на мідь методом ЗТП, розроблено нову технологію, за допомогою якої була відновлена контрольна партія мідних плит МБЛЗ з наступним нанесенням покриття з нікелю та передана на металургійний завод для експлуатації.

M.A. Polecshuk, **V.I. Zelenin**, **A.U. Tunik**, **L.I. Adeeva**, **I.M. Popovich**

Ye. O. Paton Electric Welding Institute of National Academy of Sciences of Ukraine

APPLICATION OF METHOD OF WELDING BY FRICTION WITH MIXING FOR SURFACING OF COPPER CRYSTALLIZERS

A technology has been developed for surfacing copper molds by the method of friction with stirring (STM), which allows surfacing copper on molds with subsequent application of a wear-resistant metal coating.

The possibility of surfacing nickel on a copper plate by friction with stirring using a tool made of tungsten-bearing materials and cubic boron nitride is shown. The temperatures and forces acting during friction stir surfacing of copper and nickel on copper plates of molds have been determined.

***Key words**: surfacing, stirring friction, copper plate, recovery, mold, tool, pin, copper, nickel.*

М.А. Полещук, **В.И. Зеленин**, **А.Ю. Туник**, **Л.И. Адеева**, **И.М. Попович**

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

ПРИМЕНЕНИЕ СПОСОБА СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ДЛЯ НАПЛАВКИ МЕДНЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ

Разработана технология наплавки медных кристаллизаторов способом трения с перемешиванием (НТП), позволяющая наплавлять на кристаллизаторы медь с последующим нанесением износостойкого металлического покрытия.

Показана возможность наплавки никеля на медную плиту методом трения с перемешиванием с использованием инструмента из кубического нитрида бора и твердосплавных вольфрамсодержащих материалов. Определены температуры и усилия, действующие при наплавке меди и никеля трением с перемешиванием на медные плиты кристаллизаторов.

***Ключевые слова:** наплавка, трение с перемешиванием, медная плита, восстановление, кристаллизатор, инструмент, пин, медь, никель.*

Література

1. Седерквист Л. Сварка на тысячелетия. // Светсарен–2005. – № 2 – С. 31–32 [in Russian].
2. Масато Т. Кристаллизаторы установок непрерывной разливки стали от «Mashima Kosan» // Междунар. науч.-практ. семинар «Электроплакирование и термическое напыление». –Екатеринбург, 2009. – С. 1–19.
3. Штрикман М. М. Состояние и развитие процесса сварки трением линейных соединений (обзор) // Сварочное производство. – 2007. – № 10 – С. 25–32.
4. Инструменты для наплавки меди трением с перемешиванием / В. И. Зеленин, Н. Г. Третьяк, В. А. Лукаш, и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 12. – К.: Изд-во «ЛОГОС», 2009. – С. 464–466.

5. Восстановление плит медных кристаллизаторов непрерывной разливки стали методом наплавки трение с перемешиванием. / В. И. Зеленин, М. А. Полещук, Е. В. Зеленин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 13. – К.: Изд-во «ЛОГОС», 2010. – С. 476–479.

Надійшла 03.08.21

References

1. Sederkvist, L. (2005). Svarka na tysiacheletiia [Welding for a millennium]. Svetsaren-2005, 2, 31–32 [in Russian].
2. Масато, Т. (2009). Kristallizatory ustanovok nepreryvnoi razlivki stali ot «Mashima Kosan» [Continuous casting molds from «Mashima Kosan»]. Electroplating and thermal spraying'09: *Mezhdunarodnyi nauchno-prakticheskii seminar – International scientific and practical seminar*. (pp. 1–19). Екатеринбург [in Russian].
3. Shtrikman, M. M. (2007). Sostoianie i razvitie processa svarki treniem lineinykh soedinenii (obzor) [State and development of the process of friction welding of linear joints (review)]. *Svarochnoe proizvodstvo – Welding production, 10,* 25–32.
4. Zelenin, V. I., Tretiak, N. G., Lukash, V. A., et al. (2009). Instrumenty dlia naplavki medi treniem s peremeshivaniem [Friction Stirred Copper Cladding Tools] *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 12, 464–466 [in Russian].
5. Zelenin, V. I., Poleshchuk, M. A., Zelenin E. V., et al. (2010). Vosstanovlenie plit mednykh kristallizatorov nepreryvmnoi razlivki stali metodom naplavki treniem s peremeshivaniem [Restoration of plates of copper molds for continuous casting of steel by surfacing, friction with stirring]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 13,* 476–479 [in Russian].

УДК 539.216:621.762 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-430-439

В.В. Івженко, канд. техн. наук, **С. М. Дуб**, д-р техн. наук, **В.М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук, **Т.О. Косенчук**

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

РОЗРОБКА ТЕРМОСТІЙКОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ НІТРИДУ КРЕМНІЮ З ПІДВИЩЕНОЮ ЗНОСОСТІЙКІСТЮ

Вивчені закономірності спікання під тиском матеріалів з порошкових систем Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3, Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2. Досліджені особливості формування структури, фазовий склад і властивості отриманих матеріалів. Визначено, що структура матеріалу системи Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2 складається з основної матричної фази і другої фази в вигляді включень, у якій титан, азот і кремній є основними елементами. Показано, що додатково при спіканні проходить значна дифузія до включень ітрію. Встановлено, що при збільшенні вмісту оксиду алюмінію тріщиностійкість матеріалу зменшується з 5,3 до 4,8 МПа·$м^{0,5}$, а зносостійкість – на ~8%.

Встановлено, що при введенні в вихідну шихту гідриду титану до 15 % TiH_2 тріщиностійкість композиту збільшується з 5,3 до 7,1 МПа·$М^{0,5}$, а зносостійкість – на ~22%.

***Ключові слова**: нітрид кремнію, нітрид титану, спікання під тиском, ущільнення, структура, тріщиностійкість, твердість, зносостійкість.*

Нітрид кремнію має значний потенціал для виготовлення високотемпературних, зносостійких та корозійностійких матеріалів внаслідок високої твердості, міцності, високого опору повзучості та значної стійкості до окислення [1].

Технологія спікання під тиском (гарячого пресування) широко використовується в порошковій металургії тугоплавких сполук для отримання матеріалів з мінімальною пористістю. Змінюючи параметри процесу, а саме температуру, тиск, тривалість витримки, можно отримувати матеріали з різною структурою.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України має 40–річний досвід розробки нітридкремнієвих матеріалів. Розроблено ряд технологічних процесів виготовлення з них виробів для використання в машинобудуванні, металургії, космічній техніці [2–8].

Мета роботи полягає у вивченні закономірностей формування структури та властивостей матеріалів з порошкової системи Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2 і розробки композиту з високою зносостійкістю до температур 1200 °С.

Для дослідження використовували порошок нітриду кремнію виробництва ІСМ РАН (РФ) з вмістом α-фази 79%, середнім розміром часток 12,5 мкм; оксиду ітрію марки ИТО-И ОСТ 48-2081 виробництва КГЗК (Киргизія) розміром часток 6,3 мкм; оксиду алюмінію розміром часток 0,3 мкм. Хімічний склад і дисперсність вихідних порошків Si_3N_4 і Y_2O_3 надані в табл. 1.

Таблиця 1. **Хімічний склад і дисперсність вихідних порошків**

№	Порошок	*d*, мкм	Вміст елементів, %					
			N	$Si_{св.}$	*Fe*	*O*	*Ca*	*Cl*
1	Si_3N_4 79% α-фази	12,5	38,1	0,12	0,1	1,55	–	–
2	Y_2O_3	6,3	–	–	0,05	–	0,01	0,1

Розмелювання порошку нітриду кремнію проводили в шаровому млині в вологому середовищі з використанням твердосплавних мелючих тіл. Тривалість розмелу становила 48 год. Після розмелу питома поверхня порошку становила 6,3 $м^2/г$, а середній розмір часток – 1,1 мкм. Розмел порошку оксиду ітрію проводили на високоенергетичному планетарному активаторі МПФ-1 (Гефест, РФ) на протязі 2 хв. Порошкові системи готувались змішуванням компонентів в стальному барабані тілами з оксиду алюмінію на протязі 24 год.

Зразки отримували гарячим пресуванням в графітових пресформах при температурі 1750 °С під тиском 25 МПа протягом 60–120 хв. Пресформи нагрівали індукційним способом. В якості параметра спікання використовували усадку по довжині зразку та величину *F*, яка дорівнює

$$F = l_1 - l_2 / l_1 - l_3,$$

де l_1, l_2, l_3 – довжина спресованого, спеченого та компактного тіла.

Густину і пористість матеріалу розраховували за методикою, регламентованою ДСТУ EN ISO 3369:2014. Вимірювання твердості по Вікерсу H_V (при навантаженні 150 Н) проводили на цифровому мікротвердомірі *Matsuzawa MXT70*. Відбиток пірамідки вивчали на

оптичному мікроскопі *NU–2E* виробництва фірми *Carl Zeiss* при 750-кратному збільшенні. Визначення характеристик міцності спечених матеріалів проводили на універсальній розривній машині *FP-10 Heckert* методом трьохточкового згину на призматичних зразках розміром 5 мм×3,5 мм×35 мм при відстані між опорами 30 мм. Швидкість навантаження становила 2 мм/хв. Визначення тріщиностійкості (в'язкості руйнування K_{1c}) проводили по методу Еванса–Чарльза по довжині радіальних тріщин з кутів відбитка індентора Віккерса. Розрахунок зносостійкості матеріалів проводили з використанням результатів досліджень залежності зносостійкості композиційного матеріалу від його твердості та тріщиностійкості [9], а саме формули

$$S = H_V^{0.5} \cdot K_{1c}^{0,75}$$

де: S – зносостійкість, H_V – твердість, K_{1c} – тріщиностійкість.

Зразки матеріалів досліджували в ТОВ «Технології Високих Енергій». Визначення кількісного та якісного фазового складу проб проводились з використанням рентгенівського дифрактометра *Inel EQUINOX*-1000, у мідному випромінюванні ($Cu_{k\alpha}$= 0,15418 нм) в умовах ковзаючої геометрії з кутом падіння рентгенівського випромінювання відносно поверхні зразку 5° із реєстрацією дифрагованого випромінювання на кутах 2θ від 10 до 110° радіальним позиційно-чутливим детектором. Зйомку зразків проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ та силі струму 15 мА. Аналіз отриманих рентгенівських спектрів здійснено з використанням програмного забезпечення Match, шляхом порівняння порошкових дифрактограм зразків з даними бази.

Фрактографічні дослідження поверхні шліфів проводилися на скануючому растровому електронному мікроскопі *ZEISS EVO 50 XVP* при збільшенні до 5000 крат. Рельєф поверхні вивчався з використанням детектора SE 1-електронів (детектор вторинних електронів (контраст рельєфу), а розподіл фаз одержували із застосуванням детектора *SZ BSD* (детектора фазового контрасту).

Система Si_3N_4–Y_2O_3 перспективна для створення керамічних матеріалів високотемпературного призначення [10]. Ця система має найбільшу високотемпературну міцність, твердість (в порівнянні з системами Si_3N_4–MgO, Si_3N_4–Al_2O_3) і в разі кристалізації міжзеренних фаз високу стійкість до дифузійної повзучості.

В табл. 2 приведені результати досліджень твердості при температурах 20; 1000; 1200; 1300 °С матеріалів систем Si_3N_4–Y_2O_3 і Si_3N_4–MgO, отриманих спіканням при температурі 1750 °С, тиску 25 МПа, витримці 60 хв.

Таблиця 2. **Твердість нітридкремнієвих матеріалів**

№	Матеріал з шихти складу, мас.%	Температура, °С Твердість, ГПа			
		20	1000	1200	1300
1	93% Si_3N_4, 7% MgO	10,7	7,0	5,4	4,4
2	90% Si_3N_4, 10% Y_2O_3	14,0	10,3	7,5	5,8

Твердість матеріалів системи Si_3N_4–Y_2O_3 більше твердості матеріалів системи Si_3N_4–MgO при температурі 20 °С на ~ 30 %, при 1000 °С – на ~ 45 %, при 1200 °С – на ~ 40 %, при 1300 °С – на ~ 30 %.

Але разом з цим кераміка з нітриду кремнію з домішками оксиду ітрію характеризується низькою стійкістю до окислення. За літературними даними при температурах вище 1000–1200 °С відбувається деградація міцності за рахунок інтенсивного окислення [10]. Підвищити окалиностійкість матеріалів Si_3N_4–Y_2O_3 можливо введенням

оксиду алюмінію. Зазвичай сумарна кількість Y_2O_3 та Al_2O_3 не перевищує 10 мас.%. При цьому найбільша міцність спостерігається при вмісту Y_2O_3 – 6-8 мас.%, і Al_2O_3 – 2–4 мас.%.

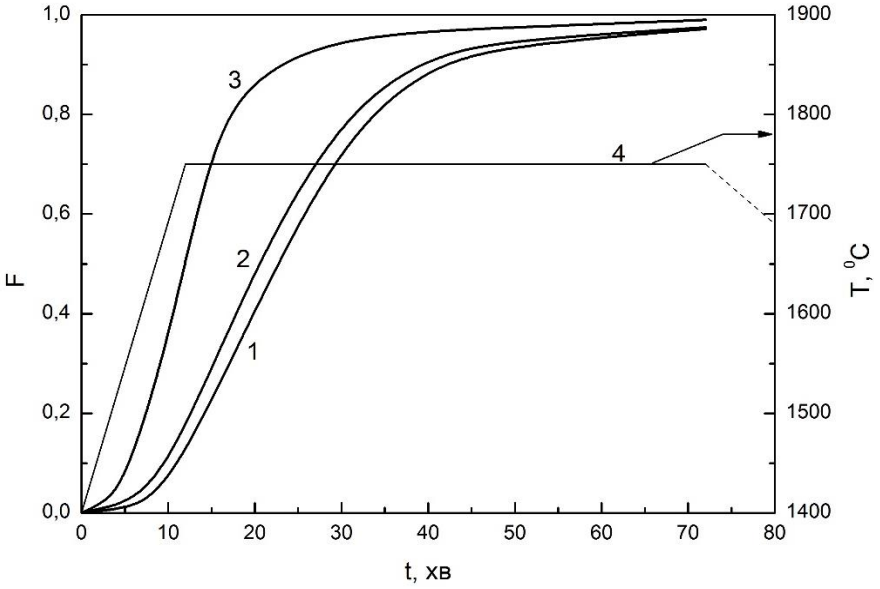


Рис. 1. Залежність ступеня ущільнення (F) матеріалів 90 Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3 (1), 90 Si_3N_4–6 Y_2O_3–4 Al_2O_3 (2), 93 Si_3N_4–7 MgO (3) від часу спікання під тиском (t) і температури (T); залежність температури (T) від часу спікання під тиском (t) (4)

В роботі досліджували матеріали наступних вихідних складів: 90% Si_3N_4, 8% Y_2O_3, 2% Al_2O_3; 90% Si_3N_4, 6% Y_2O_3, 4% Al_2O_3. Кінетику ущільнення матеріалів вивчали при наступних режимах гарячого пресування: нагрів до температури 1400 °С, витримка 60 хв., додавання тиску, нагрів до температури 1750 °С зі швидкістю 30 град/хв., спікання при тиску 25 МПа. Попередньо зразки матеріалів пресували при кімнатній температурі при тиску 150 МПа. На рис. 1 представлені залежності відносної зміни розмірів зразків ∅80 мм масою 200 г. Для порівняння надана залежність відносної зміни розміру зразка ∅80 мм масою 200 г матеріалу системи Si_3N_4–MgO.

Дослідження показали, що ущільнення зразків з нітриду кремнію з домішками оксидів ітрію та алюмінію починається при температурах значно більш високих, ніж зразків з нітриду кремнію з домішкою оксиду магнію, а саме при ~ 1700 °С проти ~ 1500 °С. Швидкість ущільнення зразка матеріалу 90 Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3 на першій стадії спікання нижче, ніж зразка матеріалу 90 Si_3N_4–6 Y_2O_3–4 Al_2O_3, і значно нижче, ніж зразка матеріалу 93 Si_3N_4–7 MgO. Але на другій стадії спікання під тиском швидкість ущільнення зразків матеріалів, отриманих з шихт 1 і 2, суттєво вище, ніж зразка матеріалу, отриманого з шихти 3. Друга стадія ущільнення наступає в матеріалах з нітриду кремнію з домішками оксидів ітрію і алюмінію через ~35 хв., тоді як в матеріалі системи Si_3N_4– MgO через ~15 хв.

З метою відпрацювання процесу спікання під тиском матеріалів на основі нітриду кремнію та оксидів ітрію й алюмінію були проведені дослідження впливу температури та часу витримки на пористість та тріщиностійкість кераміки. Дослідження проводили на зразках діаметром 80 мм, отриманих при тиску 25МПа. В табл. 3 представлені результати досліджень.

Як показує аналіз результатів досліджень зразків матеріалів оптимальною температурою спікання є 1750 °С (при більш високих температурах спостерігається значна дисоціація нітриду кремнію), оптимальною витримкою є 120 хв.

Таблиця 3. **Вплив температури та часу витримки на пористість і тріщиностійкість матеріалів 90 Si_3N_4–6 Y_2O_3–4 Al_2O_3**

№	Температура, °С	Час витримки, хв.	Пористість, %	Тріщиностійкість, МПа·$М^{0,5}$
1	1700	60	8	3,8
2	1700	90	5	4,3
3	1700	120	5	4,6
4	1750	60	5	4,4
5	1750	90	3	4,7
6	1750	120	3	4,8

В табл. 4 представлені механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів складу 90% Si_3N_4 , 8% Y_2O_3, 2% Al_2O_3 та 90% Si_3N_4, 6% Y_2O_3 , 4% Al_2O_3, отриманих при 1750°С, витримці 120 хв., тиску 25МПа.

Таблиця 4. **Механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів на основі нітриду кремнію та оксидів ітрію й алюмінію**

№	Властивість	Матеріал 90 Si_3N_4 – 8 Y_2O_3 –2 Al_2O_3	Матеріал 90 Si_3N_4 – 6 Y_2O_3 –4 Al_2O_3
1	Границя міцності під час згинання, МПа	550	520
2	Тріщиностійкість, МПа·$М^{0,5}$	5,3	4,8
3	Твердість, ГПа	14,0	14,0
4	Зносостійкість	13,1	12,1

Результати обчислень зносостійкості показують, що кращу зносостійкість при температурі 20 °С має матеріал складу 90% Si_3N_4 , 8% Y_2O_3, 2% Al_2O_3.

З метою збільшення механічних властивостей гарячепресованого матеріалу 90 Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3 були проведені дослідження впливу домішки гідриду титану в вихідну шихту на структуру та властивості композиції Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiN. Кінетику ущільнення матеріалу з вихідної шихти складу 76,5% Si_3N_4, 6,8% Y_2O_3, 1,7% Al_2O_3, 15 % TiH_2 досліджували при наступних режимах гарячого пресування: нагрів до температури 1400 °С, витримка 60 хв, додавання тиску, нагрів до температури 1750 °С зі швидкістю 30 град/хв, витримка при тиску 25 МПа на протязі 60 хв. Впливу гідриду титану на швидкість ущільнення нітриду кремнію з домішками оксидів ітрію та алюмінію при вказаних параметрах гарячого пресування не виявлено.

Зразки отриманого матеріалу були досліджені методами структурного та мікрорентгеноспектрального аналізів. Мікроструктура та результати проведеного МРСА показані на рис. 2 і в табл. 5.

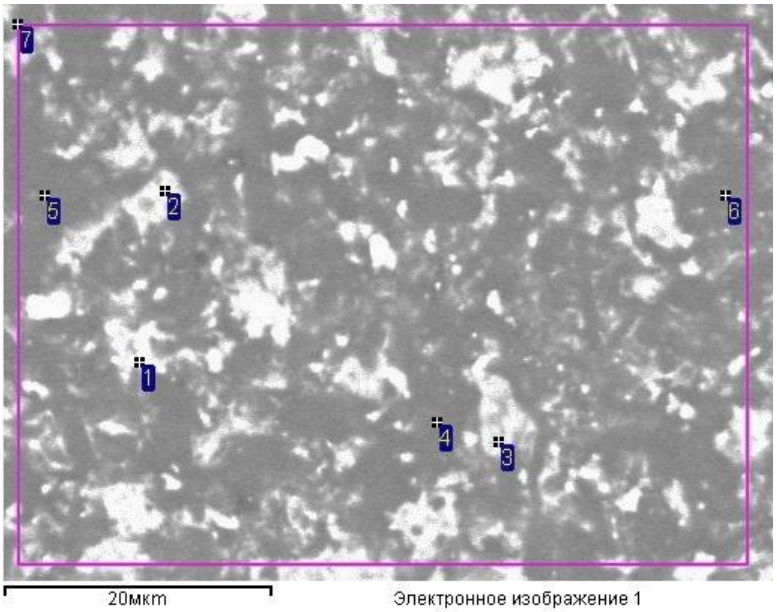


Рис. 2. Мікроструктура поверхні шліфа матеріалу 76,5 Si_3N_4–6,8 Y_2O_3–1,7 Al_2O_3–15 TiN

Таблиця 5. **Результати МРСА матеріалу 76,5 Si3N4-6,8 Y2O3- 1,7 Al2O3-15 TiN, номер спектру відповідає позначкам у мікроструктурі на рис. 2**

Спектр	В стат.	C	N	O	Al	Si	Ti	Y	W	Итог
1	Да	9.04	18.42	8.44	1.31	12.21	41.83	3.14	5.61	100.00
2	Да	7.91	14.20	8.90	1.12	7.20	49.08	6.65	4.94	100.00
3	Да	4.90	10.49	17.21	3.10	9.95	45.33	7.48	1.54	100.00
4	Да	7.71	31.94	5.38	1.64	52.17	0.39	0.56	0.21	100.00
5	Да	3.90	34.93	1.56	0.92	57.39	0.41	0.70	0.19	100.00
6	Да	4.93	34.70	3.12	1.66	52.44	2.32	0.60	0.24	100.00
7	Да	7.45	25.58	7.66	2.06	40.29	10.48	4.48	2.01	100.00
Макс.		9.04	34.93	17.21	3.10	57.39	49.08	7.48	5.61	
Мин.		3.90	10.49	1.56	0.92	7.20	0.39	0.56	0.19	

Дослідження шліфів показало утворення рівномірної структури в матеріалі. Структура матеріалу складається з основної матричної фази (позн. 4–6 на рис. 2) і другої фази в вигляді включень (позн. 1–3), у якій вміст титану становить 41,83–49,68 мас. %, азоту – 10,49–18,42 мас.%, кремнію – 7,20–12,21 мас.%, присутні також вуглець, кисень, ітрій, алюміній.

Був виконаний також порівняльний аналіз вмісту ітрію в різних зонах матричної фази і включеннях. Встановлено, що у всіх випадках вміст ітрію у включеннях більше, ніж в матриці. Це вказує на певну дифузію ітрію до включень активного титану в процесі спікання і утворення складних сполук. Зразки отриманого матеріалу були досліджені методом рентгенофазового аналізу. Результати досліджень надані у табл. 6.

Таблиця 6. **Результати кількісного рентгенофазового аналізу матеріалу 76,5 Si_3N_4– 6,8 Y_2O_3– 1,7 Al_2O_3–15 TiN**

№	Назва фази	Вміст фази, мас %
1	Silicon Nitride	48,1
2	Aluminum Titanium Oxide	16,2
3	Silicon Oxide (Cristobalite, syn)	14,6
4	Silicon Oxide (Stishovite)	11,8
5	Yttrium Silicate	8,0

В табл. 7 представлені результати досліджень механічних властивостей матеріалів з шихт вихідного складу: 90 % Si_3N_4, 8 % Y_2O_3, 2 % Al_2O (1); 81 % Si_3N_4, 7,2 % Y_2O_3, 1,8 % Al_2O_3, 10 % TiH_2 (2); 76,5 % Si_3N_4, 6,8 % Y_2O_3, 1,7 % Al_2O_3, 15 % TiH_2 (3). Для порівняння наведені властивості матеріалів з вихідної системи Si_3N_4–MgO–TiH_2 (4–6). Матеріали були отримані при тиску 25 МПа і витримці 60 хв.

Міцність матеріалів на основі нітридів кремнію та титану при використанні в якості активатора ущільнення комбінованої домішки 8 Y_2O_3-2 Al_2O_3 вище, ніж матеріалів з домішкою оксиду магнію. Але збільшення тріщиностійкості цих матеріалів з ростом включень нітриду титану становить всього ~ 15 %, тоді як матеріалів з домішкою оксиду магнію – 40-50 %.

Таблиця 7. **Механічні властивості гарячепресованих матеріалів на основі нітридів кремнію і титану**

№	Склад шихти, мас.%	Границя міцності під час згинання, МПа	Тріщино-стійкість, МПа·$М^{0,5}$
1	90 % Si_3N_4, 8 % Y_2O_3, 2 % Al_2O	591	5,0
2	81,0 % Si_3N_4, 7,2 % Y_2O_3, 1,8 % Al_2O, 10 % TiH_2	648	5,2
3	76,5 % Si_3N_4, 6,8 % Y_2O_3, 1,7 % Al_2O, 15 % TiH_2	589	5,7
4	95 % Si_3N_4, 5 % Mgo	523	4,9
5	85,5 % Si_3N_4, 4,5 % Mgo, 10 % TiH_2	603	6,0
6	80,75 % Si_3N_4, 4,25 % Mgo, 15 % TiH_2	568	7,4

З метою досягнення більшої енергії руйнування матеріалу Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiN були проведені дослідження впливу часу витримки при спіканні під тиском 25 МПа на тріщиностійкість матеріалів. В табл. 8 наведені отримані результати. Зразки для досліджень були отримані з шихт складу 90 % Si_3N_4, 8 % Y_2O_3, 2 % Al_2O (1–2); 76,5 % Si_3N_4, 6,8 % Y_2O_3, 1,7 % Al_2O, 15 % TiH_2 (3–5).

Таблиця 8. **Вплив часу витримки під тиском на тріщиностійкість матеріалів Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3 та Si_3N_4–6,8 Y_2O_3–1,7Al_2O–15 TiN**

№	Матеріал	Температура, °С	Час витримки, хв.	Тріщиностійкість, МПа·$М^{0,5}$
1	90 Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3	1750	60	5,0
2	90 Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3	1750	120	5,3
3	76,5 Si_3N_4–6,8 Y_2O_3–1,7 Al_2O–15 TiN	1750	60	5,7
4	76,5 Si_3N_4–6,8 Y_2O_3–1,7 Al_2O–15 TiN	1750	90	6,7
5	76,5 Si_3N_4–6,8 Y_2O_3–1,7 Al_2O–15 TiN	1750	120	7,1

Результати досліджень показують, що при збільшенні часу витримки під тиском тріщиностійкість матеріалу Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–15TiN підвищується до 7,1 МПа·$М^{0,5}$ (на ~ 25%). На наш погляд, таке підвищення K_{1c} виникає внаслідок кращого ущільнення

матеріалу, що приводить до зменшення кількості дефектів і збільшення термонапруженого стану в матеріалі.

В табл. 9 представлені механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів складу 90 % Si_3N_4, 8 % Y_2O_3, 2 % Al_2O_3 та 76,5 % Si_3N_4, 6,8 % Y_2O_3, 1,7 % Al_2O_3, 15 % TiN, отриманих при 1750°С, витримці 120 хв., тиску 25 МПа.

Таблиця 9. **Механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів Si_3N_4–8 Y_2O_3–2 Al_2O_3 та Si_3N_4–6,8 Y_2O_3–1,7 Al_2O–15 TiN**

№	Властивість	Матеріал 90 Si_3N_4 –8 Y_2O_3 –2 Al_2O_3	Матеріал 76,5 Si_3N_4– 6,8 Y_2O_3– 1,7 Al_2O–15 TiN
1	Тріщиностійкість, МПа·$М^{0,5}$	5,3	7,1
2	Твердість, ГПа	14,0	13,4
3	Зносостійкість	13,1	15,9

Результати обчислень показують, що зносостійкість матеріалу 76,5 Si_3N_4– 6,8 Y_2O_3– 1,7 Al_2O–15 TiN становить 15,9, що на ~ 22% більше, ніж у матеріалів 90 Si_3N_4 – 8 Y_2O_3 – 2 Al_2O_3.

Використання отриманих результатів суттєво збільшить ресурс роботи виробів з нітриду кремнію, які працюють в умовах аероабразивного і механічного зносу при температурах до 1200 °С.

Висновки

1. Досліджені кінетика спікання під тиском матеріалів системи Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3 та вплив параметрів процесу на тріщиностійкість, твердість і зносостійкість матеріалів складу 90 % Si_3N_4, 8 % Y_2O_3, 2 % Al_2O_3, 90 % Si_3N_4, 6 % Y_2O_3, 4 % Al_2O_3. Встановлено, що при збільшенні вмісту оксиду алюмінію тріщиностійкість матеріалу зменшується з 5,3 до 4,8 МПа·$М^{0,5}$, а зносостійкість – на ~ 8%.

2. Досліджена структура матеріалів вихідної системи Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3– TiH_2, отриманих спіканням під тиском в графітових прес–формах в середовищі CO_2. Визначено, що структура матеріалу складається з основної матричної фази і другої фази в вигляді включень, у якій титан, азот і кремній є основними елементами. Показано, що додатково при спіканні проходить значна дифузія до включень ітрію.

3. Досліджений вплив параметрів спікання під тиском матеріалів вихідної системи Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2 на тріщиностійкість, твердість і зносостійкість матеріалів, отриманих з порошкових композицій з 10 % TiH_2 і 15 % TiH_2 . Встановлено, що при введенні в вихідну шихту гідриду титану до 15 % TiH_2 тріщиностійкість збільшується з 5,3 до 7,1 МПа·$М^{0,5}$, а зносостійкість – на ~ 22%.

V.V. Ivzhenko, **S.N. Dub**, **V.N. Tkach, T.A. Kosenchuk**

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

DEVELOPMENT OF HEAT RESISTANT MATERIAL BASED ON SILICON NITRIDE WITH INCREASED WEAR RESISTANCE

The regularities of sintering under pressure of materials from powder systems Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3, Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2 are studied. The peculiarities of the structure formation, phase composition and properties of the obtained materials are investigated. It is determined that the material structure of the Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2 system consists of the main matrix phase and the second phase in the form of inclusions in which titanium, nitrogen and silicon are the main elements. It is shown that in addition during sintering there

is a significant diffusion to yttrium inclusions. It was found that with increasing alumina content, the crack resistance of the material decreases from 5.3 to 4.8 MPa $M^{0.5}$, and wear resistance – by ~ 8%. It was found that when titanium hydride is introduced into the initial charge up to 15% TiH_2, the crack resistance of the composite increases from 5.3 to 7.1 MPa $M^{0.5}$, and wear resistance – by ~ 22%.

***Key words**: silicon nitride, titanium nitride, sintering under pressure, seals, structure, crack resistance, hardness, wear resistance.*

В.В. Ивженко, **С. Н. Дуб**, **В.Н. Ткач**, **Т.А. Косенчук**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ

Изучены закономерности спекания под давлением материалов из порошковых систем Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3, Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2. Исследованы особенности формирования структуры, фазовый состав и свойства полученных материалов. Установлено, что структура материала системы Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–TiH_2 состоит из основной матричной фазы и второй фазы в виде включений, в которой титан, азот и кремний являются основными элементами. Показано, что дополнительно при спекании проходит значительная диффузия к включениям иттрия. Установлено, что при увеличении содержания оксида алюминия трещиностойкость материала уменьшается с 5,3 до 4,8 МПа $М^{0,5}$, а износостойкость – на ~ 8%. Установлено, что при введении в исходную шихту гидрида титана до 15% TiH_2 трещиностойкости композита увеличивается с 5,3 до 7,1 МПа $М^{0,5}$, а износостойкость – на ~ 22%.

***Ключевые слова**: нитрид кремния, нитрид титана, спекание под давлением, уплотнение, структура, трещиностойкость, твердость, износостойкость.*

Література

1. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
2. Ivzhenko V., Kuzenkova M., Svirid A., Dub S. Structure and properties of silicon and titanium nitrides – base materials // Proc. of Second Int. Symp. on brittle matrix composites (BCM-2). – Cedzyma, 1988. – P. 31–32.
3. Совершенствование конструкционных керамических материалов и керамических узлов турбины // Науч.–техн. отчет № 4500 о НИР “Аксиома–89”. Разд. ГТД; Науч.–исслед. ин–т двигателей. – М., 1989. – 89 с.
4. Совершенствование конструкционных керамических материалов и керамических узлов турбины // Науч.–техн. отчет № 4557 о НИР “Аксиома–89”. Разд. ГТД; Науч.–исслед. ин–т двигателей. – М., 1990. – 61 с.
5. Гогоци Ю. Г., Завада В. П., Ивженко В. В., Зудин Н.Н., Траскавский В.В. Прочность нитридо-кремниевой керамики в различных средах // Сверхтвердые матер. – 1990. – № 3. – С. 25–30.
6. Атаманенко Б.А., Ивженко В.В., Примак Л.П., Робур Л.И., Токайло Ю.И., Шайкович И.А. Исследование гетерофазной керамики Si_3N_4–TiN эллипсометрическим методом // Сверхтвердые матер. – 1991. – № 3. – С. 27–33.
7. Лавринович А. В., Крыль Я. А., Ивженко В. В., Исаков А.А., Назаров В.Г. Влияние механической обработки и отжига на свойства нитридокремниевой керамики // Сверхтвердые матер. – 1991. – № 3. – С. 33–36.
8. Ивженко В.В., Кайдаш О.Н., Сарнавская Г.Ф., Дуб С.Н., Попов В.А. Износо- и ударостойкая керамика на основе ковалентных соединений Si_3N_4, B_4C, SiC // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – Серия Материаловедение. – ИСМ им. В.Н. Бакуля. – К., 2011. – С. 153–161.

9. Майстренко А.Л., Дуб С.Н. Прогнозирование износостойкости хрупких материалов по твёрдости и трещиностойкости // Заводская лаборатория. - 1993. - №1. –С. 52–54.
10. Riley R. M. Silicon nitride and related materials // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 2. – P. 245–265/

Надійшла 16.06.21

References

1. Andrievskii, R.A., & Spivak I.I. (1984). *Nitrid kremniia i materialy na yeho osnove [Silicon nitride and materials based on it]*. Moscov: Metallurgiia [in Russian].
2. Ivzhenko, V., Kuzenkova, M., Svirid, A., Dub, S. (1988). Structure and properties of silicon and titanium nitrides – base materials. *Proc. of Second Int. Symp. on brittle matrix composites* (BCM-2), 31–32.
3. Nauchno–tekhnicheskii otchet № 4500 o NIR «Aksioma–89» [Scientific and technical report No. 4500 on R&D «Axiom-89». (1989). (rep.). *Sovershenstvovanie konstruktsionnykh keramicheskikh materialov i keramicheskikh uzlov turbiny [Improvement of structural ceramic materials and ceramic turbine assemblies]*. (Ser. Разд. ГТД, pp. 1–89). Moscow: Nauch.–issled. In–t dvigatelei [in Russian].
4. Nauchno–tekhnicheskii otchet № 4500 o NIR «Aksioma–89» [Scientific and technical report No. 4557 on R&D «Axiom-89». (1990). (rep.). *Sovershenstvovanie konstruktsionnykh keramicheskikh materialov i keramicheskikh uzlov turbiny [Improvement of structural ceramic materials and ceramic turbine assemblies]*. (Ser. Разд. ГТД, pp. 1–61). Moscow: Nauch.–issled. In–t dvigatelei [in Russian].
5. Gogotsi ,Yu.G., Zavada, V.P., Ivzhenko, V.V., et al. (1990). Prochnost nitrido-kremnievoi keramiki v razlichnykh sredakh [Strength of silicon nitride ceramics in various environments]. *Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials, 3*, 25–30 [in Russian].
6. Atamanenko, B.A., Ivzhenko, V.V., Primak, L.P., et.al. (1991). Issledovanie heterofaznoi keramiki Si_3N_4–TiN ellipsometricheskim metodom [Investigation of Si3N4-TiN Heterophase Ceramics by the Ellipsometric Method*]. Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials, 3*, 27–33 [in Russian].
7. Lavrinovich, A.V., Kryl, Ya.A., Ivzhenko, V.V., et.al. (1991). Vliianie mekhanicheskoi obrabotki i otzhiha na svoistva nitridokremnievoi keramiki [Effect of mechanical treatment and annealing on the properties of silicon nitride ceramics]. *Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials, 3*, 33–36 [in Russian].
8. Ivzhenko, V.V., Kaidash, O.N., Sarnavskaia, G.F. et.al. (2011). Iznoso- i udarostoikaia keramika na osnove kovalentnykh soedinenii Si_3N_4, B_4C, SiC. [Wear- and shock-resistant ceramics based on covalent compounds Si_3N_4, B_4C, SiC]. *Sintez, spekanie i svoistva sverkhtverdykh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials.* (pp. 153–161). Kiev: V. N. Bakul Institute for Superhard Materials [in Russian].
9. Maistrenko, A.L., & Dub, S.N. (1993). Prohnozirovanie iznosostoikosti khrupkikh materialov po tverdosti i treshchinostoikosti [Prediction of wear resistance of brittle materials by hardness and crack resistance]. *Zavodskaia laboratoriia – Factory laboratory, 1*, 52–54. [in Russian].
10. Riley, R. M. (2000). Silicon nitride and related materials. *J. Amer. Ceram. Soc., 83, 2,* 245–265.

УДК 621.921:547.639 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-440-446

В. С. Гаврилова, канд. техн. наук[1]; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук[2];
В. М. Ткач, д-р. фіз.-мат наук[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, Україна, e-mail: vsgavrilova@gmail.com
[2]Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21021 м. Вінниця, Україна

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИФРИКЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

Описано результати дослідження методом ядерної магнітно-резонансної спектроскопії структури органічної складової золю полісилоксанових частинок (ПСЧ), які вводяться як модифікатор під час одержання епоксидного нанокомпозиту, наведено дані сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії про його структуру. Показано, що ПСЧ являють собою наночастинки діоксиду кремнію з великим вмістом ОН груп на їхній поверхні. Одночасне введення ПСЧ і графіту до епоксидного полімеру приводить до зменшення розміру зерен епоксидної матриці та утворення гетерофазної шарової структури з рівномірним розподілом фаз. Основними елементами такої структури є домени матричної фази, пов'язані суцільними межами, упаковка яких може сприяти їхньому взаємному ковзанню при дії великих зсувних напружень.

Ключові слова: *епоксидний нанокомпозит, полісилоксанові частинки, графіт, гетерофазна шарова структура*

Вступ

На сьогодні одним із способів підвищення рівня фізико-механічних, триботехнічних, антикорозійних властивостей матеріалів є формування в них наноструктурного стану [1], для якого характерними є велика частка приповерхневих атомів з їхніми ненасиченими зв'язками, взаємодія електронів з вільною поверхнею, а також підвищена об'ємна частка меж розділу, яким притаманна нерівноважність. Високий рівень поверхневої енергії нанорозмірних частинок, введених для модифікації матеріалів та покриттів, має значний вплив на процеси когезійної та адгезійної взаємодії наночастинок з матричною фазою.

Авторами [2] розроблено епоксидно-полісилоксанове покриття для запобігання схоплюванню з інструментом під час деформуючого протягування твердосплавними протяжками деталей із титанових сплавів. Формування наноструктури відбувалося при використанні як наповнювача епоксидної матриці нанодисперсного діоксиду кремнію, синтезованого золь-гель методом, та графіту, який вводили до складу композиту для покращення трибологічних характеристик.

Органо-неорганічні нанокомпозити можуть синергічно поєднувати властивості компонентів, що вступають у взаємодію. Неорганічна складова має високу хімічну стійкість, термостабільність, стійкість до стирання; органічна сприяє покращенню гнучкості, пластичності, міцності тощо. При змішуванні цих компонентів можливе створення гібридів, що мають набагато кращі властивості, ніж окремі складові, що значно розширює можливості застосування одержаних матеріалів. Структура таких гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів являє собою трифазну систему, яка включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їхньої взаємодії [3].

В даній роботі описано результати дослідження методом ядерної магнітно-резонансної спектроскопії структури органічної складової золю полісилоксанових частинок,

які вводяться як модифікатор під час одержання епоксидного нанокомпозиту [2], наведено дані сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії про його структуру

Методика експерименту

Ядерна магнітно-резонансна спектроскопія – метод ідентифікації та вивчення речовин, що базується на ядерному магнітному резонансі (ЯМР), що дозволяє вивчати структуру і динаміку молекул в конденсованих і газовій фазах речовини. Зразок розчиняють в непротонному (часто дейтерованому) розчиннику, ампулу вміщують в ЯМР-спектрометр. Положення сигналу в спектрах ЯМР характеризують хімічним зсувом (х. з.) їх щодо еталонного сигналу [4]. Метод ядерного магнітного резонансу на протонах (ПМР (^{1}H)) було застосовано для вивчення будови золю ПСЧ.

Вивчення структури та елементного складу розробленого епоксидного нанокомпозиту проводили на растровому електронному мікроскопі *Zeiss EVO 50XVP*.

У трансмісійних електронних мікроскопах (ТЕМ), в яких електрони з енергіями від 1 кеВ до 5 МеВ проходять крізь об'єкт, вивчаються зразки у вигляді тонких плівок, фольги, зрізів і т. п. товщиною від 1 нм до 10 мкм. Зразки для дослідження подрібнювали за допомогою абразивного круга. З отриманого порошку готували суспензію в етиловому спирті. Фіксований об’єм отриманої суспензії наносили на поверхню мідної бленди, покритої формваровою плівкою, після чого висушували [5]. Приготовані таким чином препарати проглядали у трансмісійному електронному мікроскопі JEM JEOL 1230 за прискорюючої напруги 100 кВ.

Результати дослідження та їх обговорення

Спектр золю ПСЧ, наведений на рис. 1, складається з сигналів з х. з. 0,635; 1.145; 1,697; 2,088; 2,53; 2,70; 3,066; 3,43; 3,55; 3,81; 4.47 і 6,46 м. ч. Сигнали з х. з. 1,145 і 3,55 м. ч. відповідають протонам CH_3- і CH_2-груп етильної складової золю ПСЧ, з х. з. 2,088 – CH_3-групи ацетону; 2,53; 2,70; 3,066; 3,43 і 3,81 м. ч. – CH_2- і CH-групам органічної частини ПСЧ.

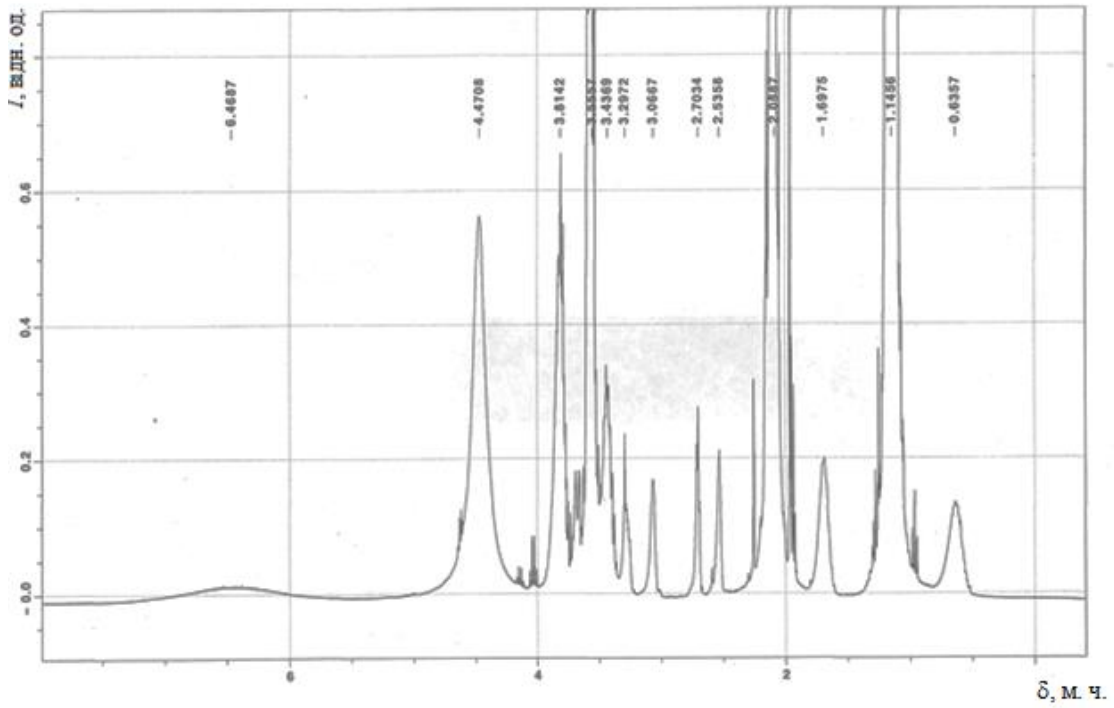
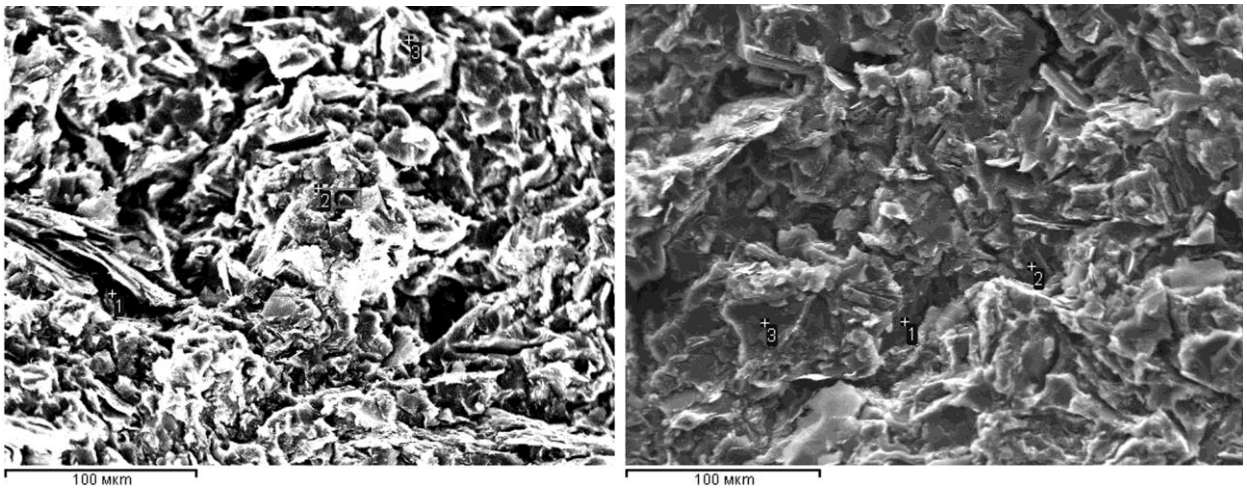


Рис. 1. Спектр ПМР золю полісилоксанових частинок

Сигнали з х. з. 4,47 і 6,46 м. ч. відповідають воді й іонам H^+ кислоти, (використаної як каталізатор гідролізу алкоксидів силіцію), які взаємодіють з ОН-групами, що містяться в золі ПСЧ (–С–ОН і поверхневих груп –Si–OH). Сигнал з х. з. 4.47 м. ч. часто зустрічається в силікатовмісних системах і відповідає протонам сильно асоційованої води поблизу поверхні частинок SiO_2, оскільки х. з. близький до такого для об'ємної води (ймовірно, слабо пов'язаної з поверхнею частинок) [6]. Широкий сигнал у більш слабкому полі з х. з. 6.46 м. ч. пов'язаний з протонами кислоти в золі, їхнім обміном з протонами води і взаємодією з ОН-групами золю ПСЧ. Наявність сигналів з х. з. 0,635 та 1,697 м. ч. може бути пов'язана зі слабо асоційованою водою (з меншою кількістю водневих зв'язків на молекулу води) в ПСЧ.

Таким чином, в результаті реакції гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану утворюються наночастинки діоксиду кремнію з великим вмістом ОН-груп на їхній поверхні.

Методом сканувальної електронної мікроскопії було зафіксовано відмінності структури й елементного складу епоксидного композиту при введенні графіту без ПСЧ (зразок 1) і одночасному введенні графіту і ПСЧ (зразок 2) (рис. 2, табл. 1).



а *б*

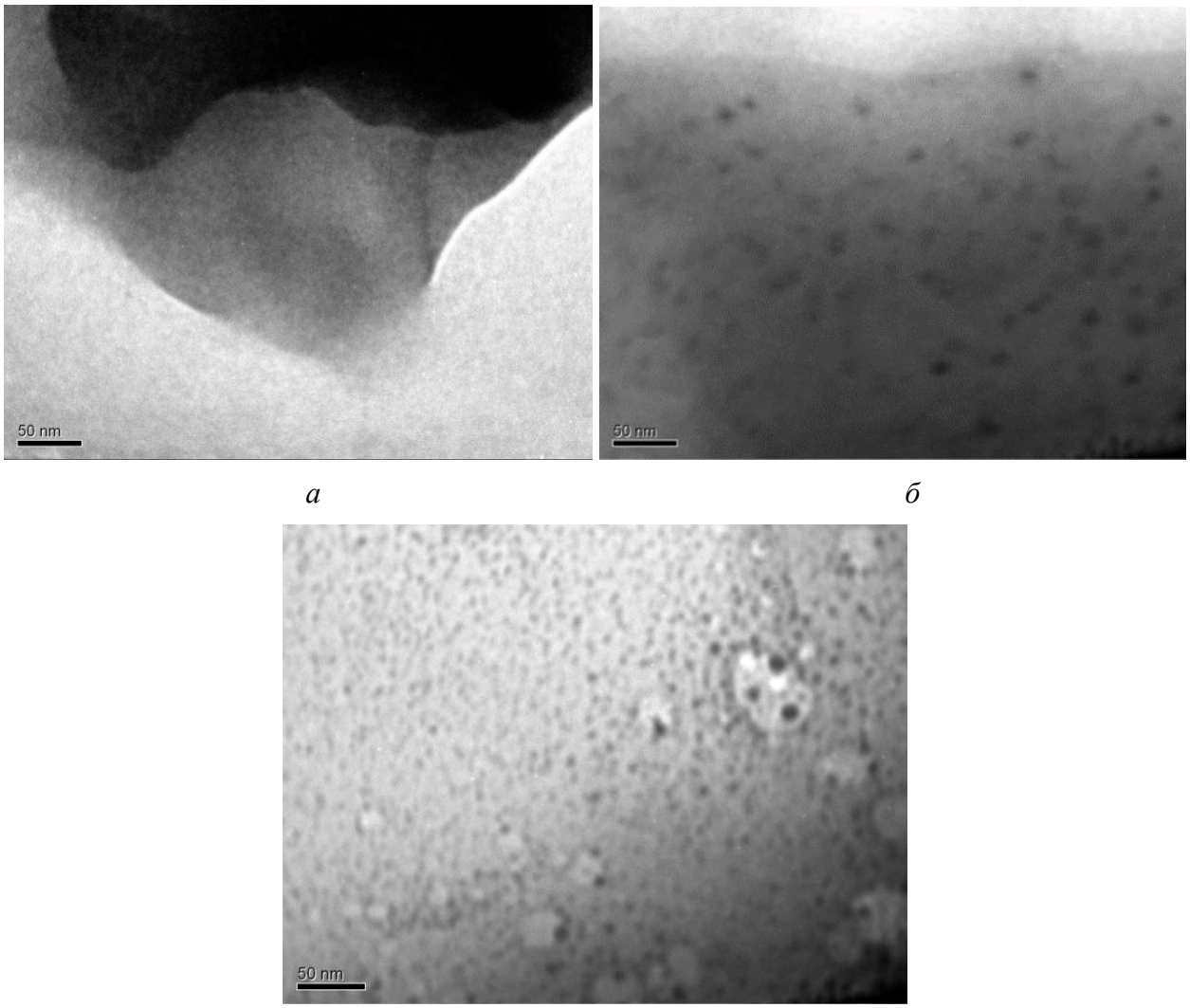
Рис. 2. Структура зразків епоксидного композиту, одержаних при додаванні графіту: без ПСЧ, зразок 1 (а) і одночасному введенні графіту і ПСЧ, зразок 2 (б); елементний склад виділених ділянок наведено в табл. 1

Таблиця 1. **Вміст елементів на різних ділянках структури зразків композиту**

Зразок	Ділянка	Вміст елементів, % (за масою)		
		C	O	Si
1	1	–	–	–
	2	100,00	–	–
	3	83,33	16,67	–
2	1	83,10	14,40	2,50
	2	93,08	6,92	–
	3	95,58	1,41	3,01

Як видно на рис. 2, в зразку 2 пори практично відсутні. У той же час у зразку 1 присутня значна кількість мікропор, ідентифікованих методом локального рентгеноспектрального аналізу (див. табл. 1), що може бути викликано гіршою змочуваністю поверхні графіту полімерною матрицею, яка не містить модифікуючих добавок ПСЧ.

За даними ТЕМ, збільшення концентрації полісилоксанових частинок в епоксидному композиті приводить до зменшення їхнього розміру від 7–12 до 5–10 нм (рис. 3). Межі зерен епоксидної матриці композиту сформовані скупченням агрегатів ПСЧ розміром 0,5–2,0 мкм.



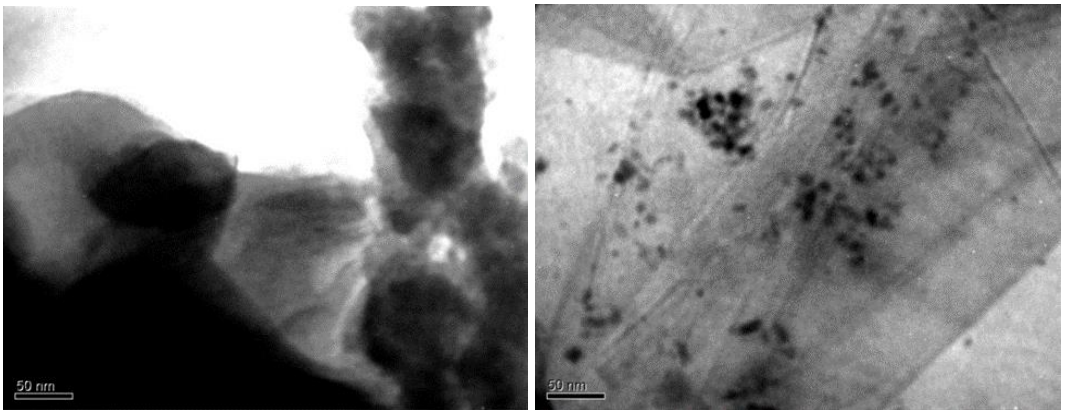
а *б*

в

Рис. 3. ТЕМ зображення структури епоксидного полімеру (а) та композитів на основі епоксидного полімеру з добавками 1 % та 3 % ПСЧ, (б) та (в)

При одночасному введенні ПСЧ і графіту формується структура, де основними елементами є домени матричної фази, пов'язані суцільними досконалими межами, упаковка яких сприяє їхньому взаємному ковзанню при дії великих зсувних напружень (рис. 4).

Вивчення деформаційно-міцнісних і адгезійних властивостей розробленого епоксидно-полісилоксанового нанокомпозита показало, що в результаті спільного впливу модифікатора (ПСЧ) та антифрикційного наповнювача (графіту) на процес формування тривимірної сітки полімеру в процесі твердіння і, як наслідок, на структуру композита граничне напруження під час розриву збільшується в 1,7 рази, а гранична деформація під час розриву – в 1,3 рази. Адгезійна міцність до титанового сплаву під час зсуву зростає в 1,6 разів [7].



а *б*

Рис. 4. ТЕМ зображення структури композитів на основі епоксидного полімеру з добавками: графіту (а), 3 % ПСЧ і графіту (б)

Висновки

За даними ПМР, в результаті реакції гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану утворюються наночастинки діоксиду кремнію з великим вмістом ОН-груп на їхній поверхні.

Методами сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що вихідний епоксидний полімер має однорідну аморфну структуру. Введення полісилоксанових частинок викликає утворення зерен епоксидної матриці, в яких рівномірно розміщуються вказані частинки. Збільшення концентрації полісилоксанових частинок з 1 до 3 % (за масою) в епоксидному композиті приводить до зменшення їхнього розміру від 7–12 до 5–10 нм. Границі зерен епоксидної матриці композиту сформовані скупченням агрегатів ПСЧ розміром 0,5–2,0 мкм.

Показано, що одночасне введення ПСЧ і графіту приводить до утворення гетерофазної шарової структури з рівномірним розподілом фаз. Основними елементами такої структури є дрібнодисперсні зерна матричної фази, пов'язані суцільними межами, упаковка яких може сприяти їхньому взаємному ковзанню при дії великих зсувних напружень.

При одночасному введенні графіту і ПСЧ в утвореному композиті відсутні пори. У той же час при введенні графіту без ПСЧ в композиті присутня значна кількість мікропор, що може бути викликано гіршою змочуваністю поверхні графіту полімерною матрицею, яка не містить модифікуючих добавок ПСЧ.

V. S. Havrylova[1], **S. V. Zhyltsova**[2], **V. M. Tkach**[1]

[1]*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine*
[2]*Vasyl Stus Donetsk National University*

STRUCTURAL FEATURES OF POLYMER NANOCOMPOSITE AS A PROSPECTIVE ANTIFRICTION MATERIAL

The results of studying the structure of the organic component of the sol of polysiloxane particles (PSP), which are introduced as a modifier in the preparation of an epoxy nanocomposite, are described by method of nuclear magnetic resonance spectroscopy. Data of scanning and transmission electron microscopy on its structure are given. It is shown that PSPs are silicon dioxide nanoparticles with a high content of OH-groups on their surface. The simultaneous introduction of PSP and graphite into the epoxy polymer leads to a decrease in the grain size of the epoxy matrix and the formation of a heterophase layered structure with a uniform distribution of phases. The main elements of this structure are the domains of the matrix phase connected by solid boundaries, the packing of which can facilitate their mutual sliding under the action of high shear stresses.

***Key words**: epoxy nanocomposite, polysiloxane particles, graphite, heterophase layered structure*

В. С. Гаврилова[1], **С. В. Жильцова**[2], **В. М. Ткач**[1]

[1]*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины*
[2]*Донецкий национальный университет им. Василия Стуса*

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Описаны результаты исследования методом ядерной магнитно-резонансной спектроскопии структуры органической составляющей золя полисилоксановых частиц (ПСЧ), которые вводятся как модификатор при получении эпоксидного нанокомпозита, приведены данные сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии о его структуре. Показано, что ПСЧ представляют собой наночастицы диоксида кремния с большим содержанием ОН-групп на их поверхности. Одновременное введение ПСЧ и графита в эпоксидный полимер приводит к уменьшению размера зерен эпоксидной матрицы и образованию гетерофазной слоистой структуры с равномерным распределением фаз. Основными элементами такой структуры являются домены матричной фазы, связанные сплошными границами, упаковка которых может способствовать их взаимному скольжению при воздействии больших сдвиговых напряжений.

***Ключевые слова**: эпоксидный нанокомпозит, полисилоксановые частицы, графит, гетерофазная слоистая структура*

Література

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Пат. на винахід 107527 Україна, МПК, C10M 175/00 C08L 63/00. Антифрикційний матеріал для холодної обробки металів тиском / В.С. Гаврилова, В.М. Михальчук, С.В. Жильцова, Т.І. Григоренко, І.Ю Ростоцький, С.Є. Шейкін, Є.О. Пащенко, О.М. Кошкін; заявник і патентовласник – Інститут надтвердих матеріалів НАН України. Заявл. 24.07.13. Опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
3. Мишак В.Д., Семиног В.В., Гомза Ю.П., Несін С.Д., Клепко В.В. Епоксидні нанокомпозити. Структура та властивості // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 144–151.
4. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики. Навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів / Д.О. Мельничук, С.Д. Мельничук, В.М. Войціцький та ін.: за ред. акад. Д.О. Мельничука. – К.: ЦП «Компринт», 2016. – 289 с.
5. Щербатюк М.М., Бриков В.О., Мартин Г.Г. Підготовка зразків рослинних тканин для електронної мікроскопії (теоретичні та практичні аспекти). Метод. посіб. – К.: Талком, 2015. – 62 с.
6. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V. at. al. Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behaviour of water bound to lactic acid bacteria // RSC Adv. – 2015, N. 5. P. 7734–7739; https://doi.org/10.1039/C4RA15220D.
7. Gavrilova V.S., Pashchenko E.A., Zhil'tsova, S.V., at al. Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys // Journal of Superhard Materials. – 2017. – V. 38, N 6. – P. 405–415; https://doi.org/10.3103/S1063457617060041.

Надійшла 01.07.21

References

1. Andrievskii, R.A., & Ragulia, A.V. (2005). *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow: Izdatelskii tsentr «Akademiia» [in Russian].
2. Havrylova, V. S., Mykhalchuk, V. M., Zhyltsopva, S. V., et al. (2015). Patent of Ukraine 107527.
3. Myshak, V.D., Semynoh, V.V., Homsa, Yu.P., at al. (2008). Epoksydni nanokompozyty. Struktura ta vlastyvosti [Epoxy nanocomposites. Structure and properties]. *Polimernyi zhurnal – Polymer journal, 30, 2,* 144–151. [in Ukrainian].
4. Melnychuk, D.O., Melnychuk, S.D., Voitsitskyi, V.M., at al. (2016). *Analitychni metody doslidzhen. Spektroskopichni metody analizu: teoretychni osnovy i metodyky [Analytical research methods. Spectroscopic methods of analysis: theoretical foundations and methodologies]*. D.O. Melnychuk, (Ed.). Kyiv: TsP «Komprynt» [in Ukrainian].
5. Shcherbatiuk, M.M., Brykov, V.O, & Martyn, H.H. (2015). *Pidhotovka zrazkiv roslynnykh dlia elektronnoi mikroskopii (toretychni ta praktychni aspekty). Metodychnui posibnyk. [Preparation of plant tissue samples for electron microscopy (theoretical and practical aspects). Methodical manual]*. Kyiv: «Talkom» [in Ukrainian].
6. Gun'ko, V.M., Turov, V.V., Krupska, T.V., at al. (2015). Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behavior of water bound to lactic acid bacteria. *RSC Adv., 5,* 7734–7739. https://doi.org/10.1039/C4RA15220D.
7. Gavrilova, V.S., Pashchenko, E.A., Zhil'tsova, S.V., at al. (2017). Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys. *J. Superhard Materials, 38, 6,* 405–415. doi.org/10.3103/S1063457617060041

УДК 542.91:621.762 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-446-450

Н. В. Сергієнко; **О. М. Кайдаш**, **І. П. Фесенко**, доктори технічних наук,
О. В. Харченко, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, E–mail: oka07@ism.kiev.ua

ВПЛИВ ОКСИДНИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕС ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИПАРНИКІВ

Вивчено вплив активуючих добавок оксидів алюмінію і магнію на усадку гарячепресованого матеріалу TiB_2–BN–AlN. Одержані щільні композити випробували у вакуумній металізаційній установці. Показано, що присутність кисню в гарячепресованому матеріалі знижує якість покриттів, отриманих при випаровуванні з його поверхні алюмінію, за рахунок переходу присутнього в композиті кисню в матеріал покриття.

***Ключові слова**: композиційний матеріал, гаряче пресування, диборид титану, випарник, вакуумна металізаційна установка*

Створення нових машин, апаратів, та інтенсифікація технологічних процесів значною мірою обумовлені наявністю матеріалів з певним рівнем електрофізичних властивостей. Розробка високотемпературних матеріалів потрібна для здійснення процесу вакуумної металізації, за допомогою якого можна наносити металеві покриття на найрізноманітніші матеріали. Металізовані матеріали знаходять застосування в електронній, хімічній

промисловості, приладобудуванні та інших галузях. Для кожного конкретного технологічного процесу в залежності від застосованого обладнання, його продуктивності, необхідної чистоти конденсату використовуються різні матеріали.

Дибориду титану TiB_2 в порівнянні з іншими диборидами перехідних металів IV–VI груп притаманна найбільша жорсткість ґратки (гексагональна сингонія, структурний тип AlB_2), про що свідчить його висока твердість і температура плавлення [1, 2]. Крім цього, такі властивості дибориду титану як низька питома вага і висока хімічна стабільність роблять його одним з найбільш перспективних матеріалів при створенні компонентів та виробів з високою термостійкістю. Для забезпечення заданих експлуатаційних характеристик випарників необхідно отримати високоміцний термостійкий матеріал. Термостійкість забезпечується завдяки введенню до складу значної кількості нітриду бору.

Як відомо, для активування спікання тугоплавких сполук використовують різні добавки металів, оксидів, сполук кремнію та ін. [1]. Одержання кераміки високої щільності, близької до теоретичної, є важливим фактором. Відомо, що пористість матеріалу підвищує електричний опір композиту і цей вплив досить точно описується рівнянням Оделевського [3]:

$$\rho = \rho_0 \cdot (1 - 1{,}5П),$$

де ρ і ρ_0 – відповідно питомий електроопір пористого і безпористого матеріалу (у $Ом^{-1}м^{-1}$); П – об’ємний вміст пор, тобто пористість в частках одиниці, для діапазону пористості $0 < П < 0{,}67$.

Окрім цього, як показали наші подальші дослідження, збільшення пористості керамічного матеріалу всього на 5 % у 2,5–3 рази знижує ресурс його роботи у виробах. Тому перед матеріалознавцями першочерговою задачею, яка потребує вирішення, є пошук ефективних добавок для покращення усадки.

Метою дослідження було вивчення впливу добавок оксидів алюмінію і магнію на покращення усадки керамічної системи TiB_2–BN–AlN під час процесу гарячого пресування і підвищення кінцевої щільності матеріалу.

Порошок дибориду титану, одержаний методом СВС у СКТБ, м. Єреван, складається зі друзок розміром порядку 20 мкм. Порошок нітриду алюмінію виробництва Донецького заводу хімреактивів (ДЗХР) отриманий шляхом прямого азотування алюмінію в печі в потоці азоту. Основна фракція порошку має розмір 20–40 мкм, питома поверхня складає 1,5 $м^2/г$. До складу шихти вводили невелику кількість оксиду, що не перевищував 5 % (за масою). Розмол здійснювали у вібромлині в середовищі спирту протягом 2,5–3 год для різних сумішей до середнього розміру частинок 10 мкм. Нітрид бору гексагональний виробництва Запорізького абразивного комбінату з середнім розміром частинок 5 мкм розмолу не потребує і дошихтовувся до суміші пізніше.

Гаряче пресування композиції проводили на експериментальному пресі конструкції ІНМ НАН України з індукційним нагрівом графітової пресформи за 1950 °С і тиску 30 МПа. Контроль температури здійснювали за допомогою пірометричного перетворювача температури ППТ-131. Щільність і пористість визначали за методикою, регламентованою ДСТУ ISO 5017:2014.

Випробування керамічних матеріалів провели у вакуумній металізаційній установці за T = 1500 °С, тиску 13×10^{-8} МПа, робочий струм в первинному ланцюзі трансформатора – до 20 А.

Кінетичні криві усадки матеріалів з різними оксидними добавками в залежності від тривалості ізотермічної витримки при гарячому пресуванні наведені на рис. 1, 2.

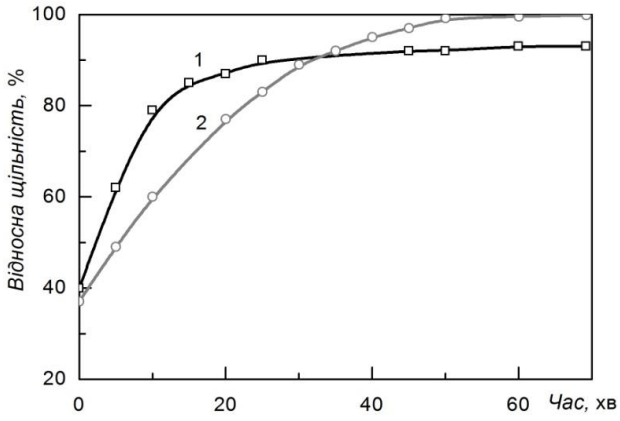


Рис. 1. Зміна відносної щільності композиту TiB_2–BN–AlN з добавками оксиду алюмінію протягом ізотермічної витримки за гарячого пресування (1950 °С, тиск 30 МПа): 1 % Al_2O_3 (1); 5 % Al_2O_3 (2)

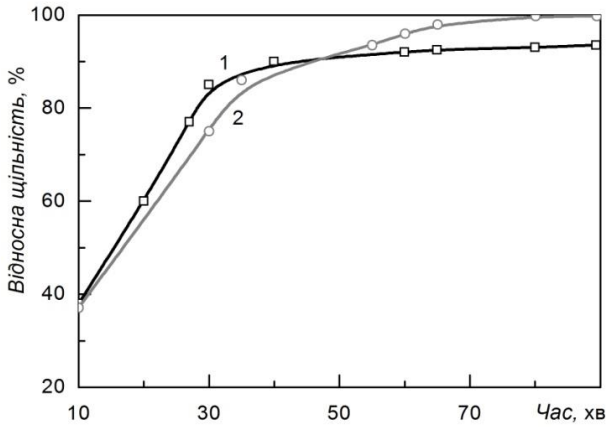


Рис. 2. Зміна відносної щільності матеріалу TiB_2–BN–AlN з добавками оксиду магнію протягом ізотермічної витримки за гарячого пресування (1950 °С, тиск 30 МПа): 1 % MgO (1); 5 % MgO (2)

З рис. 1 видно, що для суміші TiB_2–BN–AlN з добавкою 1 % Al_2O_3 після витримки протягом 30 хв усадка значно сповільнюється, за наступні 40 хв приріст щільності складає всього 5 % і кінцева щільність матеріалу досягає тільки 95 %. При введенні до складу композиту більшої кількості добавки – до 5 % (за масою) Al_2O_3 гаряче пресування протягом 70 хв дозволяє досягнути теоретичної щільності матеріалу. Аналогічну активуючу дію справляє і добавка до композиції оксиду магнію (рис. 2).



Рис. 3. Світлина виготовлених керамічних випарників

Структура гарячепресованої кераміки складалася з основних фаз дибориду титану з зернами середнього розміру 5–10 мкм, крупних зерен нітриду алюмінію та фази нітриду бору, що було підтверджено рентгенівським фазовим та мікрорентгеноспектральним аналізом.

Гарячим пресуванням порошкової системи TiB_2–BN–AlN з активуючими усадку добавками оксидів Al_2O_3 та MgO були отримані щільні керамічні матеріали, з яких виготовили випарники (рис. 3).

Результати випробувань керамічних матеріалів проведених у вакуумній металізаційній установці зведені в таблицю.

Як видно з таблиці, випарники показали високий термін служби і хорошу корозійну стійкість (прожогів, наскрізних тріщин у них не спостерігалося). Максимальний термін служби мали випарники з 5 % Al_2O_3, що мають високу (теоретичну) щільність.

Оскільки ці керамічні матеріали працюють в контакті з перегрітим розплавленим алюмінієм, то було встановлено, що в процесі експлуатації відбувається їх поступове руйнування. Спочатку утворюється твердий розчин алюмінію в дибориді титану, далі по границям зерен TiB_2 відбувається утворення інтерметаліду $TiAl_3$, що приводить до руйнування матеріалу внаслідок розклинювання, оскільки об’єм новоутвореного інтерметаліду більший за об’єм дибориду титану.

Результати випробувань випарників, виготовлених з керамічної системи складу TiB_2–BN–AlN з активуючими гаряче пресування добавками оксидів, у виробничих умовах

Вид і кількість добавки оксидів до системи TiB_2–BN–AlN, % (за масою)	Строк служби, год	Вид робочої поверхні в кінці строку служби і характер руйнування
1 % Al_2O_3	6,0	Розпушення структури, проникнення алюмінію крізь випарник
3 % Al_2O_3	10,0	Робоча поверхня широка, з окремими заглибленнями
5 % Al_2O_3	13,0	Структура щільна, робоча поверхня без значних заглиблень
3 % MgO	8,5	Розпушення структури, просочення випарника алюмінієм

В результаті утворюються дрібні тріщини. Їх розвитку додатково сприяє проходження струму крізь випарник, який викликає місцевий перегрів у вершинах щойно зароджених тріщин. В свою чергу, поява тріщин в матеріалі полегшує подальше проходження корозійних процесів і негативно позначається на тривалості його експлуатації.

Було встановлено, що конденсат, отриманий у вакуумній металізаційній установці під час роботи випарників, виготовлених з матеріалів з оксидними добавками 3 % і 5 %, має матову поверхню. Хімічний аналіз конденсату підтвердив наявність в ньому кисню, що переходить з присутнього в композиті кисню (з оксидів) в матеріал покриття. А це негативно позначається на якості одержаних покриттів.

Таким чином, оксидні добавки, підвищуючи щільність матеріалу і покращуючи технологічність процесу гарячого пресування, одночасно знижують чистоту покриття, одержанного за допомогою такого матеріалу у вакуумній металізаційній установці.

Висновки

1. Встановлено, що оксидні добавки Al_2O_3 та MgO в порошкову систему TiB_2–BN–AlN активують усадку при гарячому пресуванні і приводять до підвищення щільності матеріалу.

2. Присутність кисню в гарячепресованому матеріалі знижує якість покриттів, отриманих при випаровуванні з його поверхні алюмінію, за рахунок переходу присутнього в композиті кисню в матеріал покриття.

N. V. Sergienko, **O. M. Kaidash**, **I. P. Fesenko**, **O. V. Kharchenko**

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

INFLUENCE OF THE OXIDE ADDITION ON A HOT PRESSING PROCESS AND PERFORMANCES CHARACTERISTICS OF THE EVAPORATORS

The effect of activating additives of aluminum and magnesium oxides on the shrinkage of hot-pressed material TiB_2–BN–AlN was studied. Produced dense composites were tested in a vacuum metallization unit. It was shown that the presence of oxygen in the hot-pressed material reduces the quality of the coatings obtained by evaporation of aluminum from its surface, due to the transition of oxygen present in the composite into the coating material.

Key words: *composite material, hot pressing, titanium diboride, evaporator, vacuum metallization unit*

Н. В. Сергиенко, **О. Н. Кайдаш**, **И. П. Фесенко**, **О. В. Харченко**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРИТЕЛЕЙ

Изучено влияние активирующих добавок оксидов алюминия и магния на усадку горячепрессованных материала TiB_2–BN–AlN. Полученные плотные композиты испытали в вакуумной металлизационной установке. Показано, что присутствие кислорода в горячепрессованных материалах снижает качество покрытий, полученных при испарении с поверхности алюминия, за счет перехода присутствующего в композите кислорода в материал покрытия.

***Ключевые слова**: композиционный материал, горячее прессование, диборид титана, испаритель, вакуумная металлизационная установка*

Література

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
2. Goldschmidt H. J. Interstitial Alloys. Chapter 6. Borides. Plenum. – New York; Butterworths, London, 1967. – P. 254–295.
3. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал технической физики (ЖТФ). – 1951. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 667–685.

Надійшла 16.04.21

References

1. Samsonov, G. V., Serebryakova, T. I., & Neronov, V. A. (1975). *Borides*. Moscow: Atomizdat [in Russian].
2. Goldschmidt H. J. (1967). *Interstitial Alloys. Ch. 6. Borides*. (pp. 254–295). Plenum. New York; Butterworths, London.
3. Odelevskiy, V. I. (1951). Calculation of the generalized conductivity of heterogeneous systems. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Journal of Technical Physics, 21, 6,* 667–685 [in Russian].

УДК 678.6/.7; 544.23.057; 544.25.057 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-450-457

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, кандидати технічних наук; **В. М. Бичихін**, **О. М. Кошкін**, **А. Г. Довгань**; **І. В. Лєщук**, **О. В. Лажевська**, кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна, E–mail: lab6_1@ukr.net

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ МЕТАЛОПОЛІМЕРІВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ ОРГАНІЗАЦІЇ

Досліджені процеси утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи та виявлено, що отримані просторово зшиті полімери мають шарувату будову, яка поєднує плоскі фрагменти конденсованих ароматичних ядер і ділянки графен-графанових структур. Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких

полімерних зв'язуючих, зокрема, для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

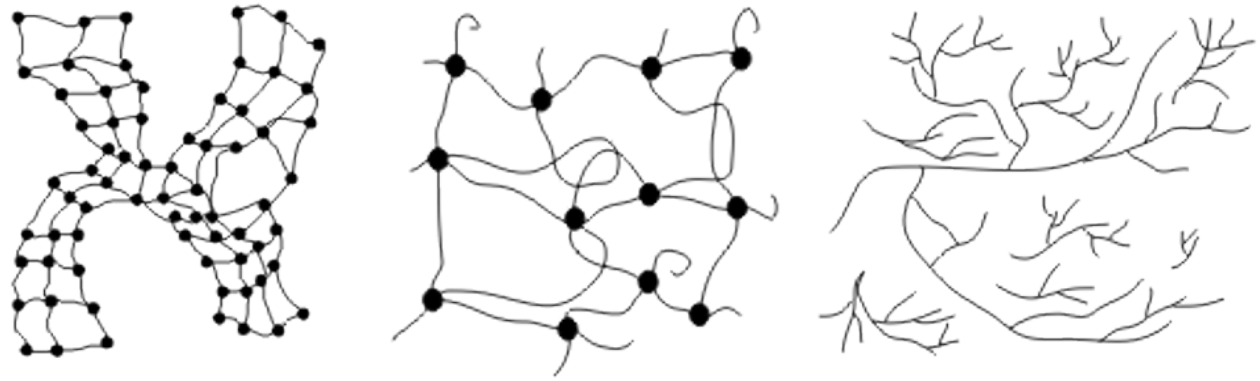
Ключові слова: *сітчастий полімер; металоолігомер; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; температура і тиск полімеризації; ділянки графен-графанових структур.*

Вступ

Відомо, що введення графена і графеноподібних матеріалів в полімер покращує механічні властивості матеріалів [1]. На додаток до цього присутність в основі ланцюга органічних полімерів пов'язаних бензольних циклів покращує міцність і теплостійкі властивості матеріалу [2]. Парні фрагменти можуть бути створені в процесі полімеризації одного полімеру, як би «виростаючи» з його основного ланцюга. Їх утворенню сприяють метали, каталітично активні до процесів дегідрування органічних речовин [3]. Серед цих металів для вивчення нами обрані ванадій, залізо і мідь [4], які також використовуються при отриманні графена і графеноподобних матеріалів [5]. Третя причина вибору ванадію, заліза і міді як основи для неорганічних фрагментів металополімерів пов'язана з можливістю утворення ними моно- і поліядерних комплексів з органічними речовинами, в тому числі фрагментами ланцюгів полімерів, які виступають в ролі лігандів. Вибрані метали мають яскраво виражену здатність до одночасного утворення координаційних та іонних зв'язків.

Вважається, що до початку полімеризації олігомери представляють собою короткі ланцюжки різної довжини. Після полімеризації утворюється складна суміш з сітчастого полімеру, сполук з ланцюжками більшої довжини, ніж у олігомерів, розгалужених ланцюжків, ланцюжків, що утворюють цикли, які входять до складу сітчастого полімеру, і різноманітні комбінації вищевказаних варіантів. Такі системи мають малу термодинамічну сумісність і після полімеризації повинні були б повністю розділитися, однак за рахунок придушення трансляційної рухливості в зшитих твердофазних системах цього не відбувається. Це приводить до утворення трьох типів неоднорідностей: просторових, топологічних і неоднорідностей зв'язності (рис. 1).

Окремо вивчити кожен тип неоднорідності наразі неможливо, проте можна оцінити внесок всіх трьох типів в загальну ступінь неоднорідності, фазовий поділ і повноту змішування на молекулярному рівні.



а *б* *в*

Рис. 1. Схеми надмолекулярних структур продуктів затвердіння олігомерів поліфенолятів металу: а) просторові, б) топологічні, в) неоднорідності зв'язності

Мета проведених досліджень полягала у вивченні процесів утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи, особливостей їх будови та визначенні оптимального діапазону температури та тиску для полімеризації матеріалів.

Методика експерименту

Рентгенівський структурний аналіз з використанням ширококутового рентгенівського розсіювання проводився на установці ДРОН-1,5 з використанням фільтрованого CuK_α випромінювання. Інструментальна кутова ширина колімації – 2 хв. Структурний аналіз з використанням малокутового рентгенівського розсіювання проводився на установці КРМ-1, з колімацією первинного пучка за схемою Краткі CuK_α випромінюванням та з монохроматизацією за допомогою Ni фільтра.

Експериментальна частина

Оцінку неоднорідності можна провести при використанні методу малокутового рентгенівського розсіювання. Результати малокутового рентгенівського аналізу показують (рис. 2), що в процесі полімеризації відбувається утворення нової фази, про що свідчить утворення піку $q_г$, і збільшення розмірів металевих кластерів, про що свідчить утворення піків $q_к$.

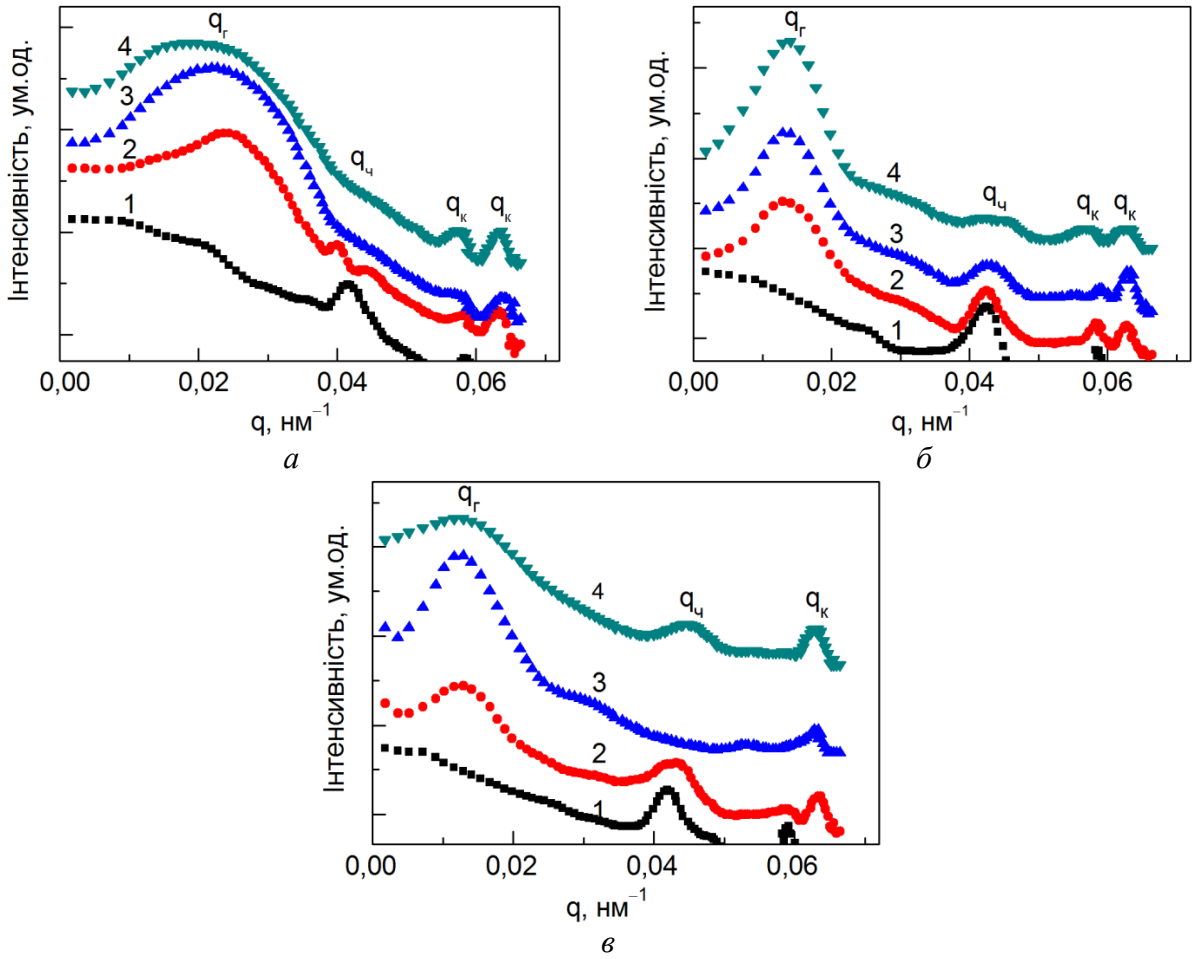


Рис. 2. Малокутові дифрактограми поліфенолятів ванадію (а), заліза (б), міді (в) до полімеризації (1) і після полімеризації при 523 (2), 543 (3), 563 К (4)

Ймовірно, при полімеризації кластери агломеруються з утворенням частинок металу. На це вказує пік $q_ч$. Збільшення піку $q_г$ і зменшення піків $q_к$ і $q_ч$ з підвищенням температури

полімеризації, в цілому, може вказувати на утворення однорідної структури, що складається з невеликих графенових і графанових площин з іонами і невеликими кластерами між ними. Щільність упаковки таких утворень велика, тому вони розсіюють рентгенівські промені як єдине ціле. Можна припустити, що такі утворення з'єднані гнучкими ланцюжками органічних фрагментів. Невелике зміщення піку $q_г$ вліво з підвищенням температури полімеризації означає, що в процесі полімеризації відбувається спінодальний розпад [6] металевих кластерів, з утворенням нових кластерів і частинок шляхом висхідної дифузії. Оскільки на дифрактограмах немає окремого піка, який характеризував би такі частинки, то це означає, що вони входять до складу великих розсіюючих утворень, що характеризуються піком $q_г$ і, швидше за все, розташовані між площинами графена і графана. За допомогою рівняння (1) [7] можна оцінити розміри таких утворень (табл. 1):

$$\Lambda_m \cong 2\pi / q \tag{1}$$

де: Λ_m – характеристична довжина системи, що створює розсіювання; q – значення хвильового вектора розсіювання.

Таблиця 1. **Залежність розмірів фази, що входить до складу металополімерів, від температури**

Температура полімеризації, К	523	543	563
Матеріал	Значення характеристичної довжини, нм		
Поліфенолят ванадію	251	273	272
Поліфенолят заліза	502	524	532
Поліфенолят міді	502	628	511

Результати свідчать, що з підвищенням температури полімеризації зростають розміри утворень (які характеризуються піком $q_г$). Максимальні розміри утворень для металополімерів складають: для похідних ванадію – 273 нм (температура полімеризації 270 °С), для заліза – 532 нм (290 °С), для міді – 628 нм (270 °С)

Вивчення впливу тиску полімеризації на подальшу зміну розмірів утворень представлено в табл. 2, з якої видно, що зі збільшенням тиску полімеризації розміри утворень також ростуть. Максимальний розмір утворень для похідних ванадію становить 299 нм (тиск полімеризації 30 МПа), для похідних заліза – 571 нм (50 МПа), для похідних міді – 785 нм (30 МПа).

Таблиця 2. **Залежність розмірів фази, що входить до складу металополімерів, від тиску полімеризації**

Матеріал	Тиск полімеризації, МПа		
	20	30	50
	Значення характеристичної довжини, нм		
Поліфенолят ванадію	273	299	285
Поліфенолят заліза	532	565	571
Поліфенолят міді	628	785	483

В процесі полімеризації починають змінюватися не тільки розміри малих утворень, а і, імовірно, відбувається зміна розмірів і зростання частинок металу. Такі частинки металу утворюються і ростуть під час полімеризації за рахунок агломерації кластерів металу, що знаходяться в металоолігомері. Простежити такі зміни можна при використанні методу ширококутового рентгенівського розсіювання. Цей метод також дає можливість підтвердити раніше отримані нами результати Раманівської спектроскопії про існування графенових і графанових шарів в металополімерному матеріалі.

Результати рентгенівського дослідження показали, що в металополімерному матеріалі є шари графена і графана (рис. 3 і 4, пік 1), а також частинки металу і оксидів металу (рис. 3 і 4, піки 2–7). Розшифровка цифр, зазначених на дифрактограмах, надана в табл. 3.

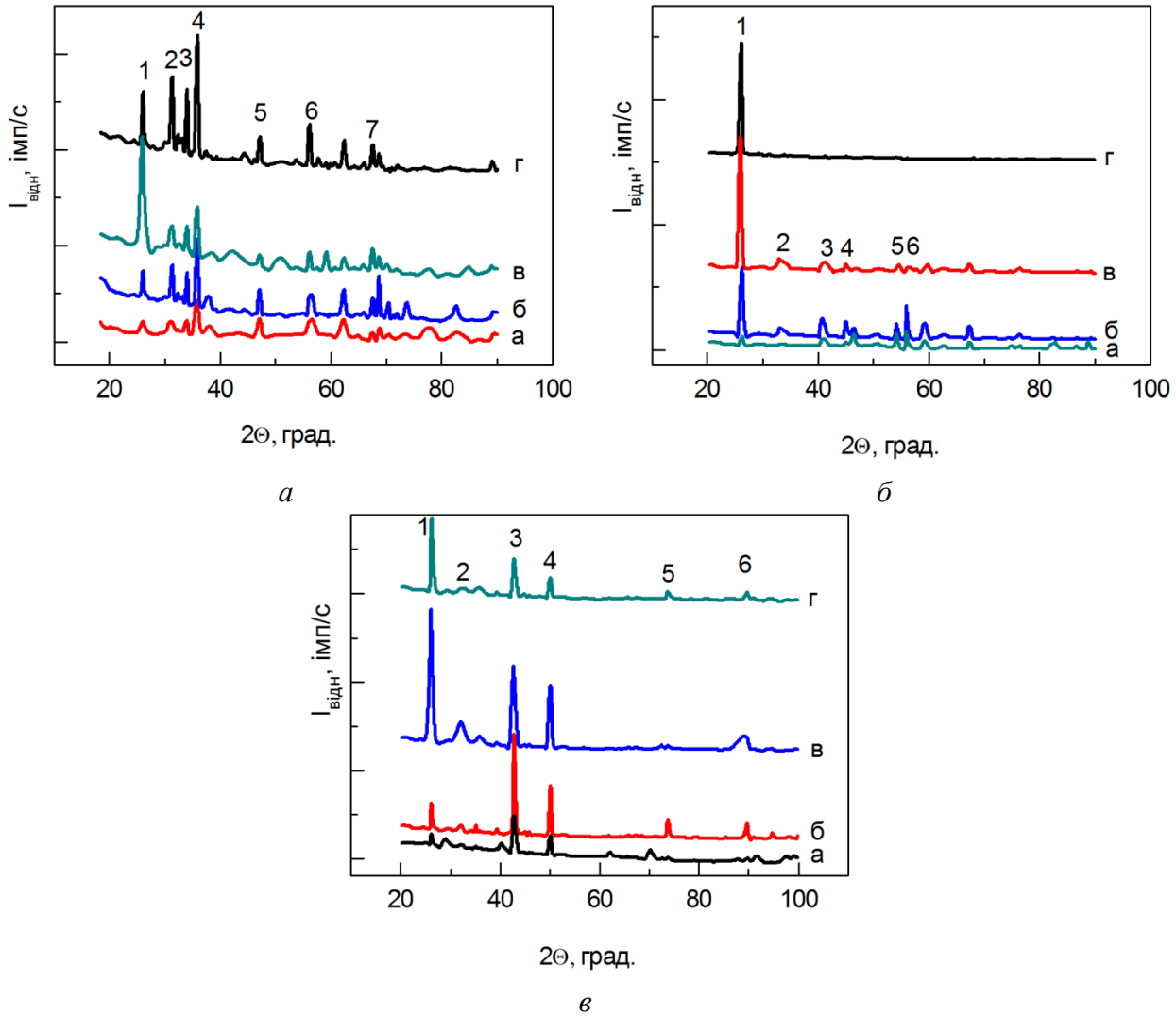
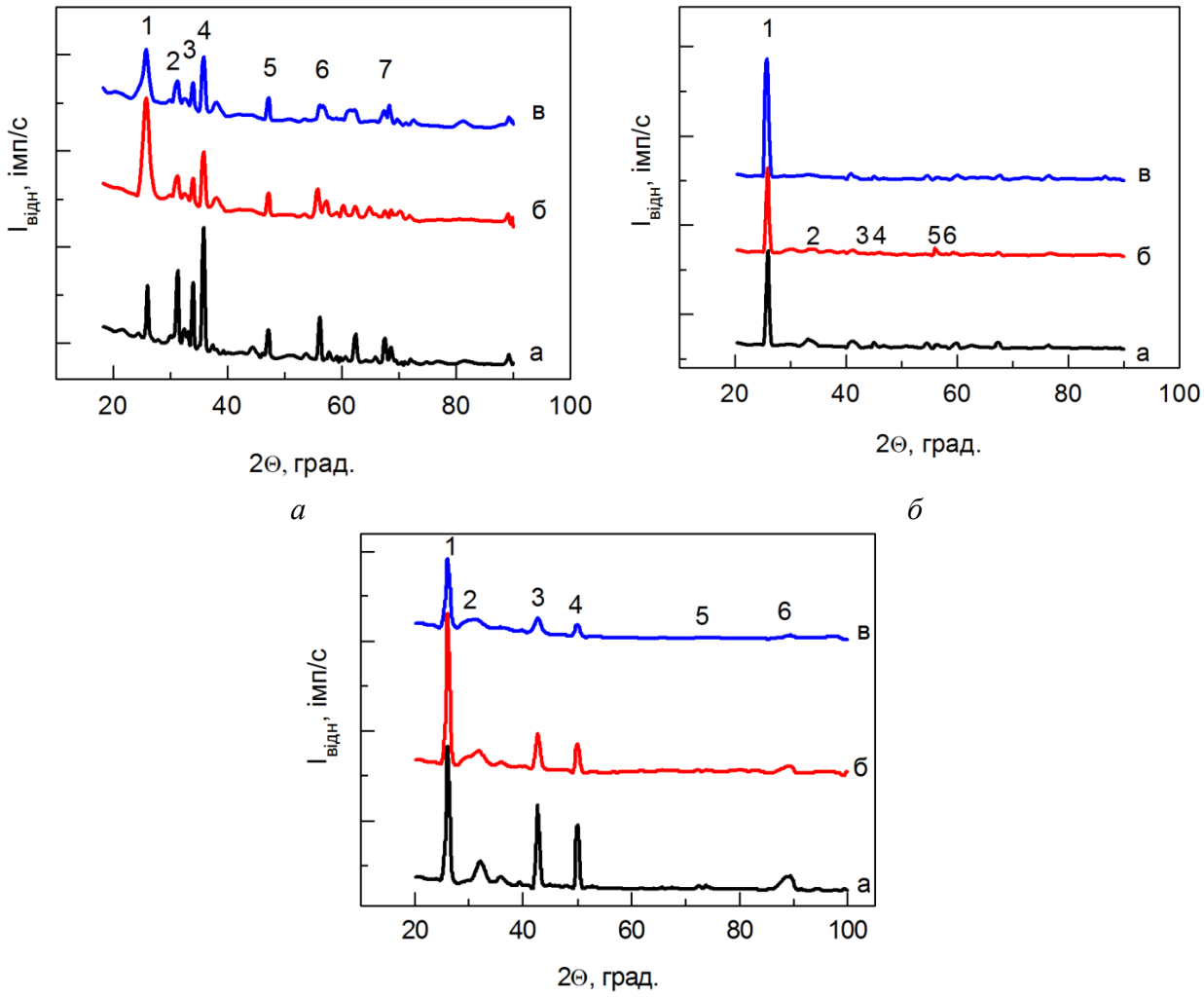


Рис. 3. Дифрактограми поліфенолятів ванадію (А), заліза (Б), міді (В) до полімеризації (а) і після полімеризації при 523 (б), 543 (в), 563 К (г)



а *б* *в*

Рис. 4. Дифрактограми поліфенолятів ванадію (А), заліза (Б), міді (В) після полімеризації при тиску 20 (а), 30 (б), 50 МПа (в)

Таблиця 3. **Розшифровка позначень (цифр), вказаних на рис. 3 і 4**

Матеріал	Розшифровка позначень на дифрактограмах						
	1	2	3	4	5	6	7
Поліфенолят ванадію	шари графена і графана	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_5	VO_x	VO_x
Поліфенолят заліза		FeO	FeO	FeO	FeO_x	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Поліфенолят міді		Cu	CuO	CuO	Cu_2O	Cu_2O	CuO_x

Таким чином, при дослідженні процесів утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи виявлено, що отримані просторово зшиті полімери мають шарувату будову, яка поєднує плоскі фрагменти конденсованих ароматичних ядер і ділянки графен-графанових структур.

Висновки

Досліджено процес формування сітчастих полімерних матеріалів на основі отриманих олігомерів. Вперше показано, що комплексні сполуки міді, заліза і ванадію з олігофеніленами полімеризуються в діапазоні температури 523–563 К і тиску 20–50 МПа з утворенням металополімерних матеріалів, що містять метали в формі одиничних іонів, кластерів і частинок, і забезпечують спрямоване формування графен-графанових площин.

Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих, зокрема, для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

E. O. Pashchenko, **D. O. Savchenko**, **C. A. Kukharenko**, **V. M. Bychykhin**, **O. M. Koshkin**, **A. G. Dovgan**, **I. V. Leshchuk**, **O. V. Lazhevska**

Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

CHARACTERISTIC OF THE METAL POLYMERS STRUCTURE AT THE SUPERMOLECULAR LEVEL OF THE ORGANIZATION

The formation processes of three-dimensional cross-linked polymers of a hybrid nature have been investigated and it has been found that the spatially cross-linked polymers obtained have a layered structure that combines planar fragments of condensed aromatic nuclei and sections of graphene-graphane structures. The obtained oligomers have a set of promising characteristics for their use as heat-resistant polymer binders, in particular, for the manufacture of high-strength composites reinforced with carbon fibers and fabrics.

Key words: *cross-linked polymer, metalloligomer; oligophenolates of vanadium, iron, copper; polymerization temperature and pressure; sections of graphene-graphane structures.*

Е. А. Пащенко, **Д. А. Савченко**, **С. А. Кухаренко, В. Н. Бычихин**, **А. М. Кошкин**, **А. Г. Довгань**, **И. В. Лещук**, **О. В. Лажевская**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ ОРГАНИЗАЦИИ

Исследованы процессы образования трехмерных сетчатых полимеров гибридной природы и обнаружено, что полученные пространственно сшитые полимеры имеют слоистое строение, которое сочетает плоские фрагменты конденсированных ароматических ядер и участки графен-графанових структур. Полученные олигомеры имеют набор перспективных характеристик для их использования в качестве теплостойких полимерных связующих, в частности, для изготовления высокопрочных композитов, армированных углеродными волокнами и тканями.

Ключевые слова*: сетчатый полимер; металлоолигомер; олигофеноляты ванадия, железа, меди; температура и давление полимеризации; участки графен-графанових структур.*

Література

1. Рябченко С.В. Применение новых типов шлифовальных кругов в авиационном моторостроении // Промышленность в фокусе. – 2013. – № 4. С. 12–13.
2. Шорникова О.Н., Максимова Н.В., Авдеев В.В. Связующие для полимерных композиционных материалов. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.
3. Mamedov E.A., Cortés Corberán V. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks // Applied Catalysis. – 1995. –V. 127, N 1. – P. 1–40.

4. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Скороход С.В., Кошкін О.М., Лєщук І.В., Лажевська О.В. Оптимізація виходу металоолігомеру в залежності від умов синтезу // Інструментальне матеріалознавство. Зб. наук. праць. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 356–362.
5. Костынюк А.О., Николенко Н.В. Каталитическое окисление метанола на диспергированном в инертной матрице оксидном железо-молибденовом катализаторе // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 25–32.
6. Elias D.C., Nair R.R. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane // Science. – 2009. – V. 323, N 5914. – P. 610–613.
7. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 53, N 3. – P. 1126–1130.

Надійшла 16.04.21

References

1. Riabchenko, S.V. (2013). Primenenie novykh tipov shlifovalnykh krugov v aviatsionnom motorostroyenii [Application of new types of grinding wheels in aircraft engine building]. *Promyshlennost v fokuse – Industry in focus, 4*. 12–13 [in Russuian].
2. Shornikova, O.N., Maksimova, N.V., & Avdeev V.V. (2010*). Sviazuiushchie dlia polimernykh kompozitsionnykh materialov [Binders for polymer composite materials]*. Moscow: Moscow State Lomonosov University [in Russuian].
3. Mamedov, E.A., & Cortés Corberán, V. (1995). Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks. *Applied Catalysis, 127, 1,* 1–40.
4. Pashchenko, E.A., Savchenko, D.O., Kukharenko, SA, et al. (2020). Optymizatsiia vykhodu metaloolihomeru v zalezhnosti vid umov syntezu [Optimization of metal oligomer yield depending on synthesis conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental materials science, 23,* 356–362 [in Ukrainian].
5. Kostyniuk, A.O., & Nikolenko, N.V. (2009). Kataliticheskoe okislenie metanola na disperhirovannom v inertnoi matritse oksidnom zhelezo-molibdenovom katalizatore [Catalytic oxidation of methanol on an oxide iron-molybdenum catalyst dispersed in an inert matrix]. *Vopr. khimii i khim. tekhnologii – Vopr. chemistry and chem. Technology, 5,* 25–32 [in Russuian].
6. Elias, D.C., & Nair, R.R. (2009). Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science, 323, 5914,* 610–613.
7. Tuinstra, F., & Koenig J.L. (1970). Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys., 53, 3,* 1126–1130.

УДК 678.6/.7; 544.23.057; 544.25.057 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-458-464

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, кандидати технічних наук; **О. М. Кайдаш**, д-рка техн. наук; **В. В. Шатохін**, канд. техн. наук; **С. В. Скороход**, **Н. А. Щур**, **А. М. Черненко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна, E–mail: lab6_1@ukr.net

ВИВЧЕННЯ ВПОРЯДКОВАНОСТІ ГРАФЕН-ГРАФАНОВИХ МЕТАЛОВМІСНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, СИНТЕЗОВАНИХ ПРИ РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ

Вивчено умови і особливості утворення графен-графанових структур при отриманні металополімерів з метою спрямованого формування їх будови. Вперше виявлено, що використання кластерів металу з втричі вужчим діапазоном розмірів 1–10 нм дозволяє збільшити вміст графен-графанових структур в металополімерах в 2–2,5 рази. Отримані олігомери мають перспективні характеристики для використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

***Ключові слова**: металоолігомери; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; оптимізація процесу полімеризації; графен-графанові структури.*

Вступ

Полімери, одержані на основі реакційноспроможних комплексних сполук олігофенілену з ванадієм, залізом і міддю знаходять застосування в інструментальних композитах. Розуміння особливостей структури, закономірностей її формування, а також зв'язку між нею і споживчими характеристиками композитів надасть можливість впливати на споживчі характеристики інструментальних композиційних матеріалів. Власний попередній доробок авторів та аналіз публікацій свідчить про значний потенціал композитів з нанодисперсними формами вуглецю.

В літературі відсутні дані щодо можливих методів синтезу графен-графанових структур в полімерах. Однак те, що кластери металу можуть виступати в якості неорганічних фрагментів в полімері, і висока каталітична здатність кластерів наводять на думку, що кластери металу в полімерах можуть виступати каталізаторами утворення графен-графанових площин, які, в свою чергу, підвищують механічні властивості матеріалів. Особливо цікавими в цьому плані є метали, що часто використовуються при отриманні графена і вуглецевих нанотрубок – ванадій, залізо, мідь [1, 2]. Олігомери, що містять кластери цих металів, ймовірно будуть здатні до полімеризації з утворенням полімерів, що містять графенові і графанові структури.

Вважається, що до початку полімеризації олігомери представляють собою короткі ланцюжки різної довжини. Після полімеризації утворюється складна суміш з сітчастого полімеру, сполук з ланцюжками більшої довжини, ніж у олігомерів, розгалужених ланцюжків, ланцюжків, що формують цикли, які входять до складу сітчастого полімеру, і різноманітні комбінації вищевказаних утворень. Такі системи мають малу термодинамічну сумісність і після полімеризації повинні були б повністю розділитися, однак за рахунок придушення трансляційної рухливості в зшитих твердофазних системах цього не відбувається. Це приводить до утворення трьох типів неоднорідностей: просторових, топологічних і неоднорідностей зв'язності.

Окремо вивчити кожен тип неоднорідності наразі неможливо, проте можна оцінити внесок всіх трьох типів в загальну ступінь неоднорідності, фазовий поділ і повноту змішування на молекулярному рівні.

Мета роботи полягає у встановленні закономірностей зміни кількості графенових і графанових структур в матеріалі зі зміною тиску і температури полімеризації і визначенні оптимальних параметрів отримання максимальної кількості і максимального ступеню впорядкованості таких структур.

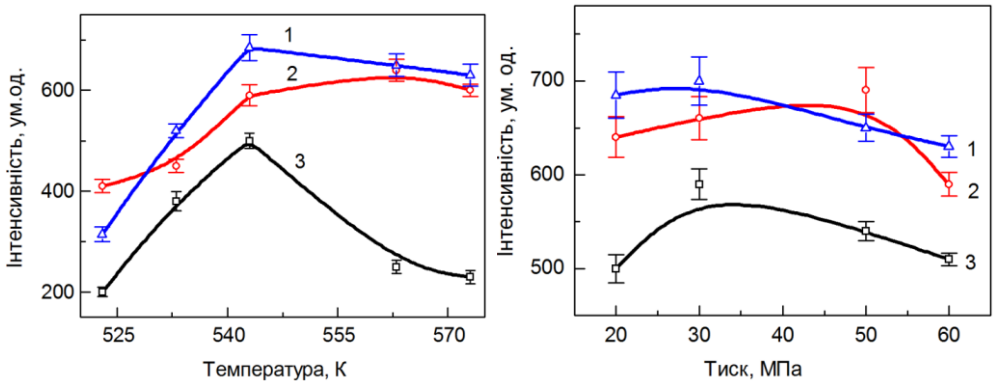
Методика експерименту

При виготовленні зразків полімерних матеріалів і композитів на їх основі як вихідні компоненти були використані солі ванадію, заліза і міді, а також олігофенілен.

Рентгенівський фазовий і структурний аналіз з використанням ширококутового рентгенівського розсіювання проводився на установці ДРОН-1,5 з використанням фільтрованого CuK_α випромінювання з довжиною хвилі 0,154 нм. Мікрофотографії зразків металополімеру при 1200-кратному збільшенні одержані за допомогою скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі *Carl Zeiss EVO* 50.

Експериментальна частина

На підставі даних рентгенофазового аналізу нами було встановлено, що з підвищенням температури і тиску полімеризації кількість графен-графанових структур зростає – на це вказує збільшення інтенсивності відповідного піку. В процесі полімеризації починають змінюватися не тільки розміри малих утворень, а і, імовірно, відбувається зміна розмірів і зростання частинок металу. Такі частинки металу утворюються і ростуть під час полімеризації за рахунок агломерації кластерів металу, що знаходяться в металоолігомері. Ці висновки доповнюють дані ІЧ- і КР-спектроскопії. Співставляючи результати трьох методів аналізу, можна вивести закономірність зміни кількості графенових і графанових структур в матеріалі зі зміною тиску і температури полімеризації і знайти оптимальні параметри отримання максимальної кількості і максимального ступеню впорядкованості таких структур. На рис. 1 показано, як змінюється кількість структур і ступінь їх впорядкованості з підвищенням температури і тиску полімеризації. Оцінка проведена на підставі вимірювання інтенсивності піку, що відповідає за присутність шарів графену і графану, на дифрактограмах ширококутового рентгенівського розсіювання.



а *б*

Рис. 1. Зміна кількості графенових і графанових структур з підвищенням температури (а) і тиску (б) полімеризації в металополімерах на основі міді (1), заліза (2), ванадію (3)

Максимальна кількість таких структур для металополімерів на основі ванадію і міді досягається при таких умовах полімеризації: температура полімеризації 543 К (270 °С), тиск полімеризації 30 МПа; для похідних заліза – 563 К (290 °С), 50 МПа (рис. 1). Також було вивчено вплив вмісту і розмірів кластерів металу в металоолігомері на кількість графенових і графанових структур в металополімері після полімеризації.

Раніше було показано, що розміри кластерів металу зменшувалися в металоолігомерах, при отриманні яких використовувалася добавка диметилсульфоксиду (ДМСО), що вводилася в реакційний розчин [3–5].

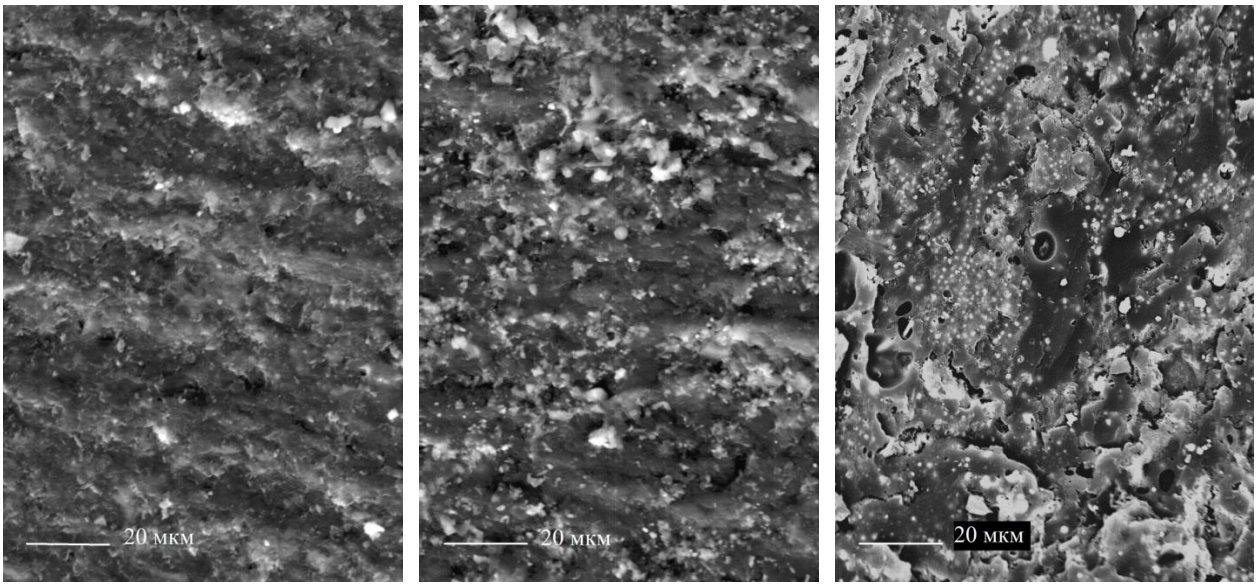
В подальшому, всі зразки металоолігомерів полімеризувались при однаковій температурі і тиску полімеризації: 523 К (250 °С) і 20 МПа. Отримані металополімери вивчалися за даними ширококутового рентгенівського розсіювання. Результати дослідження полімерів на основі олігофенілена, що не містить металеві фрагменти, та на основі олігофенілена, що містить дрібнодисперсні порошки хлоридів обраних металів, показали відсутність графен-графанових площин в матеріалі. В табл. 1 представлено результати дослідження впливу розмірів металевих кластерів на кількість графен-графанових структур в матеріалі, який оцінювали на підставі вимірювання інтенсивності піку, що відповідає за присутність шарів графену і графану на дифрактограмах ширококутового рентгенівського розсіювання. Видно, що полімери, отримані на основі олігомерів з вузьким розподілом кластерів металу за розмірами (1–10 нм), мають більшу кількість графен-графанових структур в матеріалі, ніж полімери на основі більш широкого розподілу кластерів металу. Зменшення діапазону розмірів кластерів металу в 3 рази (з 1–30 нм до 1–10 нм) приводить до збільшення вмісту графен-графанових структур в 2–2,5 рази.

Таблиця 1. **Залежність кількості графенових і графанових структур в металополімері від розмірів кластерів металу, що входить до складу олігомеру**

Метал в складі металополімеру	Діапазон розмірів кластерів металу у вихідному олігомері, нм / (**Інтенсивність сигналу, ум. од.**)			
Ванадій	1–33 / (**110**)	1–28 / (**155**)	1–19 / (**189**)	1–11 / (**200**)
Залізо	1–27 / (**178**)	1–25 / (**232**)	1–13 / (**361**)	1–9 / (**410**)
Мідь	1–30 / (**121**)	1–24 / (**253**)	1–17 / (**288**)	1–10 / (**314**)

Доречно доповнити дослідження структури матеріалу, використовуючи метод скануючої електронної мікроскопії. Її результати представлені на рис. 2, де білими включеннями на зображеннях є металеві фрагменти, вбудовані в структуру органічних. При високій роздільній здатності зображень видно, що кожна біла пляма оточена невеликим світлим галó з більш дрібних утворень. Це означає, що кожна велика частинка металу оточена «туманом» з дрібніших частинок і кластерів.

Це, ймовірно, може вказувати на те, що при полімеризації в реакційному об’ємі існують центри, до яких спрямовуються рухливі іони і кластери металу, які мігрують по об’єму. Можливо, що такими центрами виступає об’єм, який знаходиться між шарами графена і графана. Причина існування таких центрів саме між цими шарами може полягати в тому, що на площинах графена і графана існує делокалізована електронна щільність [6, 7]. Накладання таких щільностей може утворювати центри з високою щільністю негативного заряду, до яких можуть спрямовуватися іони металу з позитивним зарядом. Побічно про це свідчить існування щільноупакованої структури, про утворення якої свідчить поява додаткового піку на малокутових дифрактограмах. Ймовірно, в таке утворення входять шари графена і графана, та частинки металу, оточені гало з кластерів.

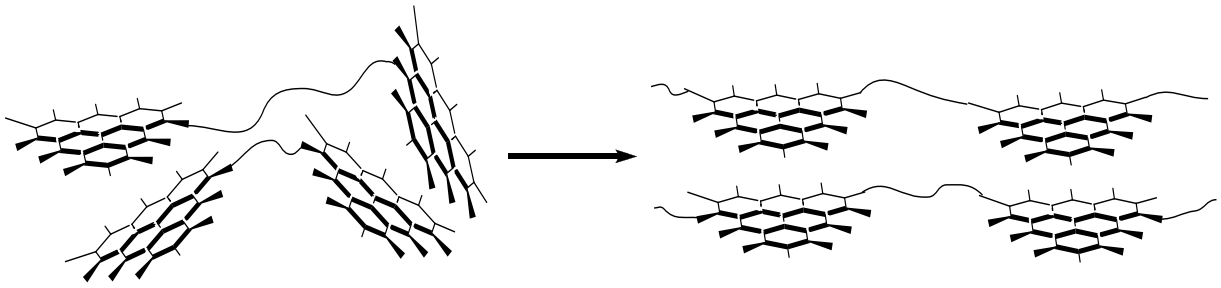


а *б* *в*

Рис. 2. Зображення металополімерів, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії: поліфеноляти ванадію (а), заліза (б), міді (в)

Виходячи з результатів і припущень, отриманих при вивченні надмолекулярного і молекулярного рівнів організації полімерів, можна зробити висновок про процес полімеризації. Він полягає в тому, що на початку процесу затвердіння олігомер є високов'язкою гелеподібною фазою з повільним наростанням в'язкості. При цьому спостерігається утворення високощільних утворень розмірами від 300 до 700 нм (рис. 2). Вони складаються з графен-графанових структур і частинок металу і його оксидів.

Оптимальна температура і тиск полімеризації (рис. 1) створюють умови для утворення максимальної кількості графен-графанових структур (табл. 1) і їх максимальної впорядкованості (рис. 3).



а *б*

Рис. 3. Перехід від не впорядкованої (а) до впорядкованої (б) структури мультиграфенового матеріалу під дією температури і тиску полімеризації

В результаті цього утворюється безліч центрів з високою щільністю негативного заряду, куди спрямовуються іони і кластери металу. Вони злипаються і утворюють частинки, що містять метал в різних станах окислення. Кластери металу, що входять до складу олігомеру, в процесі полімеризації можуть злипатися і в підсумку утворювати частинки наповнювача. Такі частинки, мабуть, в залежності від розміру можуть бути пов'язані з органічними фрагментами металополімеру зв'язками різної природи. Для малих частинок, з

розмірами до 100 нм, ці зв'язки можуть носити координаційний і ковалентний характер, для великих частинок, з розмірами вище 100 нм – адсорбційний. Утворення щільноупакованих структур призводить до наростання в'язкості розплаву полімеру. Другою причиною наростання в'язкості є зшивання цих утворень гнучкими ланцюжками зростаючих олігофеніленів. В результаті утворюється полімерний матеріал, структура якого складається з щільноупакованих «жорстких» фрагментів, що складаються з графена, графана і частинок металу, поперечно-зшитих «гнучкими» фрагментами, що складаються з ланцюгів поліфенілену (рис. 4).

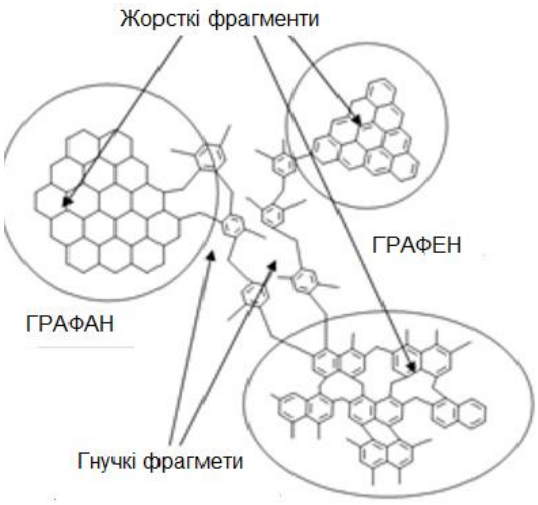


Рис. 4. Структура металополімерних матеріалів

Таким чином, вивчено будову металополімерів на надмолекулярному та молекулярному рівнях організації. Показано, що на надмолекулярному рівні органічна складова металополімеру має жорсткі і гнучкі фрагменти. Жорсткі фрагменти складаються з шарів графена і графана, з'єднаних перемичками з гнучких фрагментів. Неорганічна складова є кластерами і частинками металу з розмірами від 1 нм до 100 мкм.

Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих, зокрема, для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

Висновки

Вивчено умови і особливості утворення графен-графанових структур при отриманні металополімерів з метою спрямованого формування їх будови. Вперше виявлено, що використання кластерів металу з вузьким діапазоном розмірів 1–10 нм дозволяє збільшити вміст графен-графанових структур в металополімерах в 2–2,5 рази в порівнянні з кластерами розміром 1–30 нм. Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих, зокрема, для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

E. O. Pashchenko, **D. O. Savchenko**, **C. A. Kukharenko**, **O. M. Kaidash**,
V. V. Shatokhin, **S. V. Skorokhod**, **N. A. Shchur**, **A. M. Chernenko**

Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

A STUDY OF ORDER OF GRAPHENE-GRAPHANE METAL-CONTAINING COMPOSITES SYNTHESIZED AT DIFFERENT TECHNOLOGICAL PARAMETERS

The conditions and features of the graphene-graphane structures formation during the preparation of metal-polymers with the aim of the directed creation of their structure have been studied. It was found for the first time that the use of metal clusters with a three times narrower size range of 1–10 nm makes it possible to increase the content of graphene-graphane structures in metal polymers by 2–2.5 times. The obtained oligomers have promising characteristics for use as heat-resistant polymer binders for the manufacture of high-strength composites reinforced with carbon fibers and fabrics.

Key words: *metalloligomers; oligophenolates of vanadium, iron, copper; optimization of the polymerization process; graphene-graphane structures*

Е. А. Пащенко, Д. А. Савченко, С. А. Кухаренко, О. Н. Кайдаш, В. В. Шатохин, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. М. Черненко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ИЗУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ГРАФЕН–ГРАФАНОВЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

Изучены условия и особенности образования графен-графановых структур при получении металлополимеров с целью направленного формирования их строения. Впервые обнаружено, что использование кластеров металла со суженным втрое диапазоном размеров 1–10 нм позволяет увеличить содержание графен-графановых структур в металлополимерах в 2–2,5 раза. Полученные олигомеры имеют перспективные характеристики для использования в качестве теплостойких полимерных связующих для изготовления высокопрочных композитов, армированных углеродными волокнами и тканями.

***Ключевые слова**: металлоолигомеры; олигофеноляты ванадия, железа, меди; оптимизация процесса полимеризации; графен-графановые структуры*

Література

1. Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties / Eds. Wohrle D., and Pomogailo A. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 667 p.
2. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.: Химия, 1991. – 304 с.
3. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Бичихін В.М., Щур Н.А., Шатохін В.В., Довгань А.Г. Особливості синтезу гібридних олігомерів в присутності похідних перехідних металів з різною енергією зв'язку з киснем // Інструментальне матеріалознавство. Зб. наук. праць. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 349–356.
4. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Скороход С.В., Кошкін О.М., Лещук І.В., Лажевська О.В. Оптимізація виходу металоолігомеру в залежності від умов синтезу // Інструментальне матеріалознавство. Зб. наук. праць. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 356–362.
5. Савченко Д. О., Пащенко Є. О., Кайдаш О. М., Кухаренко С. А., Бурячек О. В., Рум'янцева Ю. Ю., Скороход С. В., Романенко Я. М. Механізм синтезу та формування структури гібридних олігомерів на основі комплексних сполук олігофеніленів з металами // Надтверді матеріали. – 2020. – № 6. – С. 99–102.
6. Савченко Д.А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 16. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2013. – С. 381–390.
7. Calvert J. M. Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of iron (II), ruthenium (II), and osmium (II) // Inorganic Chemistry. – 1983. – V. 22, N 15. – P. 2151–2162.

Надійшла 16.04.21

References

1. Wohrle, D. (Ed.). (2007). *Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties*. Weinheim: Wiley-VCH.

2. Pomogailo, A.D., & Uflyand, I.E. (1991). *Macromolecular metal chelates [Macromolecular metal chelates]*. Moscow: Chemistry [In Russian].
3. Pashchenko, E.O., Savchenko, D.O., Kukharenko, S.A., et al. (2020). Osoblyvosti syntezu hibrydnykh olihomeriv v prysutnosti pokhidnykh perekhidnykh metaliv z riznoi enerhieiu zviazku z kysnem [Features of the synthesis of hybrid oligomers in the presence of old transition metals with a healthy energy link with oxiden]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Tooling materials science, 23,* 349–356. [In Ukrainian].
4. Pashchenko, E.A., Savchenko, D.O., Kukharenko, S.A., et al. (2020). Optymizatsiia vykhodu metaloolihomeru v zalezhnosti vid umov syntezu [Optimization of metal oligomer yield depending on synthesis conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Tooling material science, 23,* 356–362. [In Ukrainian].
5. Savchenko, D.O., Pashchenko, E.O, Kaidash, O.M., et al. (2020). Mechanism of synthesis and structure formation of hybrid oligomers based on complex oligophenylene compounds with metals. *J. Superhard Mater. 42, 6.* 443–445.
6. Savchenko, D.A. (2013). Gibridnye organo-neorganicheskie polimery kak novyi klass instrumentalnykh materialov. Optimizatsiia sinteza i mekhanizm reaktsii. [Hybrid organic-inorganic polymers as a new class of instrumental materials. Optimization of synthesis and reaction mechanism]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 16,* 381–390 [In Russian].
7. Calvert, J. M. (1983). Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of iron (II), ruthenium (II), and osmium (II). *Inorganic Chemistry, 22, 15,* 2151–2162.

УДК 621.923 DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-464-470

С.В. Рябченко, канд. техн. наук[1]; **О.М. Ковальчук**, **В.В. Нежебовський**, **Р.А. Бережний**, канд. техн. наук[2], **О.О. Шилков**, інж.[2]; **О.О. Клочко**, д-р техн. наук[3]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: s.riabchenko@ukr.net
[2]АТ «Світло Шахтаря», м. Харків e-mail: nezhebovsky.vladimir@corum.com
[3]Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет», м. Харків, e-mail: ukr-stanko21@ukr.net

ПРОФІЛЬНЕ ШЛІФУВАННЯ ЗУБЧАСТИХ КОЛІС РЕДУКТОРІВ ОЧИСНИХ КОМБАЙНІВ

Зубошліфування є одним з методів фінішної обробки зубчастих коліс. Розглядається питання підвищення ефективності профільного шліфування зубчастих коліс, заснованого на використанні інструменту з різного монокорунду. Експериментальні дослідження процесу шліфування зубчастих коліс проводилися на зубошліфувальному верстаті «HÖFLER RAPID 1250». Працездатність шліфувальних кругів оцінювали за потужністю шліфування і точності обробки зубчастих коліс.

Аналіз результатів шліфування показав, що ефективна потужність шліфування зубчастих коліс при обробці кругами з монокорунду в 2 рази нижче, ніж кругами з білого електрокорунду і в 1,5 рази нижче, ніж кругами з хромистого електрокорунду.

Встановлено, що зубошліфування кругами з мокорунда забезпечує 2 клас точності зубчастих коліс.

***Ключові слова**: шліфування, зубчасті колеса, профільні круги, монокорунд, точність обробки*

Постановка задачі

При виготовленні приводів шахтних комбайнів виникають проблеми технологічного забезпечення якості обробки зубчастих коліс на фінішних операціях. У значній мірі це обумовлено утворенням на операціях зубошліфування температурних дефектів на оброблюваних поверхнях, а також відносно низькими показниками точності й шорсткості їх обробки [1].

Зубошліфування є одним із основних способів фінішної обробки загартованих зубчастих коліс, яке забезпечує 3–6 ступені точності та шорсткість поверхні *Ra* 0,20–1,2 [2].

Шліфування зубчастих коліс проводиться методом обкатки з неперервним або періодичним діленням і методом копіювання з періодичним діленням (профільне зубошліфування) [3]. Аналізуючи різноманітні методи шліфування зубчастих коліс, можна відмітити, що метод профільного зубошліфування забезпечує 2 клас точності і шорсткість поверхні зубчастих коліс до *Ra* 0,32 та забезпечує високу продуктивність обробки.

При сучасному розвитку технології можливе створення алмазно-абразивного інструменту з показниками, необхідними для забезпечення обробки деталей з найбільшою ефективністю щодо заданих вимог якості і точності розмірів. При розробці нового абразивного інструменту важлива роль належить абразивним матеріалам і зв’язкам шліфувальних кругів [4].

До абразивних матеріалів відносяться наступні синтетичні матеріали: карбід бора – абразивний матеріал сірувато-чорного кольору, за твердістю (по Моосу – 9,32) поступається тільки алмазу і КНБ; карбід кремнію – абразивний матеріал чорного або зеленого кольору (твердість по Моосу 9,1); електрокорунд – абразивний матеріал, складається з корунду та невеликої кількості домішок. Промисловість виробляє різноманітні види електрокорунду: нормальний, білий, хромистий, титанистий, цирконієвий, монокорунд і різноманітні суміші корундів. В останній час з’явилася особлива різновидність електрокорунду – золь-гелієвий монокорунд. Особливістю даного матеріалу є мікросколювання зерен в процесі навантаження інструменту при шліфуванні, що наближує його по якості до зерен кубічного нітриду бора (КНБ).

Надтверді матеріали – синтетичний алмаз і КНБ. Алмаз є найтвердішим абразивним матеріалом. КНБ – штучний матеріал, синтезується з гексагонального нітриду бора. За твердістю КНБ поступається тільки алмазу.

У виробництві шліфувальних кругів для обробки зубчастих коліс використовують різні електрокорунди, зокрема, хромистий монокорунд, який за його червоний колір називають рубін-корунд, а також КНБ [5].

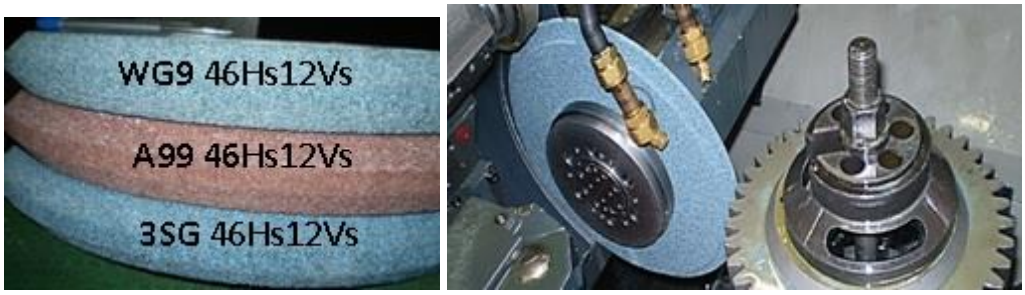
Перспективним напрямком шліфування зубчастих коліс є використання високопористих абразивних кругів. Високопористі шліфувальні круги мають гарну самозаточуваність та технологічні переваги з точки зору профілювання і правки, що дозволяє шліфувати деталі з меншим виділенням тепла в зоні різання в порівнянні зі звичайними кругами. Останнім часом з'явилися ефективні рецептури і технології виготовлення високопористого абразивного інструменту з сучасних монокристалічних електрокорундів. Особливо це відноситься до зубошліфування, коли інструмент безпосередньо впливає на формування стану поверхневого шару зубчастих коліс [6].

Мета роботи полягає в розробці нової технології профільного шліфування зубчастих коліс з використанням алмазно-абразивного інструменту та технології його правки алмазними правлячими роликами. Така технологія дозволяє порівняно з іншими методами обробки суттєво підвищити зносостійкість, знизити коефіцієнт тертя, підвищити точність

обробки та знизити висотні параметри шорсткості зубчастих коліс і, тим самим, підвищити надійність і ресурс зубчастих передач.

Методика проведення роботи

Випробування процесу профільного шліфування зубчастих коліс проводили на ПАТ «ХМЗ «Світло шахтаря» (м. Харків) на зубошліфувальному верстаті з ЧПК мод. «*HÖFLER RAPID* 1250» (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Високопористі шліфувальні круги (а) та зона обробки на шліфувальному верстаті кругом з золь-гелевого монокорунду (б)

При дослідженні процесу фіксували потужність зубошліфування (P, $P_{ср}$ – поточне і середнє значення потужності приводу верстату при потужності холостого ходу P_{xx} = 600 Вт) та параметри точності оброблених зубчастих коліс: F_α – повна похибка профілю, $f_{f\alpha}$ – похибка форми профілю; $f_{H\alpha}$ – похибка кута профілю; F_β – повна похибка лінії зубу; $f_{f\beta}$ – похибка форми лінії зубу; $f_{H\beta}$ – похибка кута нахилу зубу; f_p – похибка шагу; F_p – накопичена похибка шагу; F_r – радіальне биття. Параметри профілю і параметри лінії зуба вимірювали на 3-х западинах, рівномірно розташованих по колу (западини № 1, 10, 20) [7].

Шліфували зубчасті колеса однакового типорозміру із загартованих сталей твердістю до 60 HRC. Зовнішній діаметр зубчастого колеса d = 233,4 мм; число зубів z = 29; модуль m = 7; кут нахилу зубів β = –18 °; ширина вінця B = 60 мм.

Були використані наступні абразивні високопористі круги:

– 400×32×127 WG946 Hs12 VS – монокорунд,

– 400×32×127 3SG46Hs 12 VS – золь-гелевий монокорунд,

– 400×32×127 A9946Hs 12 VS – електрокорунд,

та круги зі звичайною пористістю:

– 400×32×127 A8960K9V – хромистий корунд (рубін-корунд),

– 400×32×127 25AF46L6V – звичайній білий корунд.

Результати дослідження

Результати випробувань шліфувальних кругів з монокристалічного і золь-гелевого корунду показали їх високу ефективність у порівнянні з кругами зі звичайного білого електрокорунду. Ці круги забезпечують зменшення потужності шліфування і кращі показники за точністю та якості обробки.

Наприклад, дослідженні процесу зубошліфування високопористими кругами із золь-гелевого монокорунду 3SG46Hs12VS проводили при шліфуванні двох зубчастих коліс (далі ЗК №1 і ЗК № 2) одного і того ж типорозміру. Припуск на обробку – $t_{об}$ = 0,51 мм. Число етапів обробки – 3 (при чорновій – $t_{об}$ = 0,24 мм, при напівчистовій – $t_{об}$ = 0,24 мм, при чистовій – $t_{об}$ = 0,03 мм).

Чорновий (1) та напівчистовий (2) етапи. Число робочих ходів i = 16; глибина різання (по нормалі до профілю) t = 0,015 мм; радіальна подача (вертикальна глибина шліфування) $S_{рад}$ = 0,032 мм; осьова подача (швидкість деталі) на перший робочий хід V = 500 мм/хв., на наступні робочі ходи – V = 5000 мм/хв.

Чистовий (3) етап – число робочих ходів i = 4; глибини різання (по нормалі до профілю) на перший і другий робочі ходи t = 0,010 мм; $S_{рад}$ = 0,022 мм; осьова подача на перший і другий робочі ходи V = 2000 мм/хв.; для третього і четвертого робочих ходів: t = 0,005 мм; $S_{рад}$ = 0,011 мм; V = 2000 мм/хв.

Результати дослідження процесу шліфування зубчастих коліс приведені в табл. 1 та 2. Результати процесу шліфування кругом із золь-гелевого монокорунду 400×32×127 3SG46Hs12VS показали, що потужність зубошліфування складає в середньому $P_{сер}$ = 566,5 Вт при напівчистовому (2) етапі і $P_{сер}$ = 400 Вт при чистовому (3) етапи. Точність обробки зубчастого колеса відповідає 2 ступеню точності (по DIN 3962).

Таблиця 1. **Потужність шліфування кругами з білого та золь-гелевого корунду**

2 і 3 етапи зубошліфування	Шліфувальний круг	
	25AF46L6V (білій корунд)	3SG46Hs12VS (золь-гелевий корунд)
Етап 2 (правка через 6 западин)	$P_{сер}$ = 1811,15 Вт Інтервал змін P 2411,15–600,00 Вт	$P_{сер}$ = 566,5 Вт Інтервал змін P 1166,5–600,0 Вт
Етап 3 (правка через 10 западин)	$P_{сер}$ = 1333,3 Вт Інтервал змін P 1933,3–600,0 Вт	$P_{сер}$ = 400 Вт Інтервал змін P 1000–600 Вт

Таблиця 2. **Результати вимірювань параметрів точності зубчастих коліс**

Контро-льовані параметри	Шліфувальний круг			
	25AF46L6V (білій корунд)		3SG46Hs12VS (золь-гелевий корунд)	
	ЗК №1		ЗК №2	
	ліва сторона	права сторона	ліва сторона	права сторона
Параметри профілю, мкм				
F_{α}	2,8	4,0	3,5	2,5
$f_{f\alpha}$	2,2	2,5	2,0	2,7
$f_{H\alpha}$	–2,7	2,8	–3,5	–1,2
Параметри лінії зуба, мкм				
F_{β}	5,3	8,5	5,0	3,5
$f_{f\beta}$	1,8	3,7	1,3	0,8
$f_{H\beta}$	5,7	–8,7	5,3	–4,7
f_p	3,0	4,0	3,0	5,0
F_p	13,0	12,5	6,5	10,5
F_r	9,5		7,5	

Аналогічні дослідження процесу зубошліфування були проведені при використанні високопористих шліфувальних кругів 400×32×127 з монокорунду WG946Hs12VS. При випробуванні фіксували потужність зубошліфування та виміри параметрів точності оброблених зубчастих коліс.



Рис. 2. Зона обробки на шліфувальному верстаті кругом з рубін-корунду

Результати дослідження процесу шліфування зубчастих коліс кругом з монокорунду WG946Hs12VS показали, що потужність зубошліфування складає в середньому $P_{сер}$ = 900 Вт при напівчистовому (2) етапи і $P_{сер}$ = 800 Вт при чистовому (3) етапи. Точність обробки зубчастого колеса відповідає 2 ступеню точності (DIN 3962).

Результати дослідження процесу шліфування зубчастих коліс кругом 400×32×127 з хромистого монокорунду A8960K9V показали, що потужність зубошліфування складає в середньому значенні $P_{сер}$ = 1100 Вт при напівчистовому (2) етапи і $P_{сер}$ = 900 Вт при чистовому (3) етапи (рис. 2). Точність обробки зубчастого колеса також відповідає 2 ступеню точності.

Окремо розглядалась проблема правки абразивних кругів для зубошліфування [8]. Вирішення згаданої проблеми полягає у створенні правлячих інструментів з комбінованою робочою поверхнею з використанням елементів (вставок) з CVD алмазу (рис. 3). Це є доцільним в зв'язку з його надзвичайно високою стійкістю до ерозійного впливу шламу в зоні правки та з особливими трибологічними характеристиками в контакті з основними складовими абразивних кругів. Останнє забезпечує стабільний режим вібрацій в процесі правки, тобто, відтворюваність й стабільність параметрів різального профілю абразивного інструменту, з одного боку, та геометричних параметрів і структури обробленої деталі – з іншого. Проблема полягає в тому, що правлячий інструмент з CVD алмазу ніколи не розроблявся та не виготовлявся в Україні. Тому вирішення цього науково-технічного завдання для потреб вітчизняного машинобудування є доцільним та актуальним.

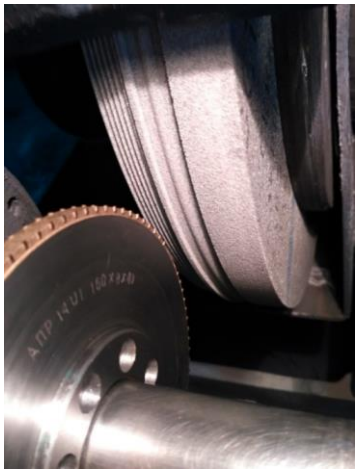


Рис. 3. Правка шліфувального круга роликом з CVD алмазу

Проведені випробування показали, що використання елементів (вставок) з CVD алмазу в правлячих роликах забезпечує надійну правку профільних шліфувальних кругів, які використаються при обробці зубчастих коліс на зубошліфувальних верстатах з ЧПК.

Висновки

Використання високопористих шліфувальних кругів з монокристалічного корунду (монокорунду WG9 та золь-гелевого монокорунду 3SG) дозволяє зменшити ефективну потужність зубошліфування в 3 рази у порівнянні з шліфуванням кругами з білого електрокорунду і в 1,5 рази – з шліфуванням кругами з хромистого електрокорунду. Правку кругів з монокорунду та рубін-корунду проводили через 7–8 западин заготовки, в той час як для звичайного круга з білого корунду вона проводиться через 4–5 западини. Зменшення

частоти правки для одного і того ж круга з монокорунду або не впливає на точності обробки, або пов'язане з її покращенням. Наприклад, в результаті збільшення часу між правками на етапах 2 і 3 похибки обробки практично не змінюються. Похибки лінії зуба (F_β, $f_{f\beta}$, $f_{H\beta}$), а також індивідуальної (f_p) і накопиченої (F_p) похибки кроків в цілому зменшуються. Радіальне биття (F_r) трохи вище, але всі параметри в межах допуску і по DIN 3962 зубчасті колеса (ЗК № 1 і ЗК № 2) відповідають 2 ступеню точності.

Застосування високопористих шліфувальних кругів з монокорунду та рубін-корунду на машинобудівних підприємствах України показали високу ефективність інструментів з даних абразивних матеріалів в процесах шліфування зубчастих коліс високої якості.

S.V. Riabchenko[1], **A.N. Kovalchuk**[2], **V.V. Nezhebovskyi**[2], **R.A. Berezhnyi**[2], **A.A. Shyilkov**[2], **A.A. Klochko**[3]

[1]V.N. Bakul Institute for Super hard Materials NAS of Ukraine
[2]Kharkiv Machine Building Plant «SVET SHAKHTYORA», Kharkov
[3]National Technical University «Kharkov Polytechnic University

PROFILE GRINDING OF GEARS OF REDUCERS OF CLEANING COMBINES

Gear grinding is one of the methods for finishing gears. The article considers the issues of increasing the efficiency of profile grinding of gear wheels based on the use of tools made of mono-corundum of various types. Experimental studies of the gear grinding process were carried out on a HÖFLER RAPID 1250 gear grinding machine. Evaluation of the performance of grinding wheels was carried out according to the power of grinding and the accuracy of processing gear wheels.

The analysis of the grinding results showed that the effective grinding power of gear wheels when machining with mono-corundum wheels is 2 times lower than with white electrocorundum wheels and 1.5 times lower than with chromium electrocorundum wheels.

It was found that after gear grinding with mock alumina wheels, gears corresponding to the 2nd class of accuracy are obtained.

Key words: *grinding, gear wheels, profile wheels, mono-corundum, processing accuracy.*

С.В. Рябченко[1], **А.Н. Ковальчук**[2], **В.В. Нежебовський**[2], **Р.А. Бережной**[2], **А.А. Шилков**[2], **А.А. Клочко**[3]

[1]Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины
[2]АТ «Свет Шахтера», г. Харьков
[3]Национальный технический университет «Харьковский политехнический университет»,

ПРОФИЛЬНОЕ ШЛИФОВАНИЕ ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС РЕДУКТОРОВ ОЧИСТНЫХ КОМБАЙНОВ

Зубошлифование является одним из методов финишной обработки зубчатых колес. Рассматриваются вопросы повышения эффективности профильного шлифования зубчатых колес, основанного на использовании инструментов из различных монокорундов. Экспериментальные исследования процесса шлифования зубчатых колес проводились на зубошлифовальном станке «HÖFLER RAPID 1250». Работоспособность шлифовальных кругов оценивали по мощности шлифования и точности обработки зубчатых колес.

Анализ результатов шлифования показал, что эффективная мощность шлифования зубчатых колес при обработке кругами из монокорунда в 2 раза ниже, чем кругами из белого электрокорунда и в 1,5 раза ниже, чем кругами из хромистого электрокорунда.

Установлено, что зубошлифование кругами из монокорунда обеспечивает 2 класс точности зубчатых колес.

Ключевые слова*: шлифование, зубчатые колеса, профильные круги, монокорунд, точность обработки.*

Література

1. Нежебовський В. В, Рябченко С. В. Профільне шліфування зубчатих коліс вугледобувних комбайнів // Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості

і транспорті. Матеріалі 21-ого Міжнародного науково-технічного семінару, Львів, 15–19 березня 2021 р.: зб. наук. праць. Київ: АТМ України. – 2021. – С. 139–141.
2. Ларшин В. П., Лищенко Н. В. Оптимизация процесса зубошлифования на станках, работающих по методу обката // Труды Одесского политехнического университета: научный и производственно–практический сборник по техническим и естественным наукам – 2003. – Вып. 2 (20). – С. 57–61.
3. Калашников А. С. Современные методы чистовой обработки зубьев цилиндрических колес // Металлообработка. – 2009. – № 6. – С. 38–42.
4. Рябченко С. В., Середа Г.В. Абразивные круги для шлифования зубчатых колес // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2011. – № 6 (142). – С. 54–56.
5. Рябченко С. В. Шлифование зубчатых колес тарельчатыми кругами из СТМ // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 6. – С. 81–89.
6. Старков В. К. Шлифование высокопористыми кругами. М.: Машиностроение, 2007. – 688 с.
7. Ларшин В.П., Лищенко Н.В., Рябченко С.В., Нежебовський В. В., Середа Г. В. Середа Профильное шлифование зубчатых колес высокопористыми абразивными кругами // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2016. – № 5 (190). – С. 20–23.
8. Пащенко Є. О., Рябченко С. В., Шатохін В. В., Кухаренко С А. Правлячі інструменти з CVD-алмазу для абразивного шліфування зубчастих коліс // Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 19-го Международного научно-технического семинара, Кошице, 18–22 февраля 2019 г. – Киев: АТМ Украины.– 2019. – С. 145–147.

Надійшла 10.06.21

References

1. Nezhebovskyi, V. V, Riabchenko, S. V. (2021). Profilne shlifuvannia zubchatykh kolis vuhledobuvnykh kombayniv [Profile grinding of gear wheels of coal mining combines]. Proceedings from Modern issues of production and repair in industry and transport'21: *XXI Mizhnarodnyi naukovo-tekhnichnyi seminar (15–19 bereznya 2021 roku) – 21st International Scientific and Technical Seminar*. (pp. 139–141). Lviv–Kyiv: ATM Ukraine [in Ukrainian].
2. Larshin, V. P., & Lishchenko, N. V. (2003). Optimizatsiia protsessa zuboshlifovaniia na stankakh, rabotaiushchikh po metodu obkata. *Trudy Odesskoho politekhnicheskoho universiteta – Proceedings of the Odessa Polytechnic University, 2, 20,* 57–61 [in Russian].
3. Kalashnikov, A. S. (2009). Sovremennye metody chistovoi obrabotki zubiev tsilindricheskikh koles. *Metalloobrabotka – Metalworking, 6,* 38–42 [in Russian].
4. Riabchenko, S. V., & Sereda, G.V. (2011). Abrazivnye kruhi dlia shlifovaniia zubchatykh koles. *Oborudovanie i instrument dlia professionalov – Equipment and tools for professionals, 6 (142),* 54–56 [in Russian].
5. Riabchenko, S. V. (2014). Shlifovanie zubchatykh koles tarelchatymi kruhami iz STM. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 6,* 81–89 [in Russian].
6. Starkov, V. K. (2007). *Shlifovanie vysokoporistymi kruhami.* Moscow: Mashinostroenie [in Russian].
7. Larshin, V. P., Lishchenko, N. V., Riabchenko, S. V., et al. (2016). Profilnoe shlifovanie zubchatykh koles vysokoporistymi abrazivnymi kruhami. *Oborudovanie i instrument dlia professionalov – Equipment and tools for professionals,* 5(190), 20–23 [in Russian].
8. Pashchenko, E. O., Riabchenko, S. V., Shatokhin, V. V., Kukharenko, S. A. 2019. Pravliachi instrumenty z CVD-almazu dlia abrazivnoho shlifuvannia zubchastykh kolis. Proceedings from Modern issues of production and repair in industry and transport'19: *XIX Mizhnarodnyi naukovo-tekhnichnyi seminar (18–22 fevralia 2019 roku) – 19th International Scientific and Technical Seminar*. (pp. 145–147). Kosice–Kyiv: ATM Ukraine [in Ukrainian].

ЗМІСТ

ПАМ'ЯТНІ ДАТИ, ІСТОРІЯ, ІНФОРМАЦІЯ

А.И. Вдовиченко, В.Н. Колодницкий
РОЛЬ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА НАН УКРАИНЫ ВЛАДИМИРА ПЕТРОВИЧА БОНДАРЕНКО В СТАНОВЛЕНИИ И РАЗВИТИИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ СОЮЗА БУРОВИКОВ УКРАИНЫ.....3

В. М. Колодніцький
КРИТЕРІЇ ПРЕДМЕТНОЇ КЛАСИФІКАЦІЇ ТА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ПУБЛІКАЦІЙ У ВІТЧИЗНЯНИХ ТА МІЖНАРОДНИХ РЕЙТИНГОВИХ ПЕРІОДИЧНИХ ВИДАННЯХ З МЕТОЮ ПІДБОРУ ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛОЗНАВЦІВ В ГАЛУЗІ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИСОКИМ ІНДЕКСОМ ГІРША ДЛЯ ФОРМУВАННЯ БАНКУ ДАНИХ.....10

Розділ 1

ПОРОДОРУЙНІВНИЙ ІНСТРУМЕНТ З НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Г.М. Эфендиев, Р.А. Исаев, И.А. Пиривердиев, И.И. Джанзаков, С.К. Буктыбаева
ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА БУРЕНИЯ СКВАЖИН НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ, ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ И ТЕХНОЛОГИЙ 19

Б. Т. Ратов, М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, В. В. Стрельчук, В. М. Колодніцький, А. С. Ніколенко, Д. Л. Коростишевський, Н. Ф. Пошванюк
ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ WC–Co, ЗМІЦНЕНИХ ДОБАВКОЮ CrB_2.....27

М. Є. Чернова, Я. В. Кунцяк
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕАЛІЗАЦІЇ ВИСОКОПРОЧНОСТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ОБВАЖНЕНИХ БУРИЛЬНИХ ТРУБ 37

О.М. Ісонкін, О.С. Осіпов, О.О. Матвійчук
ПАРАМЕТРИ ШЛАМУ ГІРСЬКОЇ ПОРОДИ ПРИ ЇЇ РУЙНУВАННІ АЛМАЗНИМ ПОРОДОРУЙНІВНИМ ІНСТРУМЕНТОМ.....45

М.С. Попова
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗНОГО РЕЗЦА БУРОВОГО ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА С ГОРНОЙ ПОРОДОЙ 57

О.М. Давиденко, В.О. Расцвєтаєв, О.О. Дмитрук, В.Є. Коровяка
ОСОБЛИВОСТІ ДЕЯКИХ ВЗАЄМОДІЙ, СУПРОВОДЖУЮЧИХ ЦИРКУЛЯЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В БУРОВИХ СВЕРДЛОВИНАХ.....62

А.О. Ігнатов
ВСТАНОВЛЕННЯ БАЗОВИХ ПРИНЦИПІВ ФУНКЦІОНУВАННЯ ОКРЕМИХ ВУЗЛІВ ПРИСТРОЇВ ГІДРО(ПНЕВМО)МЕХАНІЧНОГО БУРІННЯ 76

А.О. Ігнатов, Є.М. Ставичний
ГЕОЛОГІЧНІ Й ТЕХНІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КРІПЛЕННЯ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН З УРАХУВАННЯМ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СТАНУ ЇХ СТОВБУРІВ 87

Є.А. Коровяка, А.О. Ігнатов, В.О. Расцвєтаєв
ОСОБЛИВОСТІ БУРОВИХ РОБІТ ПРИ ІНЖЕНЕРНИХ ВИШУКУВАННЯХ І ПІДГОТОВЦІ ТЕРИТОРІЙ 102

V.G. Shapoval, O.A. Pashchenko, S.R. Zhilinska, V.L. Khomenko H.P. Ivanova
APPLICATION OF SHASHENKO CRITERION TO PREDICTING THE STRENGTH OF SANDY LOAM SOILS DURING HORIZONTAL DIRECTIONAL DRILLING 114

О.А. Пащенко, А.О. Ігнатов, О.Б. Владико
ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ РУЙНУВАННЯ ГІРСЬКОГО МАСИВУ НА ВИБОЇ СВЕРДЛОВИНИ 121

В.В. Квач
ЕТАПИ РОЗВИТКУ КОНСТРУКЦІЙ ДОЛІТ ІНМ ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИН НА НАФТУ І ГАЗ 134

Розділ 2

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ, КОНСТРУКЦІЙНІ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АЛМАЗУ І КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ

Т. В. Коваленко, В. В. Лисаковський, С. О. Гордєєв, С. О. Івахненко, О. О. Заневський, О. В. Савіцький, А. В. Бурченя, О. М. Супрун
ОСОБЛИВОСТІ НАПРАВЛЕНОГО РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Fe–Co–Mg–C 139

В. В. Лисаковський, С. О. Гордєєв, С. О. Івахненко, О. О. Заневський, О. В. Савіцький
НТНР-КРИСТАЛІЗАЦІЯ АЛМАЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ВУГЛЕЦЮ, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ 147

А.В. Бурченя, В.В. Лисаковський, С.О. Івахненко, Т.В. Коваленко, С.О. Гордєєв
ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕМПЕРАТУРИ СЕРЕДОВИЩА НАВКОЛО ШЕСТИПУАНСОННИХ ПРЕСОВИХ УСТАНОВОК СТИСКАННЯ РОСТОВИХ КОМІРОК ВЕЛИКОГО ОБ'ЄМУ ДЛЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ 152

С. Б. Полотняк, О. О. Лєщук, С. О. Івахненко, О. О. Заневський, О. В. Савіцький, С. О. Гордєєв
ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛУ ПУАНСОНІВ ШЕСТИПУАНСОННОГО КУБІЧНОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ НА РІВЕНЬ ДОСЯЖНОГО ТИСКУ ТА ГРАНИЧНИЙ СТАН ПУАНСОНІВ 159

М.О. Цисар, А.П. Закора, С.А. Івахненко Г.Д. Ільницька,
О.О. Заневський, С.О. Гордєєв
ЗАЛЕЖНІСТЬ СТАТИЧНОЇ МІЦНОСТІ КРУПНИХ
МОНОКРИСТАЛІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ТИПУ IIA
ОКТАЕДРИЧНОГО ГАБІТУСУ ВІД ЇХ РОЗМІРУ 169

А.С. Ніколенко, І.М. Даниленко, В.В. Стрельчук, О.О. Шульженко,
О.М. Соколов, В.Г. Гаргін, О.В. Савіцький, В.В. Лисаковський
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ТИПУ IIa і Ib,
ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ Т-ГРАДІЄНТУ В НРНТ УМОВАХ 175

А.В. Ножкина, Э.Р. Катаева, А.П.Кручинина
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ
НА ОБРАБОТКУ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ 186

Т. О. Пріхна, Г. Д. Ільницька, В. І. Лавріненко, О. Б. Логінова,
О. М. Соколов, І. М. Зайцева, В. В. Смоквина, А. П. Закора
ПІДВИЩЕННЯ ОДНОРІДНОСТІ ЗА ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МІЦНОСТІ
ШЛІФПОРОШКІВ АЛМАЗУ, ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ
ПРАВЛЯЧОГО ІНСТРУМЕНТУ 196

В.Ю. Долматов, А.П. Возняковский, V. Myllymäki, A. Vehanen,
А.А. Возняковский, Н.М. Лапчук, В.А. Марчуков
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ 208

І. А. Петруша, О. М. Соколов, Т. І. Смірнова, І. С. Білоусов
НАКОПИЧЕНИЙ ДОСВІД ОТРИМАННЯ ПРОЗОРИХ МОНО- І ПОЛІКРИСТАЛІВ
КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ (КОРОТКИЙ ОГЛЯД) 217

О. О. Бочечка, Г.А. Петасюк, О. І. Чернієнко, О. В. Кущ, В. С. Гаврилова,
І. О. Гнатенко, В. В. Гаращенко
ВПЛИВ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ,
СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–C, НА ФОРМУВАННЯ З НИХ
ПОЛІКРИСТАЛІВ ПІД ЧАС СПІКАННЯ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ 237

О.О. Шульженко, О.М. Соколов, В.Г. Гаргін, L. Jaworska,
В.В. Гаращенко, Л.О. Романко, Н.М. Белявіна, Є.Ф. Кузьменко
ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТЕПЛОПРОВІДНИХ АЛМАЗНИХ
ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
ПРИ СПІКАННІ В НРНТ УМОВАХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ
З НЕТРАДИЦІЙНИМИ АКТИВУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ
ТА n-ШАРОВИМИ ГРАФЕНАМИ 250

О. О. Бочечка, О М. Ісонкін, О. І. Чернієнко, О. В. Кущ, Д. В. Соколюк
ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТУ «АЛМАЗ – КАРБІД
ВОЛЬФРАМУ», СПЕЧЕНИХ З ПОРОШКІВ АЛМАЗУ, СИНТЕЗОВАНИХ
В СИСТЕМІ Mg–Zn–C, ПІД ЧАС ТОЧІННЯ КЕРНА ГРАНІТУ 265

О.С. Осіпов, О.І. Биков, Д.А. Стратійчук, Ю.О. Мельнійчук, І.А. Петруша
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТУ, ОТРИМАНОГО В СИСТЕМІ
АЛМАЗ-$TiNi_3$ ШЛЯХОМ ТЕРМОБАРИЧНОГО СПІКАННЯ 271

Д. А. Стратійчук, В. З. Туркевич, К. В. Сліпченко, Ю.О. Мельнійчук
ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ
ДТА–ТГ АНАЛІЗУ КОМПОЗИТІВ ОТРИМАНИХ В СИСТЕМАХ
cBN–$MeSi_2$–Al, де Me – V, Cr, Mo, W 278

О.С. Васильчук, А.Л. Майстренко, Г.А. Петасюк, Н.О. Олійник, Г.Д. Ільницька, О.П. Виноградова, А.П. Закора, О.І. Закутевський, Г.А. Базалій, М.Ф. Ковтун
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АБРАЗИВНОЇ СКЛАДОВОЇ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВСТАВОК З КАМ ДЛЯ ПОРОДОРУЙНІВНОГО ІНСТРУМЕНТУ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТІВ РУЙНУВАННЯ ГІРСЬКОЇ ПОРОДИ 288

В.Г. Полторацький, О.О. Бочечка, В.І. Лавріненко, О.В. Лещенко, О.О. Пасічний, В.П. Білоченко, В.В. Білорусець
ФОРМУВАННЯ КОМБІНОВАНОГО БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО ТЕРМОСТАБІЛЬНОГО ЗНОСОСТІЙКОГО ПОКРИТТЯ НА ПОВЕРХНІ ЗЕРЕН ШЛІФПОРОШКІВ АБРАЗИВНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ 296

V. Z. Turkevych, Yu. Yu. Rumiantseva, O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev, O. V. Kushch, Yu. I. Sadova, D. V. Turkevych
THERMODYNAMIC CALCULATION OF Ga–N MELTING DIAGRAM UNDER ATMOSPHERIC AND HIGH PRESSURES 307

I. A. Petrusha, B. S. Sadovyi, P. S. Sadovyi, A. S. Osipov, Yu. Yu. Rumiantseva, P. A. Balabanov, P. Klimczyk, Yu. I. Sadova, O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev, T. O. Sakal
INVESTIGATION OF GAN BEHAVIOR IN CONTACT WITH Fe, $Fe_{2\text{-}4}N$ AND Co/Cr AT HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES 312

О.П. Людвіченко, О.М. Анісін, О.О. Лєщук, І. А. Петруша
МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО СТАНУ АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ РОЗЧИННОСТІ НІТРИДУ ҐАЛІЮ В ЗАЛІЗІ 325

М.В. Дубенко; В.М. Кулаківський
ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ DATA MINING 335

В. М. Кулаківський, І. В. Скворцов, О. М. Давидов
АНАЛІЗ СТАНУ ТА ПЕРСПЕКТИВИ МОДЕРНІЗАЦІЇ РОЗПОДІЛЕНОЇ ГЕТЕРОГЕННОЇ МЕРЕЖІ АКАДЕМІЧНОГО ІНСТИТУТУ НА ПРИКЛАДІ МЕРЕЖІ ІНМ НАН УКРАЇНИ 342

Розділ 3

РОЗРОБКА І ВПРОВАДЖЕННЯ ОБЛАДНАННЯ І ІНСТРУМЕНТУ, ОСНАЩЕНОГО ТВЕРДИМИ СПЛАВАМИ, В РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ ПРОМИСЛОВОСТІ

В. І. Лавріненко
CVD-АЛМАЗИ: ОСОБЛИВОСТІ ЇХ АЛМАЗНОЇ ОБРОБКИ ТА СУЧАСНІ НАПРАЦЮВАННЯ В ЦЬОМУ НАПРЯМКУ 347

І.В. Андреєв, І.В. Савчук
ВПЛИВ ДОБАВОК КИСЕНЬВМІСНИХ СПОЛУК ВОЛЬФРАМУ НА ПРОЦЕС АКТИВАЦІЇ СПІКАННЯ ПОРИСТИХ ВОЛЬФРАМОВИХ МАТЕРІАЛІВ 359

О. О. Матвійчук, В. П. Бондаренко, О.В. Євдокимова
ОБҐРУНТУВАННЯ ВМІСТУ ПОЛІМЕРНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО В ТВЕРДОСПЛАВНІЙ СУМІШІ ПО КРІТЕРІЮ ЗБЕРІГАННЯ КАРКАСУ ПІСЛЯ ВІДГОНКИ ПОЛІМЕРУ 367

Н.В. Литошенко, В.П. Ботвинко
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗПОДІЛУ ЛЕГУЮЧИХ ДОБАВОК
НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КРУПНОЗЕРНИСТОГО
ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC–20%Co 371

О. О. Матвійчук, Є. О. Пащенко, В. П. Бондаренко, О. В. Євдокимова,
М. О. Юрчук, І.О. Гнатенко, О. М. Барановський
РОЗХІДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО
3D ДРУКУ ТВЕРДОСПЛАВНИХ ЗАГОТОВОК 379

Н. В. Литошенко, І. В. Андреєв, О. О. Матвійчук, О. В. Євдокімова
ОЦІНКА ЗАЛИШКОВИХ ТЕРМІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ
В ХАРАКТЕРНИХ ЕЛЕМЕНТАХ МІКРОСТРУКТУРИ
ГЕТЕРОФАЗНИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ 391

Т. О. Псярнецька, М. О. Цисар, О. О. Лєщук, Т. О. Косенчук,
В. В. Івженко, В. І. Щидловський
МІКРОТВЕРДІСТЬ КІЛЬЦЕВИХ ВИРОБІВ З КЕРАМІЧНОГО
МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ SiC ПІСЛЯ ІНЖЕКЦІЙНОГО ЛИТТЯ 400

В.Е. Бабич
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗНАШИВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ЗЕРЕН 407

Ю.Д. Філатов, В.І. Сидорко, А.Ю. Бояринцев, С.В. Ковальов,
В.Г. Кулич, В.А. Ковальов, О.Я. Юрчишин, В.В. Гаращенко
ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ МІЖ ОБРОБЛЮВАНОЮ ОПТИЧНОЮ
ПОВЕРХНЕЮ ТА ДИСПЕРСНОЮ СИСТЕМОЮ ПРИ ПОЛІРУВАННІ 417

М. А. Полещук, В. І. Зеленін, А. Ю. Тунік, Л. І. Адєєва, І. М. Попович
ЗАСТОСУВАННЯ СПОСОБУ ЗВАРЮВАННЯ ТЕРТЯМ
З ПЕРЕМІШУВАННЯМ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ МІДНИХ КРИСТАЛІЗАТОРІВ 424

В.В. Івженко, С. М. Дуб, В.М. Ткач, Т.О. Косенчук
РОЗРОБКА ТЕРМОСТІЙКОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ НІТРИДУ
КРЕМНІЮ З ПІДВИЩЕНОЮ ЗНОСОСТІЙКІСТЮ 430

В. С. Гаврилова, С. В. Жильцова, В. М. Ткач
СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТУ
ЯК ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИФРИКЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ 440

Н. В. Сергієнко; О. М. Кайдаш, І. П. Фесенко, О. В. Харченко
ВПЛИВ ОКСИДНИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕС ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ
І ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИПАРНИКІВ 446

Є. О. Пащенко, Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, В. М. Бичихін,
О. М. Кошкін, А. Г. Довгань, І. В. Лєщук, О. В. Лажевська
ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ МЕТАЛОПОЛІМЕРІВ
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ ОРГАНІЗАЦІЇ 450

Є. О. Пащенко, Д. О. Савченко, С. А. КухаренкоО. М. Кайдаш,
В. В. Шатохін, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. М. Черненко
ВИВЧЕННЯ ВПОРЯДКОВАНОСТІ ГРАФЕН-ГРАФАНОВИХ
МЕТАЛОВМІСНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, СИНТЕЗОВАНИХ
ПРИ РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ 458

С.В. Рябченко, О.М. Ковальчук, В.В. Нежебовський, Р.А. Бережний,
О.О. Шилков, О.О. Клочко
ПРОФІЛЬНЕ ШЛІФУВАННЯ ЗУБЧАСТИХ КОЛІС РЕДУКТОРІВ
ОЧИСНИХ КОМБАЙНІВ 464

CONTENTS

MEMORABLE DATES, HISTORY, INFORMATION

A.I. Vdovychenko, V.M. Kolodnitskyi
THE ROLE OF THE CORRESPONDING MEMBER OF THE NAS OF UKRAINE VOLODYMYR PETROVYCH BONDARENKO IN THE FORMATION AND DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC SCHOOL OF THE UNION OF DRILLERS OF UKRAINE 3

V.M. Kolodnitskyi
CRITERIA FOR SUBJECT CLASSIFICATION AND INTELLECTUAL ANALYSIS OF PUBLICATIONS IN DOMESTIC AND INTERNATIONAL RATING PERIODICALS IN ORDER TO SELECT LEADING MATERIALS SCIENTISTS IN THE FIELD OF SUPERHARD MATERIALS WITH A HIGH HIRSCH INDEX FOR THE FORMATION OF A DATABANK 10

Section 1

ROCK-DESTRUCTION TOOL MADE FROM SUPERHARD MATERIALS AND TECHNOLOGY OF ITS APPLICATION

G.M. Efendiyev, R.A. Isayev, I.A. Piriverdiyev, I.I. Dzhanzakov, S.K. Buktybayeva
INFORMATION SUPPORT OF THE PROCESS OF DRILLING WELLS BASED ON THE APPLICATION OF MODERN METHODS, TECHNICAL MEANS AND TECHNOLOGIES 19

B. T. Ratov, N. A. Bondarenko, V. A. Mechnik, V. V. Strel'chuk, V. M. Kolodnitskyi, A. S. Nikolenko, D. L. Korostyshevskyi, N. F. Poshvanyuk
FEATURES OF THE MICROSTRUCTURE OF WC–Co COMPOSITES STRENGTHENED WITH CrB_2 ADDITIVE 27

M. Ye. Chernova, Ya. V. Kuntsiak
PHYSICAL AND MECHANICAL FEATURES OF IMPLEMENTATION OF HIGH STRENGTH PROPERTIES OF THE WELDED JOINTS OF OVERLOADED DRILL PIPES 37

A.M. Isonkin, A.S. Osipov, A.A. Matviichuk
PARAMETERS OF ROCK SLUDGE DURING ITS DESTRUCTION BY DIAMOND ROCK-DESTRUCTIVE TOOL 45

M. S. Popova
SPECIFIC FEATURES OF INTERACTION OF DIAMOND CUTTER OF ROCK-DESTROYING TOOL WITH ROCK 57

O.M. Davydenko, V.O. Rastsvietaiev, O.O. Dmytruk, V.Ye. Koroviaka
FEATURES OF SOME INTERACTIONS ACCOMPANYING CIRCULATION PROCESSES IN BOREHOLES 62

A.O. Ihnatov
ESTABLISHMENT OF THE BASIC PRINCIPLES OF FUNCTIONING
OF INDIVIDUAL UNITS OF DEVICES
FOR HYDRO(PNEUMATIC)MECHANICAL DRILLING 76

A.O. Ihnatov, Ye.M. Stavychnyi
GEOLOGICAL AND TECHNICAL-AND-TECHNOLOGICAL FEATURES
OF CASING OIL AND GAS WELLS, TAKING INTO ACCOUNT THE PHYSICAL
AND CHEMICAL STATE OF THEIR WELLBORE 87

Ye.A. Koroviaka, A.O. Ihnatov, V.O. Rastsvietaiev
FEATURES OF DRILLING OPERATIONS DURING ENGINEERING
SURVEYS AND PREPARATION OF TERRITORIES 102

V.G. Shapoval, O.A. Pashchenko, S.R. Zhilinska, V.L. Khomenko H.P. Ivanova
APPLICATION OF SHASHENKO CRITERION TO PREDICTING THE STRENGTH
OF SANDY LOAM SOILS DURING HORIZONTAL DIRECTIONAL DRILLING 114

O.A. Pashchenko, A.O. Ihnatov, O.B. Vladyko
SOME FEATURES OF ROCK DESTRUCTION AT THE BOTTOM OF THE WELL 121

V.V. Kvach
STAGES OF DEVELOPMENT OF IMS BITS CONSTRUCTION
FOR DRILLING OIL AND GAS WELLS 134

Section 2

TOOL, STRUCTURAL AND FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON DIAMOND AND CUBIC BORON NITRIDE

T.V. Kovalenko, V. V. Lysakovskyi, S. O. Gordieiev, S. O. Ivakhnenko,
O. O. Zanevskyy O. V. Savitskyi, A. V. Burchenia, O. M. Suprun
FEATURES OF DIRECTED GROWTH OF DIAMOND
SINGLE CRYSTALS IN THE Fe–Co-Mg–C SYSTEM 139

V. V. Lysakovskyi, S.O. Gordeev, S. O. Ivakhnenko, O.O. Zanevskyi,
O.V. Savitskyi
DIAMOND HTHP-CRYSTALLIZATION USING METALLIC CARBON
SOLVENTS OBTAINED BY POWDER METALLURGY 147

A.A. Burchenia, V.V. Lysakovskyi, S.O. Ivakhnenko, T.V. Kovalenko, S.O. Gordieiev
OPTIMIZATION OF AMBIENT TEMPERATURE AROUND SIX-PUNCH
HIGH-VOLUME APPARATUS TO COMPRESSION CELL FOR DIAMOND
SINGLE CRYSTALS CRYSTALLIZATION 152

S. B. Polotnyak, O. O. Lyeshchuk, S. O. Ivakhnenko, O. O. Zanevskyi,
O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev
NUMERICAL SIMULATION OF THE INFLUENCE OF PHYSICO-MECHANICAL
CHARACTERISTICS OF THE PUNCH MATERIAL OF A SIX-PUNCH
HIGH-PRESSURE CUBIC APPARATUS ON THE LEVEL
OF ACHIEVABLE PRESSURE AND PUNCH STRENGTH 159

M.O. Tsysar, A.P. Zakora, S.A. Ivakhnenko, H.D. Ilnytska,
O.O. Zanyevsky, S.O. Gordeiv
DEPENDENCE OF THE SINGLE CRISTAL SYNTHETIC DIAMONDS TYPE IIA
WITH OCTAHEDRAL HABIT STATIC STRENGTH ON THEIR SIZE 169

A.S. Nikolenko, I. M. Danylenko, V.V. Strelchuk; A.A. Shulzhenko,
A.N. Sokolov, V.H. Harhin, O.V. Savitskyi, V.V. Lysakovskyi
PHYSICAL PROPERTIES OF TYPE IIa AND Ib DIAMOND SINGLE CRYSTALS
OBTAINED BY THE T-GRADIENT METHOD AT HRHT CONDITIONS 175

A.V. Nozhkina, E.R. Kataeva, A.P. Kruchinina
THE EFFECT OF CHEMICALLY ACTIVE TO CARBON ELEMENTS
ON SYNTHETIC DIAMOND GRINDING 186

T. Prikhna, H. Ilnytska, V. Lavrinenko, O. Loginova, A. Sokolov, I. Zaitseva,
V. Smokvyna, A. Zakora
IMPROVING THE UNIFORMITY OF THE STRENGTH CHARACTERISTICS
OF DIAMOND GRINDING POWDERS, TO IMPROVE THE EFFICIENCY
OF THE RULING TOOL 196

V.Yu. Dolmatov, A.P. Wozniakovsky, V. Myllymäki, A. Vehanen,
A.A. Voznyakovsky, N.M. Lapchuk, V.A. Marchukov
INFRARED SPECTROMETRY OF MODIFIED DETONATION NANODIAMONDS 208

I. A. Petrusha, A. N. Sokolov, T. I. Smirnova, I. S. Bilousov
ENGINEERING KNOW-HOW OF TRANSLUCENT CUBIC BORON
NITRIDE SINGLE CRYSTALS AND POLYCRYSTALS (BRIEF REVIEW) 217

O. O. Bochechka, G. A.Petasyuk, O. I. Chernienko, O. V. Kushch,
V. S. Havrylova, I. O. Hnatenko, V. V.Garashchenko
INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF DIAMOND
POWDERS SYNTHESIZED IN THE MG–ZN–C SYSTEM
ON THE FORMATION OF POLYCRYSTALS FROM THEM DURING
HIGH PRESSURE SINTERING 237

A.A. Shulzhenko, A.N. Sokolov, V.G. Gargin, L. Jaworska, V.V. Garashchenko,
L.A. Romanko, N.N. Belyavina, E.F. Kuzmenko
FORMATION OF THE STRUCTURE OF HEAT-CONDUCTING DIAMOND
POLYCRYSTALLINE COMPOSITE MATERIALS DURING SINTERING
UNDER HPNT CONDITIONS OF DIAMOND POWDERS
WITH UNCONVENTIONAL ACTIVATING ADDITIVES AND N-LAYER
GRAPHENES 250

O. O. Bochechka, O. M. Isonkin, O. I. Chernienko, O. V. Kushch, D. V. Sokoliuk
WEAR RESISTANCE OF POLYCRYSTALS AND «DIAMOND – TUNGSTEN
CARBIDE» COMPOSITE SINTERED FROM DIAMOND POWDERS
SYNTHESIZED IN THE Mg–Zn–C SYSTEM DURING GRANITE
CORE TURNING 265

A.S. Osipov, A.I. Bykov, D.A. Stratiichuk, Yu.O. Melniichuk, I.A. Petrusha
PECULIARITIES OF THE COMPOSITE STRUCTURE
PRODUCED IN THE DIAMOND–TiNi3 SYSTEM DURING
THE THERMOBARIC SINTERING PROCESS 271

D.A. Stratiichuk, V.Z. Turkevich, K.V. Slipchenko, Yu.O. Melniichuk, D.V. Turkevich
SPECIFICS OF SINTERING AND DTA–TG ANALYSIS OF COMPOSITES OBTAINED IN cBN–$MeSi_2$–Al SYSTEMS, WHERE Me – V, Cr, Mo, W. 278

A.L. Maystrenko, G.A. Petasyuk, N.O. Oliinyk, G.D. Ilnitska, O.P. Vynohradova, A.P. Zakora, O.S. Vasylchuk, O.I. Zakutevskyi, G.A. Bazaliy, M.F. Kovtun
RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE ABRASIVE COMPONENT OF EXPERIMENTAL CDM INSERTS FOR A ROCK-DESTROYING TOOL ON THE CHARACTERISTICS OF ROCK DESTRUCTION PRODUCTS 288

V.G. Poltoratskiy, O.O. Bochechka, V.I. Lavrinenko, O.O. Pasichnyi, O.V. Leshchenko, V.A. Bilochenko, V.V. Bilorusets
FORMATION OF A COMBINED MULTICOMPONENT THERMOSTABLE WEAR-RESISTANT COATING ON THE SURFACE OF GRAINS OF ABRASIVE GRINDING POWDERS 296

V. Z. Turkevych, Yu. Yu. Rumiantseva, O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev, O. V. Kushch, Yu. I. Sadova, D. V. Turkevych
THERMODYNAMIC CALCULATION OF Ga–N MELTING DIAGRAM UNDER ATMOSPHERIC AND HIGH PRESSURES 307

I. A. Petrusha, B. S. Sadovyi, P. S. Sadovyi, A. S. Osipov, Yu. Yu. Rumiantseva, P. A. Balabanov, P. Klimczyk, Yu. I. Sadova, O. V. Savitskyi, S. O. Hordieiev, T. O. Sakal
INVESTIGATION OF GAN BEHAVIOR IN CONTACT WITH Fe, $Fe_{2-4}N$ AND Co/Cr AT HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES 312

O.P. Liudvichenko, O.M. Anisin, O.O. Lyeshchuk, I.A.Petrusha
SIMULATION OF THE THERMAL STATE OF THE HIGH-PRESSURE APPARATUS IN THE STUDY OF THE SOLUBILITY OF GALLIUM NITRIDE IN IRON 325

M.V. Dubenko, V.M. Kulakivskyi
BASIC PRINCIPLES OF DATA MINING 335

V. M. Kulakivskyy, I. V. Skvortsov, O. M. Davydov
ANALYSIS OF THE STATE AND PROSPECTS OF MODERNIZATION OF THE DISTRIBUTED HETEROGENEOUS NETWORK OF THE ACADEMIC INSTITUTE ON THE EXAMPLE OF V. BAKUL INSTITUTE FOR SUPERHARD MATERIALS 342

Section 3

DEVELOPMENT AND APPLICATION IN DIFFERENT INDUSTRIAL BRANCHES OF MACHINERY AND TOOLS EQUIPPED WITH HARD ALLOYS

V. I. Lavrinenko
CVD-DIAMONDS: FEATURES OF THEIR DIAMOND PROCESSING AND MODERN DEVELOPMENTS IN THIS DIRECTION 347

I. V. Andreiev, I. V. Savchuk
INFLUENCE OF ADDITIVES OF OXYGEN-CONTAINING TUNGSTEN COMPOUNDS ON THE PROCESS OF ACTIVATION OF SINTERING OF POROUS TUNGSTEN MATERIALS 359

O. O. Matviichuk, V. P. Bondarenko, O. V. Ievdokymova
REASONING OF POLYMER BINDER CONTENT IN CEMENTED CARBIDE MIXTURE BY CRITERION OF METAL FRAME SAVING AFTER POLYMER DEBINDING 367

N.V. Lytoshenko, V.P. Botvinko
NVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DISTRIBUTION OF ALLOY ADDITIVES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COARSE-GRAIN HARD ALLOY WC–20%CO 371

O. O. Matviichuk, Y. O. Pashchenko, V. P. Bondarenko, O. V. Evdokymova, M. O. Yurchuk, I.O. Hnatenko, O. M. Baranovsky
CONSUMABLE MATERIAL FOR THERMOPLASTIC 3D PRINTING OF CEMENTED CARBIDE PARTS 379

N.V. Lytoshenko, I.V. Andreiev, O.O. Matvichuk, O.V. Evdokimova
ESTIMATION OF THERMAL RESIDUAL STRESSES IN CHARACTERISTIC MICROSTRUCTURE ELEMENTS OF HETEROPHASE CERAMIC COMPOSITES 391

T. O. Psiarnetska, M. O. Tsysar, O. O. Lyeshchuk, T. O. Kosenchuk, V. V. Ivzhenko, V. I. Shchidlovskyi
MICROHARDNESS OF RINGS FROM CERAMIC MATERIALS BASED ON SIC AFTER INJECTION MOLDING 400

V.E. Babich
INVESTIGATION OF THE WEAR PROCESS OF DIAMOND GRAINS DURING CUTTING OF DIFFERENT MATERIALS 407

Y.D. Filatov, V.I. Sidorko, A.Y. Boyarintsev, S.V. Kovalev, V.G. Kulich, V.A. Kovalev, O. Yurchyshyn, V.V. Garaschenko
ENERGY TRANSFER BETWEEN THE PROCESSED OPTICAL SURFACE AND DISPERSION SYSTEM WHEN POLISHING 417

M.A. Polecshuk, V.I. Zelenin, A.U. Tunik, L.I. Adeeva, I.M. Popovich
APPLICATION OF METHOD OF WELDING BY FRICTION WITH MIXING FOR SURFACING OF COPPER CRYSTALLIZERS 424

V.V. Ivzhenko, S.N. Dub, V.N. Tkach, T.A. Kosenchuk
DEVELOPMENT OF HEAT RESISTANT MATERIAL BASED ON SILICON NITRIDE WITH INCREASED WEAR RESISTANCE 430

V. S. Havrylova, S. V. Zhyltsova, V. M. Tkach
STRUCTURAL FEATURES OF POLYMER NANOCOMPOSITE AS A PROSPECTIVE ANTIFRICTION MATERIAL 440

N. V. Sergienko, O. M. Kaidash, I. P. Fesenko, O. V. Kharchenko
INFLUENCE OF THE OXIDE ADDITION ON A HOT PRESSING PROCESS AND PERFORMANCES CHARACTERISTICS OF THE EVAPORATORS 446

E. O. Pashchenko, D. O. Savchenko, C. A. Kukharenko, V. M. Bychykhin, O. M. Koshkin, A. G. Dovgan, I. V. Leshchuk, O. V. Lazhevska
CHARACTERISTIC OF THE METAL POLYMERS STRUCTURE AT THE SUPERMOLECULAR LEVEL OF THE ORGANIZATION 450

E. O. Pashchenko, D. O. Savchenko, C. A. Kukharenko, O. M. Kaidash, V. V. Shatokhin, S. V. Skorokhod, N. A. Shchur, A. M. Chernenko
A STUDY OF ORDER OF GRAPHENE-GRAPHANE METAL-CONTAINING COMPOSITES SYNTHESIZED AT DIFFERENT TECHNOLOGICAL PARAMETERS 458

S.V. Riabchenko, A.N. Kovalchuk, V.V. Nezhebovskyi, R.A. Berezhnyi, A.A. Shyilkov, A.A. Klochko
PROFILE GRINDING OF GEARS OF REDUCERS OF CLEANING COMBINES 464