

Национальная академия наук Украины
Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

ПОРОДОРАЗРУШАЮЩИЙ И МЕТАЛООБРАБАТЫВАЮЩИЙ ИНСТРУМЕНТ – ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Сборник научных трудов

Выпуск 22

Киев 2019

УДК 622.243.051.64
ББК 34.7 я43
П59

Рекомендовано к печати Ученым советом ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Главный редактор: *чл.-корр. НАН Украины В. З. Туркевич*
Зам. главного редактора: : акад. НАН Украины Е. И. Крыжанивский
Ответственный редактор: д.т.н. Н. А. Бондаренко

Редакционная коллегия:

А. А. Шульженко	-	чл.-корр. НАН Украины, д.т.н., профессор
А. Л. Майстренко	-	чл.-корр. НАН Украины, д.т.н., профессор
С. А. Ивахненко	-	чл.-корр. НАН Украины, д.т.н., профессор
В. П. Бондаренко	-	чл.-корр. НАН Украины, д.т.н., профессор
А. А. Бочечка	-	д.т.н.
А. В. Ножкина	-	д.т.н., профессор
Р. А. Гасанов		д.т.н., профессор
А. М. Кузей		д.т.н.
А. Н. Давиденко		д.т.н., профессор
К. Г.Давидян	-	д.т.н.
А. А. Каракозов		к.т.н., профессор

П59 **Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сборник научных трудов. – Вып. 22. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2019. – 529 с.**
ISSN 2223-3938
DOI: https://doi.org/10.33839/2223-3938-2019-22-1
http:/altis-ism.org.ua

В сборнике приведены научные и практического результаты и перспективы развития работ в области разработки, изготовления, применения бурового породоразрушающего, металло- и камнеобрабатывающего инструмента, новых материалов для их изготовления, технологии бурения скважин и методов их контроля, инструментов для очистных и проходческих комбайнов.
Рассмотрены актуальные вопросы теории и практики получения монокристаллических, дисперсных, керамических и композиционных сверхтвердых материалов (СТМ) в широком диапазоне температур и давлений; вопросы развития нанотехнологий, наноматериалов и наноструктурных систем. Показаны достижения и пути развития научных основ создания новейших технологий обработки металлов и неметаллов инструментом из СТМ, включая породоразрушающий инструмент, методов и технологий применения СТМ в базовых отраслях промышленности.
Рассмотрено также современное состояние техники и технологии производства твердых сплавов, твердосплавного инструмента для обработки металлов и сплавов, современных керамических материалов для инструментальной промышленности, их свойства, эффективные области применения.
Сборник предназначен для специалистов, работающих в области создания, производства и применения породоразрушающего, металло- и камнеобрабатывающего инструмента, СТМ и твердых сплавов, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

УДК 622.243.051.64
ББК 34.7 я43

Свидетельство о регистрации КВ № 8939 от 06.07.2004 г.

ISSN 2223-3938

©Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2019

УДК 621.921.34 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-3-12

В. М. Колодніцький, канд. фіз.-мат. наук; **Н. І. Колодніцька**

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

ВІД ВІДКРИТТЯ О. І. ЛЕЙПУНСЬКОГО ДО ДОСЯГНЕНЬ ТВОРЦІВ УКРАЇНСЬКИХ АЛМАЗІВ

Висвітлено історію синтезу алмазу та представлено основні досягнення Інституту надтвердих матеріалів (ІНМ) ім. В. М. Бакуля НАН України в області синтезу і спікання надтвердих матеріалів при екстремально високих температурах і тисках. Наведено наукові напрямки, за якими працює наукова школа ІНМ, основні наукові результати, отримані співробітниками інституту, і перспективи розвитку галузі з одержання нових надтвердих матеріалів на основі алмазу.

***Ключові слова**: алмаз, синтез, фазова діаграма, О. І. Лейпунський, Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, надтверді матеріали*

Алмаз – матеріал, відомий людству понад 3 тис. років. Дослідники, зокрема в другій половині XIX–на початку XX століть прикладали величезні зусилля для експериментального синтезу алмазу, але вони були марними, а досліди – безуспішними. За висловом французького фізико-хіміка Анрі Луї Ле Шатель'є в 1908 р.: «Синтез алмазу для сучасного хіміка на стільки ж заманлива ідея, як і одержання філософського каменю для алхіміка».

Вже давно було доведено, що алмаз складається з чистого вуглецю, як і графіт, і тому багато хто намагався отримати алмази штучним шляхом з графіту.

Цікавою і загадковою із тих історій, які супроводжували експерименти із синтезу алмазу, є історія, пов'язана з іменем шотландського вченого Джеймса Балладіна Хеннея (1855–1931). У період з 1878 по 1880 рр. Дж. Хенней провів серію відомих дослідів, в ході яких газоподібні вуглеводні нагрівалися під тиском в присутності одного із металів: літію, калію, натрію чи магнію. За задумом дослідника, водень повинен був з'єднуватися з металом, а вуглець – виділятися у вільному стані, кристалізуючись у вигляді алмазу. В ході багатомісячних експериментів і численних невдач в одній із трьох уцілілих з вісімдесяти сталевих труб, в яких здійснювався «синтез», було виявлено чорну вуглеподібну масу, яка містила більше десятка прозорих кристалічних зерен. Хенней Дж. був впевнений, що це алмази, однак наукова спільнота поставилася скептично до його результатів.

Найбільшу популярність здобули роботи і досліди французького хіміка Анрі Муассана, який намагався створити синтетичний алмаз з поширених на той час форм вуглецю з використанням тиску в електродуговій печі.

При спалюванні алмаз, дійсно, перетворювався на графіт, однак зворотний процес не відбувався навіть при максимально досяжних тоді температурах близько десяти тисяч градусів. Оскільки алмаз значно щільніший графіту, то для його отримання потрібна не тільки висока температура (T), що забезпечує рухливість атомів вуглецю, а й високий тиск (p), щоб змусити кристалізуватися вуглець не у вигляді досить крихкої решітки графіту, а у вигляді більш щільної кристалічної решітки алмазу.

Якщо для будь-якої речовини побудувати діаграму, на якій по одній осі координат відкладати температуру, а по іншій тиск, то кожній точці діаграми відповідатиме одне з трьох агрегатних станів – тверде тіло, рідина або газ. Така діаграма, яку називають фазовою, буде розділена на три області граничними лініями, які відповідають точкам переходу з одного стану в інший. До 1930-их рр. вчені вже почали розуміти, що спроби отримати алмаз з графіту не вдавалися, тому що всі значення температури і тиску, тобто точки фазової діаграми, в яких проводилися досліди, перебували в області стійкості графіту. Однак на той час ще не було можливості досягти тиску вище, ніж 50 кілобар при температурах понад 1500

К. Не було відомо і самої фазової діаграми для вуглецю в області таких високих *p, T*-параметрів – ні отриманої експериментально (через недосяжність), ні розрахованої теоретично.

У 1939 р. в радянському науковому журналі «Успехи химии» була опублікована велика стаття молодого співробітника Інституту хімічної фізики АН СРСР Овсія Ілліча Лейпунського з детальними розрахунками, графіками і таблицями, в якій були оприлюднені досить точні і надійні параметри синтезу алмазу [1].

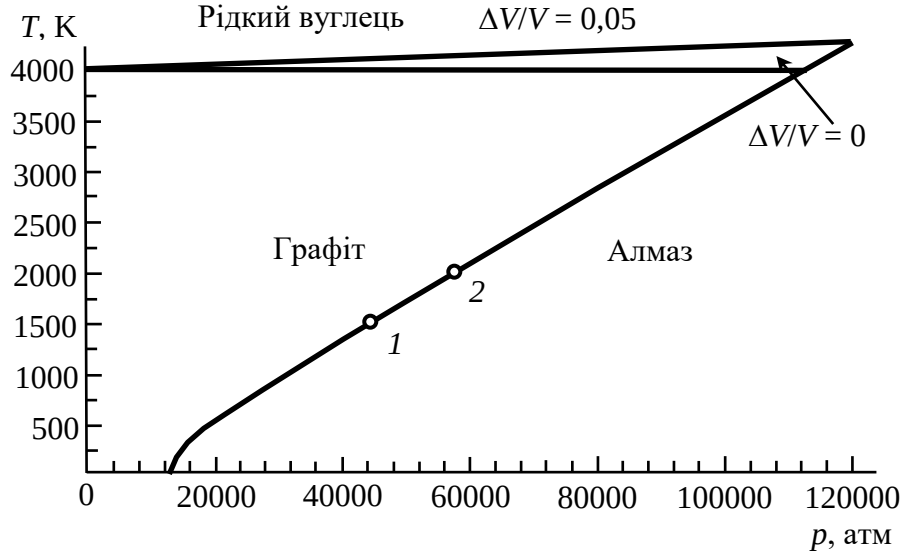
До цього в 1938 р. з'явилася стаття відомих фізико-хіміків Ф. Россіні і Р. Джессупа, що містила зведення термодинамічних потенціалів і констант для алмазу і графіту до температури 1400 К (тобто приблизно 1100 °С). Дослідники на підставі даних про теплоємність і теплоту згорання врахували різницю термодинамічного потенціалу графіту і алмазу при початковому тиску аж до 1400 К. Лейпунський О. І. вирішив продовжити розрахунки в області більш високих температур методом екстраполяції. Він хотів дістатися до області, в якій опинилася б стійкою алмазна і нестійкою графітова фаза.

Лейпунський О. І. провів екстраполяцію методом інтегрування термодинамічного потенціалу вуглецю при температурах від 1400 до 3400 К. При цьому він фізично обґрунтував допустимість нехтування стисливістю і розширенням графіту, а також справедливість наближеної рівності теплоємності алмазу і графіту, які входили в інтеграли як формально змінні величини. Виконавши термодинамічні розрахунки, О. І. Лейпунський в підсумку одержав формулу залежності температури плавлення графіту від тиску

$$T = T_0 e^{\pm\frac{0{,}05\,pV}{Q}}\ , \qquad (1)$$

де T_0 – «кінцева температура» в кельвінах, для якої відомі термодинамічні функції; p – тиск в кілобарах; V – об'єм; Q – прихована теплота плавлення графіту (за розрахунками Лейпунського 9000 кал); та знайшов наступний аналітичний вигляд рівняння лінії рівноваги на діаграмі алмаз–графіт в області температур вище 1400 К:

$$p \approx 5{,}5 + 26{,}4 \cdot 10^{-3} T\ . \qquad (2)$$



Діаграма графіт–алмаз. Мінімальні p і T кристалізації алмазу із графіту: 1 – із залізного розчину; 2 – із твердого графіту

Лейпунський О. І. показав, що похибка цієї формули складає 10–12 %, що цілком прийнятно для практичних цілей синтезу алмазу. Тепер можна було вибирати точки фазової

діаграми, тобто пари значень p, T, при яких кристалізується саме алмаз, а графіт нестійкий. Але настала передвоєнна пора і довелося констатувати, що алмазами займатися не на часі.

Пізніше пророцтво О. І. Лейпунського збулося в точності, але тільки вже без його участі. Теорія була практично підтверджена отриманням через 15 років в ряді лабораторій алмазів в умовах, сформульованих Лейпунським.

Першими алмаз синтезували шведи. 16 лютого 1953 року це, нарешті, вдалося фахівцям фірми ASEA Е. Лундблату, Х. Лиандеру та Б. Платену. Шведи добре вивчили статтю О. І. Лейпунського від 1939 року і використали всі три необхідні умови: тиск, температуру і середовище-розчинник (залізо).

Два роки по тому, 31 грудня 1954 р., незалежно від шведів, в американській компанії «Дженерал Електрик» дослідники Т. Холл, Г. Стронг, Ф. Банді і Р. Венторф синтезували свої перші алмази, відразу зареєструвавши патент. В їхніх дослідах тиск досягав 86 тисяч атмосфер при температурі 1560 °С. Американцям вдалося отримати кристали розміром майже в міліметр. Промислове виробництво порошків синтетичних алмазів абразивної якості було розпочато в Детройті (США) в 1957 р., тобто через три роки після першого синтезу лабораторних зразків, а в листопаді 1957 р. відбувся перший продаж синтетичних алмазів для інструментального виробництва.

В той же час в Інституті фізики високих тисків (ІФВТ) АН СРСР під керівництвом директора інституту доктора фізико-математичних наук, професора Леоніда Федоровича Верещагіна (1909–1977) – фізика і хіміка, якого Лейпунський посвятив ще перед війною в свій задум синтезу алмазів, форсовано здійснювалися серйозні теоретичні і експериментальні дослідження та конструкторські розробки зі створення апаратури, що забезпечує високі тиски (до 100 тис. атм.) при температурах більше 5000 °С для синтезу алмазу. Подолавши всі проблеми на шляху до розв'язання цієї задачі, група дослідників із ІФВТ в квітні 1960 р., незалежно від своїх колег з іноземних фірм, в лабораторії надвисоких тисків одержала перші зразки синтетичних алмазів, що достовірно підтвердили рентгенівські дослідження зразків [2]. Це був величезний успіх. Попереду мала відбутися велетенська робота з доведення лабораторного методу синтезу алмазу до їхнього промислового випуску.

Верещагін Л. Ф., ставши в 1961 р. членом-кореспондентом АН СРСР, активно пробляв різні можливості передачі своєї розробки тому підприємству, яке справиться з цією роботою.

Історія розпорядилася так, що вся подальша доля епохальної розробки радянських вчених стала нерозривно пов'язана зі створенням і розвитком Інституту надтвердих матеріалів, з включенням в розробки Л. Ф. Верещагіна колективу Центрального конструкторсько-технологічного бюро (ЦКТБ) твердосплавного і алмазного інструменту Держплану УРСР на чолі з Валентином Миколайовичем Бакулем.

За спогадами одного з творців вітчизняного промислового виробництва синтетичних алмазів, кандидата технічних наук Олексія Йосиповича Пріхни, тóму, що результати розробок Л. Ф. Верещагіна попали в Київ, сприяв збіг двох обставин [3].

Обставина перша. Апарат високого тиску, який застосовувався в ІФВТ для синтезу алмазу, містив 1 кг твердого сплаву. За один цикл в ньому утворювалося 0,25 карату (50 мг) алмазу. Але при цьому обидві твердосплавні матриці (за термінологією ІФВТ – пуансони) руйнувалися. Тобто ключовою проблемою в подальшій роботі була розробка досить довговічного апарата високого тиску. Більш вдалої організації, здатної виконати цю задачу, ніж ЦКТБ і його Дослідного заводу на той час не було.

Обставина друга. Знайомство В. М. Бакуля з Л. Ф. Верещагіним під час свого відрядження до Москви в 1960 р. та зустріч Л. Ф. Верещагіна з В. М. Бакулем, яка невдовзі відбулася вже в Києві в ЦКТБ і на його Дослідному заводі.

На наступний день по приїзді до Києва В. М. Бакуль і Л. Ф. Верещагін були прийняті секретарем ЦК Компартії України Ольгою Іллівною Іващенко і начальником промислового відділу Шевченко.

На прийомі Леонід Федорович дуже натхненно, докладно і переконливо розповідав про важливість синтезу алмазу, про необхідність його подальшого розвитку і широкого виробництва синтетичних алмазів для промислового потенціалу країни. Валентин Миколайович вразив конструктивним підходом до справи, великою впевненістю і бажанням без зволікань взятися за роботу.

Після кількох коротких уточнюючих запитань і роз'яснень Леоніда Федоровича Ольга Іллівна задовільно кивнула, скинула над столом обидві руки, енергійно потерла долоні і вигукнула: «Гаразд, Леоніде Федоровичу, передавайте ваш метод синтезу в Україну, – будуть наші українські алмази!». Це визначення злегка збентежило Л. Ф. Верещагіна, але він швидко відкинув сумніви, заспокоївши своїх колег, сказавши, що головне в даний час – швидко організувати промислове виробництво алмазів. Таким чином, питання про організацію промислового виробництва синтетичних алмазів в Україні було практично вирішене [4].

У листопаді 1960 р ІФВД АН СРСР передав ЦКТБ Держплану УРСР (нині Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України) методику отримання синтетичних алмазів і унікальну апаратуру. На побудову матеріальної бази з промислового випуску синтетичних алмазів у Києві Уряд Української РСР виділив 50 млн. крб. бюджетного асигнування. У короткий термін (близько 9 місяців) під керівництвом директора В. М. Бакуля колективом ЦКТБ була вирішена широкомасштабна технічна задача – вдосконалено відому і створено нову апаратуру високого тиску, виготовлено нове високопродуктивне обладнання для промислового виробництва алмазу при недосяжних раніше у виробництві екстремальних параметрах по тиску і температурі нагріву (вище 5 ГПа і близько 2000 К). Перші досліди із синтезу алмазу з допомогою співробітників ІФВД були виконані в листопаді 1960 р. Олександром Олександровичем Шульженком, Василем Івановичем Житнецьким і Анатолієм Федоровичем Ляшенком. Наполеглива, самовіддана творча праця дозволила достроково виконати урядове завдання і отримати 2 тисячі каратів (400 грамів) синтетичних алмазів в кінці жовтня 1961 року. Спільна робота колективів інститутів з Москви і Києва увійшла у вітчизняну історію найважливіших науково-технічних досягнень другої половини XX століття.

За п'ять місяців 1962 р. Інститутом було виготовлено 10 тисяч каратів (2 кг) синтетичних алмазів і повністю виконано урядове завдання, встановлене на цей рік.

Колектив за своєю ініціативою в короткий термін розробив, виготовив і освоїв високопродуктивну установку для синтезу алмазів продуктивністю 200 тисяч каратів на рік при двозмінній роботі.

Постанова Уряду зобов'язувала створити на базі Інституту потужності з виробництва 6 млн каратів (1,2 т) синтетичних алмазів на рік і забезпечити їхній випуск в 1962 році – 100 тис. каратів (випущено 137400 каратів) і в 1963 році – 3 млн каратів (випущено 3061630 каратів) [4].

Виробництво і застосування синтетичних алмазів у великих обсягах, їх широка доступність у порівнянні з природними стали реальним рушієм науково-технічного прогресу XX століття.

В 1968 р. Інститут уже виготовляв і поставляв інструмент із синтетичних алмазів 26 фірмам Австрії, Англії, Бельгії, Болгарії, Бразилії, Голландії, Греції, Італії, Канади, Мексики, США, Угорщини, Франції, Фінляндії, Швеції, Югославії.

Із спогадів О. Й. Пріхни [5]: «Розвиток зв'язків Інституту з підприємствами і організаціями країни базувався в основному на впровадженні розробок Інституту у виробництво. Потреба в розширенні цих зв'язків за межі країни була викликана необхідністю отримання інформації про рівень досягнень західних фірм в даній галузі. Для придбання зразків синтетичних алмазів та інструменту зарубіжного виробництва з них, а також для участі в міжнародних конференціях і семінарах, була необхідна валюта, якої в країні було мало.

Тому через Всесоюзне об'єднання «Верстатоімпорт» Інститут розпочав експорт алмазного інструменту, виготовленого Дослідним заводом, спочатку в країни соціалістичного табору, а потім і за його межі. Частки валютної виручки, що належала Інституту за експортні поставки, вистачало не тільки на закупівлю зазначених зразків і на наукові закордонні відрядження співробітників, але і на закупівлю для Інституту складних приладів, що випускалися тільки передовими зарубіжними фірмами.

Однак розширення експорту синтетичних алмазів і виробів із них не обійшлося без конфлікту. Фірма «Дженерал Електрик» запатентувала синтез алмазу в усіх передових країнах. Тому, коли синтетичні алмази з Радянського Союзу почали експортувати в ФРН, фірма «Дженерал Електрик» направила в міжнародний суд в м. Гамбург позов до ВО «Верстатоекспорт» у зв'язку з порушенням її патентних прав. Цей позов був спрямований в наш Інститут.

І тоді в Інституті, вивчивши листування патентного відомства ФРН з заявником, що передувало видачі патенту, встановили наступне. Після опублікування у відкритій пресі змісту заявки «Дженерал Електрик» зі Швеції від фірми ASEA надійшло заперечення проти видачі патенту з посиланням на те, що метод синтезу, викладений в заявці, повторює метод, передбачений радянським фізиком О. І. Лейпунським, і опублікований в 1939 р. в журналі «Успехи химии».

Виник спір між стороною відповідача і заявником («Дженерал Електрик»), в якому заявник стверджував, що Лейпунський помилково визначив тиск, при якому можливе перетворення неалмазного вуглецю в алмаз, і помилкове його уявлення про роль заліза як розчинника вуглецю.

На час видачі патентів фірмі «Дженерал Електрик» (1963 г.) були виконані дослідження, які показали, що поліморфні перетворення в вісмуті, талії, барії і олові, за якими оцінювали високі тиски, відбуваються за тисків значно менших, ніж це було визначено раніше, тому Інститутом було прийнято рішення оскаржити правомірність видачі цих патентів, посилаючись на роботу О. І. Лейпунського. ВО «Верстатоімпорт» був поданий зустрічний позов в той же суд з вимогою анулювати згадані патенти, як видані незаконно.

Після вивчення нашого листа, враховуючи підтримку шведських експертів, фірма «Дженерал Електрик» відмовилася від своїх претензій за умови, що радянська сторона не буде вимагати анулювання патентів. Позови були відкликані із суду обома сторонами в один і той же день (в червні 1970 р.).»

14–18 вересня 1971 р. в Києві відбулася масштабна Міжнародна конференція «Interdiamond-71» присвячена застосуванню синтетичних алмазів у промисловості. На конференції у своєму виступі В. М. Бакуль констатував існування на той час відомих трьох методів синтезу алмазу [6]:

в області термодинамічної стабільності алмазу впливом на вихідний вуглецевмісний матеріал високими статичним тиском і температурою протягом часу, що вимірюється, принаймні, кількома секундами;

в області термодинамічної стабільності алмазу впливом на вихідний вуглецевмісний матеріал високими динамічним тиском і температурою протягом часу, що вимірюється мікросекундами і частками мікросекунди;

в області термодинамічної стабільності графіту, здійснюваний при атмосферному і менших тисках і високій температурі епітаксійним нарощуванням алмазу на затравці.

Було сказано, що основна маса синтетичних алмазів виробляється в усьому світі за першим методом, тобто при високих статичних тисках, теорію синтезу яких була вперше розроблено О. І. Лейпунським. Сформульоване О. І. Лейпунським раціональне поєднання трьох умов, необхідних для синтезу алмазу (значення температури, тиску і наявність певного середовища), лежать в основі методів виробництва синтетичних алмазів при високому тиску, що використовуються в СРСР, США, Англії, Швеції, Японії, ПАР та інших країнах.

У 1972 р. Інститут надтвердих матеріалів ввійшов до складу Національної академії наук України і працює в цьому статусі вже 47 років. За цей час Інститут склався як колектив вчених, інженерів-виробничників, що вирішує на фундаментальних фізико-хімічних основах актуальні завдання створення і застосування алмазних та алмазоподібних матеріалів, необхідних для виготовлення інструментів, в електроніці, машино- і приладобудуванні [7–9]. Їхнє різноманітне багатоцільове використання для точіння, свердління, фрезерування, шліфування, деформуючої обробки, для виготовлення функціональних конструктивних елементів визначає успіх високих технологій виготовлення прецизійних виробів для інформаційної техніки, оптичних елементів, особливо відповідальних вузлів приладо- та машинобудування. Промислове застосування таких розробок визначає ефективність, а іноді навіть пряму можливість здійснення технологічних процесів двигуно- і турбобудування та виробництва атомної техніки. Вони сприяють прогресу оборонної техніки і ракетобудування, виготовленню крупних лазерних дзеркал, підвищенню якості екранів телевізорів і мобільних телефонів, одержанню приладів нічного бачення і багатьох інших важливих елементів сучасної техніки.

За період своєї діяльності в системі НАН України в Інституті було створено наукову школу в галузі матеріалознавства синтетичних надтвердих матеріалів, одержаних при високих температурах і тисках, і впровадження їх у виробництво [10]. Це колектив висококваліфікованих спеціалістів різних поколінь, об’єднаних спільними підходами до розв’язання проблем, стилем роботи й мислення, оригінальністю ідей і методів їх реалізації, який сформував і нині розвиває три основні напрями науково-дослідної роботи:

– вивчення впливу високих тисків на матеріали, технологічне використання високих тисків у виробничих процесах;

– дослідження фізико-хімічних процесів одержання монокристалічних дисперсних, плівкових, композитних структурованих надтвердих матеріалів в широкому діапазоні температур і тисків, створення нових технологій одержання функціонально орієнтованих матеріалів і виробів на їх основі;

– розвиток наукових основ створення новітніх високих технологій обробки металів і неметалів інструментом із надтвердих матеріалів, розробка методів і технологій застосування функціонально орієнтованих матеріалів в базових галузях промисловості.

Головним, з досвіду Інституту, є опанування організацією системної роботи – від інформаційно спрямованого пошуку і фундаментального дослідження до створення і широкого використання нових надтвердих матеріалів, запровадження нових процесів виробництва, нестандартного технологічного обладнання і приладів в різних індустріальних процесах.

Науковим та інженерно-технічним колективом Інституту створено більше сотні нових надтвердих моно-, полікристалічних і композиційних матеріалів, знайдено ефективне застосування інструментів і конструкційних виробів з них. Учені Інституту отримали значні наукові результати в галузі синтезу та спікання надтвердих матеріалів і здобули міжнародний авторитет та загальне визнання [9].

Колектив Інституту за час своєї діяльності в академічному статусі створив цілий ряд нових надтвердих матеріалів на основі алмазу різного функціонального призначення і розробив промислові технології їх виготовлення [11].

На сьогодні активно розвивається новий напрям створення надтвердих матеріалів – полікристалічних надтвердих композиційних матеріалів з гібридною алмазною основою (торгова марка «гібридайт») [12]. Реалізується поєднання унікальних фізико-механічних і теплофізичних характеристик CVD-алмазу з високою твердістю, міцністю і термостійкістю полікристалічної алмазної оболонки із алмазного композиційного термостійкого матеріалу (АКТМ), що забезпечує високу зносостійкість доліт у важких умовах при бурінні глибоких свердловин на газ і нафту.

Випробування циліндричних породоруйнуючих елементів з гібридайта на зносостійкість при точінні на токарно-гвинторізному верстаті (моделі ДІП-200) коростишівського графіту XI категорії за буримістю показали, що в процесі їх роботи присутній очевидний ефект

«самозаточування», тобто при зношуванні з'являється рівномірна конусність на їх робочому торці при вершині армуючої вставки з CVD-алмазу. Випробуваннями також встановлено, що зносостійкість породоруйнівних елементів, виготовлених з гібридайта, в 5,25–14,0 разів перевищує зносостійкість, виготовлених з неармуючого АКТМ [11].

Останнім часом увагу матеріалознавців привертає графен – одна з алотропних форм вуглецю. Завдяки своїм унікальним властивостям, графени різної будови і розмірів активно використовують як компонент, здатний формувати позитивні властивості матеріалів, зокрема, підвищувати їх експлуатаційні характеристики. В результаті добавки графена в шихту для спікання алмазних полікристалів, отримано новий алмазний композиційний полікристалічний матеріал, який не містить вільного кремнію, з міцністю на 35 % і зносостійкістю в 7 разів вище, ніж у зразків, отриманих без добавки графена [13].

Відомо, що підрив потужних вибухових речовин з негативним кисневим балансом дозволяє отримувати в умовах вибуху такі температури і тиски, які на фазовій діаграмі вуглецю відповідають області термодинамічної стабільності алмазу.

Нанокристалічні алмазні порошки зі середнім розміром частинок 4 нм отримують за допомогою ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами або вибуху органічних речовин з високим вмістом вуглецю і відносно низьким вмістом кисню.

В Інституті розв'язано проблеми формування полікристалічних матеріалів з високим рівнем фізико-механічних властивостей методом спікання алмазних нанопорошків в умовах високого тиску. Одержано нанокомпозит алмаз–карбід вольфраму, який пройшов успішне випробування під час буріння анкерних шпурів по породах міцністю до 168 МПа й абразивністю до 45 мг [14].

Проведені останнім часом дослідження дозволили отримати важливі фундаментальні результати для вивчення закономірностей фазових перетворень елементів і багатокомпонентних систем, що застосовуються для вирощування монокристалів алмазу при високому тиску. Аналіз цих результатів показав, що в світі виникла потреба в структурно досконалих монокристалах алмазу типів I*b*, II*a* и II*b* для застосування в високих технологіях і вона може бути вирішена тільки із застосуванням апаратів високого тиску великого обсягу, що мають високий рівень функціональних характеристик. Отримані результати стали основою технології виробництва алмазної продукції для використання в електроніці, лазерній техніці, прецизійній механічній обробці, буровому інструменті [15].

Використання шестипуансонної техніки високих тисків великого об'єму дозволило вирощувати кристали з більшою продуктивністю. Згідно з оцінками, використання такої апаратури високого тиску дає можливість випускати не менше 1 млн. карат на рік структурно досконалих монокристалів необхідного типу для різноманітного застосування.

Минуло 80 років з часу встановлення О. І. Лейпунским лінії рівноваги графіт–вуглець. Він вперше передбачив, що в присутності розплавів металів, зокрема VIII групи Періодичної системи, мінімальний тиск утворення алмазу повинен суттєво знижуватися порівняно з тиском, необхідним для прямого перетворення графітової структури в алмазну. Це передбачення стало пророчим і було використано для розробки промислових технологій одержання синтетичних алмазів.

Експерт з Франції, видатний інженер з обладнання для високих тисків Борис Водар, який дав висновок, сприятливий для американців, що, мовляв, за даними зі статті О. І. Лейпунського неможливо отримати алмази, через роки по тому відвідав у Києві Інститут надтвердих матеріалів. Йому показали прес, який працював в точності за діаграмою Лейпунського. На цьому пресі отримували дві тисячі карат алмазів в день. А над пресом висів портрет О. І. Лейпунського. Очевидці згадують, що Водар був збентежений...

Отражена история синтеза алмаза и представлены основные достижения Института сверхтвердых материалов (ИСМ) им. В. Н. Бакуля НАН Украины в области синтеза и спекания сверхтвердых материалов при экстремально высоких температурах и давлениях. Приведены научные направления, по которым работает научная школа ИСМ, основные научные результаты,

полученные сотрудниками института, и перспективы развития отрасли по получению новых сверхтвердых материалов на основе алмаза.

Ключевые слова: *алмаз, синтез, фазовая диаграмма, О. И. Лейпунский, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, сверхтвердые материалы*

V. M. Kolodnitskyi, N. I. Kolodnitska
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

FROM THE DISCOVERY OF O. I. LEIPUNSKY TO THE ACHIEVEMENTS OF THE CREATORS OF UKRAINIAN DIAMONDS

The history of diamond synthesis is highlighted and the basic achievements of the Bakul Institute for Superhard Materials (ISM) of NAS of Ukraine in the field of synthesis and sintering of superhard materials at extreme high temperatures and pressures are presented. The scientific directions, on which the scientific school of the ISM operates, the basic scientific results received by the Institute's staff, and prospects of the industry for obtaining new superhard materials on the basis of diamond are given.

Key words*: diamond, synthesis, phase diagram, V. M. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, superhard materials*

Література

1. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – Т. VIII, вып. 10. – С. 1519–1534.
2. Верещагин Л. Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия: Избр. труды. – М.: Наука, 1982. – 328 с.
3. Исследования, разработки в области производства алмаза (воспоминания А. И. Прихны) // Тетяна Олексіївна Пріхна : біобібліографія. – Київ, 2017. – С. 23–37.
4. Алмаз Украины: Пятидесятилетие работы Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля (1961–2011 гг.). – К. : «Азимут-Украина», 2011. – 448 с.
5. Спор с «Дженерал Электрик» // Тетяна Олексіївна Пріхна : біобібліографія. – Київ, 2017. – С. 37–40.
6. Бакуль В. Н. Сверхтвердые инструментальные материалы / Синтетические алмазы в промышленности : сб. докл. – Киев : Наук. думка, 1974. – С. 7–11.
7. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Ивахненко С. А., Боримский А. И. Основные достижения Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины в области синтеза и спекания сверхтвердых материалов // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов : сб. науч. тр. / отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко; НАН Украины, Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2011. – С. 6–13.
8. Новиков Н. В. О достижениях Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины в области синтеза и спекания сверхтвердых материалов за 50 лет деятельности // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 3. – С. 3–8.
9. Туркевич В. З., Колодніцький В. М. Про досягнення Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля в галузі синтезу і спікання надтвердих матеріалів за період діяльності в складі НАН України // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 5. – С. 3–9.
10. Научная школа Института сверхтвердых материалов / редкол.: гл. ред. Н. В. Новиков и др.; сост. Н. И. Колодницкая; НАН Украины, Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2017. – 592 с.
11. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Новые сверхтвердые материалы на основе алмаза: получение, свойства. Обзор // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 5. – С. 10–24.
12. Свідоцтво України на знак для товарів і послуг 158183. – Гібридайт. – Опубл. 10.07.12. – Бюл. № 13.
13. Шульженко А. А., Яворска Л., Соколов А. Н. и др. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 1. – С. 3–11.

14. Бочечка О. О. Одержання полікристалічних матеріалів спіканням нанодисперсних алмазних порошків за високого тиску. Огляд // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 5. – С. 38–50.
15. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Ивахненко С. А., Заневский О. А., Коваленко Т. В. Выращивание структурно совершенных монокристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах. Обзор // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 5. – С. 25–37.

Надійшла 10.07.19

References

1. Leypunskiy, O. I. (1939). Ob iskustvennykh almazakh [About artificial diamonds]. *Uspekhi khimii – Advances of Chemistry.* Vol. VIII, 10. 1519–1534 **[**in Russian**]**.
2. Vereshchagin, L.F. (1982). *Sintetichskie almazy i gidroekstrusiya [Synthetic diamonds and hydrostatic extrusion]*. Moscow: Nauka **[**in Russian**]**.
3. Research, development in the field of diamond production (memories of A. I. Prikhna). *Tetyana Oleksiivna Prikhna: Biobibliography.* Institut nadtverdych materialiv im. V. M. Bakulya, Kyiv, 2017 [in Russian].
4. *Almaz Ukrainy. Pyanidesyatiletie raboty Instituta sverchtverdych materialov im. V. N. Bakulya (1961–2011 gg.) [Diamond of Ukraine. The fiftieth anniversary of the V. N. Bakul Institute for Superhard Materials (1961–2011 years)]*. Kiev: «Azimut-Ukraina», 2011.
5. Dispute with General Electric. *Tetyana Oleksiivna Prikhna: Biobibliography.* Institut nadtverdych materialiv im. V. M. Bakulya, Kyiv, 2017 [in Russian].
6. Bakul, V. N. (1974). Sverkhtverdye instrumental'nye materially [Superhard instrumental materials]. *Synthetic diamonds in industry.* Kiev: Naukova Dumka.
7. Novikov, N. V., Shul'zhenko, A. A., Ivachnenko, S. A., & Borimskiy, A. I. Osnovnye dostizhenia Instituta sverchtverdych materialov im. V. N. Bakulya NAN Ukrainy v oblasti sintezha i spekania sverchtverdych materialov [The main achievements of the V. N. Bakul Institute of Superhard Materials of the NAS of Ukraine in the field of synthesis and sintering of superhard materials]. *Proceedings: Sintes, spekanie I svoystva sverchtverdych materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials.* (pp. 6–13). Kiev, 2011. [in Russian].
8. Novikov, N. V. (2011). On the achievements of Bakul Institute for superhard materials, national academy of sciences of Ukraine, in the field of synthesis and sintering of superhard materials over the past 50 years of the Institute's activities. *J. Superhard Materials, Vol. 33, N 3,* 147–150.
9. Turkevych, V. Z. & Kolodnitskyi, V. M. (2018). On the Achievements of the Bakul Institute for Superhard Materials in the Field of Synthesis and Sintering of Superhard Materials for the Period of the Activity in the Composition of the National Academy of Science of Ukraine. *J. Superhard Materials, Vol. 40, N 5,* 299–303.
10. *Nauchnaya shkola Instituta sverkhtverdykh materialov [Scientific school of the Institute for Superhard Materials]*. Kiev, 2017
11. Shul'zhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Gargin V. G. (2018). New Diamond-Based Superhard Materials. Production and Properties. Review. *J. Superhard Materials, Vol. 40, N 5,* 304–314.
12. *Hybridite. Ukraine Trademark Certificate No. 158 183*, Byul., 2012, no. 13.
13. Shul'zhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2018). Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material. *J. Superhard Materials, Vol. 40, N 1,* 1–7.

14. Bochechka, O. O. (2018). Production of Polycrystalline Materials by Sintering of Nanodispersed Diamond Nanopowders at High Pressure. Review. *J. Superhard Materials, Vol. 40, N 5,* 325–334.
15. Lysakovskyi, V. V., Novikov, N. V., Ivakhnenko, S. A., et al. (2018). Growth of Structurally Perfect Diamond Single Crystals at High Pressures and Temperatures. Review. *J. Superhard Materials, Vol. 40, N 5,* 315–324.

УДК: 622.248.33 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-12-24

А. К. Судаков, д-р техн. наук[1], **И. И. Мартыненко**[2], **Д. А. Судакова**, кандидаты технических наук

[1]Национальный технический университет «Днепровская политехника», пр. Дмитрия Яворницкого, 19, 49005, Днепр, E-mail: sudakovy@ukr.net
[2]Государственная служба геологии и недр Украины, ул. Антона Цедика, 16, 03057, Киев, E-mail: martinenko@geomail.kiev.ua

НАУЧНАЯ ШКОЛА Б.А.М. – ПОКОЛЕНИЯ УЧЕНИКОВ И ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Целью исследований является повышение эффективности изоляционных работ в буровых скважинах, достигаемое за счет применения и анализа нетрадиционных технологий тампонирования поглощающих горизонтов, разработанных учениками А.М. Браженко. Поставленные задачи решались комплексным методом исследования, включающим анализ и обобщение литературных и патентных источников, проведение аналитических, экспериментальных исследований. Сформирована научная школа, основоположником которой стал А. М. Браженко. Тремя поколениями исследователей разработаны и обоснованы инновационные технологии изоляции поглощающих горизонтов термопластичными (легкоплавкими) материалами, для реализации которых необходимо выполнить: доставку термопластичных материалов на забой скважины, плавление (нагрев) термопластичных материалов и их задавливание в каналы поглощения. Для различных геолого-технических условий бурения на кафедре техники разведки месторождений полезных ископаемых, под руководством А. М. Браженко, разработаны тампонажные термопластичные (легкоплавкие) материалы и технологии изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин.

***Ключевые слова**: бурение скважин, поглощающий горизонт, изоляция, тампонажные материалы*

Постановка проблемы. Украина имеет значительные запасы полезных ископаемых. Для вовлечения этих запасов в эксплуатацию необходимо значительное увеличение объемов разведочных и эксплуатационных скважин. Процесс бурения скважин связан с геологическими осложнениями. Наиболее распространенным осложнением является поглощение промывочной жидкости. На ликвидацию поглощений тратится значительная часть времени и средств от общих расходов на бурение скважин. Поглощение приводит к нарушению технологического режима бурения, целостности стенок скважины, провоцирует аварии [1].

Анализ последних исследований и определение нерешенной проблемы. Для ликвидации поглощения промывочной жидкости применяют тампонажные смеси на водной основе с использованием различных минераловяжущих и синтетических веществ, которые достигли предела своей модернизации. В последние десятилетия работы по улучшению свойств тампонажных материалов сводятся к решению местных заданий, а не главному их недостатку - устранению чувствительности к разбавлению водой [2]. В связи с неизбежностью контакта тампонажной смеси с жидкостью в скважине и пласте такая смесь, растворяясь, теряет свои исходные свойства, растекаясь от скважины на значительные

расстояния, что приводит к необходимости многократного повторения операций по тампонированию, перерасходу тампонажных материалов, труда и времени [3]. По данным результатов исследований, на ликвидацию поглощения тратят более 20% времени и средств от общих расходов на сооружение скважины [1, 3].

Осознавая, что при бурении разведочных, эксплуатационных и технических скважин нужны более эффективные тампонажные материалы и технологии, в основе которых были бы положены иные принципы образования тампонажного камня, Браженко Анатолий Макарович в начале 80-х годов прошлого столетия предложил применять технологии изоляции, основанные на использовании нечувствительных к разбавлению водой тампонажных материалов. Расплав таких материалов, проникая в каналы поглощения с последующим изменением агрегатного состояния, образует малообъемную, но надежную изоляционную оболочку вокруг ствола буровой скважины.



Анатолий Макарович Браженко

А. М. Браженко после окончания Горного института в 1959 году был направлен на работу в г. Полтаву, где сначала работал помощником бурильщика, инженером треста «Полтаванефтегазразведка», а потом преподавателем спец дисциплин в ПТУ № 1 м. Полтавы. В это время началась подготовка бурильщиков и буровых мастеров для потребностей геологоразведочной отрасли и нефтегазодобывающей промышленности Северо-восточных и Центральных областей Украины [4].

В 1963 году поступил в аспирантуру кафедры Техники разведки РКК Днепропетровского горного института. В 1968 году успешно защитил диссертацию на соискание научной степени кандидата технических наук. С 1969 года работал ассистентом, с 1971 года – доцентом, с 1975-1980 гг. – заведующим кафедрой Техники разведки РКК. С 1980 года до 2004 года работал на должности доцента кафедры Техники разведки РКК.

Анатолий Макарович в течение 20 лет (1975–1995 гг.) исполнял обязанности ученого секретаря Совета по защите диссертаций. Опубликовал свыше 100 научных трудов.

Впервые в промышленном масштабе термопластичные материалы успешно применены для закрепления фундамента ДнепроГЭСа при ее строительстве [5]. Но дальнейшее применение термопластичных (легкоплавких) материалов при бурении разведочных, эксплуатационных скважин успеха не имела [1].

Целью работ является повышение качества изоляционных завес буровых скважин, достигаемое за счет разработки нетрадиционных, не растворимых пластовыми водами тампонажных материалов и технологий их применения.

Под руководством А. М. Браженко выполнено и успешно защищены три кандидатских диссертации, две из которых были посвящены ликвидации поглощения промывочной жидкости с применением термопластичных (легкоплавких) материалов.

Технология изоляции зон поглощений промывочной жидкости с применением тампонажных смесей на основе битума. Работы выполнялись Мартыненко И. И. в опытно-методической партии новой техники производственного геологического объединения «Севукргеология» [6].

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований в лабораторных и производственных условиях, а также выполненных конструкторских разработок:

1. Впервые разработана классификация и разделение на группы видов поглощений в скважинах северо-западной части Украинского щита в зависимости от коэффициента фильтрации и их количества. Определено, что средние мощности зон осложнений в кристаллических породах района работ находятся в пределах от 1,5 до 3,5 м, что говорит о целесообразности применения для ликвидации поглощений методов локального воздействия.

2. Выполнены исследования составов битумных смесей, позволившие разработать рецептуру тампонажной смеси, удовлетворяющую требованиям перекрытия поглощающих каналов в скважинах, представленных кристаллическими породами, состоящую из битума, пластификатора и наполнителя [7].

Область применения смеси на битумной основе ограничивается наличием каверн, а также сыпучих, преимущественно пылеватых пород.

3. Разработан способ ликвидации геологических осложнений, возникающих в скважинах, отличающийся тем, что, с целью ликвидации поглощений промывочной жидкости, обвалов стенок скважин, а также изоляции башмака обсадных колонн, предусматривает применение тампонирующей смеси на битумной основе, доставляемой в зону осложнения в твердом виде [8].

5. Выполненные исследования процесса тампонирования смесью на битумной основе позволили впервые определить и обосновать оптимальные режимы разбуривания битумной смеси, обеспечивающие необходимую температуру и условия для размягчения и задавливания ее в трещины [8].

6. Предложена номограмма определения режима разбуривания битумной смеси в зависимости от диаметра скважины и осевой нагрузки для использования в производственных условиях.

7. Разработана технологическая линия, позволяющая механизировать процесс приготовления и затаривания битумной тампонирующей смеси в контейнеры. Разработанная конструкция контейнера представляет собой тампон, отличающейся тем, что с целью повышения надежности и удобства в работе при использовании вязкопластичного тампонирующего материала клапанный узел выполнен в виде кармана из двух соединенных между собой половин [9].

8. Разработаны конструкции тампонирующих снарядов, которые позволяют совместить процесс доставки смеси в зону осложнения и тампонирование в одном рейсе, а также проводить тампонирование при наличии в интервале поглощения обрушенной со стенок скважины породы [10,11].

Технология изоляции зон поглощений промывочной жидкости с применением тампонажных смесей на основе серы. Работа выполнена А. К. Судаковым на кафедре техники разведки месторождений полезных ископаемых Национальной горной академии Украины (ныне кафедра нефтегазовой инженерии и бурения Национального технического университета «Днепровская политехника») [12]. В ходе выполнения работы:

1. Обоснован тот факт, что при бурении в условиях трещиноватых горных пород применение тампонажных смесей на водной основе с использованием различных минераловяжущих и синтетических веществ в результате их разубоживания приводит к значительным потерям тампонажных материалов и времени, удорожанию стоимости скважин. Сократить эти потери возможно, если для создания изоляционной оболочки каналы поглощения заполнять неразубоживаемым пластовыми водами расплавом термопластичного материала [13].

2. Разработана и обоснована рецептура тампонажной смеси, основным компонентом которой является сера. Лабораторными исследованиями подтверждена возможность применения термопластичных материалов на основе серы в качестве тампонажного материала для изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин [14].

3. Предложена новая технология изоляции поглощающих горизонтов тампонажными термопластичными материалами с применением забойных тепловых источников [15–18].

4. Для различных геолого-технических условий разработаны технологические схемы и способы изоляции поглощающих горизонтов термопластичными материалами, а также методика их проектирования [19].

5. На основании экспериментальных и теоретических исследований установлена оптимальная глубина применения предлагаемой технологии, а также условия изоляции поглощающих горизонтов.

6. Экспериментально и аналитически установлена зависимость температуры нагрева скважинной жидкости от теплофизических свойств термопластичного материала [20–24].

7. Установлены необходимые технологические параметры тампонирования и радиальные размеры изоляционной оболочки [12].

8. На основании аналитических исследований разработана математическая модель температурного поля, описывающая процесс теплопередачи при электротепловой обработке скважины в зоне осложнения.

9. Проведена оценка и доказана экономическая эффективность применения технологии изоляции поглощающих горизонтов тампонажными термопластичными материалами на основе природной серы.

10. В производственных условиях осуществлена опытная проверка эффективности применения разработанной технологии изоляции поглощающих горизонтов термопластичными материалами.

Технология изоляции зон поглощений промывочной жидкости с применением тампонажных смесей на основе вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ). Работа выполнена Д. А. Судаковой на кафедре техники разведки месторождений полезных ископаемых Национального технического университета «Днепровская политехника» под руководством доцента Ю. Л. Кузина [2].

В работе [25] на основании результатов теоретических, экспериментальных и производственных исследований дано решение актуальной задачи, заключающейся в установлении закономерностей изменения осевой нагрузки и частоты вращения при обосновании режимных параметров эффективной термомеханической технологии изоляции поглощающих горизонтов от среднего значения предела прочности на одноосное сжимание в зависимости от: состава композита, соотношения компонентов и вида наполнителя, температуры перегрева расплава, плотности, времени отвердевания и количества плавок тампонажного термопластичного композиционного материала, расплав которых, проникая в каналы поглощения с последующим изменением агрегатного состояния, образует малообъемную, но прочную изоляционную оболочку вокруг ствола буровой скважины. В ходе выполнения работы:

1. Получила дальнейшее развитие теория, что при бурении в условиях трещиноватых горных пород применение тампонажных смесей на водной основе с использованием различных минераловяжущих и синтетических веществ достигло своего предела совершенства.

2. Обосновано, что применяемые на сегодняшний день термопластичные материалы из-за несовершенства технологий не нашли широкого использования в качестве тампонажных материалов при изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин [26].

3. Разработана и обоснована рецептура тампонажного термопластичного композиционного материала (ТПКМ) [27, 28]. Выполненными исследованиями подтверждена возможность применения ТПКМ, в качестве базы которого выступают инертные термопластичные бытовые отходы на основе вторичного ПЭТ. С введением в его состав гранулированного наполнителя крупностью менее 0,5 мм в соотношении 1:1, что обеспечило: в возрасте 15 мин прочностные свойства в 5,26 раз выше прочности тампонажного камня на цементной основе возрастом 7 суток; в диапазоне температур 250 – 3000 °С растекание сопоставимо с растеканием нормального тампонажного цементного

раствора; отсутствие проницаемости тампонажного камня при перепаде давления 20 МПа; наивысшую степень износостойкости и абразивности материала [29, 31].

4. Теоретически и экспериментально показана возможность изготовления брикетированного ТПКМ. Разработана технология изготовления ТПКМ на основе ПЭТ, которая состоит из подготовительного этапа, этапа изготовления и формования. Обоснованы рациональные технологические режимы изготовления ТПКМ .

5. Разработана и обоснована технология изоляции поглощающих горизонтов с применением ТПКМ на основе ПЭТ, для реализации которой необходимо выполнить последовательные технологические операции: транспортировку цилиндрических брикетов ТПКМ, диаметром на 1–15 мм меньше диаметра породоразрушающего инструмента к поглощающему горизонту буровой скважины; термомеханическое плавление ТПКМ в зоне поглощения буровой скважины; задавливание перегретого ТПКМ в каналы поглощения. Способ изоляции поглощающих горизонтов с применением ТПКМ на основе ПЭТ защищен патентами Украины [32–42].

6. На основании экспериментальных и теоретических исследований обоснована рациональная область применения разработанной технологии, а также условия изоляции поглощающих горизонтов.

7. В ходе экспериментальных и теоретических исследований обоснованы рациональные технологические режимы скважинного термомеханического плавления ТПКМ на основе ПЭТ. Разработанный ТПКМ рекомендуется применять в скважинных условиях в сочетании с осевой нагрузкой не менее 700 даН при частоте вращения инструмента 700 мин$^{-1}$ [43].

8. На основании аналитических исследований составлена математическая модель температурного поля, описывающая процесс теплопередачи при термомеханическом плавлении ТПКМ в зоне осложнения буровой скважины [44–45].

9. Выполнена оценка и доказана экономическая эффективность применения технологии изоляции поглощающих горизонтов ТПКМ на основе ПЭТ. Стоимость проведения технологических операций, связанных с тампонированием поглощающих горизонтов, в сравнении с цементированием может быть снижено на 16,5–26,4 тыс. грн. на одну операцию.

10. Установлены необходимые технологические параметры тампонирования и радиальные размеры изоляционной оболочки, что дало возможность обосновать и разработать «Технологический регламент изоляции поглощающих горизонтов ТПКМ на основе ПЭТ», действующий как нормативный документ в производственных организациях Государственной службы геологии и недр Украины.

11. Результаты выполненного комплекса теоретических и экспериментальных исследований нашли практическое применение при опытно-промышленном внедрении технологии ликвидации поглощения промывочной жидкости ТПКМ в условиях коммерческого предприятия ООО «Промышленно-геологической группы «Днепрогидрострой» [46].

Выводы

Сформирована научная школа, основоположником которой стал А. М. Браженко. Тремя поколениями исследователей разработаны и обоснованы инновационные технологии изоляции поглощающих горизонтов термопластичными (легкоплавкими) материалами, для реализации которых необходимо выполнить: доставку термопластичных материалов на забой скважины, плавление (нагрев) термопластичных материалов и их задавливание в каналы поглощения.

Для различных геолого-технических условий бурения на кафедре техники разведки месторождений полезных ископаемых под руководством А. М. Браженко разработаны тампонажные термопластичные (легкоплавкие) материалы и технологии изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин.

Метою досліджень є підвищення ефективності ізоляційних робіт у бурових свердловинах, що досягається за рахунок застосування і аналізу нетрадиційних технологій тампонування поглинаючих горизонтів, розроблених учнями А. М. Браженко. Поставлені завдання вирішувалися комплексним методом дослідження, що включає аналіз і узагальнення літературних і патентних джерел, проведення аналітичних, експериментальних досліджень. Сформована наукова школа, засновником якої став А. М. Браженко. Трьома поколіннями дослідників розроблені і обґрунтовані інноваційні технології ізоляції поглинаючих горизонтів термопластичними (легкоплавкими) матеріалами, для реалізації яких необхідно виконати: доставку термопластичних матеріалів на вибій свердловини, плавлення (нагрів) термопластичних матеріалів і їх задавлювання в канали поглинання. Для різних геолого-техничних умов буріння на кафедрі техніки розвідки родовищ корисних копалини, під керівництвом А. М. Браженко, розроблені тампонажні термопластичні (легкоплавкі) матеріали і технології ізоляції поглинаючих горизонтів бурових свердловин.

***Ключові слова**: буріння свердловин, поглинаючий горизонт, ізоляція, тампонажні матеріали*

A. Sudakov, I. Martynenko, D. Sudakova
[1]National technical university «Dnipro Polytechnic», Ukraine
[2]Public service of geology and subsoil of Ukraine

SCIENTIFIC SCHOOL B.A.M. – GENERATIONS OF SCIENTIFIC AND INNOVATIVE TECHNOLOGIES

The aim of the research is to increase the efficiency of insulation work in boreholes, achieved through the use and analysis of innovative technologies for absorbing horizons developed by followers of A.M. Brazhenenko. The tasks were solved by a complex research method, including analysis and synthesis of literary and patent sources, conducting analytical, experimental studies. A scientific school was formed, the founder of which was A.M. Brazenenko. Three generations of researchers have developed and substantiated innovative technologies for isolating absorbing horizons by thermoplastic (low-melting) materials, the implementation of which requires performing: delivering thermoplastic materials to the bottom of the well, melting (heating) thermoplastic materials and pushing them into absorption channels. For various geological and technical conditions of drilling at the Department of Mineral Resources Exploration Techniques, under the direction of A.M. Brazenenko, grouting thermoplastic (low-melting) materials and technologies for isolating absorbing horizons of boreholes were developed.

***Key words:** drilling, absorbing horizon, insulation, grouting materials*

Литература

1. Браженко А. М., Гошовский С. В., Кожевников А. А. и др. Тампонаж горных пород при бурении геологоразведочных скважин легкоплавкими материалами: учеб. пос. – К.: УкрГГРИ, 2007. – 130 с.
2. Судаков А.К., Дзюбик А.Р., Кузін Ю.Л., Назар І.Б., Судакова Д.А. Ізоляція поглинаючих горизонтів бурових свердловин термопластичними матеріалами: монографія . – Дрогобич.: Просвіт, 2019. – 182 с.
3. Фокин В. В. Совершенствование методов борьбы с поглощениями в интрузиях долеритов глубоких разведочных скважин Сибирской платформы: дис. … канд. техн. наук: 25.00.15. – М., 2009. – 164 с.
4. Анатолій Макарович Браженко. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://trrkk.nmu.org.ua/ua/Collective/braghenenko.php
5. Шрейбер Б.П. Битумизация в подземном строительстве. - М.: Недра, 1964. – 364 с.
6. Мартыненко И.И. Исследования, разработка и внедрение технологии ликвидации геологических осложнений тампонирующими смесями на битумной основе: автореф. дис…канд. техн. наук: 05.15.14 / Днепропет. горн. ин-т. – Д., 1990. – 16 с.
7. Авторское свидетельство СССР № 1196490. Е 21В 33/138. Тампонажная смесь / А.Б. Абрамчук, О.Л. Зайонц, В.И. Збанацкий, И.И. Мартыненко. – Бюллетень изобретений № 45.
8. Мартыненко И.И. Ликвидация геологических осложнений тампонирующими смесями на битумной основе. Передовой научно-производственный опыт, рекомендуемый для внедрения геологоразведочной отрасли: научно-технический

информационный сборник / Экономика минерального сырья и геологоразведочных работ. – ВИЭМС, 1989.
9. Авторское свидетельство СССР № 1258985, Е 21В 33/132. Тампон для ликвидации поглощений промывочной жидкости и водопритоков / И.И. Мартыненко, В.Н. Селов. – Бюллетень изобретений № 35, 1986.
10. Авторское свидетельство СССР № 1344892, Е 21В 33/132. Тампонажный снаряд / А.Б. Абрамчук, Г.А. Голубев, И.И. Мартыненко. – Бюллетень изобретений № 38, 1987.
11. Авторское свидетельство СССР № 1357544, Е 21В 33/132. Тампонирующий снаряд / И.И. Мартыненко, И.Ф. Веклич, П.Д. Мегал. – Бюллетень изобретений № 45, 1987.
12. Судаков А.К. Технология изоляции зон поглощения буровых скважин с применением термопластичных материалов: автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. техн. наук: спец 05.15.10 «Бурение скважин» / А.К. Судаков. – Днепропетровск, 2000. – 18 с.
13. Судаков А.К. Современные технологии и материалы, применяемые для ликвидации поглощений промывочной жидкости. // Науковий вісник НГА України. – 1999. – №5. – С 98–102.
14. Судаков А.К. Применение природной серы в качестве тампонажного термопластичного материала // Сб. научн. трудов НГА України. – 1998. – №3. – Том 2. – С. 243–246.
15. Brazenienko A.M., Dudla N.A., Sudakow A.K., Zie'ba A. Nowa technologia izolacji horyzontow chlonnych // Wydawnictwo AGH. – Krakow. – 1997. – P. 25–30.
16. Брацененко А.М., Дудля Н.А., Судаков А.К. О возможности применения термопластичного материала для изоляции поглощающих горизонтов при бурении скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 1998. – № 1, 2. – С. 10–11.
17. Судаков А.К. Методика проектирования ликвидации поглощений очистного агента зон буровых скважин // Науковий вісник НГА України. – 1999. – №3. – С. 44-46.
18. Патент № 21629 А UA, МКИ Е21 В36/13. Спосіб тампонування свердловин / А.М. Брацененко, М.А. Дудля, О.М. Давіденко, А.К. Судаков (UA). – № 97020756; Заявл. 20.02.97; Опубл. 30.04.98; Бюл. №2. – С. 3.
19. Судаков А.К. Выбор технологической схемы изоляции поглощающих горизонтов термопластичными материалами. // Сб. научн. трудов НГА Украины. – 1999. – №6. – Том 4 – С. 36–39.
20. Брацененко А.М., Дудля Н.А., Судаков А.К., Омельян Е.М. Температурное поле в зоне действия скважинного электронагревателя. // Труды научно-технической конференции “Эпштейновские чтения”. – Днепропетровск: НГАУ. – 1998. – С. 44–47.
21. Sudakov, A.K., Dreus, A.Yu., Khomenko O.Ye., & Sudakova. D.A. (2017). Analytic study of heat transfer in absorbing horizon of boreholes in the formation of protection cryogenic plugging material. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 3(159). – 32-46.
22. Sudakov, A., Dreus, A., Ratov, B., & Delikesheva, D. (2018). Theoretical bases of isolation technology for swallowing horizons using thermoplastic materials. News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. – 2(428). – 72-80.
23. Sudakov A.K. Khomenko O.Ye., Isakova M. L., & Sudakova, D.A. (2016). Concept of numerical experiment of isolation of absorptive horizons by thermoplastic materials. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2016. – Volume 5 (155). – pp. 12–16.
24. Khomenko, O.Ye., Sudakov, A.K., Malanchuk, Z.R., & Malanchuk, Ye.Z. (2017). Principles of rock pressure energy usage during underground mining of deposits. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2(158). – 34-43.

25. Судакова Д.А. Обґрунтування параметрів ізоляції поглинаючих горизонтів бурових свердловин: автореф. дис. на здобув. науч. степ. канд. техн. наук: спец 05.15.10 «Буріння свердловин» / Д.А. Судакова. – Івано-Франківськ, 2018 – 20 с.
26. Судакова Д. А. Результаты анализа технологий тампонирования поглощающих горизонтов буровых скважин. Школа підземної розробки: XI Міжнародна науково-практична конференція (Бердянськ, вересень 2017 р.). – Бердянськ: НГУ, 2017. – С. 101– 102.
27. Кузин Ю. Л., Судакова Д. А. О возможности применения бытовых отходов для изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. / ИСМ НАН Украины. – К., 2016. – Вып. 19. – С. 92–96.
28. Судакова Д. А. О возможности применения бытовых отходов в качестве тампонажного термопластичного материала. Молодь: наука та інновації – 2017: П'ята всеукраїнська науково-технічна конференція студентів, аспірантів і молодих учених (Дніпро, 28 – 29 листопада 2017 р.). – Дніпро, 2017. – С. 34–35.
29. Isakova M. Sudakova D. Thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate. The 11th International Forum for Students and Young Researchers, (Dnipropetrovsk, april 2016). – Dnipropetrovsk: НГУ, 2016. – p. 62.
30. Кузин Ю. Л., Судакова Д. А., Лукьяненко М. В. Результаты исследований механических свойств тампонажного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилентерефталата. Форум горняков – 2017: материал международной научно-технической конференции, г. Днепр, 4 – 7 октября 2017 г. – Днепр, 2017. – С 242–247.
31. Судакова Д. А. Механические свойства тампонажного термопластичного материала на основе полиэтилентерефталата. // Вісті Донецького гірничого інституту / ДВНЗ «ДонНТУ». – Покровськ, 2017. – №2. – С. 107–116.
32. Патент №106505 Україна, МПК Е 21 В 33/10. Тампонажна суміш / А.К. Судаков, Ю.Л. Кузін, Д.А. Судакова. – №u201511128; заявл. 12.11.2015; опубл. 25.04.2016; Бюл. № 8.
33. Патент №106990 Україна, МПК Е 21 В 33/10. Спосіб тампонування свердловин / А.К. Судаков, Ю.Л. Кузін, Д.А. Судакова. – №u201512670; заявл. 21.12.2015; опубл. 10.05.2016; Бюл. № 9.
34. Патент №108791 Україна, МПК Е 21 В 33/10; С 09 К 8/50. Тампонажно-будівельний матеріал / А.К. Судаков, Ю.Л. Кузін, О.Н. Мостинець, Д.А. Судакова. – №u201601991; заявл. 29.02.2016; опубл. 25.07.2016; Бюл. № 14.
35. Патент №110442 Україна, МПК Е 21 В 33/10; С 09 К 8/50. Тампонажно-будівельний матеріал / А.К. Судаков, Ю.Л. Кузін, О.Н. Мостинець, Д.А. Судакова. – №u201603520; заявл. 04.04.2016; опубл. 10.10.2016; Бюл. № 19.
36. Патент №110471 Україна, МПК Е 21 В 33/10. Спосіб тампонування свердловин / А.К. Судаков, Ю.Л. Кузін, А.Ю. Дреус, Д.А. Судакова. – №u201603802; заявл. 08.04.2016; опубл. 10.10.2016; Бюл. № 19.
37. Патент №110472 Україна, МПК Е 21 В 33/10. Спосіб транспортування тампонажного матеріалу / А.К. Судаков, Ю.Л. Кузін, Д.А. Судакова. – №u201603803; заявл. 08.04.2016; опубл. 10.10.2016; Бюл. № 19.
38. Патент №118391 Україна, МПК Е 21 В 33/10. Термомеханічний спосіб тампонування проникних горизонтів бурових свердловин. Судаков А. К., Кузін Ю. Л., Дреус А. Ю., Судакова Д. А. №u201700565; заявл. 20.01.2017; опубл. 10.08.2017; Бюл. № 15.
39. Kuzin J., Mostinets O., Sudakova D., Isakova M. Isolation technology for swallowing zones by thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2017. – V 1. – P. 34–39.

40. Судакова Д. А. Нетрадиционная технология борьбы с поглощением буровых растворов в скважинах // Вісті Донецького гірничого інституту / ДВНЗ «ДонНТУ». – Покровськ, 2017. – №1(40). – С. 227–233.
41. Кузін Ю. Л., Судакова Д. А. Термомеханічний спосіб тампонування проникних горизонтів бурових свердловин // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. / ИСМ НАН Украины. – К., 2017. – Вып. 20. – С. 98–102.
42. Кузин Ю. Л. Судакова Д. А. Инновационное развитие технологий ликвидации поглощения промывочных жидкостей при бурении скважин. Інновації та трансфер технологій: VII науково-практична конференція (Дніпропетровськ, травень 2016 р.) Дніпропетровськ: НГУ, 2016. – С. 84–86.
43. Судакова Д. А. Результаты стендовых исследований термомеханической технологии изоляции поглощающих горизонтов тампонажними термопластичными композиционными материалами. // Збірка наукових праць Національного гірничого університету / ДВНЗ «НГУ». – Дніпро, 2018. – №54. – С. 285–296.
44. Дреус, А.Ю., Судакова, Д.А. (2017). Моделирование тепловых процессов в технологии приготовления тампонажного термопластичного композиционного материала. // Теплотехніка, енергетика та екологія в металургії: колективна монографія. У двох книгах. – Книга перша / Під загальною редакцією д.т.н., проф. Ю.С. Пройдака. – Дніпро: Нова ідеологія, 2017. – С. 213–216.
45. Sudakov A., Dreus A., Sudakova D., Khamininch O. (2018) The study of melting process of the new plugging material at thermomechanical isolation technology of permeable horizons of mine opening. E3S Web of Conferences. – V 60. – 1–10. DOI: https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000027.
46. Судакова Д. А. Результаты внедрения технологии изоляции поглощающих горизонтов тампонажними термопластичными композиционными материалами. Нафтогазова галузь: перспективи нарощування ресурсної бази: Міжнародна науково-технічна конференція, Івано-Франківськ, травень 2018 р. – Івано-Франківськ, 2018. – С. 217–220.

Поступила 17.06.19

References

1. Brazhnenko, A. M., Goshovskiy, S. V., Kozhevnikov, A. A. et al. (2007). *Tamponazh gornyih porod pri burenii geologorazvedochnyih skvazhin legkoplavkimi materialami [Tamponage of rocks when drilling geological exploration wells with low-melting materials]*. K.: UkrGGRI [in Russian].
2. Sudakov, A.K., Dzyubik, A.R., Kuzin, Yu.L., et al. (2019). *Izolyatsiya poglinayuchikh gorizontiv burovikh sverdlovin termoplastichnimi materialami: monografiya [Insulation of horizons of drilling sverdlovins with thermoplastic materials: monographs]*. Drogobich.: Prosvit [in Ukrainian].
3. Fokin, V. V. (2009). Sovershenstvovanie metodov borbyi s pogloscheniyami v intruziyah doleritov glubokih razvedochnyih skvazhin Sibirskoy platformyi [Improvement of methods for controlling absorption in the intrusions of dolerites of deep exploratory wells of the Siberian platform]. *Candidate's thesis.* Moskva [in Russian].
4. Anatoliy Makarovich Brazhenenko [Federal Law «On Advertising»]. (n.d.). *trrkk.nmu.org.ua*. Retrieved from http://trrkk.nmu.org.ua/ua/Collective/braghenenko.php [in Ukrainian].
5. Shreyber, B.P. (1964). *Bitumizatsiya v podzemnom stroitel'stve [Bituminization in underground construction]*. M.: Nedra [in Russian].

6. Martyinenko, I. I. (1990). Issledovaniya, razrabotka i vnedrenie tehnologii likvidatsii geologicheskih oslozhneniy tamponiruyuschimi smesyami na bitumnoy osnove [Research, development and introduction of technology for liquidation of geological complications by tamponizing mixtures on bitumen base], *Extended abstract of candidate's thesis*. Dnepropetrovsk [in Russian].
7. Abramchuk, A.B., Zayonts, O.L., Martynenko, I.I. et al. (1964). Patent of USSR № 1196490.
8. Martyinenko, I. I. (1989). *Likvidatsiya geologicheskikh oslozhneniy tamponiruyushchimi smesyami na bitumnoy osnove. Peredovoy nauchno-proizvodstvennyy opyt, rekomenduemyy dlya vnedreniya geologorazvedochnoy otrasli: nauchno-tekhnicheskiy informatsionnyy sbornik /ekonomika mineral'nogo syr'ya i geologorazvedochnykh rabot [Elimination of geological complications with bitumen based bitumen mixtures. Advanced scientific and production experience, recommended for the implementation of the exploration industry: scientific and technical information collection / economics of mineral raw materials and geological exploration]*. VIEMS [in Russian].
9. Martynenko, I.I., Selov, V.N. (1964). Patent of USSR № 1258985.
10. Abramchuk, A.B., Golubev, G.A., & Martynenko, I.I. (1987). Patent of USSR № 1344892.
11. Martynenko, I.I., Veklich, I.F., & Megal, P.D. (1987). Patent of USSR № 1357544.
12. Sudakov, A. K. (2000). Tehnologiya izolyatsii zon pogloscheniya burovyih skvazhin s primeneniem termoplastichnyih materialov [Technology of isolation of absorption zones of boreholes with application of thermoplastic materials]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Dnepropetrovsk [in Ukrainian].
13. Sudakov, A.K. (1999). Sovremennye tekhnologii i materialy, primenyaemye dlya likvidatsii pogloshcheniy promyvochnoy zhidkosti [Modern technologies and materials used to eliminate the absorption of washing liquid]. *Naukovyi Visnyk NGA Ukrainy, 5*, 98–102 [in Russian].
14. Sudakov, A.K. (1998). Primenenie prirodnoy sery v kachestve tamponazhnogo termoplastichnogo materiala [Use of natural sulfur as a grouting thermoplastic material]. *Zbornik nauchnikh trudov NGA Ukrainy, 2(3),* 243–246 [in Russian].
15. Brazhenenko, A.M., Dudlya, N.A., Sudakov, A.K. et al. (1997). *Novaya tekhnologiya izolyatsii absorbiruyushchikh gorizontov [New technology for insulation of absorbent horizons]*. Wydawnictwo AGH, 25–30 [in Polish].
16. Brazhenenko, A.M., Dudlya, N.A., Sudakov, A.K. (1998). O vozmozhnosti primeneniya termoplastichnogo materiala dlya izolyatsii pogloshchayushchikh gorizontov pri burenii skvazhin [On the possibility of using thermoplastic material for isolating absorbing horizons in drilling wells]. *Stroitel'stvo neftyanykh i gazovykh skvazhin na sushe i na more, 1(2),* 10–11 [in Russian].
17. Sudakov, A.K. (1999). Metodika proektirovaniya likvidatsii pogloshcheniy ochistnogo agenta zon burovykh skvazhin [Technique for the design of the elimination of absorption of the cleaning agent zones of boreholes]. *Naukovyi Visnyk NGA Ukrainy, 3*, 44-46 [in Russian].
18. Brazhenenko, A.M., Dudlya, M.A., Sudakov, A.K. et al. (1998). Patent of Ukraine № 21629.
19. Sudakov, A.K. (1999). Vybor tekhnologicheskoy skhemy izolyatsii pogloshchayushchikh gorizontov termoplastichnymi materialami [The choice of the technological scheme of insulation absorbing horizons thermoplastic materials]. *Naukovyi Visnyk NGA Ukrainy, 6*, 36–39 [in Russian].

20. Brazhenenko A.M., Dudlya M.A., Sudakov A.K. et al. (1998). Temperaturnoe pole v zone deystviya skvazhinnogo elektronagrevatelya [Temperature field in the area of the downhole electric heater]. *Trudy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Epshteynovskie chteniya»*, 44–47 [in Russian].
21. Sudakov, A.K., Dreus, A.Yu., Sudakova. D.A. et al. (2017). Analiticheskoe issledovanie teploobmena v pogloshchayushchem gorizonte skvazhin pri formirovanii zashchitnogo kriogennogo zakuporivayushchego materiala [Analytic study of heat transfer in absorbing horizon of boreholes in the formation of protection cryogenic plugging material]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 3(159),* 32-46 [in English].
22. Sudakov, A., Dreus, A., Ratov, B., et al. (2018). Teoreticheskie osnovyi tehnologii izolyatsii dlya pogloschayuschih gorizontov s ispolzovaniem termoplastichnyih materialov [Theoretical bases of isolation technology for swallowing horizons using thermoplastic materials]. *Novosti Natsionalnoy akademii nauk Respubliki Kazahstan — News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2(428),* 72 – 80 [in English].
23. Sudakov, A. K. Khomenko, O. E., Isakova, M. L., et al. (2016). Kontseptsiya chislennogo eksperimenta izolyatsii pogloschayuschih gorizontov termoplastichnyimi materialami [Concept of numerical experiment of isolation of absorptive horizons by thermoplastic materials]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific bulletin of National Mining University, 5(155),* 12-16 [in English].
24. Khomenko, O.Ye., Sudakov, A.K., Malanchuk, Z.R., et al. (2017). Printsipy ispol'zovaniya energii gornogo davleniya pri podzemnoy razrabotke mestorozhdeniy [Principles of rock pressure energy usage during underground mining of deposits]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 2(158),* 34-43 [in English].
25. Sudakova, D. A. (2018). Obrruntuvannya parametriv izolyatsiï poglinayuchikh gorizontiv burovikh sverdlovin [Substantiation of insulation parameters of absorbing horizons of drilling wells]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Ivano-Frankivs'k [in Ukrainian].
26. Sudakova, D. A. Rezul'taty analiza tekhnologiy tamponirovaniya pogloshchayushchikh gorizontov burovykh skvazhin [The results of the analysis of technology plugging absorbing horizons of boreholes]. School pzdzemnoi rozrobki: *XI Mizhnarodna naukovo-praktichna konferentsiya (veresen' 2017 hoda)*. (pp. 101— 102). Berdyans'k[in Russian].
27. Kuzin, Yu.L., & Sudakova, D.A., (2016). O vozmozhnosti primeneniya bytovykh otkhodov dlya izolyatsii pogloshchayushchikh gorizontov burovykh skvazhin [About the possibility of using household waste to isolate absorbing horizons of boreholes]. *Porodorazrushayuschiy i metalloobrabatyivayuschiy instrument — tehnika i tehnologiya ego izgotovleniya i primeneniya – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 19*, 92–96 [in Russian].
28. Sudakova, D. A. O vozmozhnosti primeneniya bytovykh otkhodov v kachestve tamponazhnogo termoplastichnogo materiala [On the possibility of using household waste as a grouting thermoplastic material]. Young: science and innovation – 2017: *P'yata vseukraïns'ka naukovo-tekhnichna konferentsiya studentiv, aspirantiv i molodikh uchenikh (28–29 listopada 2017 hoda).* (pp. 34-35). Dnepr [in Russian].
29. Isakova, M., & Sudakova, D. (2016). Termoplastichnye materialy na osnove polietilentereftalata [Thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate]. *The 11th International Forum for Students and Young Researchers (april 2016)*. (p. 62). Dnepr [in English].

30. Kuzin, Yu.L., Sudakova, D.A., & Luk'yanenko, M.V. Rezul'taty issledovaniy mekhanicheskikh svoystv tamponazhnogo termoplastichnogo kompozitsionnogo materiala na osnove polietilentereftalata [The results of studies of the mechanical properties of the grouting thermoplastic composite material based on polyethylene terephthalate]. *Forum of the miners - 2017: material mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (oktyabr' 2017 hoda).* (pp. 242-247). Dnepr [in Russian].
31. Sudakova, D. A., (2017). Mekhanicheskie svoystva tamponazhnogo termoplastichnogo materiala na osnove polietilentereftalata [Mechanical properties of grouting thermoplastic material based on polyethylene terephthalate]. *Naukovi pratsi DonNTU — Scientific works of DonNTU, 2*, 107–116 [in Russian].
32. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Sudakova, D.A. (2015). Patent of Ukraine № 106505.
33. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Sudakova, D.A. (2016). Patent of Ukraine № 106990.
34. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Mostinets, O.N. et al. (2016). Patent of Ukraine № 108791.
35. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Mostinets, O.N. et al. (2016). Patent of Ukraine № 110442.
36. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Dreus, A.Yu. et al. (2016). Patent of Ukraine № 110471.
37. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Sudakova D.A. et al. (2016). Patent of Ukraine № 110472.
38. Sudakov, A.K., Kuzin, Yu.L., Dreus, A.Yu. et al. (2017). Patent of Ukraine № 118391.
39. Kuzin, J. L., Isakova, M. L., Sudakova, D. A., et al. (2017). Tehnologiya izolyatsii pogloschayuschih gorizontov burovyih skvazhin termoplastichnyimi materialami na osnove polietilentereftalata [Isolation technology for swallowing zones by thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu — Scientific bulletin of National Mining University, 1*, 34-39 [in English].
40. Sudakova, D. A., (2017). Netraditsionnaya tekhnologiya bor'by s pogloshcheniem burovykh rastvorov v skvazhinakh [Unconventional technology to combat the absorption of drilling fluids in wells]. *Naukovi pratsi DonNTU — Scientific works of DonNTU*, *1*, 227–233 [in Russian].
41. Kuzin, Yu.L., & Sudakova, D.A., (2017). Termomekhanichniy sposib tamponuvannya proniknikh gorizontiv burovikh sverdlovin [Thermomechanical method of tiling permeable horizons of drilling wells]. *Porodorazrushayuschiy i metalloobrabatyivayuschiy instrument — tehnika i tehnologiya ego izgotovleniya i primeneniya – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 20*, 98-102 [in Ukrainian].
42. Kuzin, Yu.L., & Sudakova, D.A., (2016). Innovatsionnoe razvitie tekhnologiy likvidatsii pogloshcheniya promyvochnykh zhidkostey pri burenii skvazhin [Innovative development of technology to eliminate the absorption of drilling fluids in drilling wells]. Innovatsiї ta transfer tekhnologiy: *VII naukovo-praktichna konferentsiya (traven 2016 roku).* (pp. 84-86). Dnepr [in Russian].
43. Sudakova, D. A., (2018). Rezul'taty stendovykh issledovaniy termomekhanicheskoy tekhnologii izolyatsii pogloshchayushchikh gorizontov tamponazhnimi termoplastichnymi kompozitsionnymi materialami [The results of the bench research of thermomechanical technology of isolation of absorbing horizons by thermoplastic thermoplastic composite materials]. *Zbirnik naukovikh prats' NGU, 54*, 285 — 298 [in Russian].
44. Dreus, A.Yu., & Sudakova, D.A. (2017). Simulation of thermal processes in the preparation technology of grouting thermoplastic composite material. *Heat engineering, power engineering and ecology in the metal industry: collective monograph*. Yu.S.

Proydaka(Ed.); Ministerstvo obrazovaniya i nauki ukrainy. Natsional'naya Metallurgicheskaya Akademiya Ukrainy. (Vols. 1-2; Vol. 1). Dnipro : Nova ideologiya.

45. Sudakov, A., Dreus, A., Sudakova, D., et al. (2018). Issledovanie protsessa plavleniya novogo tamponazhnogo materiala pri tekhnologii termomekhanicheskoy izolyatsii pronitsaemykh gorizontov vskrytiya shakhty [The study of melting process of the new plugging material at thermomechanical isolation technology of permeable horizons of mine opening]. *E3S Web of Conferences, 60*, 1–10 [in English].
46. Sudakova, D.A., (2018). Rezul'taty vnedreniya tekhnologii izolyatsii pogloshchayushchikh gorizontov tamponazhnimi termoplastichnymi kompozitsionnymi materialami [The results of the implementation of the insulation technology of absorbing horizons by thermoplastic thermoplastic composite materials]. *Naftogazova galuz: perspektivi naroshchuvannya resursnoї bazi (traven 2018 roku) — Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiya*. (pp. 217–220). Ivano-Frankovsk [in Russian].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-24-30

A. Kozhevnykov[1], **A. Dreus**[2], **B. Ratov**[3], **A. Sudakov**[1]

[1]National TU Dnipro Polytechnic, Dmytra Yavornyckoho ave., 19, 49005, Dnipro, Ukraine
[2]Oles Honchar Dnipro National University, Gagaroina ave., 72, 49010, Dnipro, Ukraine,
E-mail: dreus@mmf.dnulive.dp.ua
[3]Caspian University, Seifullin ave., 521, 050000, Almaty, Kazakhstan

THE DRILL BITS: HISTORY AND MODERN EXPERIENCE

Purpose of the work is a brief historical review of the development of diamond drill bits of various types and the presentation of the prospective ways in this area.

Methodology. Analysis and summary of scientific and technical achievements, literary overview.

Results. Processes of formation of rock cutting tools, namely big diamond drill bits; small diamond drill bits; the bits equipped with synthetic diamonds; the bits armed by composite materials using diamonds are considered. Stages of innovative development and new approaches to drilling technologies are presented.

Novelty and practical value. In the historical context, the necessity of improvement a drilling tool is shown, the new promising ways for the development of diamond drill bits and technologies are presented.

***Key words**: drill bits, diamond drilling, historical review, new drilling technologies*

Introduction

Drilling began in the late Paleolithic and Neolithic (13–7 Millennium BC). Any process of creating holes can be seen as boring or drilling. Drill bits are one of the main types of drilling tools. Modern rock drilling is a high–tech and high–end process and has great importance to ensure the suitable development of national economy and energy self–sufficiency of world countries. Despite the seeming simplicity of construction, modern drilling bits are the high-tech products. There are different types of drilling core bits which apply at rotary exploration drilling. Depending on the type of rock-cutting elements, there are distinguishes between diamond and carbide drill bits. The effectiveness of rock drilling technologies depends on the operational capabilities of drilling tool used.

The history of different types of drilling tools and drilling technologies was considered in number works [1–6]. This paper is focused to the history of drill bits and materials for its. The some results of authors own investigations in this direction are presented.

The brief review of diamond drill bit history

The invention of big diamond drill bit. Note, that a kind of diamond rotary drilling was used 5000 years ago in ancient Egypt to quarry stone. A hollow wooden rod (later metal) hardened by fire

was rotated by hand or bow string on loose, hard mineral grains such as granulated rubies or sapphires which were sifted onto the drill surface. Short holes with diameter from 6 to 700 mm were drilled in this way [1]. However, manufacturing diamond drilling tools was developed in the mid 19th century.

The diamond core drill was proposed by George Leschot, a Swiss watchmaker. In 1862, while supervising the blasting operations during the construction of a railway tunnel in the Swiss Alps. Leschot was challenged with drilling of solid granite rocks as drill bits made of high strength tempered steel were worn our very quickly. Leschot first proposed to use a diamond to disintegration granite and mountain rocks. He ordered diamonds for manufacturing several dozens of pilot diamond bits.

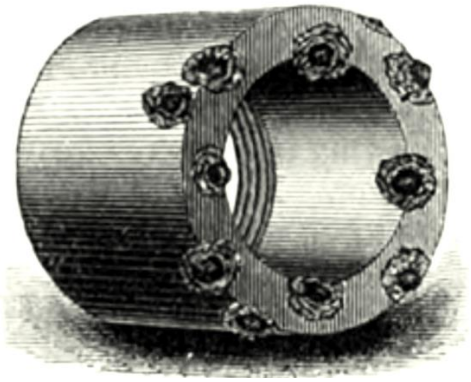


Fig. 1. The diamond core drill was invented by Rodolphe Leschot (picture source: Public Domain)

His son, Rodolfe, together with Piguet, a mechanical engineer, improved the drilling rig and came up with a way to mount the diamonds in the bit. These diamond tools were much more expensive than their steel counterparts, but proved themselves to much more efficient in operation (see Fig.1). The rate of tunnel drilling increased substantially. Being encouraged with the success achieved, Leschot applied a diamond bit in blast hole mining operations in massive marble rocks. Again, the diamond bit displayed its advantages. So, the era of diamond drilling begun.

Initially, the diamonds were fixed on the drill bit with bit's metal. There are several ways to impregnate diamonds in drill bits. The best and most common is the so–called Russian method for diamond impregnation in the drill crown that provides reliable (firm) fixing of diamonds on the body of drill bit and protection of diamonds from damage during operation. This method is characterized by impregnation of diamonds both in lateral surface of the crown and in its cutting face. The large gems are placed on the outer surface of the cutting face, while the small ones are fixed on its inner surface. The diamonds placed on the cutting face of the crown should completely cover it.

The small diamond drill bits. Firstly, large diamonds were used for manufacturing the drill bits. Till the 1930s, Carbonado commonly known as the black diamonds that had finely crystalline structure and low brittleness were exclusively used for the reinforcement of crowns. Weight of single diamond ranges from 0.5 to 2 carats. It is the most expensive industrial diamond. Fine-grained drill bits are allowed to complete a phase of chilled-shot drilling. This method existed as a kind of mechanical rotational drilling. The drilling of hard rock produced by the indentation in the bottom surface of the steel and iron pellets. It was one of the most time-consuming and unproductive types of drilling.

When drilling hard, especially crumbling rocks, the consumption of diamonds increased, with drilling costs rising sharply. Then, small diamonds were offered to be used. Depending on the size, the diamond particles are arranged on the crown cutting face in one layer (single layer crowns), or in several layers (multilayer crowns), or are evenly dispersed within a metal matrix (impregnated crowns).

The single–layer crowns are reinforced with diamonds ranging from 2–5 up to 40–60 pcs/carat. The multi–layer crowns are reinforced with smaller diamond grains, from 60–90 to 90–120 pcs./carat. The impregnated diamond bits are reinforced with diamond particles within the range from 120–500 pcs/carat or even more.

Drill bits with synthetic diamonds. The first attempt to synthesize diamonds was made in 1823, by the founder of Kharkov University Karazin who got superhard solid crystals of unknown substance as a result of wood carbonization at a high temperature. In 1893, Professor Khrushchev, also received a crystal scratching glass and corundum, as a result of rapid cooling of molten silver saturated with carbon. His experiment was successfully replicated by A. Moissone who substituted iron for silver. Later, it was found that the substance synthesized in these experiments was silicon carbide (moissonite), not diamond, which had very similar properties.

In 1879, James Ballantyne Hannay, a Scottish chemist, discovered that alkali metals reacted with organic compounds with carbon released in the form of graphite flakes, and suggested that, under high pressure this carbon can crystallize as diamond. Having carried out a series of experiments in which a mixture of paraffin, bone oil, and lithium was kept for a long time in a sealed red hot steel pipe, he managed to obtain a few crystals that later were identified as diamonds. The scientific world did not recognized his discovery, as at that time, the diamond was believed not to be obtained at low pressure and temperature. The repeated study of Hannay's samples in 1943 with the use of X–ray analysis confirmed that the obtained crystals were diamonds, but Prof. Kathleen Lonsdale, who carried out the analysis, reiterated that the Hannay experiments were a scientific hoax.

Prof. Ovsei Leipunsky published 1939 an article [7] with detailed calculations, graphs, and sheets and accurate and reliable parameters of diamond synthesis. He was an outstanding chemist and physicist widely regarded as the author of the technique for diamond synthesis (1939) used now in industrialized countries. To mark him together with his brother, Acad. Alexander Leipunsky, and sister, Prof. Dora Leipunska, B. Horobets published a book "Three of the Atomic Project: the Secret Leipunskii Physics" (2008). She published 2009the 2nd edition titled The Secret Physics of USSR Atomic Project: the Leipunski Family. This book tells the story of invention by O. Leipunsky and implementation of advanced method for diamond synthesis in Sweden, the USA, and the USSR.

Fifteen years later, Leipunski's theory was verified by experiment in many laboratories by specialists of Allmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget (ASEA, Sweden) and General Electric (USA).

In the Soviet Union (1960), at the laboratory of ultrahigh pressures, Leonid Vereshchagin managed to get the first artificial diamonds. Later, the laboratory was transformed into the Institute of High Pressure Physics (IHPP) of USSR, with Vereshchagin being its first director. At the same time, in Kyiv, the Institute of Superhard Materials (director V. Bakul) was established to develop technologies and tools for the diamond application in the industry (grinding and polishing wheels, diamond saws, chisels, drill bits, etc.). In the USSR, the problems related to the synthesis of diamonds were studied at the Institute of High Pressure Physics, the Academy of Sciences of USSR; at the Institute for Superhard Materials for the Academy of Sciences of the UkSSR (Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine in present time) and at many specialized factories and research institutes.

Diamond drill bits reinforced with composite materials.

There are two types :

a) reinforced with superhard material Slavutich;

b) reinforced with diamond-carbide inserts.

There are some main milestone of diamond drilling in overview [8] are presented. The overview of some successful projects of oil drilling, where synthetics diamonds are used, in work [9] are presented.

Experience of National TU Dnipro Polytechnic (NTU DP) Related to Diamond Drilling.

The Dnipropetrovsk Mining Institute (nowadays, the National Technical University Dnipro polytechnic) was founded in 1899. The Department for Exploration of Mineral Deposits was established in 1929, by Prof. A. Gimmelfarb. However, diamond drilling works started before the creation of the department. In the 1920s, the Professor published a series of articles related to diamonds and their application in the industry, as well as to diamond drilling for extracting coal in Donbass and iron ore in the Kursk magnetic anomaly area. The diamond drilling researches were performed in two directions: the design and the engineering (tech-niques for drilling with the use of diamond bits).

The design direction include the following R&Ds: diamond drill vibration bits; diamond drill bit with asymmetric hydraulic system; detachable diamond drill bits; and rock cutting disc.

In 1984, the SMI and the Tula branch of TsNIGRI designed vibro-absorbing diamond drill bits 01A3-ZhM (01А3-ЖМ) with the natural diamonds and 01A3sv-ZhM (01А3св-ЖМ) with the synthetic ones. The shanks are made of anti-vibration (damping) composite material D30-MP (Д30-МП). The bit diameters are 46; 59; 76; and 93 mm. The bits are designed for rotary drilling of exploration wells with coring in the low abrasive, hard and lowfractured rocks referred to the 4th —

9th categories of drillability. The application of 01A3-ZhM and drill bits instead of 01A3 and 01A3sv bits with steel shanks enables to increase average operating life (durability) by 25—30 % and penetration rates by 10—15 %. Diamond drill bits 01A3-ZhM and 01A3sv-ZhM were manufactured at the Kabardino-Balkarian diamond tools factory.

The team of engaged researchers consists of E.F. Epstein, V.F. Syryk, N.A. Dudlia, N.M. Gavrilenko, A.N. Davidenko, A.V. Varenik. In the course of drilling fluids research, the mechanisms of influence of surfactants on the rocks and on the washing liquid have been understood, with a large amount of materials requiring a separate consideration accumulated.

The NTU DP together with Geotechnics Design Office has developed a technique for hydraulic diamond drilling with the use of high-frequency hammers G59V (Г59В) and G76V (Г76В) with combined reflectors OG59 (ОГ59) and OG76 (ОГ76) located according to SMI recommendations, with intraphase and intracyclic settings.

Acceptance tests of reflectors OG59 (ОГ59) and OG76 (ОГ76) have been made in iron ore deposits of the Kryvyi Rih Exploration Expedition of Company “Yuzhukrgeologia” and Zyryanovskaya Exploration Expedition of Company “Vostkazgeologia”. The test results are as follows: increase in penetration rate is 10.3—21.8 %; increase in footage per run is 10.2—42 %; reflector service life is 1150—1400 hours; maximum drilling depth is 2,280 m. The SMI and Company “Yuzhukrgeologia” have designed and implemented a technique for rotary-percussion drilling with the use of high frequency hammers G59V (Г59В) and G76V (Г76В) with and without OGV-MP (ОГВ–МП) reflectors, which ensures an increase in ROP of 7.8—20.8 % and an increase in footage per run of 34 %. The developed technique for rotary-percussion drilling with the use of high-frequency hydraulic hammers with wave reflectors, intraphase and intracyclic settings increases the efficiency and depth of hydraulic percussive drilling. For the first time in the world of drilling practice, a drilling depth of over 2,000 m (2,280 m) has been reached. The hydro-percussive systems GV+OGV (ГВ+ОГВ) have been commercialized.

The NTU DP developed a ZRMA (ЗРМА) device with rubber metallic elastic element that ensured not only vibration damping, but also the operation of drill bit with a variable rotation speed. The use of this device while drilling rocks in the Donbass region significantly reduced the number of accidents and breakdowns of drilling tools and enabled increasing:

1) ROP: by 25 % (with the use of carbide drill bits); by 30 % (with the use of diamond drill bits).

2) footage per run: by 15 % (with the use of carbide drill bits); by 12% (with the use of diamond drill bits).

Thus, R&Ds of the NTU DP Department of Mineral Exploration have been successfully implemented, passed acceptance tests and commercialized. Among them, there are antivibration diamond drill bits 01A3-ZhM, 01A3sv-ZhM-KB3AI and hydro-percussive systems, including high-frequency hydraulic hammer and reflector of hydraulic waves.

While destroying solid and hard rocks, a significant part of energy is spent on the friction of the drill bit on the rock. This energy is converted into heat. The thermal energy of friction can be used to intensify the rock destruction. For this, the temperature in the zone of contact between the cutting elements and the rock should be high enough to heat the face layer of the rock and to weaken it.

In order to utilize the heat energy of friction, the National Mining Academy of Ukraine together with Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine has designed thermomechanical drill bits with the use of superhard composite materials and diamonds. The bench tests have been conducted for various designs of drill bits made of different superhard materials: polycrystalline diamond, boron carbide, silicon nitride, «geothermal» material, relit, and tungsten carbide powder. For pilot tests, thermomechanical drill bits based on artificial diamonds were used. They differed from the serial bits BS-33 (БС-33) by the presence of one or two wide flushing ports. The bench studies have showed that the specific wear of pilot bits was 1.6—2.4 times lower, as compared with the serial diamond bits, while drilling granite from Kudashevsky deposit having a density of 2.7 kg/m3, porosity 0.98—1.6, tensile strength for axial compression of 140—192 MPa and abrasion of 0.48—0.45 g/cm (Table 1).

Table 1. **Bench tests of Thermomechanical Drill Bits**

Type of drill bit	Penetration rate		Specific wear	
	m/hour	%	mm/m	%
BS-33-59	2.53	100	0.026	100
BS -33-59-TM1/1	2.81	112	0.017	63
BS -33-59-TM2/1	3.24	128	0.011	42
BS 33-59-TM2/2	3.00	118	0.096	369

The results of drilling wells with the use of thermomechanical drill bits under operating conditions are given in Table 2.

Table 2. **Test Drilling of Wells by Thermomechanical Drill Bits**

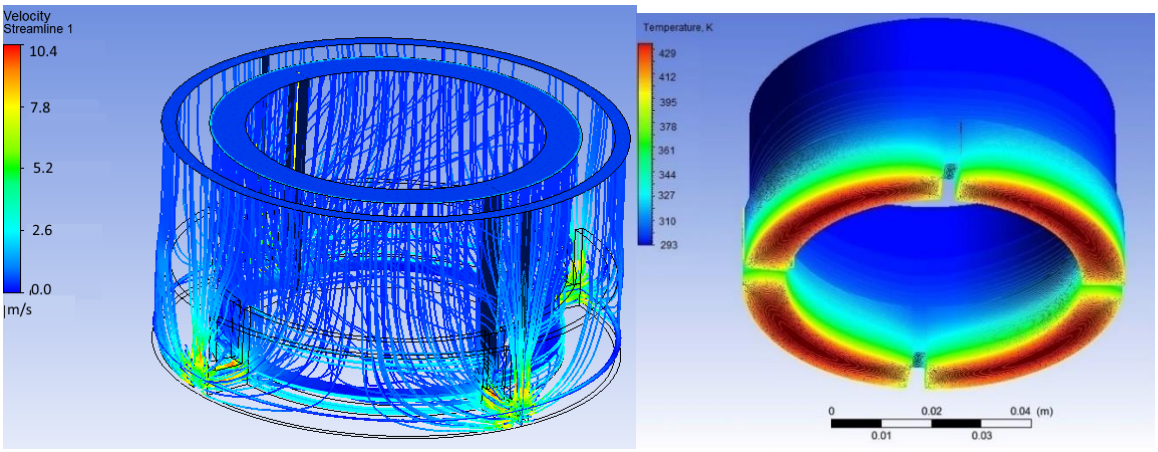
Type of drill bit	Total drilling, m	Footage per drill bit		Penetration rate	
		Depth of drilling, m	m, %	m/hour	%
BS-33-59	14.80	7.40	100	2.99	100
BS-33-59-TM1/2	17.90	8.95	121	3.75	125
BS-33-59-TM2/1	18.64	9.32	126	3.60	120

Due to the utilization of heat energy of friction, the penetration rate increases 1.20–1.25 times and the footage per run increases 1.21–1.26 times.

Currently, scientists of the NTU DP continue to work in this direction. A great attention is paid to the physical processes on the working face of borehole at diamond drilling. In particular, the idea of using friction heat to improve drilling efficiency is very promising. This idea is a basis to drilling with pulse flushing [10]. Supply of cleaning agent with a variable flow rate ensures a deeper heating of rock due to a full manifestation of the internal friction between the mineral grains constituting the rock, and between the atoms, ions, and molecules within crystal lattices, on the one hand. On the other hand, the presence of non-stationary temperature field entails an increase in fragility of the rock. This approach is seems promising to deep well drilling. For example for deep geothermal well drilling, where rotary diamond drilling is normally used. With increase of the well depth and mining rock temperature, the performance of rotary drilling method drops drastically. Proposed method could be alternative drilling technology in complicate conditions, in which mechanical power losses increase with the depths of drilling [11].

A number of mathematical models for research have been developed. The numeric study of fluid mechanics and heat transfer processes on the working face of the borehole during the process of drilling using diamond drilling bits was represented in the works [12]. The outcomes of the modeling (examples see in Fig. 2) were used for determination to establish the resource and power saving modes of drilling operations. The theoretical study of interrupted flushing impact to weakening of rock formation in the course of diamond core drilling using diamond bits in work [13] was conducted. The study revealed that under the pulse mode of drilling fluid supply there are conditions for thermal decomposition of rock formation.

The researchers from NTU DP and Oles Honchar National University (DNU) considered the prospects of further enhancement of diamond drilling bits' designs in order to increase the heat impact onto the drilled mining rock. The influence of the design particulars of drilling bits onto the junction contact temperature was studied herein. A new design of diamond drilling bit was proposed (Fig. 3).



a b

Fig.2. Results of numerical modeling heat transfer and fluid mechanics processes on working field of bit (b)

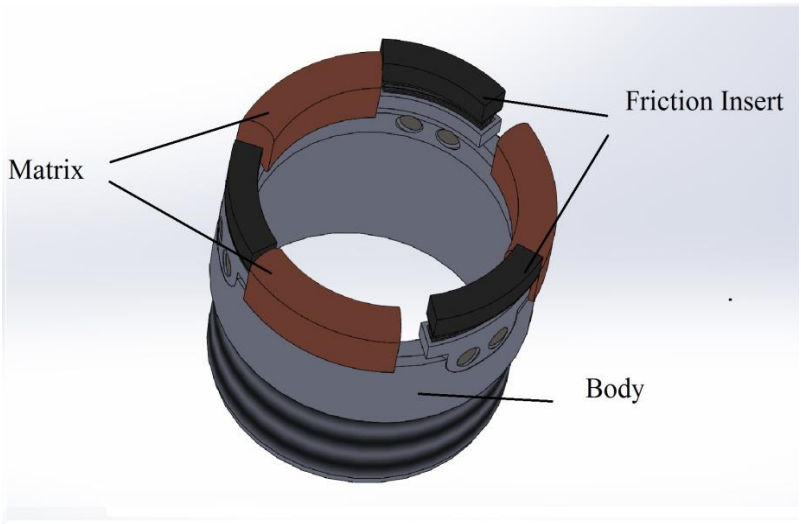


Fig.3. General view a new design of thermal mechanical drill bit

This design has a special friction insert in order to enhance the thermo-cyclical effect. Inserts implementing the heat-resistant friction materials, provide the intensive friction heat generation rate in the bottom-hole area. The difference between rock surface and drilling fluid is increasing. Thus, the rock is weaking because the tensile tensions are grow, and microfractures are propagate.

The brief overview of the history of the creation of carbide drill bits

Hard metals are composite materials of a special class, which has high hardness, wear resistance and durability that are stored at high temperatures (600°C to 800°C). These properties are particularly useful in the drilling of wells. You can briefly define them as a composition consisting of refractory compounds, typically carbide, and a relatively low-melting binder material. Firstly, Henri Muassanom (Henri Moissan) synthesized tungsten carbide in 1893 when he fused tungsten with carbon in his electric furnace.

The next step towards the creation of carbide tools considered by a work of American engineer Frederick Winslow Taylor (Frederick Winslow Taylor). It belongs to the priority development of high-speed steel, which he shared with his compatriot White. On the basis of the known tool steel "Midvale, Taylor and Monsel' white (Maunsel White) applied high temperature quenching, provided her with high hardness and heat resistance, as well as improved the original.

Created by Taylor and white tool material based on tungsten, had a high resistance at high cutting temperatures and allowed to raise the cutting speed to 5 times, so it was named "high speed

steel". Reached the speed of 40 m/min at the time was considered fantastic, and represented a real revolution in metalworking. In 1900 at the world exhibition in Paris created by Taylor and White steel won a gold medal. In 1907 d. Englishman Jelvudom Heyns (by Elwood Haynes) was patented "Stellite" (from Latin stella is a star)-cast solid cobalt based alloy, used not only for the manufacture of cutting tools, but also for welding machine parts and tools with a view to durability improvement (United States Patent 873745). Then there were the alloy carbides tungsten for welding on drilling as a wear-resistant coating. The first alloy carbides were part of more porous.

German inventor Hugo Lohman (Hugo Lohmann) in 1913-1914 Gg. tried to improve the properties of the alloy carbides due to grinding in a thin powder, pressing and heating the preforms formatted (dragged) to near the melting point. The most famous of its development was hard alloy containing tungsten carbide and named "lomanit". This alloy was distinguished by exceptionally high hardness, approaching to the hardness of diamond, but like "Stellite" was extremely fragile, besides expensive, which has not received much spread. In the future, Lohman continued its development and made a number of inventions, on the various solid alloys, the most interesting of which singled out Meyer (J.R. Mejer).

Unfortunately, we could not in the databases of WIPO data, the EPO and Germany to find a mention of the issued in the name of Lohmann patents for carbide bits for drilling. Unfortunately, we could not in the databases of WIPO data, the EPO and Germany to find a mention of the issued in the name of Lohmann patents for carbide bits for drilling.

Thus, significantly called the creator of the first carbide bits is not possible. There are more than 90 million patent documents on the database of the European Patent Office (Espacenet). We found out the first issued patent to the core bit, equipped with carbide cutters. With high probability, they can be considered as the core bit, described in the German patent DE335805 issued in the name of Alfred Stapf and Hans Hundrieser. The patent was issued 14.04.1921 stated 26.03.1920. Almost at the same time, namely 16.03.1922 (filing date 22.12.1920) was granted a patent Switzerland CH93763. It does not indicate the inventor and the applicant was made by a German company Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actien-Gesellschaft. However, the design of the tooth described in this patent is almost similar to the previous one, so it is likely that the inventors are the same as in the German patent.

Since 1931, production of hard alloy relit (rare item cast). Note also the produced in the USSR hard alloys sormayt (plant "Red Sormovo", and then plant special steels), shift (Leningrad Institute of metals), Stalin and catch up (plant them. Schmidt), vokar (plant rare elements), drill powder, VZO (Elektrozavod), TAS-hard alloy for drilling blowtorch (plant rare elements). Ignatiev was the world's first self-sharpening carbide-insert bit in the laboratory of self-sharpening tools 1933. Zukhurov (Donbass) has proposed and used bits with a stepped arrangement under the end koromacno ring. However, these developments were not patented.

Outstanding inventor Ignatiev went down in history as the inventor of the first self-sharpening cutting tool and received his patents in the USSR (No. 14451), Germany, USA, France, UK, Italy and Belgium. However, information on the receipt of a patent for a self-sharpening carbide tools, could not be found.

As a result of the patent research database of the Federal Institute of industrial property (Russia) we have found that the first patents for inventions relating to bits are the following two patents (issued in one day, although with a different filing date). Copyright certificate of the USSR 21086 a Method of producing cutters for drill bits. Author Karwacki published 31.07.1931 stated 06.01.1930. USSR patent 21895 Method welding of drill bits of solid carbide. The author is not specified, the applicant State all-Union electrotechnical Association "VEO". Published 31.07.1931 stated 22.03.1930. In these inventions was motivated by the opportunity and suggested a technology of drill bits hard alloy.

Conclusion

The historical review and background of drill bits, materials and technologies of rotary drilling was presented herein. The experience of creating diamond drill bits and drilling technologies in the National mining University (Dnipro, Ukraine) has been analyzed. Developing new technology of rock drilling is very challenging. It is shown that improving the efficiency of

rotary drilling is possible in different ways: the use of new materials; changing the operating parameters of drilling and improving the design of drill bits.

Acknowledgment

This article is dedicated to the memory of prof. Anatolii Kozhevnykov.

Целью работы является краткий исторический обзор развития алмазных буровых коронок различного типа и презентация современных исследований в данном направлении.

Методология. Анализ и обобщение научно-технических достижений и литературных источников.

Результаты. Выполнен обзор создания и развития алмазного бурового инструмента: больших и малых алмазных буровых коронок; коронок, оснащенных синтетическими алмазами; коронок, армированных композитными материалами. Показаны этапы развития технологий и новые инновационные подходы к алмазному бурению.

Новизна и практическое значение. В историческом контексте показана необходимость совершенствования бурового инструмента, показаны новые перспективные направления развития алмазных буровых коронок и технологий.

***Ключевые слова**: буровые коронки, алмазное бурение, исторический обзор, новые технологии бурения*

А. Кожевников, д-р техн. наук[1]; **А. Дреус**, д-р техн. наук[2]

[1]Національний технічний університет Дніпровська політехнікаУкраїна

[2]Дніпровський національний університет имені Олеся Гончара, Украина

[3]Каспійський університет, Казахстан

БУРОВЫЕ КОРОНКИ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЙ ОПЫТ

Метою роботи є короткий історичний огляд розвитку алмазних бурових коронок різного типу і презентація сучасних досліджень в цьому напрямку.

Методологія. Аналіз та узагальнення науково-технічних досягнень та літературних джерел.

Результати. Виконаний огляд створення та розвитку алмазного бурового інструменту: великих та малих бурових коронок; коронок, оснащених синтетичними алмазами; коронок, армованих композитними матеріалами. Показано етапи розвитку технологій та нові інноваційні підходи до алмазного буріння.

Новизна та практичне значення. В історичному контексті показана необхідність вдосконалення бурового інструменту, показані нові перспективні напрямки розвитку алмазних бурових коронок і технологій буріння.

***Ключові слова**: бурові коронки, алмазне буріння, історичний огляд, новітні технології буріння*

Литература

1. Talalay P. Foundational of Drilling Engineering. – Beijing Geological Publishing House, 2014 – 194 c.
2. Fiscor S. The Formative Years for E&MJ // Engineering and Mining Journal. – 2016 – Vol. 217, N 2 – P. 40–43.
3. Vogt D. A review of rock cutting for underground mining: past, present, and future // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2016. –Vol.116, N 11. – P. 1011-1026.
4. Talalay P. G. Yearly History of Ice Drilling from Nineteeth to the First Half of Twentieth Century. // In Mechanical Ice Drilling Technology, Springer, Singapore. – 2016. – P. 9-13.
5. Kozhevnikov A.A., Sudakov, A.K. Anniversaries of innovative drilling technologies // Sci. innov. – 2015. – Vol. 11, N 4. – P. 55—65.
6. Kozhevnykov A.A. Ratov B.T., Arshidinova M.T., Khomenko V.L. et al. The 100th Anniversary of the Establishment of the Carbide: Carbide Bit // Int J Chem Sci. – 2017. – Vol. 15, N 2 – 118.
7. Лепинский О.И. Об исскуственных алмазах // Успехи химии – 1939. – Т.8, № 10. – С. 1519-1534.
8. Pees S. Oil history – Meadvile, Penn.A: Petroleum History Institute, 2004.

9. Glowka D. A., Dennis T., Le Phi, Cohen, J. et al. Development of Advanced Synthetic-Diamond Drill Bits for Hard-Rock Drilling // U.S. Department of Energy, Apr. 25, 1997. SAND-95-2616C; CONF-960104-1 ON: DE96002237.
10. Cao X., Kozhevnykov A., Dreus A., Liu BC. Diamond core drilling process using intermittent flushing mode // Arabian Journal of Geosciences – 2019. – Vol.12, N 4. – 137.
11. Dreus A., Kozhevnykov A. Innovative Approach to Drilling of Geothermal Deep Wells Using the Heat Factor / Proc. 2019 IEEE 6th International Conference on Energy Smart Systems, April 17-19, 2019 Kyiv, Ukraine. – P.192–195.
12. Dreus A., Kozhevnykov A., Sudakov A., Lysenko K. Investigation of heating of the drilling bits and definition of the energy efficient drilling modes // Easten–European Journal of Advanced Technologies – 2016.–N 3(7) – P. 41-46.
13. Dreus A. Y., Lysenko K. Y. Computer simulation of fluid mechanics and heat transfer processes at the working face of borehole rock // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universitetu – 2016. – N 5. – P. 29-35.

Received 19.06.19

References

1. Talalay P. (2014). *Foundational of Drilling Engineering.* Beijing Geological Publishing House.
2. Fiscor, S. (2016). The Formative Years for E&MJ. *Engineering and Mining Journal*, 217(2), 40.
3. Vogt, D. (2016). A review of rock cutting for underground mining: past, present, and future. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116(11), 1011-1026.
4. Talalay, P. G. (2016). *Yearly History of Ice Drilling from Nineteeth to the First Half of Twentieth Century*. Mechanical Ice Drilling Technology, Springer, Singapore, 9–13.
5. Kozhevnikov, A.A., Sudakov, A.K. (2015). Anniversaries of innovative drilling technologies. *Science and innovation*, 11(4), 55–65.
6. Kozhevnykov, A.A. Ratov, B.T., Arshidinova, M.T., Khomenko1, V.L., Bayboz, A.R., Sabirov B.F. (2017) The 100th Anniversary of the Establishment of the Carbide: Carbide Bit. International Journal of Chemical Sciences, 15(2), 118.
7. Leypunskiy, O. I. (1939). Ob iskusstvennyih almazah [About synthetic diamonds]. *Uspehi himii*, 8(10), 1519-1534. [in Russian]
8. Pees, S. (2004). *Oil history*, Meadvile, Penn.A: Petroleum History Institute.
9. Glowka, D. A., Dennis, T., Le, Phi, Cohen, J., and Chow, J (1997). Development of Advanced Synthetic-Diamond Drill Bits for Hard-Rock Drilling, *U.S. Department of Energy, Apr. 25, 1997*, SAND-95-2616C; CONF-960104-1 ON: DE96002237.
10. Cao X., Kozhevnykov A., Dreus A., Liu BC. (2019) Diamond core drilling process using intermittent flushing mode. *Arabian Journal of Geosciences*, 12 (4), 137.
11. Dreus, A., Kozhevnykov A. (2019). Innovative Approach to Drilling of Geothermal Deep Wells Using the Heat Factor. *Proc. 2019 IEEE 6th International Conference on Energy Smart Systems, April 17-19, 2019 Kyiv, Ukraine*, 192–195.
12. Dreus, A., Kozhevnykov, A., Sudakov, A., Lysenko, K. (2016). Investigation of heating of the drilling bits and definition of the energy efficient drilling modes. *Easten–European Journal of Advanced Technologies*, 3 (7), 41-46.
13. Dreus, A. Y., Lysenko, K. Y. (2016). Computer simulation of fluid mechanics and heat transfer processes at the working face of borehole rock. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universitetu, 5*, 29-35.

Раздел 1

ПОРОДОРАЗРУШАЮЩИЙ ИНСТРУМЕНТ ИЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

УДК 622.279.23 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-33-51

Р. А. Гасанов, д-р техн. наук[1]; **Ш. Х. Бекиров,** д-р техн. наук[2];
А. Р. Гасанов, канд. техн. наук[3]; **А. И. Зейналов**[4]; **Д. Р. Гасымова,** докторант[1];
Т. А. Асланов, [2]; **Ш. С. Мусаев,** магистр[5].

[1]*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, e-mail: ramizhasanov52@hotmail.com, gasymova1974@list.ru*
[2] *ООО «Сокарупстрим Менеджмент Интернешнл», г. Баку, Азербайджан, e-mail: shaig.bekirov@socarupstream.az*
[3]*Трест Комплексные буровые работы ГНКАР, г. Баку, Азербайджан e-mail: alish.hasanov@socar.az*
[4]*СП "Мелководье Абшерона", e-mail: zeynalai@bp.com*
[5]*Университет науки и технологий, Норвегия, e-mail: shamsimusayev7@gmail.com*

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ КОЛОНН С ОКРУЖАЮЩИМ МАССИВОМ ПОРОД И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИХ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Приведен анализ промыслово-статистического материала по смятиям эксплуатационных колонн, на основе которого установлено, что их причинами, в основном, являются нарушение технологических режимов освоения и эксплуатации скважин, низкое качество цементирования колонн, несоответствие рецептуры цементного камня требуемым его реофизическим и механическим характеристикам, наличие заколонных слоев вязко-пластичных пород с ярко выраженными характеристиками ползучести. Определено пороговое значение предела текучести материала серединного слоя трехслойной конструкции, классифицирующее ее приемлемость по прочностным свойствам. Определен класс пригодных и непригодных материалов для цементного камня по пороговому значению предела их текучести, имеющих конкретное конструктивное исполнение и установленный режим нагружения. Получено уравнение для определения несущей способности цементного камня в конструкции Т–ЦК-П с учетом ее метрических характеристик.

***Ключевые слова**: трехслойная конструкция, механическая характеристика, пороговое значение, пригодный и непригодный класс, несущая способность, совместимость, метрическая характеристика.*

Актуальность проблемы

На данном историческом этапе развития мировой экономики регион Каспийского моря является и признан мировыми супердержавами одним из наиболее перспективных. Объясняется это тем, что сегодня в этом регионе с участием передовых нефтегазовых компаний Запада и Востока реализуются всемирно значимые энергетические проекты. Ведущая роль в этих проектах отведена Азербайджанской Республике, имеющей более чем 100 летний опыт развития топливно-энергетического комплекса.

В настоящее время с участием Азербайджана при партнерстве с ведущими компаниями мира заключено около 30 международных контрактов по разработке богатых энергоносителями нефтегазовых месторождений суши и Азербайджанского сектора шельфа Каспийского моря. Поставлена задача увеличения годовых добывных возможностей Азербайджанских месторождений на уровень 50 и более млн. тонн нефти, а также 25 млрд. м^3 природного газа. Для достижения и реализации указанных пределов по добыче нефти и газа необходимо сохранение и увеличение фонда действующих скважин. Поэтому, согласно производственным программам соответствующих проектов, предполагается увеличение объема буровых работ как международными консорциумами, так и Государственной Нефтяной Компанией АР. Не менее значимым в этом контексте является предупреждение

возникновения осложнений и аварийных ситуаций в процессах бурения, освоения и эксплуатации скважин по различным причинам.

Наиболее распространенной и сложной по классификации аварией в нефтегазодобыче является авария с эксплуатационными колоннами скважин, сводимая к потере ее проходного сечения в результате смятия боковым горным давлением и проявлением других техногенных факторов. Причем потеря проходного сечения эксплуатационной колонной может иметь место в различных интервалах скважин и существующими техническими средствами и применяемыми технологическими регламентами в большинстве случаев восстановлению не подлежит. Объясняется это горно-геологической (возникновение геодинамических процессов в недрах земной коры, наличие вдоль ствола скважины заколонных глинистых пластичных пород и т.д.), технической (геометрические параметры конструкции скважин, параметры бурового раствора и цементного камня и т.д.) и организационной (несовершенность используемых методик по конструированию ствола скважины) природами их возникновения.

Анализ промыслово-статистических материалов по ПО «Азнефть» свидетельствует о большой частоте аварий в виде смятия эксплуатационных колонн, и как результат, ликвидации скважин из-за потери их проходного сечения. Если принять во внимание, что строительство скважин средней глубины в условиях морского шельфа Азербайджана оценивается стоимостью (30÷50) млн. $ США, то значимость этой проблемы приобретает весьма существенное производственно-экономическое содержание. Поэтому необходимо и требуется проведение соответствующих научно-исследовательских работ для предупреждения явлений смятия эксплуатационных колонн путем внедрения их результатов в практику проектирования и строительства ствола скважины.

Однако, внедрение регламентов предупреждения аварий не исключает необходимость разработки и внедрения технологических регламентов с соответствующим техническим оснащением для ремонта и восстановления (реновации) скважин после потери их проходного сечения за счет смятия эксплуатационной колонны. Предупреждение аварии и ликвидация ее последствий являются мероприятиями, направленными на увеличение межремонтного периода и реанимацию аварийных скважин. При неуспешной реализации подобных мероприятий возникает необходимость утилизации ствола аварийной скважины по причине потери проходного сечения эксплуатационной колонны до ее ликвидации. Это направление промыслово-производственной деятельности также нуждается в создании, исследовании и внедрении эффективных техники и технологии.

В связи с этим следует отметить, что содержание исследований всех направлений ведения работ по реновации скважин имеют экономическую перспективность, а решение проблемы является весьма актуальной для топливно-энергетического комплекса любой нефтегазодобывающей страны.

Цель работы

Исследование причин аварийной потери проходного сечения скважин в результате смятия эксплуатационных колонн, разработка и внедрение научно-технических решений для их предупреждения и ликвидации последствий, а также утилизации стволов ликвидированных скважин.

В связи с этим, проанализированы причины потери проходного сечения эксплуатационных колонн скважин и возможные последствия этого явления для нефтегазодобывающей промышленности страны. Отмечено важное значение этой проблемы и необходимость разработки эффективных рекомендаций для предотвращения выхода из строя скважин в результате смятия их колонн и борьбы с их последствиями, вплоть до утилизации стволов аварийно бесперспективных скважин.

Для достижения желаемого уровня развития технологий и технических средств для реализации всех направлений работ с указанной категорией скважин, включая предупреждение, восстановление и утилизацию, предлагается решение нижеприводимого круга задач:

1. Изучение промыслово-статического материала по нарушениям эксплуатационных колонн скважин на месторождениях ГНКАР для ранжирования причин этих явлений по степени значимости и определения содержания исследовательских задач.

2. Разработка механической и математической моделей и решение задачи взаимодействия зацементированной колонны с окружающим массивом пород в процессе эксплуатации скважин при различных сочетаниях физико-механических и реологических свойств материалов труб колонны, заколонного цемента и пород.

3. Изучение влияния геодинамических процессов, происходящих в недрах земли, на показатели работоспособности и качества эксплуатационных колонн скважин.

4. Исследование напряженного состояния и оценка несущей способности эксплуатационной колонны скважин при больших деформациях (геометрической нелинейности) с учетом температурно-силовых на них воздействиях.

5. Разработка и внедрение научно-технических решений, направленных на предотвращение аварий с эксплуатационными колоннами скважин и увеличения показателей их качества и работоспособности.

6. Оценка влияния технологических несовершенств в виде отклонения от правильной геометрии на показатели несущей способности эксплуатационной колонны при ее температурно-силовом нагружении.

7. Моделирование напряженно-деформированного состояния смятой части труб эксплуатационной колонны скважин для определения предельных возможностей их восстановления.

8. Выбор и обновление технологии нагружения смятой внутренней поверхности труб и разработка соответствующих технических средств для воспроизведения необходимых режимов и пределов их параметров.

9. Исследование взаимодействия внутрискважинных инструментов с телом труб эксплуатационных колонн в процессе отрезки при реализации технологий утилизации стволов ликвидированных скважин.

10. Разработка, реализация конструкций и внедрение научно-обоснованных технических решений для повышения эффективности процессов восстановления смятой части эксплуатационных колонн и отрезки ее участков.

Целью всех работ, направленных на исследование напряженно-деформированного состояния эксплуатационных колонн является выявление причин и характера нарушений целостности их труб в периоды освоения и эксплуатации скважин, а также разработка мероприятий по предотвращению аварий с эксплуатационными колоннами [1-3].

Несмотря на многочисленность исследований работоспособности и качества эксплуатационных колонн и внедрения [4, 5] их результатов на практике, выход из действующего фонда скважин из-за потери их проходного сечения является одним из распространенных видов аварий, приносящей большой ущерб нефтегазовой промышленности.

Работы по ликвидации этих нарушений и их последствий очень трудоемки, требуют вложения больших инвестиций и не всегда успешны [6].

В результате анализа фонда аварийных скважин ряда НГДУ объединения "Азнефть" за последние несколько лет обнаружено, что около 80 % нарушений с эксплуатационными колоннами происходит вне зоны гидродинамической связи скважины с продуктивным горизонтом (табл. 1).

Таблица 1. **Аварийность в процессе эксплуатации**

Вид нарушения	Количество нарушений						
	Зона фильтра			Выше фильтра	Ниже фильтра	Всего	%
	Верх	Середина	Низ				
I. По Балаханынефть							
1. Слом с отводом в сторону	48	4	-	127	-	179	48,6
2. Слом и смятие	60	20	4	84	8	176	47,8
3. Прочие	9	4	-	-	-	13	3,6
Всего:	117	28	4	211	8	368	100
II. По Карадагнефть							
1. Слом с отводом в сторону	22	10	1	40	-	73	54,5
2. Слом и смятие	9	14	5	28	2	58	43,3
3. Прочие	2	1	-	-	-	3	2,2
Всего:	33	25	6	67	2	134	100

Изучение же аварийных скважин по срокам службы их эксплуатационных колонн свидетельствует о наличии 3-х групп по этому показателю. А именно, скважины группируются [7, 8] на:

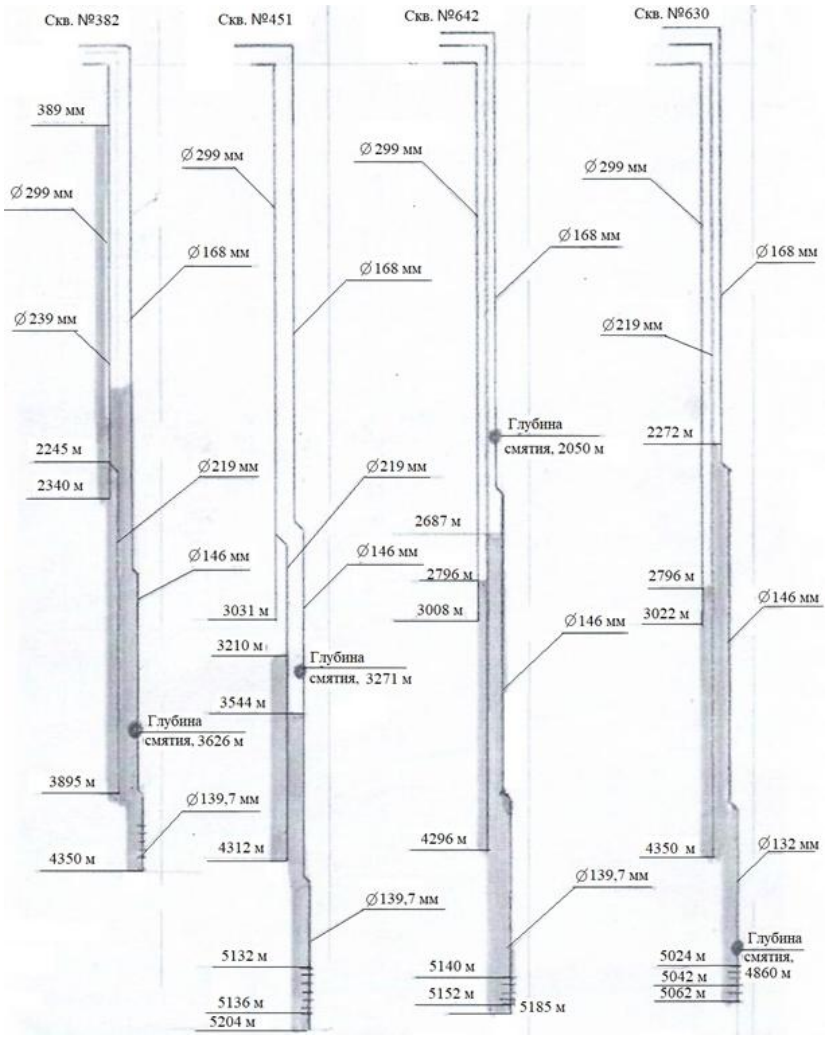


Рис. 1. Конструкция скважин с цементированным забоем № 382, 451, 642, 630

- со сроком службы эксплуатационной колонны до 2-х лет;
- со сроком службы от 2-х до 10 лет;
- со сроком службы эксплуатационной колонны более 10 лет.

Следует отметить, что если 3-я группа нарушений является следствием старения за счет воздействия внешних механических факторов [9], то первые две группы нарушений объясняются в основном отклонением от установленных технологических параметров освоения и эксплуатации.

Причем характерны эти негативные явления в основном для глубоких скважин, о чем свидетельствуют приводимые конструкции скважин (рис.1-4) и данные таблиц 2 и 3.

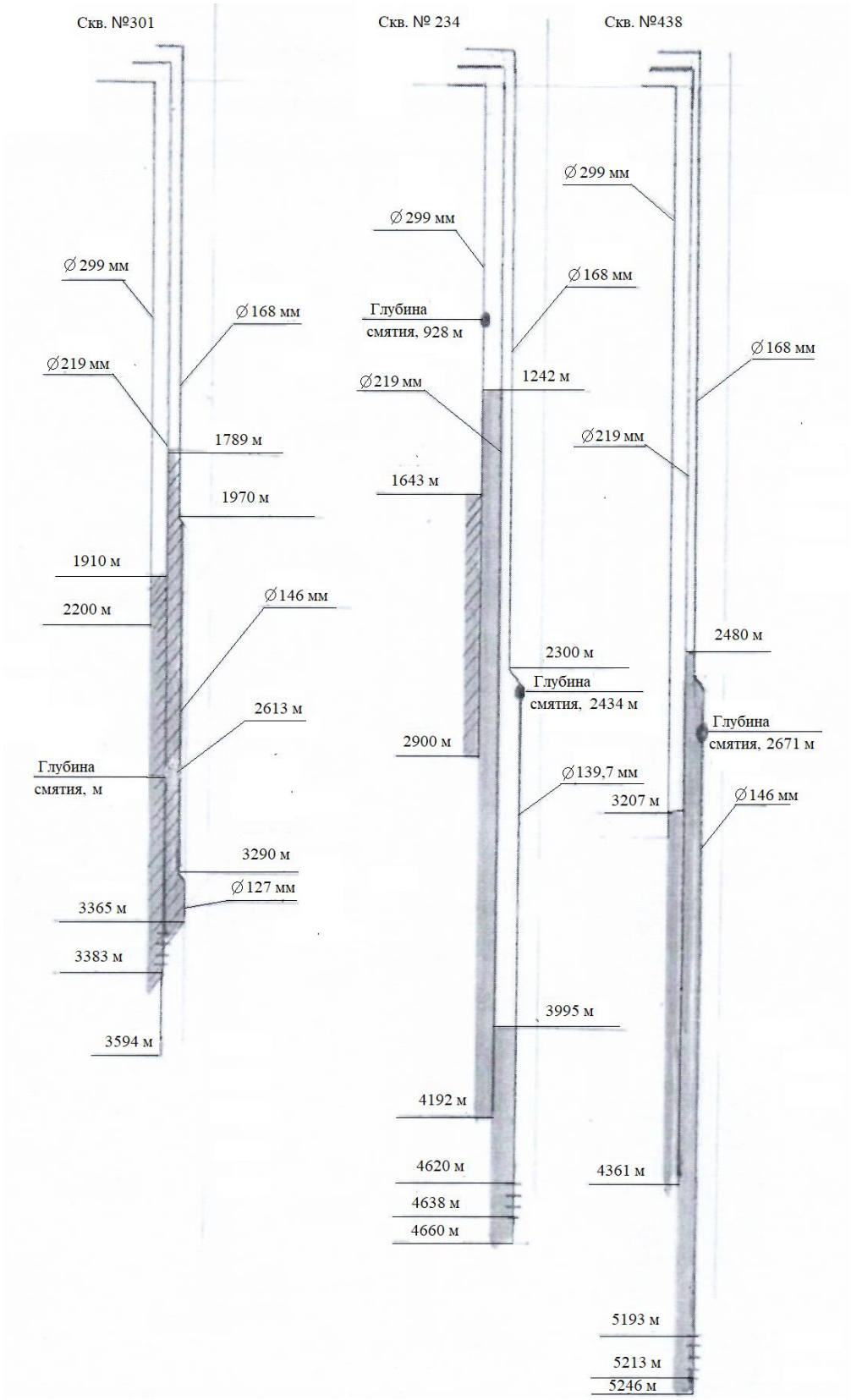


Рис. 2. Конструкция скважин с цементированным забоем № 301, 234, 438

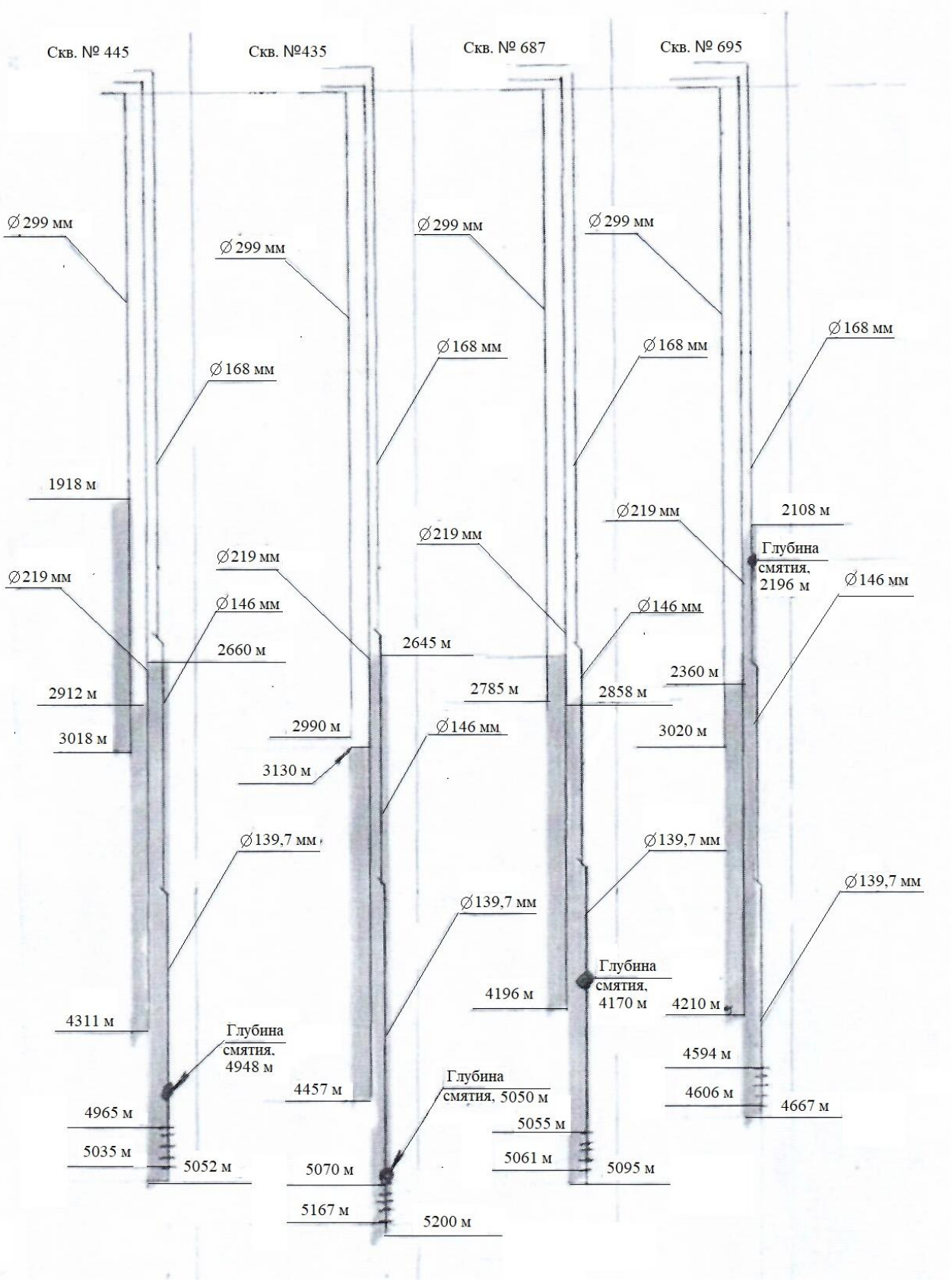


Рис. 3. Конструкция скважин с цементированным забоем № 445, 435, 687, 695

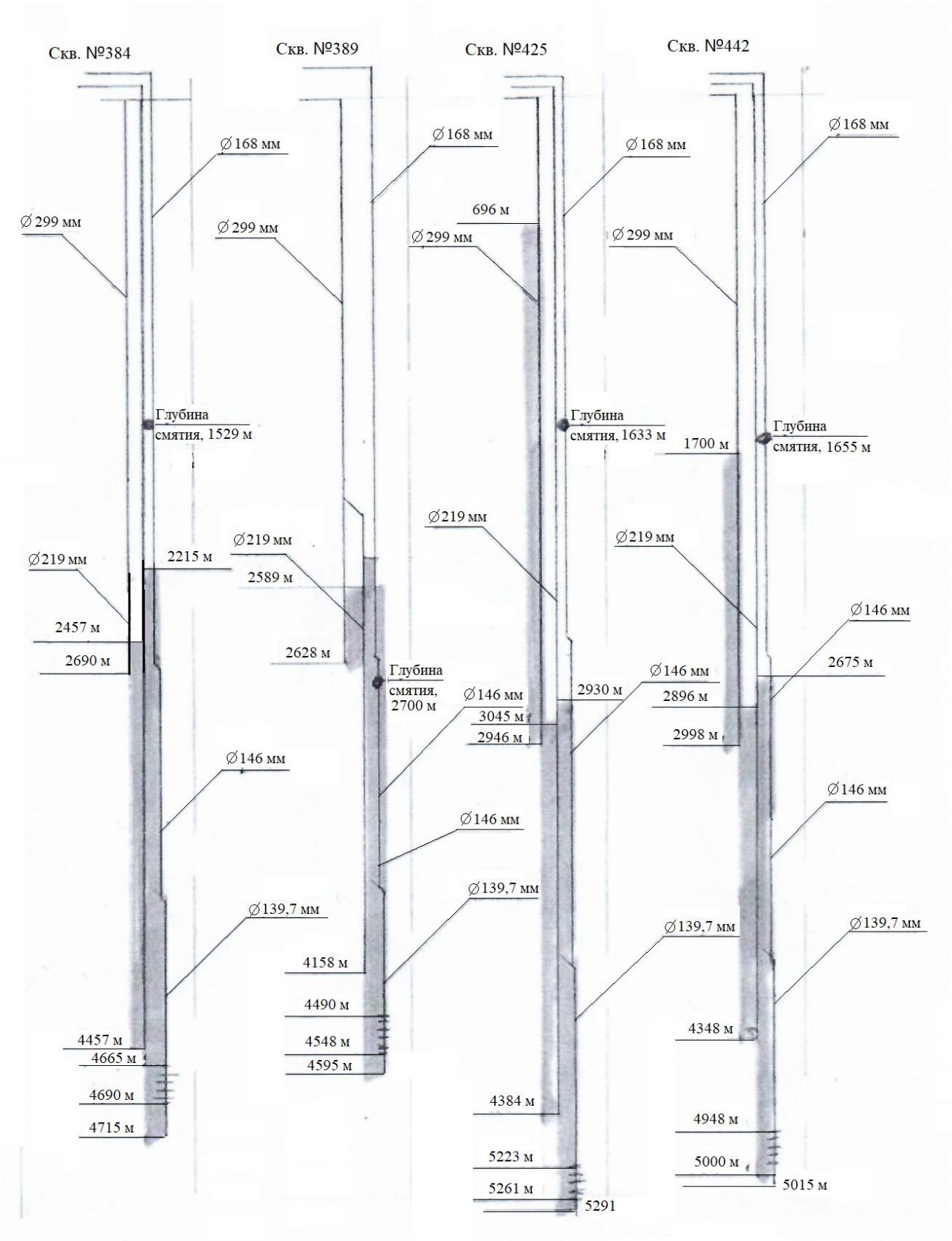


Рис. 4. Конструкция скважин с цементированным забоем № 384, 389, 425, 442

Таблица 2. **Данные по скважинам, ликвидированным с освоения по причине смятия эксплуатационной колонны (СМУБР)**

№ скв.	Конструкция скважины	Высота подъема цемента, м	Глубина смятия, м	Диаметр марка, и толщина смятой обсадной трубы	Характер пород в интервале смятия	Наличие цементного камня за эксплуатационной колонной	Наличие технической колонны за экс. колонной
301	299-2200 м 219-3594 м 127х146х168- -3395 м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=1534 $H_Ц$=1534	2813	146 мм "Л", δ=11 мм	Глины Балаханской Свиты	Экс. колонна зацементирована	219 мм тех. колонна хвостов
234	299-2700 м 219-4192 м 139,7х168- -4660 м	$H_Ц$=1057 $H_Ц$=2950 $H_Ц$=865	2434	139,7 мм обс. труба δ=11 мм	Глины Сабунчинской Свиты	Экс. колонна незацементирована	299 мм тех. колонна
438	299-3021 м 219-4361 м 146х168- -5240 м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=1154 $H_Ц$=2760	2671	146 мм "Л", δ=10 мм	Глины Сураханской Свиты	Экс. колонна зацементирована	299 мм тех. колонна
382	299-2340 м 219-3895м 139,7х146х168- -4350м	$H_Ц$=1951 $H_Ц$=1650 $H_Ц$=2250	3626	146 мм, "Л" δ=10 мм	Глины Балаханской Свиты	Экс. колонна зацементирована	219 мм хвостовик
451	299-3031м 219-4312 м 139,7х146хl68- -5204 м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=1102 $H_Ц$=1660	3271	146 мм труба "Л" δ=10 мм	Глины Сураханской Свиты	Экс. колонна незацементирована	219 мм хвостовик
642	299-3008 м 219-4296 м 139,7х146х168- -5185м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=1500 $H_Ц$=2498	2050	168,3 мм тру "К", δ=11 мм	Глины Сураханской Свиты	Экс. колонна незацементирована	299 мм тех. колонна
630	299-3022 м 219-4350 м 139,7х146х168- -5062 м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=1350 $H_Ц$=2790	4860	139,7 мм Р-110, δ=10,56мм	Глины Балаханской Свиты	Экс. колонна зацементирована	В открытом стволе

Таблица 3. **Данные по скважинам, ликвидированным с эксплуатации по причине смятия эксплуатационных колонн (на площади Сангачалы-Дуванный-море-о. Хара-Зиря)**

№ скв.	Конструкция скважины	Высота подъема цемента, м	Глубин смятия	Марка смятой обсадной трубы	Характер пород в интервале	Наличие цементного камня за эксплуатационной колонной	Наличие технической колонны за экс. колонной
384	299-2690 м 219-4457 м 139,7х168--145 м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=2000 $H_Ц$=2500	1529	168мм обс	Глины Сураханской свиты	Экс.колонна незацементирована, Т/к 299, зацементирована	299 мм техническая колонна
389	299-2628 м 219-4158 м 139,7х168-4595 м	$H_Ц$=0 $H_Ц$=1569 $H_Ц$=2395	2700	146мм «Е	Глины Сураханской свиты	Экс.колонна зацементирована	219 мм хвостовик

окончание таблицы 3

№ скв.	Конструкция скважины	Высота подъема цемента, м	Глубина смятия	Марка смятой обсадной трубы	Характер пород в интервале	Наличие цементного камня за эксплуатационной колонной	Наличие технической колонны за экс. колонной
425	299-2946м 219-4384м 139,7х168- -5291м	$Н_Ц$=2250 $Н_Ц$=1309 $Н_Ц$=2361	2825	168 мм Р – 110 12,06мм	Глины Сураханской свиты	Экс.колонна незацементирована	299 мм, техническая колонна
442	299-2998м 219-4348м 139,7х168- -5015м	$Н_Ц$=1298 $Н_Ц$=1452 $Н_Ц$=2340	1653	168 мм, обсадная труба	Глины Сураханской свиты	Экс.колонна незацементирована	299мм, техническая колонна
445	299-3018м 219-4311м 139,7х168- -5052м	$Н_Ц$=1100 $Н_Ц$=1399 $Н_Ц$=2392	4948	139,7 мм Р – 110 10,54 мм	Глины Балаханской свиты над кровлей VIIгориз.	Экс. колонна зацементирована	В открытом стволе
435	299-2990м 219-4457м 139,7х168- -5200м	$Н_Ц$=0 $Н_Ц$=1327 $Н_Ц$=2555	5050	139,7 мм Р – 110 10,54 мм	Глины Балаханской свиты над кровлей VIIгориз.	Экс. колонна зацементирована	В открытом стволе
687	299-2785м 219-4196м 139,7х168- -5095м	$Н_Ц$=0 $Н_Ц$=1510 $Н_Ц$=2237	4170	139,7 мм Р – 110 10,54 мм	Глины Сабунчинской свиты	Экс. колонна зацементирована	219мм, хвостовик
695	299-3020м 219-4240м 139,7х168- -4677м	$Н_Ц$=0 $Н_Ц$=1280 $Н_Ц$=2559	2196	168 мм, обсадная труба	Глины Сураханской свиты	Экс. колонна зацементирована	299мм, техническая колонна

Новизна работы. Опыт эксплуатации скважин на месторождениях Азербайджана свидетельствует о необходимости изучения несущей способности их эксплуатационных колонн путем проведения исследований механизма взаимодействия в системе К-Ц-П.

Надо отметить, что взаимодействие эксплуатационной колонны с окружающим массивом пород через существующую между ними цементную оболочку представляется теоретически весьма сложной задачей и имеет конкретно направленную полезность. Особенную ценность в теоретической постановке эта задача имеет в том случае, когда практические результаты получаются на базе исследований многослойной модели системы К-Ц-П с различным механическим, физическим и реологическим поведением их материалов. Причем эти исследования должны моделироваться с возможностью проведения оценок показателей работоспособности (прочности, устойчивости и т.д.) и качества (срока службы, остаточного ресурса, определения моделей для резервирования ресурса и т.д.) эксплуатационной колонны в системе К-Ц-П при внешних с различной природой приложения (внутри и снаружи) термомеханических воздействиях [8]. Если приложения нагрузок будут соответствовать циклично-повторяющемуся режиму нагружения, то в процессе моделирования свойств материалов системы К-Ц-П необходим также учет деформационной анизотропии. В этом случае цель поставленной задачи может быть

сформулирована (без учета конструктивных особенностей системы) как определение несущей способности и длительности эксплуатации (длительной прочности) эксплуатационной колонны в системе К-Ц-П с учетом свойств материалов и их изменений, режимов нагружения и деформационной анизотропии в свойствах материалов.

Для соответствующего процесса моделирования с целью оценки стадий деформационного процесса необходимо принятие предположения о существовании выпуклой поверхности текучести и проведение анализа ее расположения по отношению к пути нагружения [10, 11]. Путь нагружения является траекторией в пространстве напряжений, определяющей связь между компонентами напряжений. Причем эта связь может допускать как малые деформации, так и конечные деформации (т.е. большие перемещения).

Надо отметить, что удлинение пути нагружения может соответствовать как режиму активного нагружения (способствует возникновению новых дополнительных пластических деформаций), так и режиму разгрузок (приводит к уменьшению деформаций). Кроме того, существует также нейтральное нагружение, когда конец пути нагружения находится на поверхности текучести. В этом процессе пластические деформации остаются неизменными, а упругие деформации меняются. Путь нагружения может быть представлен в пространстве напряжений прямой (простое нагружение) и кривой (сложное нагружение) линиями.

В зависимости от расположения поверхности текучести по отношению к пути нагружения возникают:

- упругие деформации, когда конец пути нагружения находится в пределах поверхности текучести - f_0 (рис. 5);

- пластические (необратимые) деформации, когда конец пути нагружения выходит за пределы начальной поверхности текучести - f_1 (рис. 6). Причем этот процесс развивается мгновенно и не зависит от времени;

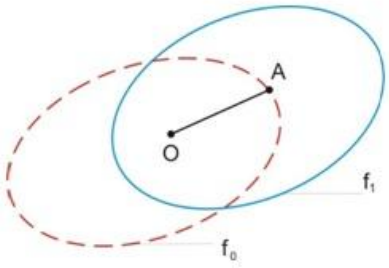


Рис. 5. Обратимые деформации

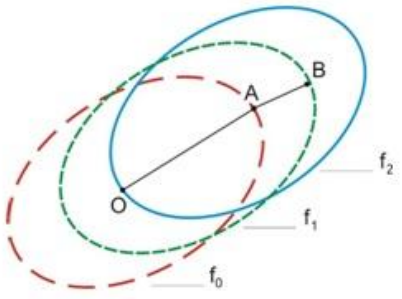


Рис. 6. Необратимые деформации

- деформация ползучести, когда деформация развивается во времени за счет расположения конца пути активного нагружения за пределами поверхности текучести в результате ее сужения с течением времени - f_3.

В этом процессе путь нагружения не увеличивается.

- деформация вязкости является видом обратимых деформаций, которая развивается и исчезает с течением времени после приложения и снятия внешних воздействий.

Моделирование свойств материалов в зависимости от их реофизических свойств осуществляется на базе нижеприводимых гипотез:

- для упругопластических тел предполагается, что работа суммарной упругой деформации в пространстве напряжений для случая любого статического нагружения в противоположных направлениях является величиной постоянной;

- для ползучих тел предполагается, что работа упругой деформации в пространстве напряжений в случае любого статического нагружения в противоположных направлениях уменьшается на величину работы вязкой деформации.

Вышеописанное позволяет определиться со свойствами и конструктивными характеристиками модели системы К-Ц-Г-П. Следовательно, модель представленной системы для исследования напряженного состояния эксплуатационной колонны характеризуется следующим образом.

Модель – трехслойная цилиндрическая конструкция с различными физико-механическими и реологическими свойствами ее слоев (рис.7):

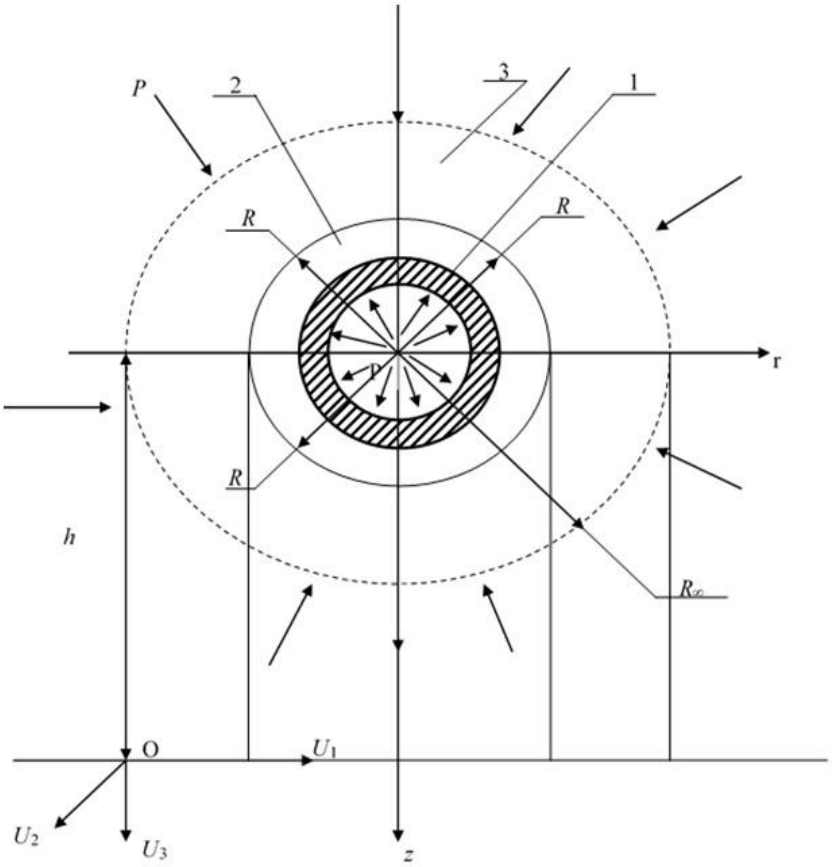


Рис. 7. Модель нагружения эксплуатационной колонны скважины

- эксплуатационная колонна – материал с упругопластическим поведением;
- цемент – с вязкопластическим поведением;
- горный массив – с вязкоупругим поведением.

Трехслойная конструкция в поперечном сечении представляется в виде концентрично расположенных цилиндрических оболочек с соответствующими поперечными сечениями с общим внутренним радиусом – R_0 (рис. 8):

- поперечные размеры внутреннего слоя – R_1- R_0;
- поперечные размеры промежуточного слоя – R_2- R_1;
- поперечные размеры внешнего слоя – R_∞-R_2.

Предполагается, что конструкция нагружена внутренним давлением – P_0 (это может быть давлением транспортной жидкости, давлением подаваемого воздуха и т.д.), а на внешней поверхности действует давление $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -P$ (это может быть давлением горных пород нетронутого массива на глубине – h и т.д.).

Здесь $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – главные напряжения, действующие на достаточно отдаленных участках внешнего слоя конструкции.

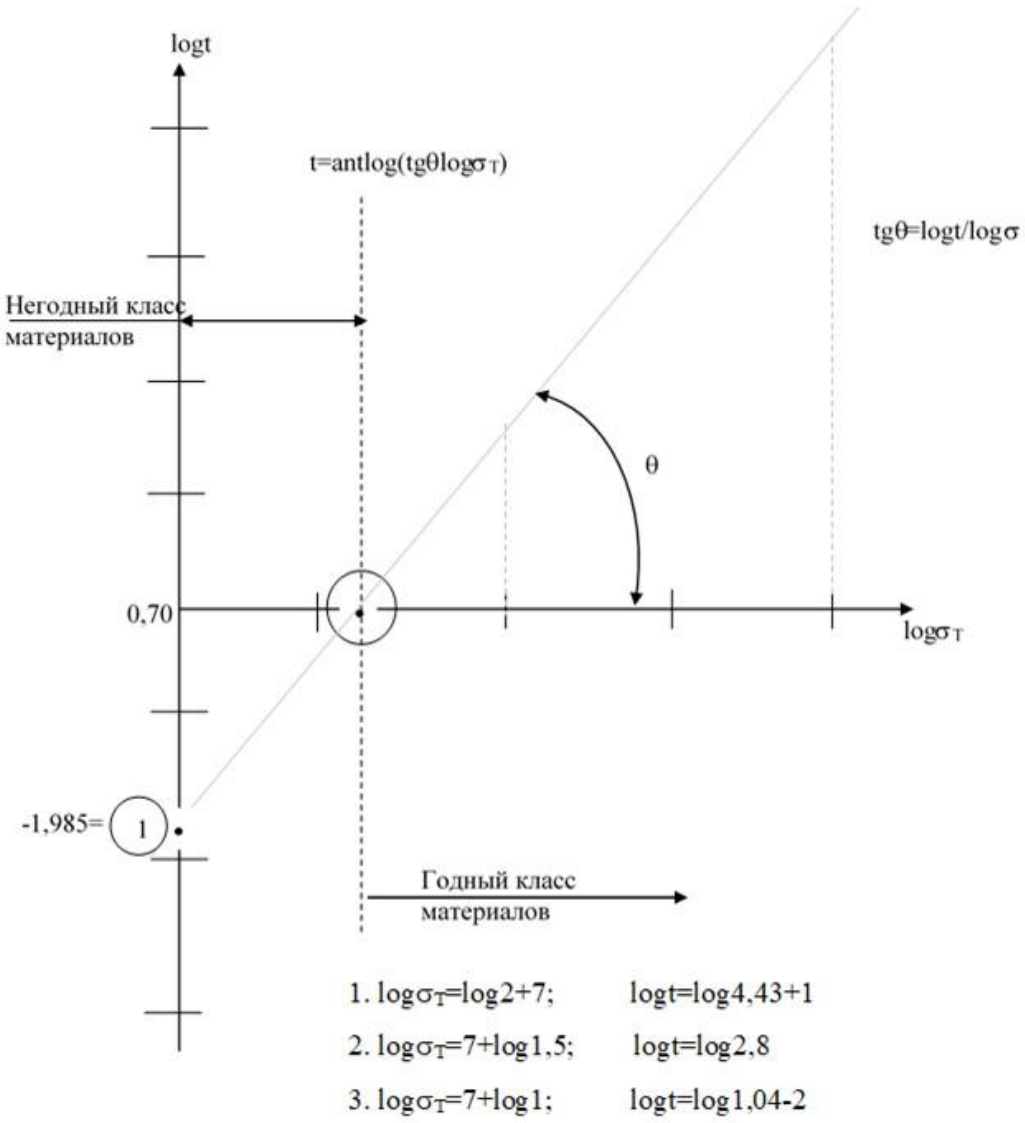


Рис. 8. Определение класса годности материала цементного камня для зоны предполагаемого разрушения

Принимается необходимость выполнения на граничных поверхностях нижеприводимых граничных условий:

при $r = R_0$ $\sigma_r^{К} = -P_0$

при $r=R_0$ $\sigma_r^{К} = \sigma_r^{Ц}$ (1)

при $r=R_0$ $\sigma_r^{Ц} = \sigma_r^{Г.П.}$,

а также нижеприводимые условия неразрывности на контактных поверхностях:

$$U_r^{К}(R_1) = U_r^{Ц}(R_1),$$
$$U_r^{К}(R_2) = U_r^{Г.П.}(R_2). \quad (2)$$

здесь σ_1 – радиальная составляющая напряжений; К – символ, обозначающий колонну (или внутренний слой); Ц – символ, обозначающий цементную оболочку (или цементно-

промежуточный слой); Г.П. – символ, обозначающий массив горных пород (или внешний слой); U_r – радиальная составляющая вектора перемещений контактных поверхностей.

Решение математической модели для определения срока службы эксплуатационной колонны в системе К-Ц-П. Рассматривается поведение трехслойной конструкции в системе координат, начало координат которой расположено на верхней части оси конструкции, а ось ординат направлена по оси конструкции сверху вниз.

Предполагается, что рассматриваемое сечение находится на глубине $z=h$, и, следовательно, слоистая конструкция находится под действием собственного веса внешнего слоя толщиной – h.

В слоистой цилиндрической конструкции, нагруженной на внутренней и внешней слоях для сечения на глубине «h» (эта глубина определяет нагрузку на внешнем слое), компоненты вектора перемещений представляются функциями:

$$U_1 = U_1(x_1, x_2); U_2 = U_2(x_1, x_2); U_3 = ax_3 + b,$$
$$U_1 = U_r; U_2 = U_\varphi; U_1 = U_z, \quad (3)$$

где $x_1 = r\cos\varphi;\ x_2 = r\sin\varphi$.

Примечание: из (3) следует, что в плоскости, перпендикулярной оси «Z», перемещения не являются функциями этой координаты, а третья компонента перемещения представлена в виде линейной зависимости от координаты «Z», и, следовательно, коэффициенты этой функции a=const, b=const. С учетом принятой модели деформирования и соответствующих обозначений для перемещений:

$$\ell_{11} = \frac{\partial U_1}{\partial x_1}; \qquad \ell_{22} = \frac{\partial U_2}{\partial x_2};$$
$$\ell_{12} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_1}{\partial x_2} + \frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right); \quad (4)$$
$$\ell_{23} = 0; \qquad \ell_{31} = 0; \qquad \ell_{33} = 0$$

Рассматривается квазиплоское деформированное состояние, для которого в упругой области с учетом выражений для компонент вектора перемещений, тензора деформаций и закона Гука, связывающего эти деформации с напряжениями:

$$\ell_{11} = \frac{1+\nu}{E}\left[\sigma_{11} - \nu\left(\sigma_{11} - \sigma_{22}\right)\right] + a;$$
$$\ell_{22} = \frac{1+\nu}{E}\left[\sigma_{22} - \nu\left(\sigma_{11} - \sigma_{22}\right)\right] + a; \quad (5)$$
$$\ell_{12} = \frac{1+\nu}{\mathrm{E}}\sigma_{12}.$$

На основе условия совместности деформаций определяется выражение в виде дифференциального уравнения в частных производных, связывающее компоненты тензора деформаций и напряжений, из дифференциального уравнения равновесия для случая отсутствия массовых сил:

$$\frac{\partial^2 \ell_{11}}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \ell_{22}}{\partial x_1^2} = 2\frac{\partial^2 \ell_{12}}{\partial x_1 \partial x_2};$$
$$\frac{\partial^2 \sigma_{11}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \sigma_{22}}{\partial x_2^2} = -2\frac{\partial^2 \sigma_{12}}{\partial x_1 \partial x_2}. \quad (6)$$

Известно, что уравнение Леви, полученное на основе предположений:

- рассматриваются малые деформации, т.е. не учитывается геометрическая нелинейность;
- принимается плоский характер деформаций;

- в уравнениях равновесия массовые силы не учитываются - действительно имеет место плоско-деформированное состояние. Однако зависимости, приводимые в (5) и (6), подтверждают их правомерность и применимость для квазиплоского состояния, так как приводят к уравнению

$$\Delta(\sigma_{11} + \sigma_{22}) = 0,$$

где Δ– оператор Лапласа.

Или, если ввести функцию напряжений Эри, то для плоского деформированного состояния

$$\Delta\Phi(x_1, x_2) = 0,$$

здесь $\Phi(x_1,x_2)$ – функция напряжений Эри.

При отсутствии массовых сил напряженное состояние упругого тела в любом его сечении, перпендикулярном оси X_3, для случая квазиплоской деформации не зависит от механических свойств материала и определяется заданными на контуре этого сечения силами и его формой.

Эта теорема легко доказывается для среды с начальным напряженным состоянием. При этом во всех формулах компоненты тензора напряжений σ_{ij} заменяются компонентами σ_{ij}-σ^0_{ij}. Здесь σ^0_{ij} – компоненты начального напряженного состояния.

Теорема доказана для: упругопластических тел, вязкопластических тел, вязкоупругих тел с начальным напряженным состоянием.

С учетом правомерности теоремы Мориса-Леви для тел с различным реологическим поведением для каждого слоя исследуемой трехслойной конструкции решение задачи о напряженном состоянии могут быть представлены результатами решения задачи Ляме.

Для колонны, т.е. внутреннего слоя исследуемой системы для упругого поведения

$$\begin{aligned}
\sigma_r^{\text{К}} &= \frac{R_0^2 R_1^2 (P_1 - P_0)}{R_1^2 - R_0^2}\frac{1}{r^2} + \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_0^1 - R_0^2};\\
\sigma_\phi^{\text{К}} &= -\frac{R_0^2 R_1^2 (P_1 - P_0)}{R_1^2 - R_0^2}\frac{1}{r^2} + \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_0^1 - R_0^2};\\
U_r^{\text{К}} &= \frac{1+\nu_{\text{К}}}{E_{\text{К}}(R_1^2 - R_0^2)}\left[R_0^2 R_1^2 (P_0 - P_1)\frac{1}{r} + (1-2\nu_{\text{К}})(R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1)r\right];
\end{aligned} \tag{7}$$

Здесь $P_1 = \sigma_r^{\text{К}}(R_1) = \sigma_r^{\text{Ц}}(R_1)$; $E_{\text{К}}$, $\nu_{\text{К}}$ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала внутреннего слоя.

Для цемента, т.е. серединного слоя с упругими характеристиками

$$\begin{aligned}
\sigma_r^{\text{Ц}} &= \frac{R_1^2 R_2^2 (P_2 - P_1)}{R_2^2 - R_1^2}\frac{1}{r^2} + \frac{R_1^2 P_1 - R_2^2 P_2}{R_2^2 - R_1^2};\\
\sigma_\phi^{\text{Ц}} &= -\frac{R_1^2 R_2^2 (P_2 - P_1)}{R_2^2 - R_1^2}\frac{1}{r^2} + \frac{R_1^2 P_1 - R_2^2 P_2}{R_2^2 - R_1^2};\\
U_r^{\text{Ц}} &= \frac{1+\nu_{\text{Ц}}}{E_{\text{Ц}}(R_2^2 - R_1^2)}\left[R_1^2 R_2^2 (P_1 - P_2)\frac{1}{r} + (1-2\nu_{\text{Ц}})(R_1^2 P_1 - R_2^2 P_2)r\right].
\end{aligned} \tag{8}$$

Здесь $E_{\text{Ц}}$, $\nu_{\text{Ц}}$ – соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала серединного слоя.

Для горной породы, т.е. внешнего слоя исследуемой системы

$$\sigma_r^{\text{Г.П.}} = A\frac{1}{r^2} + B(1 + 2\ln r) + 2c;$$

$$\sigma_{Ц}^{Г.П.} = -A\frac{1}{r^2} + B(1+2\ln r) + 2c\,, \qquad (9)$$

здесь A, B, C – постоянные интегрирования, определяемые по граничным условиям

при $r=R_2$ $\quad \sigma_r^{Г.П.} = -P_2\,;$

$r\to\infty$ $\quad \sigma_r^{Г.П.} = -P_\infty\,,$

с учетом которых

$$\sigma_r^{Г.П.} = R_2^2(P_\infty - P_2)\frac{1}{r^2} - P\infty\,;$$

$$\sigma_\phi^{Г.П.} = -R_2^2(P_\infty - P_2)\frac{1}{r^2} - P\infty\,;$$

$$U_r^{Г.П.} = \frac{1+\nu_{Г.П.}}{E_{Г.П.}}\left[-R_2^2\left(P_\infty - P_2\right)\frac{1}{r} - P_\infty(1-2\nu_{Г.П.})r\right]; \qquad (10)$$

$P_2 = \sigma_r^{Ц}(R_2) = \sigma_r^{Г.П.}(R_2)\,;$

$E_{Г.П.}$, $\nu_{Г.П.}$ – соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала внешнего слоя.

Далее определяются значения усилий, возникающих на контактных поверхностях между 1 и 2, 2 и 3 слоями.

Для этого используются условия неразрывности деформаций (6) и выражения 8-10 для перемещений на контактных поверхностях. После несложных преобразований получены нижеприводимые зависимости для определения усилий, возникающих на контактных поверхностях слоев :

$$P_1 = \frac{\Delta_0}{\Delta}; P_2 = \frac{\Delta_\infty}{\Delta}. \qquad (11)$$

Здесь:

$$\Delta = \begin{vmatrix} A_{11} - A_{12} \\ A_{21} - A_{22} \end{vmatrix}; \qquad \Delta_0 = \begin{vmatrix} A_{10}P_0 - A_{12} \\ -A_2P_0 - A_{22} \end{vmatrix}; \qquad \Delta_\infty = \begin{vmatrix} A_{11} - A_{10}P_0 \\ A_{21} - A_{20}P_\infty \end{vmatrix}$$

$$A_{11} = A_К R_1\left[\left(R_0^2 - R_1^2\right)\left(1-\nu_К\right)\right] + A_Ц R_1\left[R_2^2 - R_1^2\left(1-\nu_Ц\right)\right];$$

$$A_{12} = 2A_Ц R_1 R_2^2(1-\nu_Ц)\,; A_{10} = 2A_К R_0^2 R_1(1-\nu_К)\,; A_{21} = 2A_Ц R_1^2 R_2(1-\nu_Ц)$$

$$A_{22} = A_Ц R_2\left[R_1^2 - R_2^2(1-\nu_Ц) + A_{Г.П.}R_2\right];\ A_{20} = 2A_{Г.П.}R_2(1-\nu_{Г.П.})P_\infty\,;$$

$$A_К = \frac{1+\nu_К}{E_К(R_1^2 - R_0^2)};\ A_Ц = \frac{1+\nu_Ц}{E_Ц(R_2^2 - R_1^2)};\ A_{Г.П.} = \frac{1+\nu_{Г.П.}}{E_{Г.П.}}.$$

С этой целью использовано условие разрушения для вязкоупругих тел в виде

$$J_1^2 + 2(1+\nu)J_2 = 2\sigma_T^2 - 2E\sigma_{ij}\ell_{ij}^{\vee}\,, \qquad (12)$$

здесь $J_1 = \sigma_{ij}g_{ij}, J_2$ – первый и второй инварианты тензора напряжений; σ_T – предел текучести; а также существующие связи между компонентами деформации и напряжений при деформации ползучести

$$\ell_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \frac{\nu}{E}J_1 g_{ij} + \frac{1}{E}\int_0^t A(t+\tau)[(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu J_1 g_{ij}]d\tau\,;$$

$\ell_{ij}^{\vee}$ – вязкие составляющие компонент деформаций, т.е.

$$\ell_{ij} = \frac{1}{E}\int_0^t H(t,\tau)[(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu J_1 g_{ij}]d\tau .$$

Для постоянных напряжений компоненты вязкой деформации представляются как

$$\ell_{ij}^{\vee} = \frac{h(t)}{E}[(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu J_1 g_{ij}];$$

$$h(t) = \int_0^t H(t,\tau)d\tau , \qquad (13)$$

где $H(t,\ \tau)$ – ядро ползучести, а соответствующее условие прочности в виде зависимости

$$J_1^2 + 2(1+\nu)J_2 = 2\sigma_T^2 - 2h(t)[(1+\nu)\sigma_{ij}\cdot\sigma_{ij} - \nu J_1^2] .$$

Определяется функция h(t), являющаяся интегральной функцией ядра ползучести $H(t,\tau)$. Для этого принимается во внимание выражение

$$\sigma_{ij}\cdot\sigma_{ij} = 2J_2 + J_1^2 ,$$

на основании которого в результате определятся функция $h(t)$ в явном виде нижеприводимой зависимостью:

$$h(t) = \frac{2\sigma_T^2 - J_1^2 - 2(1+\nu)J_2}{2[J_1^2 + 2(1+\nu)J_2]} .$$

Выбирается ядро ползучести для вязкоупругого тела (например, грунта и т.д.) в виде [10]

$$H(t-\tau) = \delta(t-\tau)^{-\alpha} .$$

В этом случае функция $h(t)$ равна

$$h(t) = \frac{\delta}{1-\alpha}t^{1-\alpha} \qquad (14)$$

$\alpha\approx 0{,}729$; $\delta = 0{,}0021$ сек$^{-1}$.

Определяется время t наступления разрушения поверхности взаимодействия первого и второго слоев, т.е. на внутренней поверхности второго слоя, подставив (14) в (13):

$$t^{1-\alpha} = \frac{1-\alpha}{\delta}\cdot\frac{2\sigma_T^2 - J_1^2 - 2(1+\nu)J_2}{2[J_1^2 + 2(1+\nu)J_2]} . \qquad (15)$$

Правая часть выражения (15) зависит от первого и второго инвариантов тензора напряжений, компоненты которого определяются уравнениями (8):

$$\sigma_r^{\text{Ц}} = m\frac{1}{r^2} + n ; \quad \sigma_\phi^{\text{Ц}} = -m\frac{1}{r^2} + n .$$

Здесь

$$m = \frac{R_1^2 R_2^2 (P_2 - P_1)}{R_2^2 - R_1^2} ; \qquad n = \frac{R_1^2 P_1 - R_2^2 P_2}{R_2^2 - R_1^2} .$$

Количественная интерпретация полученных результатов.

Предполагаются заданными:

- расположение зоны повреждения от поверхности земли – H = 2000м;
- удельный вес промывочной жидкости, находящейся внутри внутреннего слоя (может быть поток воздуха, подаваемый в скважину) - $\gamma = 1.6\cdot10^4$Н/м^3;
- удельный вес внешнего слоя - $\gamma_1 = 2\cdot10^4$Н/м^3;
- модуль упругости материала внешнего слоя – $E_{\text{Г.П.}} = 2\cdot10^{10}$ МПа;
- модуль упругости материала серединного слоя (цементного камня) – $E_{\text{Ц}} = 1.8\cdot10^{10}$ МПа;
- коэффициент Пуассона материала серединного слоя (цементного камня) - ν= 0,4.

- геометрические параметры расчетного многослойного тела принимаются равными R_0 = 0,1 м; R_1 = 0,11м; R_2 = 0,35м.

Расчетные показатели:

$$- P_0=40\text{МПА} \qquad - P_\infty=40\text{МПА}$$

$$A_К=3{,}1\cdot10^{-9}\text{1/Н} \quad A_Ц=1{,}057\cdot10^{-6}\text{1/Н} \qquad A_{ГП}=7{,}0\cdot10^{-11}\text{1/Н}$$

$$A_{11}=1{,}3\cdot10^{-9}\ A_{12}=2{,}64\cdot10^{-9}\ A_{10}=0{,}477\cdot10^{-11}$$

$$A_{21}=1{,}76\cdot10^{-9}\ A_{22}=15{,}25\cdot10^{-11}\ A_{20}=1{,}134\cdot10^{-11}$$

$$\Delta=44481{,}5\cdot10^{-22}\ \Delta_0=1226{,}6\cdot10^{-15}\ \Delta_\infty=952{,}7\cdot10^{-15}$$

$$P_1=2{,}76\cdot10^{5}\ P_2=2{,}15\cdot10^{5}$$

Рассчитываются для $r=R_1$ напряжения и инварианты тензора напряжений:

$$\sigma_r=-2{,}76\cdot10^{5}; \qquad \sigma_\varphi=-0{,}88\cdot10^{5}; \quad \sigma_z=-4\cdot10^{7};$$

$$J_1=-3{,}98\cdot10^{7};\ J_1^2=1{,}58\cdot10^{14};\ J_2=-7{,}5\cdot10^{12};$$

$$J_1^2+1(1+\nu)J_2=1{,}37\cdot10^{14}.$$

Определяется время t наступления разрушения.

1. Для $\sigma_T=2\cdot10^7$ МПа $t\cong$ 4,43 год
2. Для $\sigma_T=1\cdot10^7$ МПа $t\cong$ 3 сутки
3. Для $\sigma_T=1{,}5\cdot10^7$ МПа $t\cong$ 2,8 год

Выводы

1. В результате анализа промыслово-статистического материала по смятиям эксплуатационных колонн установлено, что их причинами, в основном, являются нарушение технологических режимов освоения и эксплуатации скважин, низкое качество цементирования колонн, несоответствие рецептуры цементного камня требуемым его реофизическим и механическим характеристикам, наличие заколонных слоев вязко-пластичных пород с ярко выраженными характеристиками ползучести.

2. Разработана и рекомендована для практического использования методика для оценки параметров ядра ползучести различных в сочетаниях деформационных свойств слоистых конструкциях цилиндрической формы типа Т–ЦК–П при их внешнем и внутреннем нагружениях.

3. Установлено, что время «t» наступления разрушения в серединном слое – цементном камне конструкции может быть определено в зависимости от первого и второго инвариантов тензора напряжений в конструкции и режимов ее нагружения.

4. Определено пороговое значение предела текучести материала серединного слоя трехслойной конструкции, классифицирующее ее приемлемость по прочностным свойствам;

5. Определен класс пригодных и непригодных материалов для цементного камня по пороговому значению предела ее текучести, имеющих конкретное конструктивное исполнение и установленный режим нагружения. Установлено, что двукратное увеличение предела текучести цементного камня на более чем порядок увеличивает срок службы колонны в конструкциях типа Т–ЦК–П.

6. Выведена система трансцендентных уравнений для определения несущей способности цементного камня в конструкции Т–ЦК-П. Получена и рекомендована для практических расчетов зависимость для определения минимальной толщины цементного камня. Установлено, что при заданных внешних нагрузках в конструкции Т–ЦК–П наибольшая несущая способность цементного камня может быть обеспечена при увеличении ее толщины до d = 0,4 + 0,5.

Наведено аналіз промислово-статистичного матеріалу за зім'яттями експлуатаційних колон, на основі якого встановлено, що їх причинами, в основному, є порушення технологічних режимів освоєння та експлуатації свердловин, низька якість цементування колон, невідповідність рецептури цементного каменю до необхідних його реофізичних і механічних характеристик, наявність

заколонних шарів в'язко-пластичних порід з яскраво вираженими характеристиками повзучості. Визначено порогове значення границі текучості матеріалу серединного шару тришарової конструкції, що класифікує її прийнятність за міцнісними властивостями. Визначено клас придатних і непридатних матеріалів для цементного каменю за пороговим значенням границі їх текучості, що мають конкретне конструктивне виконання і встановлений режим навантаження. Отримано рівняння для визначення несучої здатності цементного каменю в конструкції Т-ЦК-П з урахуванням її метричних характеристик.

Ключові слова: *тришарова конструкція, механічна характеристика, порогове значення, придатний і непридатний клас, несуча здатність, сумісність, метрична характеристика.*

R. A. Hasanov[1], Sh. Kh. Bekirov[2], A. R. Hasanov[3], A. I. Zeynalov[4], C. R. Gasimova[1], T. A. Aslanov[2], Sh. S. Musayev[5]

[1]Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku
[2]Socarupstream management international LLC, Baku, Azerbaijan
[3]Trest Complex drilling operations of SOCAR, Baku, Azerbaijan
[4]JVC Shallow water of Absheron, Baku, Azerbaijan
[5]Science and Technology University, Norway

ANALYSIS OF THE MECHANISM OF THE INTERACTION OF OPERATIONAL COLUMNS WITH THE ENVIRONMENT OF BREEDS AND DEVELOPMENT OF THE TECHNIQUE OF THEIR DESIGN

The analysis of statistical and operational data leads to the fact that they are based on problems associated with changes in the operating conditions and operation of wells, as well as inconsistency of the cement stone recipe and its reophysical and mechanical effects, the presence of viscous-plastic rocks behind the column layers with pronounced creep indicated. The threshold value of the yield strength of the material of the middle layer of a three-layer structure has been determined, which classifies its acceptability by strength properties. The class of suitable and unsuitable materials for a cement stone is determined by the threshold value of its yield strength, having a specific design and a set loading mode. An equation is obtained for determining the bearing capacity of a cement stone in the T – TsK – P structure with regard to its metric characteristics.

Key words: *three-layer construction, mechanical characteristic, horn value, suitable and unsuitable class, bearing capacity, compatibility, metric characteristic.*

Литература

1. Гузь А.Н. Основы теории устойчивости горных выработок. / Гузь А.Н. – Киев: Наукова думка, 1977. – 204 с.
2. Измайлов Л.Б. Установка для исследования сопротивляемости смятию колец под воздействием внешнего давления: учеб. пос. / Л.Б.Измайлов, А.А.Нежельский, А.В. Павельчак. – Краснодар: Краснодарское книжное изд-во, 1973. – С.120-123.
3. Карманов И.А. Исследование температурных режимов в бурящихся скважинах при циркуляции промывочной жидкости. / Карманов И.А. – Баку: Нефтяное хозяйство, 1963, №12. – С.18-21.
4. Мухин Л.К. Физико-химическая модель приствольной части скважины, пробуренной в неустойчивых отложениях. / Мухин Л.К., Соловьев В.Н., Табученко В.Н. – НТС: Бурение. – 1980, №6 – С. 37-38.
5. Рабинович Н.Р. Определение времени устойчивого состояния приствольной зоны скважины. / Рабинович Н.Р., Воротнюк О.В. и др. – Баку: Нефтяное хозяйство, 1977, №8 – С.23-24.
6. Ягубов Н.И. Расчет обсадных колонн на прочность. – М.: Недра, 1982. – 184с.
7. Гасанов Р.А. Исследование причин нарушения обсадных колонн и разработка мероприятий по их устранению:автореф.дис. на соискание уч. степени

канд.тех.наук:3313 «Машины, оборудования и процессы» / Р.А.Гасанов Р.А. – Баку,1981. – 15 с.
8. Тимофеев Н.С.Усталостная прочность стенок скважин. /Тимофеев Н.С., Вугин Р.Б., Яремейчук Р.С. – М.: Недра, 1972. – 200 с.
9. Гульгазли А.С. Некоторые вопросы пластичности упрочняющихся материалов: учеб. пос. / А.С.Гульгазли. – Баку: Элм, 1988. –С.111-115.
10. Муфидзаде В.Н. Исследование эрозийного воздействия бурового раствора на стенки скважин. / Муфидзаде В.Н. – Баку: Нефтяное хозяйство, 1981, №10 – С. 44-47.
11. Сеид-Рза М.К. Предупреждениеосложнений в кинетике буровых процессов. / Сеид-Рза М.К., Фараджев Т.Г.,Гасанов Р.А. – М.: Недра, 1991. – 271 с.

Поступила 04.07.2019

References

1. Guz, A. N. (1977). *Osnovy teorii ustoichivosti gornykh vyrabotok [Basic theory of sustainability in mining]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
2. Izmaylov, L. B., Nedzelskiy, A. A., Pavelchak, A. V. (1973). *Ustanovka dlia issledovaniia soprotivliaemosti smiatiiu kolets pod vozdeistviem vneshnego davleniia [Installation for the study of resistance to crushing of the rings under the influence of external pressure]*. Krasnodar: Krasnodarskoe knizhnoe izdatelstvo [in Russian].
3. Karmanov, I. A. (1963). *Issledovanie temperaturnykh rezhimov v buriashchihsia skvazhinakh pri tsirkuliacii promyvochnoi zhidkosti [Study of temperature regimes in drilled wells during circulation of washing fluid]*. Baku: Neftianoe khoziaistvo [in Russian].
4. Mukhin, L. K., Solovyev, V.N., Tabuchenko, V.N. (1980). *Fiziko-khimicheskaia model pristvolnoi chasti skvazhiny, proburennoi v neustoichivykh otlozheniiakh [Physical and chemical model of the near-wellbore part of a well drilled in unstable sediments]*. NTS: Bureniye [in Russian].
5. Rabinovich, N. R., Vorotnyuk, O. V. et al. (1977). *Opredelenie vremeni ustoichivogo sostoyaniia pristvolnoi zony skvazhiny [Determination of the time of steady state of the wellbore zone]*. Baku: Neftianoe khoziaistvo [in Russian].
6. Yagubov, N. I. (1982). *Raschet obsadnykh kolonn na prochnost [Account casing columns]*. Moscow: Nedra [in Russian].
7. Gasanov, R. A. (1981). *Issledovanie prichin narusheniia obsadnykh kolonn i razrabotka meropriiatii po ikh ustraneniiu [Study of the causes of casing strings and the development of measures to eliminate them]*. Extended abstract of candidate's thesis. – Baku [in Russian].
8. Timofeyev, N. S., Vugin, R. B., Yaremeychuk, R. S. (1972). *Ustalostnaia prochnost stenok skvazhin [Well wall fatigue strength]*. Moscow: Nedra [in Russian].
9. Gulgazli, A. C. (1988). *Nekotorye voprosy plastichnosti uprochniaiushchikhsia materialov [Some issues of plasticity hardening materials]*. Baku: Elm [in Russian].
10. Mufidzadeh, V.N. (1981). Issledovanie eroziinogo vozdeistviia burovogo rastvora na stenki skvazhin [Study of the erosive effect of drilling fluid on the walls of wells]. Baku: *Neftianoe khoziaistvo – Oil industry, 10* [in Russian].
11. Seid-Rza, M. K., Faradzhev, T. G., Gasanov, R. A. *Preduprezhdenie oslozhnenii v kinetike burovykh protsessov [Provention of complication in kinetics of drilling processes]*. Moscow: Nedra [in Russian].

УДК 624.131.1 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-52-62

Г. М. Эфендиев, член-корр. НАН Азербайджана[1]; **Г. Г. Кулиев**, академик НАН Азербайджана[2]; **И. А. Пиривердиев**, инж.[1]; **И. И. Джанзаков**, д-р техн. наук[3]; **С. К. Буктыбаева**, канд. техн. наук[3]

[1]Институт Нефти и Газа Национальной Академии наук Азербайджана, ул. Ф. Амирова, 9,AZ1000, г. Баку, e-mail: galib_2000@yahoo.com, igorbaku@yandex.ru
[2]Институт Геологии и Геофизики Национальной Академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 119,AZ1143, г. Баку, e-mail: hatamguliyev@gmail.com
[3]Атырауский Университет Нефти и Газа, просп. Азаттык 1, г. Атырау, Республика Казахстан, e-mail:dzhanzakov-aing@mail.ru,saulek1@mail.ru

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИНФОРМАЦИИ ПРИ ПРИНЯТИИ РЕШЕНИЙ В УПРАВЛЕНИИ ПРОЦЕССОМ БУРЕНИЯ СКВАЖИН

Доклад посвящен проблеме повышения качества информации, получаемой в процессе бурения. Качество принимаемых в процессе бурения решений существенным образом зависит от качества информации. В связи с этим рассматриваются методы обработки данных и анализа информации, показана целесообразность применения различных методов, известных из математической статистики и теории нечетких множеств. Показаны пути применения комплексной геолого-геофизической и геолого-технологической информации при решении задач классификации геологических разрезов, выбора наилучших типов долот и режимных параметров, оценки и прогнозирования интервалов осложнений и принятия решений при бурении скважин в отмеченных условиях.

Ключевые слова: *комплексная информация, геологический разрез, порода, долото, осложнения, классификация, принятие решений, неопределенность.*

Введение. Повышение эффективности и качества проводки скважин в значительной степени зависит от улучшения качества получаемой информации. При этом качество комплексной геолого-геофизической и технологической информации во многом определяется качеством информации, получаемой при бурении скважин. 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. Отмеченное, а также опыт бурения скважин и многочисленные исследования свидетельствуют о необходимости проведения исследований по повышению качества получаемой при бурении информации, для чего требуется применение соответствующих методов обработки данных и анализа информации.

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

Роль комплексной информации при решении задач повышения эффективности процесса бурения скважин. За последние годы накопилось большое количество исследований, посвященных процессу взаимодействия породоразрушающего инструмента с породой, в которых предложены методы и средства для определения физико-механических свойств и абразивности горных пород. Среди них – экспериментальные исследования,

исследования на основе анализа геолого-геофизической информации, а также основанные на методах классификации. Ряд работ посвящен изучению механизма разрушения горных пород, влияния различных факторов на эффективность разрушения горных пород, при этом делались попытки математического описания и исследования соответствующих закономерностей.

В результате предложены методы, позволяющие оценивать свойства горных пород как по кернам, шламу, с помощью результатов геофизических исследований скважин, так и данным геолого-технологических исследований в процессе бурения. При этом основу составляют корреляционные зависимости между оцениваемыми характеристиками геологического разреза [1, 2, 3, 4, 5].

В случае наличия предварительной информации о разрезе месторождения результаты выполненных работ служили основой при исследовании характеристик работы долота, которые позволяли строить математические (детерминированные, статистические) модели, в той или иной степени являющиеся однотипными. Эти модели впоследствии служили базовыми [6, 7] и развивались путем последовательного введения в них различных неучтенных факторов. Однако в каждом конкретном случае практическое использование их было затруднено вследствие неоднородности геологического разреза. Поэтому в дальнейших исследованиях авторы предлагали расчленение геологических разрезов на пачки одинаковой буримости, для чего в каждом конкретном случае использовались различные классификационные методы.

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 получения и использования такой информации наряду с этим необходимо использовать современные методы обработки данных и анализа информации. При этом очень важно учесть условия, при которых протекает процесс бурения, а именно: неоднородность, нечеткость и случайный характер факторов, для чего надежной основой могут послужить методы теории управления и принятия решений при недостаточной информации, которые в последнее время получили широкое развитие. Большое значение имеют также и методы изучения геологических разрезов в процессе бурения.

Получившие в последние годы в мировой практике широкое применение геолого-технологические исследования в процессе бурения позволяют решить целый ряд задач, когда информация о разрезе бурящейся скважины отсутствует или же имеется в ограниченном объеме. Применение результатов ГТИ в комплексе ГИС позволяет глубже изучить разрез и тем самым повысить качество принимаемых решений.

Оценка и исследование взаимосвязей между показателями литолого-емкостных и механических свойств горных пород по комплексу ГИС и ГТИ. Принятие оптимальных решений при бурении скважин требует анализа объективно существующих, выявленных в результате исследований в процессе бурения качественных и количественных взаимоотношений различных геолого-технологических факторов, влияющих на показатели этого процесса, изыскания и выявления взаимосвязей между геологическими, геофизическими, механическими и технологическими характеристиками разреза. Такие закономерности позволяют еще глубже изучить геологический разрез, оценить те геологические характеристики, которые ранее не оценивались, а также повысить точность ранее оцениваемых характеристик и тем самым обеспечить разработку системы расчетов характеристик геологического разреза [1, 2].

Анализ опыта бурения в различных условиях показывает, что желаемого результата можно добиться при учете взаимосвязей между различными техническими, технологическими и геологическими характеристиками, оказывающими влияние на

показатели бурения скважин. Кроме того, необходимо, на наш взгляд, также использование уровня развития в последнее время различных математических методов и программного обеспечения при классификации объектов, построении моделей, позволяющих принимать технологические решения, затруднённые наличием неопределенности. Проблемы совершенствования методов принятия решений при бурении скважин с учётом неопределённости условий в настоящее время стоят на повестке дня как одни из наиболее важных и актуальных. При этом эффективность технико-технологических решений определяется степенью их научной обоснованности, а также достоверностью исходных данных, для чего необходимы правильные выбор и применение соответствующих методов получения информации. В данном случае большую роль играет накопленный в районах ведения буровых работ опыт, так как проектирование многих технологических процессов требует построения и постоянного уточнения математических моделей и логических принципов выбора технологических решений в зависимости от конкретизации геолого-геофизических условий бурения (идентификация). В результате обобщения опыта научных исследований и практических мероприятий можно установить последовательность работ по выбору технико-технологических решений в процессе углубления скважины. Эти работы предусматривают проведение анализа и оценки моделей, прогнозирования значений критериев, для чего в последние годы созданы благоприятные условия благодаря развитию и широкому применению математических методов. Применение этих методов позволяет повысить качество информации, получаемой в процессе геолого-технологических исследований.

Моделирование и оценка свойств горных пород с применением вероятностно-статистических методов и нечеткой логики. 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. 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 и 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, 2]. 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 вначале предполагается однородность массива по всей глубине и рассчитывается критерий Д. А. Родионова для каждого интервала по предложенному автором выражению.

$$V(r_0^2) = \frac{n-1}{n(n-K)K}\sum_{j=1}^{m}\frac{\left[(n-K)\sum_{j=1}^{k}\chi_{ij} - K\sum_{i=k+1}^{n}\chi_{ij}\right]^2}{\sum_{i=1}^{n}\chi_{ij}^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n}\chi_{ij}\right)^2}$$

Согласно анализу [8], значения критерия Д.А. Родионова распределяются, подчиняясь закону χ^2 Пирсона. Поэтому программа предусматривает поинтервальное сравнение каждого расчетного значения с табличным для заданного уровня значимости. Интервалы, соответствующие превышению расчетного значения критерия над табличным значением χ^2 Пирсона, являются границей между двумя однородными пачками, которые между собой неоднородны. С применением отмеченного критерия нами рассматриваемый разрез разделен на однородные интервалы по твердости и абразивности пород и в пределах каждого из этих интервалов производился сравнительный анализ изменения показателей бурения. Твердость и абразивность породы являются одними из главных факторов, оказывающих влияние на показатели бурения скважин. На эти свойства оказывает влияние множество факторов, в том числе форма зерен, минерализация и насыщающий поры флюид.

На рисунке 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.

Следует отметить, что при практическом использовании результатов бурения скважин необходимо учесть наличие шума. В связи с этим возникает необходимость исследования одних случайных процессов на фоне других (импульсных помех).

Одним из наиболее эффективных методов является метод автоматической селекции, который был применен в работе [9, 10] для оценки полезного сигнала в режимных параметрах. Программа, которая была применена нами, включает фильтрацию шумов при обработке d-экспоненты, которая также приведена на рисунке.

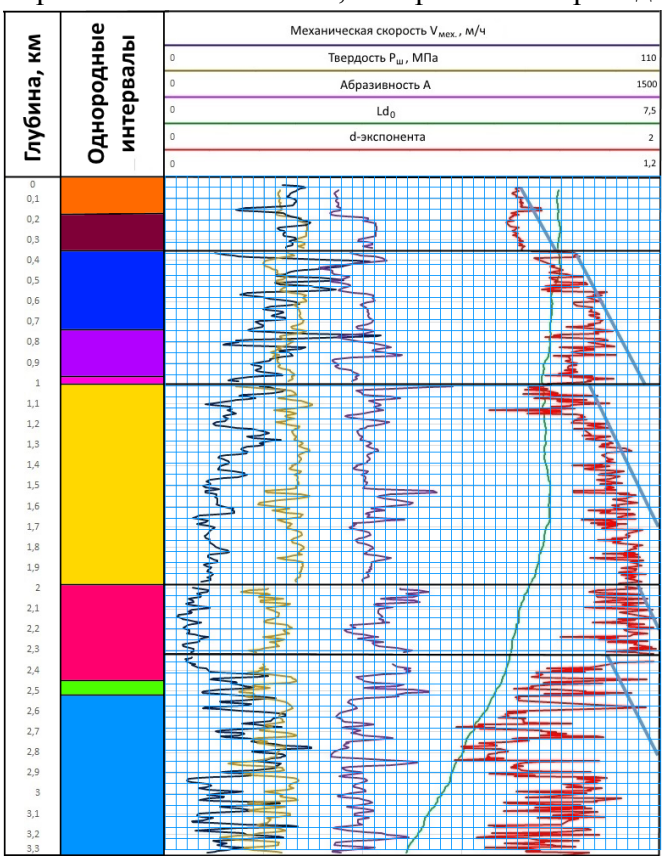


Рис. Результаты анализа информации о бурении скважины на месторождении Карабаглы.

Изменение статистики L позволяет судить о том, однородна ли рассматриваемая система, т.е. по значению L, рассчитанному для показателя бурения, можно определить однородные интервалы. На приведенном рисунке показано также изменение этой статистики. Изменение характера его на графике свидетельствует о нарушении однородности пород по буримости.

Таким образом, развитие современных технических средств и технологий для информационного обеспечения процесса бурения скважин и их широкое внедрение позволяет повысить качество получаемой информации и требует 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 рисунка, имеется возможность проведения сравнительного анализа 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.

На сегодняшний день успешно применяется при оценке и использовании характеристик пласта нечеткая логика [11, 12]. Еще в прошлом исследователи в области естественных наук заметили, что многие, на первый взгляд, случайные события сопровождаются определенными закономерностями. В восемнадцатом веке ученые выявили поразительную степень закономерности в изменении какого-либо наблюдения вокруг его среднего значения. Такие закономерности, или распределения, были близко аппроксимированы непрерывными кривыми, названными «кривыми нормального распределения ошибок» и отнесены к законам вероятностей [13, 14].

В целом, как показывает анализ, решение задач моделирования технологических процессов существенно затрудняется наличием неопределенности, связанной как с использованием случайных, так и нечетких величин. Случайные величины передают то, что исследуемые величины могут с разными вероятностями принимать различные значения. Нечеткие же величины передают приблизительность в определении самих значений этих величин. Кроме того, нечеткие величины могут оказаться предпочтительнее в случае недостаточности статистических данных и связанной с этим информации, необходимой для более достоверных и надежных оценок. Такие оценки механических свойств горных пород можно производить по данным об их физических свойствах, оцененных с помощью геофизических исследований скважин с применением вероятностно-статистических методов и теории нечетких множеств. Исследование рассмотренных зависимостей позволило разработать обоснованную расчетную схему для оценки характеристик геологического разреза.

В то же время следует отметить, что при отсутствии данных керношламовых исследований или отмеченных зависимостей, позволяющих оценить показатели механических свойств горных пород, последние можно оценить с помощью геолого-петрографического описания пород [2, 7].

Задача в данном случае заключается в анализе и обобщении информации о свойствах горных пород с целью создания удобств при оценке буримости горных пород.

Для этого ранее был предложен метод построения нечетких моделей, выраженных в виде правил по принципу “если…, то…” [15, 16], основанный на нечетком кластер-анализе исходных данных.

Так, например, в результате разбиений, приведенных в отмеченных работах, были сформулированы пять правил, относящихся к каждому из кластеров. Таким образом, при недостаточной информации о горных породах по геолого-петрографическому описанию можно оценить показатели механических свойств с помощью нечеткого кластер-анализа.

Выбор типа долота и режимных параметров. Принятие проектных решений обусловливает выбор типа буровой установки, зависящей от типа долота, режимных параметров, конструкции обсадных колонн, географических условий бурения и др. При углублении скважин основным процессом является процесс разрушения горных пород, эффективность которого зависит от правильного выбора породоразрушающего инструмента и режимных параметров. В данном случае основным элементом системы является породоразрушающий инструмент. Работоспособность и совершенство его конструкции, как показывают исследования и практика бурения, оказывают существенное влияние на эффективность всего процесса бурения в целом. Выбор типа породоразрушающего инструмента и режимных параметров основывается на информации о физико-механических свойствах пород и

литологическом строении разреза пород и, во многом, зависит от конкретных региональных условий, оценка которых производится с помощью геолого-геофизических исследований. При реализации данного этапа основным является построение модели скорости проходки. Построение модели производится в пределах каждого однородного интервала. Выделение однородных интервалов производится, как отмечалось выше, путем разграничения объектов по комплексу признаков, характеризующих геологический разрез, значения которых получены в результате реализации программы геолого-технологического прогнозирования по данным ГТИ "Каротаж", по результатам интерпретации геолого-геофизической информации, анализа керна с применением статистических методов. Вначале строятся частные зависимости, в которые впоследствии постепенно включаются неучтенные факторы. За основу принимается одна из известных базовых моделей скорости проходки, об этом отмечается в ряде работ, в частности, [5, 17, 18, 19]. Далее рассчитывается соответствующая стоимость 1 м проходки. Наилучшие режимные параметры и типы долот уточняются (выбираются) путем вариантных расчетов с помощью методов принятия решений в многокритериальных задачах. Согласно данному алгоритму, процесс принятия решений реализуется в зависимости от характера исходной информации. Характеристики геологического разреза, оцениваемые с помощью отмеченной выше программы, позволяют решать ряд задач в процессе бурения. Следует отметить, что в последнее время вопросам моделирования процесса бурения и принятия решений посвящены многочисленные исследования. Однако применяемые алгоритмы нуждаются в совершенствовании путем получения более качественной информации, постановки и решения классификационных задач, идентификации моделей к реальным условиям, распознавания неопределенностей, в условиях которых принимаются решения. Основу такого типа программ составляют известные методы, d-экспоненты и сигма-каротажа, предложенные американскими и итальянскими специалистами соответственно и первоначально предназначенными для оценки поровых давлений в процессе бурения скважин. На приведенном выше рисунке показаны колонка, построенная по результатам выделения однородных по твердости и абразивности горных пород интервалов, изменение механической скорости, график которой разделен в соответствии с типами применяемых долот, d-экспонента с трендами нормального уплотнения и статистика автоматической селекции, по изменению которых можно судить также об интервалах возможных осложнений.

Оценка осложнений при бурении скважин. Как известно, в интервалах разреза, где пласты имеют нормальное гидростатическое давление, механическая скорость бурения уменьшается, подчиняясь определенному закону. При приближении к зонам АВПД механическая скорость увеличивается, что объясняется, по крайней мере, двумя причинами: недоуплотнением пород на экранируемой толще и снижением дифференциального давления, которым сопровождается вхождение в зону аномального давления.

Многочисленными исследованиями [6, 20] установлено, что между механической скоростью бурения и дифференциальным давлением существует определенная зависимость: с возрастание дифференциального давления механическая скорость бурения уменьшается, причем темп уменьшения в первую очередь зависит от литологии пород. В связи с этим недоуплотнение горных пород и уменьшение дифференциального давления служат предпосылками применения методов, основывающихся на использовании механической скорости. Что касается количественного барьера в значениях механической скорости, по которому можно было бы предложить о приближении к зонам АВПД, то они не имеют однозначных граничных диапазонов и имеют, вероятнее всего, локальный либо площадный характер.

В результате отмеченного можно сделать вывод о необходимости расширения исследовательских работ по изучению и анализу геологических разрезов по комплексу ГИС и ГТИ, что позволит на ранней стадии диагностировать осложнения и более эффективно проводить бурение на глубокие горизонты в нефтегазоносных районах. Большая часть осложнений при бурении глубоких скважин, как отмечалось выше, связана с проявлением

аномально высокого пластового давления (АВПД), высоких температур, искривлением ствола, поглощением буровых растворов, неустойчивостью пород стенок скважин, нефтегазопроявлениями, авариями, связанными с потерей подвижности бурового инструмента под воздействием дифференциальных давлений. При проектировании технологии проводки скважин большое значение имеет изучение распределения поровых давлений по месторождению. Для обеспечения возможности изучения распределения поровых давлений по месторождению с учётом координат скважин нами проанализирован материал о бурении скважин на различных месторождениях. Проведены расчёты градиентов поровых давлений и построены карты распределений его значений по скважинам на постоянной глубине.

Заключение. Использование комплексной геолого-технологической информации позволяет добиться получения более достоверной информации и повышения тем самым эффективности выполняемых проектных решений при проведении буровых работ. Это очень важно для принятия правильных решений. Накопленные к настоящему времени исследования позволяют решать в оперативном порядке различные задачи, связанные с выбором типов долот и режимных параметров, оценкой осложненных интервалов. Это особенно важно для условий, где аномально высокие пластовые (поровые) давления довольно широко распространены, бурение осложняется также и поглощениями бурового раствора. Учитывая отмеченные обстоятельства, при решении поставленных задач в дальнейшем внимание должно быть сосредоточено главным образом на методах, позволяющих оценивать физико-механические характеристики геологического разреза в процессе бурения по технологическим данным, что очень важно при принятии решений в малоизученных условиях. Представляет интерес изучение различных геомеханических характеристик разрезов месторождения, оказывающих существенное влияние на напряженное состояние и устойчивость горных пород в процессе проводки скважин. Сложности, как правило, порождаются возникновением несовместимых условий бурения, особенно при проводке наклонного ствола в интервалах глинистых отложений с аномально высокими поровыми давлениями. Проблема устойчивости ствола скважины является постоянной проблемой, которая по настоящее время стоит на повестке дня и приводит к существенным расходам при бурении скважин. В связи с этим одной из главных задач буровиков является предупреждение потери устойчивости. Особое внимание при этом уделяется выбору буровых растворов, обсадных колонн и другим процедурам при бурении скважины, с тем, чтобы свести к минимуму эти дорогостоящие проблемы. Для обеспечения устойчивого состояния ствола скважины нужно подбирать буровой раствор не только соответствующей плотности, но и определенного химического состава. В последние годы серьезное внимание уделяется полимерным растворам, а также растворам на основе нанотехнологий.

Анализ современного состояния позволил установить основные моменты, требующие внимания в дальнейших исследованиях, и направить усилия на получение и использование качественной комплексной информации с целью правильного выбора породоразрушающего инструмента, режимных параметров, обеспечения устойчивости ствола и управления составом и свойствами буровых растворов.

Доповідь присвячена проблемі підвищення якості інформації, що одержується в процесі буріння. Якість прийнятих в процесі буріння рішень істотно залежить від якості інформації. У зв'язку з цим розглядаються методи обробки даних і аналізу інформації, показана доцільність застосування різних методів, відомих з математичної статистики і теорії нечітких множин. Показано шляхи застосування комплексної геолого-геофізичної і геолого-технологічної інформації при вирішенні завдань класифікації геологічних розрізів, вибору найкращих типів доліт і режимних параметрів, оцінки і прогнозування інтервалів ускладнень і прийняття рішень при бурінні свердловин в зазначених умовах.

Ключові слова: *комплексна інформація, геологічний розріз, порода, долото, ускладнення, класифікація, прийняття рішень, невизначеність.*

G. M. Efendiyev[1], H. H. Guliyev[2], I. A. Piriverdiyev[1], I. I. Dzhanzakov[3], S. K. Buktybayeva[3]
[1]Institute of Oil and Gas of Azerbaijan National Academy of Sciences
[2]Institute of Geology and Geophysics of Azerbaijan National Academy of Sciences
[3]Atyrau University of Oil and Gas, Kazakhstan

METHODS AND MEANS OF IMPROVING THE QUALITY OF INFORMATION DURING DECISION-MAKING IN THE MANAGEMENT OF THE PROCESS OF DRILLING WELLS

The paper is devoted to the problem of improving the quality of information obtained in the drilling process. The quality of decisions made during the drilling process essentially depends on the quality of information. In this connection, data processing and information analysis methods are considered, the expediency of applying various methods known from mathematical statistics and the theory of fuzzy sets is shown. The ways of application of complex geological, geophysical and geological and technological information when solving problems of classifying geological sections, choosing the best types of bits and operating parameters, estimating and forecasting the intervals of complications and making decisions when drilling in the indicated conditions are shown.

Keywords: *complex information, geological section, rock, bit, complications, classification, decision-making, uncertainty.*

Литература

1. Анализ состояния методов и средств принятия решений при бурении скважин по комплексной геолого-технологической информации / И. И. Джанзаков, И. А. Пиривердиев, К. П. Гулизаде и др. // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2019. – 111, №3. – С. 51-59. ISSN 1999-6934
2. Дюсенов А. Т. Повышение эффективности бурения скважин путем выбора оптимального сочетания типов долот и технологических параметров / Автор. канд. дисс. – Атырау, 2008. –23 с.
3. Буктыбаева С. К. Повышение эффективности бурения скважин на месторождениях с аномально высоким пластовым давлением на основе комплексной геолого-геофизической и технологической информации / Автор. канд. дисс. – Атырау, 2010. – 24с.
4. Лукьянов Э. Е. Исследование скважин в процессе бурения. – М.: Недра, 1979. – 248 с.
5. Гельфгат Я. А., Орлов А. В., Финкельштейн Г. Э. К вопросу установления некоторых эмпирических зависимостей показателей работы долот от параметров режимов бурения в промысловых условиях // Бурение глубоких скважин. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – «Труды ВНИИБТ», вып. IX. – С. 13-23.
6. Давление пластовых флюидов / А. К. Гуревич, М. С. Крайчик, Н. Б. Барыгина и др. – Л.: Недра, 1987. – 223 с.
7. Комплексная методика классификации геологического разреза и выбора эффективных типов шарошечных долот для разбуривания нефтяных и газовых месторождений / Б. В. Байдюк, М. Г. Абрамсон. и др. – М.: ВНИИБТ,1979.
8. Родионов Д. А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. – М.: Недра, 1968. – 158 с.
9. Агаев С. Г. Системный подход к повышению эффективности проводки скважины / Авт. док. дисс. –Баку, 1989. – 52 с.
10. Руководство по применению математической теории эксперимента при исследовании свойств горных пород и процесса их разрушения / А. Х. Мирзаджанзаде, С. Г.Агаев, А. Ф. Алимамедов и др. – М.: Недра, 1973. – 98 с.
11. Zadeh L. A. () Fuzzy Sets // Information and Control, – 1965. – № 8. – pp. 338-353.
12. Freund, J. E., Walpole, R. E. Mathematical statistics. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall, 1980. – 206 p.

13. Brown D. F, Cuddy S. J., Garmendia-Doval A. B. and McCall J. A. W. The Prediction of Permeability in Oil-Bearing Strata using Genetic Algorithms / Third IASTED International Conference Artificial Intelligence and Soft Computing. July 2000.
14. Cuddy S. J. and Glover P. W. J. The Application of Fuzzy Logic and Genetic Algorithms to Reservoir Characterization and Modeling // Soft Computing for Reservoir Characterization and Modeling, –2002, Vol. 80, – pp. 219-241. DOI: 10.1007/978-3-7908-1807-9_10
15. Fang J. H. and Chen H. C. Fuzzy modeling and the prediction of porosity and permeability from the compositional and textural attributes of sandstone // J. of Petroleum Geology, 1997, 20(2), 185-204.
16. Оценка показателей бурения и принятие решений на основе комплексной геолого-технологической информации / Т.В.Хисметов, Г. М.Эфендиев, О. Г. Кирисенко и др. // Нефтяное Хозяйство. – 1997. – №10. – С.42-44.
17. Погарский А. А., Чефранов К. А., Шишкин О. П. Оптимизация процессов глубокого бурения. –М.: Недра, 1981. –296 с.
18. Комплексный механико-статистический метод оценки буримости горных пород с целью прогнозирования и оптимизации процесса обработки шарошечных долот / Б.В. Байдюк, М. Г. Абрамсон, А. М. Матвеева и др.: В сб. «Процессы разрушения горных пород и пути ускорения бурения скважин». –Уфа, 1978. –С. 264-267.
19. Семенцов Г. Н., Горбийчук М. И. Некоторые аспекты изучения геологического разреза скважин в процессе бурения //Изв. Вузов. Горный журнал. – 1986. № 7. – С. 79-83.
20. Штур В. В., Мавлютов М. Р., Филимонов Н. М., Абдуллин Р. А. Регулирование перепада давления в зоне разрушения породы при бурении нефтяных и газовых скважин // Обзорная информация. Сер. Бурение, ВНИИОЭНГ. – 1982. – Вып. 20/38. – 43 с.

Поступила 11.07.19

References

1. Dzhanzakov, I. I., Piriverdiev, I. A., Gulizade, K. P., et. al. (2019). Analiz sostojaniia metodov i sredstv prinjatiia reshenii pri burenii skvazhin po kompleksnoi geologo-tekhnologicheskoi informacii [Analysis of the state of methods and decision-making tools in the drilling of wells for complex geological and technological information]. *Oborudovanie i tekhnologii dlia neftegazovogo kompleksa – Equipment and technologies for oil and gas industry, Vol. 111, 3, 51-59* [in Russian].
2. Diusenov, A. T. (2008). Povyshenie effektivnosti bureniia skvazhin putem vybora optimalnogo sochetaniia tipov dolot i tekhnologicheskikh parametrov [Improving the efficiency of drilling by selecting the optimal combination of types of bits and technological parameters]. *Extended abstract of candidate's thesis*, Atyrau [in Russian].
3. Buktybaeva, S. K. (2010). Povyshenie effektivnosti bureniia skvazhin na mestorozhdeniiakh s anomalno vysokim plastovym davleniem na osnove kompleksnoi geologo-geofizicheskoi I tekhnologicheskoi informacii [Improving the efficiency of drilling wells in fields with abnormally high reservoir pressure based on complex geological, geophysical and technological information]. *Extended abstract of candidate's thesis,* Atyrau [in Russian].
4. Lukianov, Je. E. (1979). *Issledovanie skvazhin v processe bureniia [Well drilling survey]*. Moscow: Nedra [in Russian].
5. Gelfgat, Ja. A., Orlov, A. V., Finkelshtein, G. Je (1963). K voprosu ustanovleniia nekotorykh empiricheskikh zavisimostei pokazatelei raboty dolot ot parametrov rezhimov bureniia v promyslovykh usloviiakh [On the establishment of some empirical

dependencies of the performance of bits on the parameters of drilling modes in field conditions]. *Burenie glubokikh skvazhin – Drilling of deep wells*, «Works of VNIIBT», Vol. IX, 13-23. Moscow: Gostoptekhizdat [in Russian].

6. Gurevich, A. K., Krajchik, M. S., Barygina,N. B., et al. (1987). Davlenie plastovykh fluidov [Pressure of formation fluids]. Leningrad: Nedra [in Russian].
7. Baidiuk, B. V., Abramson, M. G., et al. (1979). *Kompleksnaia metodika klassifikacii geologicheskogo razreza i vybora effektivnykh tipov sharoshechnykh dolot dlia razburivaniia neftianykh i gazovykh mestorozhdenii [Comprehensive methodology for the classification of the geological section and the selection of effective types of roller bits for drilling oil and gas fields]*. Moscow: VNIIBT [in Russian].
8. Rodionov, D. A (1968). *Statisticheskie metody razgranicheniia geologicheskikh obiektov po kompleksu priznakov [Statistical methods for distinguishing geological objects by a set of features]*. Moscow: Nedra [in Russian].
9. Agaev, S. G (1989). Sistemnyi podhod k povysheniiu effektivnosti provodki skvazhiny [System approach to improving the efficiency of well wiring]. *Extended abstract of candidate's thesis*, Baku [in Russian].
10. Mirzadzhanzade, A. H., Agaev, S. G., Alimamedov, A. F. (1973). *Rukovodstvo po primeneniiu matematicheskoi teorii eksperimenta pri issledovanii svoistv gornykh porod I processa ikh razrusheniia [Guide to the application of the mathematical theory of experiment in the study of the properties of rocks and the process of their destruction]*. Moscow: Nedra [in Russian].
11. Zadeh, L. A. (1965). Fuzzy Sets. *Information and Control*, Vol. 8, 338-353.
12. Freund, J. E. & Walpole, R. E. (1980). Mathematical Statistics. Prentice-Hall International.
13. 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. *Third IASTED International Conference Artificial Intelligence and Soft Computing.*
14. 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, Vol 80*, 219-241. DOI: 10.1007/978-3-7908-1807-9_10
15. Fang, J. H., Chen, H. C. (1997). *Fuzzy modeling and the prediction of porosity and permeability from the compositional and textural attributes of sandstone. J. of Petroleum Geology, Vol. 20, 2*, 185-204.
16. Hismetov, T. V., Jefendiev, G. M., Kirisenko, O. G. (1997). Ocenka pokazatelei bureniia I priniatie reshenii na osnove kompleksnoi geologo-tekhnologicheskoi nformacii [Evaluation of drilling performance and decision-making based on comprehensive geological and technological information]. *Neftianoe khoziaistvo – Oil industry, Vol. 10*, 42-44 [in Russian].
17. Pogarskij, A. A., Chefranov, K. A., Shishkin, O. P. (1981). *Optimizaciia processov glubokogo bureniia [Optimization of deep drilling processes]*. Moscow: Nedra [in Russian].
18. Bajdjuk, B. V., Abramson, M. G, Matveeva, A. M. et al. (1978). Kompleksnyi mekhaniko-statisticheskii metod ocenki burimosti gornykh porod s celiu prognozirovaniia i optimizacii processa obrabotki sharoshechnykh dolot [Complex mechanical and statistical method for estimating rocks drilling with the aim of forecasting and optimizing the process of machining of roller chisels]. *Proceeding: Processy razrusheniia gornykh porod i puti uskoreniia bureniia skvazhin – The processes of destruction of rocks and ways to accelerate the drilling of wells*. (pp. 264-267). Ufa [in Russian].
19. Sementsov, G. N., Gorbiichuk, M. I. (1986). Nekotorye aspekty izucheniia geologicheskogo razreza skvazhin v protsesse bureniia [Some aspects of the study of

geological sections of wells in the drilling process]. *Izvestiia vuzov. Gornyi zhurnal*. – *News of Universities. Mining journal, Vol. 7*, 79-83 [in Russian].

20. Shtur, V. V., Mavliutov, M. R., Filimonov, N. M., Abdullin, R. A. (1982). Regulirovanie perepada davleniia v zone razrusheniia porody pri burenii neftianykh i gazovykh skvazhin [Regulation of pressure drop in the zone of destruction of the rock while drilling oil and gas wells]. *Obzornaia informatsiia. Seria: Burenie – Survey information. Series: Drilling, VNIIOENG, 38, Vol. 20* [in Russian].

УДК 622.28 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-62-71

Б. Т. Ратов, д-р техн. наук[1,2]; **Б. В. Федоров,** д-р техн. наук[1]; **А. Р. Байбоз,** PhD докторант[1]; **Д. Р. Коргасбеков,** PhD докторант[1]

[1]Сатбаев университет, ул.Сатбаева 22, 050013, г. Алматы, Казахстан,
e-mail:ratov@mail.ru
[2]Каспийский университет, пр. Сейфулина 521, 050000, г. Алматы, Казахстан
e-mail:ratov@mail.ru

НОВОЕ ЛОПАСТНОЕ ДОЛОТО И ЕГО ИСПЫТАНИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Целью исследования является разработка лопастного долота типа пикобур, обладающего повышенной производительностью, стойкостью и пониженной энергоемкостью при бурении скважин в мягких породах и частично в породах средней твердости.

Методика исследований для достижения поставленной цели заключается в проведении следующих теоретических, опытно-конструкторских и экспериментальных работ: теоретический метод определения реального распределения внешней осевой нагрузки на резцы, установленные по радиальным лопастям долота; анализ упомянутого распределения и выяснения причины "зависания" лопастных долот над центральной частью забоя скважины; выполнение опытно-конструктивных работ по созданию нового лопастного долота типа пикобур, при бурении которым отсутствует "зависание" долота; проведение изготовленными новыми пикобурами лабораторных исследований; статистическая обработка результатов испытаний новых пикобуров и обоснование ожидаемого экономического эффекта при их внедрении.

В результате разработан, изготовлен и запатентован пикобур, конструкция которого обладает новизной и полезностью; проведенные лабораторные исследования показали, что производительность бурения новым пикобуром повысилось на 24 %.

Внедрение запатентованного пикобура в практику бурения геотехнологических скважин даст определенный технологический и экономический эффект.

Полученные результаты могут быть использованы для создания лопастных пикообразных долот, оснащенных алмазно-твердосплавными резцами PDC, которые с успехом будут применены при бурении нефтегазовых скважин.

Проведенные исследования имеют большое практическое значение ввиду массового бурения геотехнологических скважин для добычи уранового сырья в Республике Казахстан.

Ценность исследований заключается в получении новой научной информации, объясняющей осложнения при бурении лопастными пикообразными долотами и являющейся основой для разработки новых, патентоспособных долот, разрушающих породу в режиме резания.

Ключевые слова: *«зависание» долота, мягкие породы, пикобур, удаление резцов, ось вращения, разрушение керна, буровой раствор, кернолом.*

Известно, что пикообразные долота (пикобуры) достаточно давно и эффективно применяются при бурении мягких и частично средней твердости пород. [1] В Казахстане широкое применение пикобуров связано с бурением геотехнологических скважин, сооружаемых для добычи уранового сырья [2]. Глубина сооружаемых скважин достигает 600-700 м, а породы относятся к II-V категории по буримости. Широкое применение пикобуров в этих условиях объясняется низкой категорией пород по буримости, достаточно высокой производительностью бурения (10-13 м/час), простотой конструкции и малой стоимостью самих инструментов.

Наибольшее распространенние получил четырехлопастный пикобур конструкции АО «Волковгеология», конструкция которого показана на рис. 1.

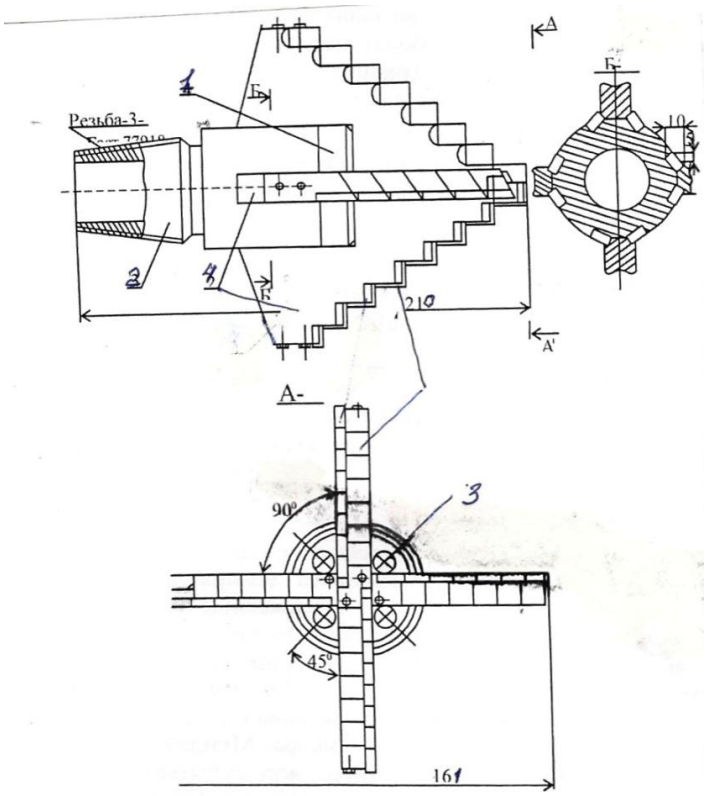


Рис. 1. Четырехлопастный гидромониторный пикобур конструкции АО «Волковгеология».
1 – корпус, 2 – резьба замковая,
3 – гидромониторные отверстия, 4 – лопасти,
5 – резцы твердосплавные.

Процесс разрушения забоя скважины заключается в комбинированном воздействия на него твердосплавных резцов и действия высокоскоростных струй бурового раствора, выбрасываемых из гидронасадок 3.

Одной из проблем, осложняющих бурение в режиме резания, является так называемое “зависание” долота над центральной частью забоя скважины. Визуально это явление заключается в том, что вращающий инструмент на некоторое время перестает углублять забой, затем происходит медленное раздавливание породы по оси долота, бурение возобновляется до следующего «зависания» и.т.д. Такое явление неоднократно наблюдальось и при бурении нефтегазовых скважин [3] при использовании лопастных долот, армированных режущими пластинками PDC. В упомянутой работе отмечено резкие уменьшение интенсивности разрушения забоя по мере приближения к оси вращающегося долота.

Для борьбы с такими осложнениями фирма SmithBits – дочерняя компания – Schlumberger–предложило долото, у которого в осевой торцовой области размещено коническое твердое тело с алмазным напылением [3] для разрушения породы в центральной части забоя. Однако такая технология эффективна лишь при бурении твердых пород.

Анализ исследований при бурении мягких и средней твердости пород позволяет сделать вывод об отсутствии работ, в которых бы раскрывались сущность возникновения осложнения, связанного с периодическим зависанием лопастного долота режущего типа над забоем скважины.

Целью настоящей статьи является решение проблемы «зависания» лопастного долота над забоем скважины и создание нового инструмента, исключающего это явление.

Для достижения поставленной цели использован комплексный метод исследований, включающий следующие теоретические, опытно-конструкторские и экспериментальные работы:

- теоретически найдено распределение внешней осевой нагрузки на резцы, установленные по радиальным лопастям долота;
- на основе анализа упомянутого распределения установлена причина осложнения при бурении, связанная с «зависанием» лопастного долота;
- выполнены опытно-конструкторские работы по разработке нового лопастного долота типа пикобур, при бурении которым отсутствуют упомянутые осложнения и повышаются основные технико-технологические параметры;
- проведение изготовленными новыми запатентованными пикобурами лабораторных исследований;
- статистическая обработка результатов испытаний новыми пикобурами и обоснование ожидаемого экономического эффекта при их внедрении.

Для выяснения причин «зависания» лопастных долот в процессе бурения проанализированы известные теории вращательного бурения резцовыми инструментами [4, 5, 6, 7]. Установлено, что удовлетворительное описание этому может дать только теория бурения, разработанная известным ученым Владиславлевым В. С. [7].

Основной принцип упомянутой теории заключается в том, что глубина внедрения резца при вращении по окружности пропорциональна пути, пройденным этим резцом. Это означает, что резец при вращении и углублении забоя движется по спирали, тангенс угла наклона α которой равен [7]:

$$\mathrm{tg}\alpha = 2q/A\delta, \qquad (1)$$

q – интенсивность вертикальной нагрузки, $q=Q/kb$ (Q – осевая нагрузка на инструмент, K – число резцов, перекрывающих по радиусу ширину забоя, b – ширина забоя по радиусу); A – жесткость пары «резец-порода»; $A = \frac{E}{1-\mu^2}$ (E – модуль упругости разрушаемой породы; μ – коэффициент Пуассона породы); δ – ширина конца резца в направлении его движения.

Из зависимости (1) можно легко получить формулу для углубки забоя h за один оборот долота с учетом влияния стеснённых условий работы инструмента в скважине (коэффициент γ = 1,38), а также формулу для расчета реальной нагрузки Q_i, которая уменьшает назначаемую нагрузку Q за счет силы трения T, действующей по передней грани резца и направленной вверх. Соответствующие формулы для расчета вышеупомянутых величин приведены в работе [8]. В результате нами получена формула распределения нагрузки Q_i для любого резца, расположенного на режущей кромке долота или пикобура:

$$Q_i = h\left(\frac{E\delta\gamma}{4\pi(i-0.5)(1-\mu^2)} + \frac{D\tau_{\text{сдв}}f}{2K}\right), \qquad (2)$$

где h – глубина снимаемого слоя за один оборот долота;

$$h = \frac{\vartheta_M}{nm};$$

(ϑ_M – скорость бурения, n – частота вращения долота 1/с, m – количество лопастей долота); i – нумерация резцов в направлении от оси вращения пикобура к периферии скважин, например: i = 1; 2; 3; 4; 5; 6; D – диаметр долота (диаметр скважины); $\tau_{\text{сдв}}$ – прочность буримой породы на сдвиг, Па;

f – коэффициент трения на контакте "резец – порода".

В качестве примера по формуле (2) проведен расчет распределения нагрузки, действующей на резцы лопасти долота, в зависимости от радиуса их вращения т. е. от величины i при следующих исходных данных:

D = 220 мм = 0,22м; $\tau_{\text{сдв}} - 40$ МПа $- 4 * 10^7$Па; $f = 0{,}4; K = 6;$

$$\text{E} = 60000\ \text{МПа} = 6 * 10^{10}\text{Па};\ \delta = 0{,}2\ \text{мм} = 5 * 10^{4}\text{М};\ \mu = 0{,}3;\ \vartheta_M = 18\frac{\text{м}}{\text{ч}} = 0{,}005\frac{\text{м}}{\text{с}};$$

$$\gamma = 1{,}38; n = 100\frac{\text{об}}{\text{мин}} = 167\frac{1}{\text{сек}}; m = 9.$$

Результаты расчета приведены в таблице 1 и в виде графической зависимости $Q_i^* = f(R)$ (рис. 3).

Таблица 1. **Распределение осевой нагрузки на одну (Q_i) и четыре лопасти (Q_i^*) по радиусу лопасти пикообразного долота.**

i	1	2	3	4	5	6
R_i, мм	9,15	27,45	45,75	64,05	82,35	100,65
Q_i, кН на одну лопасть	6,3	3,27	1,5	1,12	0,92	0,80
Нагрузка на четыре лопасти (Q_i^*), кН	25,2	13,08	6,0	4,48	3,65	3,20

Анализ показывает, что минимальная нагрузка при разрушении забоя скважины с заданной скоростью находится на периферии пикобура при R_{max} = 110 мм, где Q_i^* составляет всего 3 кН. Осевая нагрузка по оси долота, напротив, достигает огромный величины, возрастая до 25 кН, т.е. в 8 с лишним раз. При бурении разные участки лезвия перемещаются по окружностям, длина которых пропорциональна радиусам их вращения. Максимальный путь будут совершать резцы, расположенные периферии долота, а на оси вращения долота он будет равен нулю. Но так как речь идет о едином целом лезвии, то углубка для всех его участков не может не быть одинаковой. Равная углубка для резцов, пробегающих разный путь, обеспечивается за счет перераспределении действующей на пикобур осевой нагрузки, и поэтому она растет на режущей кромке лезвия в направлении к оси вращения, как бы компенсируя уменьшение пути резцов. В результате происходит остановка, «зависание» пикобура, которому потребуется некоторое время для раздавливания породы в центральной части забоя скважины, что осложняет процесс бурения и снижает его производительность.

Возвращаясь к анализу данных таблицы 1, можно сделать вывод о необходимости устранить чрезмерную нагрузку в области, примыкающей к оси вращения пикобура. Это можно выполнить простым способом, ликвидировав несколько околоосевых ступеней лопастей с резцами. Образующийся керн мягких пород следует размывать гидромониторной струей бурового раствора, а керн более твердых пород разрушать механическим керноломом. Это позволит значительно снизить общую нагрузку на забой скважины, уменьшить энергоемкость бурения, ликвидировать «зависание» и повысить стойкость пикобура.

Вышеупомянутые принципы реализованы в конструкции запатентованного нами пикообразного долота [9], (рис 2). Отличительными конструктивными особенностями последнего является наличие на лопастях внутренних уступов 5 с резцами 7, оканчивающихся керноломом 10, и приваренное к нижней части лопастей кольцо 11, связывающее их в единую жесткую конструкцию. Самая нижняя часть лопастей снабжена врубовыми резцами 8. Работа пикобура происходит следующим образом. После спуска бурильной колонны на забой к пикобуру прикладывают осевую нагрузку вращение, и с помощью бурового насоса на забой под давлением подается буровой раствор. Вращающийся и прижатый к забою пикобур с помощью врубовых резцов 8 формирует первоначально кольцевой забой, наружный диаметр которого по мере углубления скважины, благодаря наружным армированным уступам 4 лопастей, расширяется до требуемого диаметра скважины. Одновременно формируемый керн уменьшается по диаметру за счет его разрушения резцами внутренних уступов 5 лопастей. Самый верхний ярус содержит кернолом, в котором один из резцов противоположных лопастей установлен ближе к оси

вращения, чем второй. В результате уменьшенный по диаметру керн будет испытывать изгибающие напряжения, которые непременно приведут к его слому.

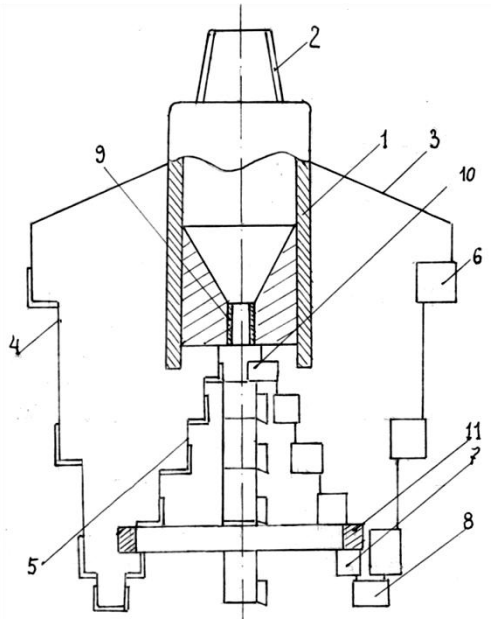


Рис. 2. Буровое долото типа пикобур (патент РК №33077 (104033)). 1 – корпус; 2 – резьба; 3 – лопасть; 4 – уступ наружный; 5 – уступ внутренний; 6 – резец наружного уступа; 7 – резец внутреннего уступа; 8 – резец врубовый; 9 – гидронасадка; 10 – кернолом; 11 – кольцо жесткости.

Для получения объективной информации об эксплуатационных характеристиках запатентованного пикобура, его надежности и стойкости, было изготовлено два образца упомянутого долота, и проведены его лабораторные сравнительные испытания совместно с серийным применяемым пикобуром конструкции АО «Волковгеология». Бурение обоими инструментами осуществлялось в цементных блоках размерами 700*800*1000 мм. Состав блоков: смесь цемента М 400, (30 %) песка (30 %), вода (40 %). Схватывание и твердение блоков, осуществляемое в течение 2-х недель. С учетом количества блоков (5 штук) намечено всего 15 точек для забуривания скважин глубиной 700 мм для каждого испытуемого пикобура.

Для бурения была использована самоходная буровая установка УРБ-2 А-2, укомплектованая подвижным вращателем и буровым насосом НБ-32.

Состав бурового снаряда следующий: пикобур, переходник, УБТ диаметром 89 мм длиной 2 м, переходник, бурильные трубы диаметром 60,3 мм длиной 2,5. Общая длина снаряда составляла 5, 6 м, масса 125 кг.

Контроль параметров режима бурения устанавливался таким образом, чтоб измерять осевую нагрузку на забой, контролировать давление масла в гидросистеме, измерять давление в нагнетательной линий бурового насоса и расход бурового раствора, а также скорость бурения. Использовались: измеритель осевой нагрузки на породоразрушающий инструмент МКН-2; манометр МИД-1 для регистрации давления масла в гидросистеме; манометр для регистрации давления в нагнетательной линии бурового насоса;

Опытное бурение проводились в следующей последовательности: первоначально бурились все 15 скважин с помощью стандартного пикобура конструкции АО «Волковгеология». Затем к тому же буровому процессу присоединялся запатентованный пикобур ПК-1 (пикобур керновый, первая модель).

Параметры технологического режима поддерживались одинаковыми при использовании обоих пикобуров и имели следующие величины: частота вращения долота, об/мин – 325; осевая нагрузки, кН – 20; расход промывочной жидкости (воды), л/с – 5.

В процессе опытного бурения фиксировалось время бурения каждой скважины глубиной 0,7 м (в секундах). Результаты сравнительных испытаний пикобуров представлены в таблице 2.

Таблица 2. **Результаты сравнительных опытных испытаний пикобуров**

Время бурения каждой скваж., сек	Номера скважин													
Тип пикобура									0	1	2	3	4	5
Разработанный ПК - 1	6	4	9	1	6	4	7	8	2	5	6	5	8	6
Стандартный	6	5	4	0	2	3	6	7	8	4	4	3	2	4

Из таблицы 2 следует, что запатентованный пикобур ПК-1 показывает устойчивую, стабильно более высокую производительность бурения, чем стандартный пикобур АО «Волковгеология». Осмотр вооружения обоих пикобуров показал, что твердосплавные резцы были не затуплены, что объяснялось низкой твердостью и абразивностью цементного камня.

Обработка результатов испытаний осуществлялось по стандартной методике [10, 11]. Подсчитывались средние скорости бурения старым (*X*) и «новым» пикобурами (табл. 3).

Таблица 3. **Скорости бурения 15 скважин сравниваемыми пикобурами**

Пикобуры	Время бурения каждой скважины, секунды														Средние скорости
X	70	74,1	64,6	81,3	66,3	70	74,1	68,1	66,3	78,7	72	70	72	66,3	70	$X_{СР}$=70,6 м/час
Y	54,8	56	57,3	63	60	58,6	54,8	53,6	56	52,5	57,3	57,3	58,6	60	57,3	$Y_{СР}$=57 м/час

Определялась разность средних скоростей $\Delta = X_{СР} - Y_{СР} = 70,6 - 57 = 13,6$ м/час.

Определяются дисперсии величин *X* и *Y*: $Д_x$=22,8; $Д_y$=7,02;

Определяется действительный критерий Стьюдента:

$t\alpha_Д = 13,6 / \sqrt{(22,08 / 15 + 7,02 / 15)} = 9,78.$

Определяются числа степеней свободы $f_1 = n_1 + n_2 - 2 = 15 + 15 - 2 = 28$. (n-числопробуренных скважин).

По таблице 2 работы [8] определяются табличное значение критерия t_α , которое в данном случае при вероятности P = 0,9 и $f_1 = 28$ равно $t\alpha_Т = 1,701$.

Так как $t\alpha_Д > t\alpha_Т$ (9,78 > 1,701), то различие в двух выборках весьма существенно.

Таким образом доказано, что разработанное запатентованное пикообразное долото ПК-1 показало производительность на (70,6 – 57) / 57 * 100% = 24 % больше, чем стандартный применяемый пикобур.

Что касается очень высоких скоростей, полученных в эксперименте, то они объясняются, во-первых, низкой твердостью и абразивностью буримого цементного камня, а во-вторых, малой глубиной бурения.

Тем не менее, опытное бурение показало вполне очевидное преимущество нового пикобура перед стандартным, применяемым. Очевидно, это преимущество будет сохраняться при бурении более твердых и абразивных пород.

Ожидаемая экономическая эффективность от внедрения нового пикобура рассчитывается по типовой методике [11]:

V –объем работы пикобурами, в месяц.

При равенстве коэффициента сравнительной эффективности и удельных капитальных вложений в старую и новую технику ожидаемый экономический эффект рассчитывается по формуле:

$$Э = [(C_C – C_H)]V, \quad (3)$$

где C_C, C_H – стоимость 1 м бурения старыми и новыми долотами. По данным АО «Волковгеология» стоимость 1 м бурения пикобурами по мягким породам составляет C_C = 6500 тенге/м, а средний объем выполненных работ одной установки ПБУ-1200МР в месяц составляет в среднем V_C = 2500 м/месяц. Стоимость этого объема работ.

$$G = C_C V = 6500 \cdot 2500 = 16\ 250\ 000 \text{ тенге.}$$

С учетом результатов сравнительных испытаний можно с уверенностью утверждать, что запатентованный пикобур показал более высокую производительность, составляющую в среднем 24 %. Но так как испытания были лабораторными, а расчет носит ожидаемый, прогнозный характер, примем, что производительность бурения «новым» пикобуром увеличилась лишь на 10 %, т.е. она составит: $V_H = V_C + 0.1\ V_C$

Новая себестоимость 1 м бурения запатентованным пикобуром будет:

$$C_H = G / (V_C + 0.1\ V_C) \text{ тг/м} \quad (4)$$

Подставляя соответствующие данные в (4), получим:

$$C_H = 16\ 250\ 000 / (2500 + 250) = 5\ 910 \text{ тенге/м}$$

Тогда ожидаемая эффективность при внедрении нового пикобура составит

(6500 – 5910) 2500 = 1 475 000 тенге на станок в месяц.

Выводы

С позиций теории бурения Владиславлева В.С. объяснено явление “зависания” лопастного долота над центральной частью забоя. Упомянутое явление заключается в крайне неравномерном распределении осевой нагрузки на резцы, расположенные на радиальных лопастях долота, причем большая ее часть действует на околоосевую область резцов при нулевом углублении в забой.

Анализ распределения внешней нагрузки на резцы, расположенные на радиальных лопастях долота, привел к идее, заключающейся в ликвидации резцов, расположенных вблизи оси вращения долота, и разрушении образующегося керна струей бурового раствора или механическим керноломом. Упомянутая идея реализована в конструкции лопастного пикобура, на которую получен патент Республики Казахстан.

Запатентованный пикобур изготовлен, прошел лабораторные испытания. Результаты испытаний положительные, следует провести производственные испытания и проанализировать их результаты.

Проведенные исследования имеют большое практическое значения ввиду массового бурения геотехнологических скважин для добычи урановых сырья в Казахстане. Ценность исследований заключается тоже в получении новой научной информации, объясняющей причину осложнений при бурении пикообразными лопастными долотами и являющейся основой для разработки нового патентоспособного и эффективного долота типа пикобур.

Полученные результаты исследований могут быть использованы для создания лопастных пикообразных долот, оснащенных алмазно-твердосплавными резцами PDC, которые с успехом будут использованы для бурения нефтегазовых скважин.

Метою дослідження є розробка лопатевого долота типу пікобур, який має підвищену продуктивність, стійкість і знижену енергоємність при бурінні свердловин в м'яких породах і частково в породах середньої твердості.

Методика досліджень для досягнення поставленої мети полягає в проведенні наступних теоретичних, дослідно-конструкторських і експериментальних робіт: теоретичний метод визначення реального розподілу зовнішнього осьового навантаження на різці, що встановлені по радіальних лопатях долота; аналіз згаданого розподілу і з'ясування причини "зависання" лопатевих доліт над центральною частиною забою свердловини; виконання дослідно-конструктивних робіт зі створення нового лопатевого долота типу пікобур, при бурінні яким відсутнє "зависання" долота; проведення виготовленими новими пікобурами лабораторних досліджень; статистична обробка результатів випробувань нових пікобурів і обгрунтування очікуваного економічного ефекту при їх впровадженні.

В результаті розроблений, виготовлений і запатентований пікобур, проведені лабораторні дослідження показали, що продуктивність буріння новим пікобуром підвищилась на 24%.

Впровадження запатентованого пікобура в практику буріння геотехнологічних свердловин дасть певний технологічний і економічний ефект.

Отримані результати можуть бути використані для створення лопатевих пікоподібних доліт, оснащених алмазно-твердосплавними різцями PDC, які з успіхом будуть застосовані при бурінні нафтогазових свердловин.

Проведені дослідження мають велике практичне значення з огляду на масове буріння геотехнологічних свердловин для видобутку уранової сировини в Республіці Казахстан.

Цінність досліджень полягає в отриманні нової наукової інформації, що пояснює ускладнення при бурінні лопатевими пікоподібними долотами і є основою для розробки нових, патентоспроможних доліт, що руйнують породу в режимі різання.

Ключові слова: *«зависання» долота, м'які породи, пікобур, видалення різців, вісь обертання, руйнування керна, буровий розчин, кернолом.*

B. T.Ratov[1,2]; B. V. Fedorov[1], A. R. Baiboz[1], D. R.Korgasbekov[1]
[1]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
[2]Caspian University, Almaty, Kazakhstan

NEW VANISHING CHIP AND ITS TESTS IN LABORATORY CONDITIONS

The aim of the study is to develop a pin-type blade bit with increased productivity, durability and low energy consumption when drilling wells in soft rocks and partly in medium hard rocks.

Research methodology to achieve this goal is to conduct the following theoretical, experimental design and experimental work: theoretical method for determining the actual distribution of external axial load on the cutters installed along the radial blades of the bit; analysis of the mentioned distribution and finding out the reason for the "hanging" of the vane bits over the central part of the borehole bottom; performance of experimental and constructive works on the creation of a new blade type of a pinhole type, while drilling of which there is no "hovering" of the bit; carrying out laboratory studies made with new picoburs; statistical processing of test results for new picoburs and justification of the expected economic effect during their implementation.

As a result, a picobur was developed, patented, the design of which is new and useful. Laboratory tests showed that the productivity of drilling with the new picobrow increased by 24%.

The introduction of the patented picobur into the practice of drilling geotechnological wells will give a certain technological and economic effect.

The results obtained can be used to create blade peak-shaped bits equipped with diamond-carbide cutters PDC, which will be successfully used in drilling oil and gas wells.

The conducted studies are of great practical importance due to the massive drilling of geotechnological wells for the extraction of uranium raw materials in the Republic of Kazakhstan.

The value of the research lies in obtaining new scientific information explaining the complications of drilling with blade-shaped, peak-shaped blade bits and being the basis for the development of new, patentable bits that destroy the rock in cutting mode.

Key words: *"hovering" of the bit, soft rocks, picobur, removal of incisors, axis of rotation, destruction of the core, drilling mud, kernol.*

Литература

1. Володин Ю. И. Основы бурения. Недра. 1984. 272 с.
2. Б. Р. Ракишев, Б. В. Федоров. Техника и технология сооружения геотехнологических скважин. Алматы: изд. Центр КазНТУ, 2013, 355с.
3. Дик Гисмин. Технологическое сопровождение совершенствования буровых долот. Offshore (Russia), №1 (1) сентябрь 2013, с 42-45.
4. Остроушко И. А. Забойные процессы и инструменты при бурении горных пород. М.: Горное дело 1962 – 271с.
5. Сулакшин С. С. . Технология бурения геологоразведочных скважин. М.: Недра, 1973.- 316 с.
6. Спивак А. И. и др. Технология бурения нефтяных и газовых скважин. Москва. Недра. 2004. – 509 с.
7. Владиславлев В. С. Разрушение горных пород при бурении скважин. М: Гостоптехиздат, 1958 – 242с.
8. Билецкий М. Т., Ратов Б. Т., Байбоз А. Р. Использование компьютерных пользовательских программ для анализа теоретических моделей разрушения горных пород при бурении скважин. Новости науки Казахстана, №3, 2018, с 80–93.
9. Патент на изобретение РК. № 33077 (104033) «Буровое долото типа пикобур»опубл. 10.09.2018, Бюл. № 34 Авторы: М.Т.Билецкий, Б.Т.Ратов, А.Р.Байбоз.
10. Т. Т. Танатаров, М. Т. Билецкий Основы научных исследований и оптимизации в бурении. Алматы, РИК, 1998, 205 с.
11. Башкатов Д.Н. Планирование эксперимента в разведочном бурении. Недра. 1985. 179 с.

Поступила 12.06.19

References

1. VolodinYu. I. (1984) *Osnovy bureniia [Basics of drilling]*. Nedra [in Russian]
2. Rakishev B. R., Fedorov B. V. (2013) *Tekhnika i tehnologiia sooruzheniia geotekhnologicheskikh skvazhin. [Technique and technology of the construction of geotechnological wells]*. Almaty: izd. Tsentr KazNTU [in Russian]
3. Dick Gismin. (2013) *Tekhnologicheskoe soprovozhdenie sovershenstvovaniia burovykh dolot. [Technological support for the improvement of drill bits]*. *Offshore, №1, 1*, pp. 42-45. [in Russian]
4. Ostroushko I.A. 1962 *Zaboynye protsessy i instrumenty pri burenii gornykh porod. [Downhole processes and tools for drilling rocks]*. M.: Gornoe delo [in Russian]
5. Sulakshin S. S. (1973) Technology of drilling exploration wells. M.: Nedra [in Russian]
6. Spivak A. I. at al. *Tekhnologiia bureniia neftianykh i gazovykh skvazhin [The technology of drilling oil and gas wells]*. M.: Nedra [in Russian]
7. Vladislavlev V. S. (1958) *Razrushenie gornyikh porod pri burenii skvazhin. [The destruction of rocks during drilling]*. M.: Gostoptekhizdat [in Russian]
8. Biletskiy M. T., Ratov B. T., Baiboz A. R. (2018) *Ispolzovanie kompyuternykh polzovatelskikh programm dlia analiza teoreticheskikh modelei razrusheniia gornykh porod pri burenii skvazhin [The use of computer user programs for the analysis of theoretical models of rock destruction during drilling], 3*, Novosti nauki Kazakhstana [in Russian]
9. Patent for the invention of the Republic of Kazakhstan. № 33077 (104033) "Drill bit type picobur" publ. 10.09.2018, Bull. № 34 Authors: M. T. Biletskiy, B. T.Ratov, A. R. Baiboz. [in Russian]

10. Tanatarov T. T., Biletskiy M. T. (1998) *Osnovy nauchnykh issledovanii i optimizatsii v burenii [Basics of scientific research and optimization in drilling]*. Almaty, RIK, [in Russian]
11. Bashkatov D. N. (1985) *Planirovanie eksperimenta v razvedochnom burenii [Planning an experiment in exploration drilling]*. M.: Nedra [in Russian]

УДК 551.242 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-71-77

А. И. Вдовиченко, акад. АТН Украины

Академия технологических наук Украины, просп. акад. Глушкова,42, 03680, г. Киев, Украина, e-mail: vdovichenkoai@gmail.com

К ВОПРОСУ О НЕИСЧЕРПАЕМОСТИ ГЛУБИННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ

Обобщены опубликованные сведения о глубинном происхождении и неисчерпаемости углеводородов. Проанализированы результаты первых опытов по высокотемпературному синтезу углеводородных систем, выполненных Институтом сверхтвердых материалов НАН Украины в 1968 г. Эксперименты подтвердили возможность высокотемпературного синтеза углеводородных систем из минеральных исходных веществ в условиях, приближенных к мантийным. Предложено расширить эти исследования с использованием современной аппаратуры и компьютерных технологий.

Подчеркнута также значимость исследований, выполненных в Институте геологических наук НАН Украины, в определении роли газонасыщенности поверхностных вод в формировании углеводородных месторождений, которые в большинстве приурочены к прогибам и речным долинам. Уделено внимание новым прямопоисковым технологиям, разработанным И. Д. Багрием на основе геосинергетической гипотезы, позволяющими повысить эффективность поисковых работ на нефть и газ.

Отмечена значимость первых масштабных исследований в Украине проблемы возобновления залежей углеводородов, выполненных (2007–2009 гг.) коллективом ведущих украинских ученых нефтегазовой геологии. Результаты этих исследований были положены в основу Концепции оптимизации и интенсификации нефтегазодобычи. Обозначены причины, сдерживающие реализацию Концепции, и определены возможные пути их преодоления.

Особая роль при этом возлагается на формирование нового научного мировоззрения, в основе которого будут положены современные взгляды о неисчерпаемости и безопасности использования глубинных углеводородных энергетических источников.

Ключевые слова: *углеводороды, неисчерпаемость, восстановление, высокотемпературный синтез углеводородов, геосинергетическая гипотеза, прямопоисковые технологии, научное мировозрение.*

Актуальность проблемы. Результаты современных исследований показывают, что роль глубинных углеводородных ресурсов в развитии цивилизации не будет уменьшаться, а наоборот – неуклонно возрастать. Это обусловлено синергетическим действием факторов постоянного совершенствования технологий, которые существенно повышают рентабельность, безопасность и экологичность освоения месторождений, добычи и переработки углеводородного сырья.

Современные взгляды о происхождении углеводородов в результате глубинной дегазации Земли и ее влиянии на окружающую среду еще более повышает значимость углеводородных ресурсов в решении глобальных социальных, экономических и экологических проблем человечества.

Однако в результате длительной всеохватывающей политики, в основу которой положены ошибочные взгляды, в обществе сформировалось устойчивое мировоззрение об исчерпаемости и опасности масштабного использования углеводородов, что негативно влияет на формирования и реализацию государственной политики в сфере энергетики и экологии.

Цель работы – обобщение современных результатов научных исследований и практического опыта для создания базы убедительных доводов, доступных для четкого понимания широким кругом общества, способных оказать существенное влияние на формирование соответствующего мировоззрения, в основе которого будут положены новые взгляды о неисчерпаемости и безопасности использования глубинных углеводородных энергетических источников.

Анализ опубликованных результатов научных исследований и практического опыта. В работах автора [1] приведен обобщенный анализ опубликованных результатов исследований данной проблемы.

Впервые мнение о глубинном происхождении нефти было высказано рядом известных ученых еще в 1867 г. Первые практические расчеты, подтверждающие это мнение, было сообщено на III Всемирном нефтяном конгрессе в Бухаресте в 1907 г. Опыт длительной эксплуатации месторождений в различных регионах мира убедительно подтвердил существование такого явления.

Несмотря на очевидность и доказанность фактов, большинство геологов тех времен твердо стояли на позиции исчерпаемости углеводородных ресурсов. Так, в 1909 г. американские геологи официально объявили об окончательной исчерпываемости ресурсов нефти к средине 90-х годов, хотя сегодня добыча нефти не только исчерпывается, а наоборот – интенсивно наращивается.

Мнение об упадке и отмирании нефтяной промышленности навязывалось также и в бывшем СССР академиком А. Александровым, что негативно сказалось на развитии отрасли и послужило толчком в развитии атомной энергетики.

В формировании общественного мнения об исчерпаемости мирового потенциала углеводородов наибольшую роль играют политики, отстаивающие интересы монополистов, с целью поддержания высоких цен и господствующего положения в мире.

Тем не менее, обнаружение крупных залежей нефти и газа в Северном, Средиземном, Каспийском морях, в Атлантическом океане близ берегов Нигерии, Анголы и Бразилии, в Мексиканском заливе свидетельствует о том, что нефть еще очень долго будет служить человечеству. А открытие гигантских скоплений метана на дне Мирового океана в газогидратном состоянии дает основания утверждать, что углеводороды на Земном шаре практически неисчерпаемы.

Глубинное происхождение и неисчерпаемость углеводородов на сегодня у большинства ученных не вызывает сомнений, однако взгляды на процессы, происходящие при этом, расходятся, иногда они становятся на крайне противоположные позиции. В этом и состоит проблема. Только единая точка зрения позволяет объединить и мобилизовать усилия ученных и специалистов разных отраслей на решение конкретных задач эффективного освоения и использования углеводородного потенциала.

Обширный обобщающий материал с тщательным анализом современных концепций формирования углеводородных залежей приведен в работе Г. И. Рудько, О. И. Бондаря, В. И. Ловинюкова и др., которые основываются на исследованиях известных ученых: Н. А. Кудрявцева, В. Б. Порфирьева, Е. Б. Чекалюка, М. П. Кропоткина, А. М. Дмитриевского, И. И. Чебаненка, Г. Н. Доленка, В. И. Созанского, Ф. А. Летникова, Б. А. Соколова и других. Важным фактором формирования нефтегазовых месторождений

признается дегазация Земли, которая началась с момента ее зарождения, непрерывно существует, и будет всегда существовать.

Первые опыты по высокотемпературному синтезу углеводородных систем были проведены Институтом сверхтвердых материалов совместно с Институтом геологии и геохимии горючих полезных ископаемых НАН Украины еще в 1968 году [2]. 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 ^{o}C, что соответствует расчетным глубинам 150 – 300 км. В составе синтезированной углеводородной смеси хроматографически было установлено 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.

Дальнейшее совершенствование методики и аппаратуры с использованием современной компьютерных технологий позволяет решить множество задач по установлению механизма образования углеводородов в мантийных условиях, и тем самым научно обосновать и отработать теорию образования углеводородов в земных недрах.

В Институте геологических наук НАН Украины И. Д. Багрий разработал новую гидро-геосинергетическую биогенно-мантийную гипотезу образования углеводородов и на ее основе создал прямопоисковую технологию, которая была успешно внедрена в процессе поисковых работ на нефть и газ [3].

Подобная гипотеза была выдвинута Д.И. Менделеевым еще в 1876 г. Ученый считал, что поверхностные воды по трещиноватым зонам просачиваются глубоко в земные недра, где под воздействием высокой температуры и давления вступают в реакцию с карбидами железа, в результате которой образуются оксиды железа и углеводороды.

И. Д. Багрий установил, что все нефтегазовые месторождения размещены в основном в структурах, связанных с прогибами, речными и другими подобными бассейнами, где имеются генераторы накопления метана. Одним из важнейших условий нефтегазообразования в рамках этой гипотезы является сжимаемость газонасыщенных инфильтрационных речных вод в их глубинной миграции в условиях возрастания давления и температуры.

Важную роль в этих процессах играют поровые воды, которые способны принимать и растворять огромные объемы газа и обеспечить их транзит из осадочных пород, подстилающих русла рек. Растворимость вод с ростом минерализации снижается почти синхронно. Но связанные воды мало минерализованные, и минерализация их тем меньше, чем прочнее связь «вода–метан–порода», что обуславливает способность накапливать углеводороды. Установлено, что при 374 $^{\circ}$C растворимость углеводородов практически неограничена. Высокая обогащенность подземных вод газами играет главную роль в формировании не только углеводородных, но и других типов месторождений.

На основе этой гипотезы И. Д. Багрий разработал прямопоисковую структурно- термо-атмо- гидролого- геохимическую технологию (СТАГГТ), которая успешно внедрена при поисках ряда нефтегазоносных объектах, а также были обоснованы источники восстановления действующих месторождений в Украине [4]. В результате исследований импактных структур методами СТАГГТ было рекомендовано к первоочередному освоению Болтышское месторождение горючих сланцев, запасы которого эквивалентны 800 млн. т нефти и 2,4 трлн. м^3 газа. Только этих запасов достаточно для обеспечения Украины таким энергетическим ресурсом на 100 лет.

Первые масштабные исследования в Украине проблемы возобновления залежей углеводородов с целью нарастить ресурсный потенциал месторождений, достигших высокой

степени выработанности первоначальных добываемых запасов, осуществил по заказу НАК "Нефтегаз Украины" в 2007–2009 гг. коллектив ведущих украинских ученых нефтегазовой геологии под научным руководством А.Н. Коваля.

На основе результатов этих исследований в 2016 г. был разработан проект Концепции интенсификации и оптимизации нефтегазодобычи с учетом природных возобновляемых процессов на основе новых подходов в теории нефтегазообразования, в которой значительная роль отводится экологическим угрозам, связанным с явлением глубинной дегазации Земли, и возможным путям их избегания [5].

Предложенную Концепцию широко обсудили и поддержали ведущие ученые и специалисты нефтегазовой геологии, а также общественность. Проект Концепции был направлен для обсуждения и принятия решения профильным министерствам, ведомствам, предприятиям и организациям.

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ причин, сдерживающих реализацию Концепции, показывает, что в первую очередь этому упорно противостоят силы, заинтересованные в ограничении добычи нефти и газа в Украине с целью удержания высоких цен на энергоресурсы и получения огромной прибыли от их перепродажи. Усложняется проблема и отсутствием соответствующей четкой государственной политики в развитии геологоразведочной, нефтегазовой, энергетической и экологической отраслей.

Такое положение объясняется тем, что в большинстве многие решения при формировании и реализации государственной политики принимаются несведущими политиками, а научное сообщество при этом не имеет существенного влияния.

В этих условиях особое значение приобретает проведение масштабных мероприятий по формированию в обществе нового научного мировоззрения, основанного на современном представлении о глобальных процессах, происходящих в земных недрах и их доминирующего влиянии на жизнедеятельность людей, животный и растительный мир и окружающую среду.

Среди таких мероприятий исключительное значение приобретает обсуждение проблемы не только специалистами в узком кругу, но с привлечением самых широких масс научного сообщества разных направлений и сфер деятельности, представителей власти и общественности.

Следуя этому, Союз буровиков Украины совместно с Национальной академией наук Украины и другими учреждениями, предприятиями и общественными организациями осуществили ряд мероприятий по обсуждению перспектив реализации предложенной Концепции.

20 декабря 2018 г. в Институте геологических наук Национальной академии наук Украины на совместном заседании ведущих академических и отраслевых ученных и практиков нефтегазовой геологии предложенная Концепция была единодушно признана научно обоснованной и рекомендовано ее учитывать при формировании и реализации государственной политики в отраслях экономики, энергетики и экологии.

На круглом столе рассмотрели и поддержали предложенный перечень мер по дальнейшему формированию и реализации Концепции.

Среди основных мер главная роль отводится обнародованию однозначно понятной широким массам информации в центральных, региональных и местных СМИ, в научных, общественных и других изданиях.

Выполняя эти решения, информация по данной проблеме опубликована во многих СМИ, организовано широкое обсуждение на центральном, региональном и местном уровнях, на научно-практических конференциях [6].

Выводы

1. Утверждение о глубинном происхождении и неисчерпаемости углеводородных энергетических ресурсов большинством ученых мира поддерживается.

2. Основное расхождение взглядов в этом вопросе состоит в представлении о процессах, происходящих в условиях мантии Земли и влиянии различных компонентов на образование углеводородных залежей.

3. Первые опыты по синтезу углеводородов, выполненные в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины (1968), подтвердили возможность высокотемпературного синтеза углеводородов из минерального вещества, однако они не получили своего развития.

4. Дальнейшее совершенствование методики и аппаратуры синтеза углеводородов с использованием современной компьютерных технологий позволяет решить множество задач по установлению механизма образования углеводородов в мантийных условиях, и тем самым научно обосновать и отработать теорию образования углеводородов в земных недрах.

5. Исследования по изучению влияния поверхностных вод на формирование углеводородных месторождений, проводимые в Институте геологических наук НАН Украины под руководством И.Д. Багрия, позволяют существенно углубить и расширить представление об этих процессах.

6. Разработанная И.Д. Багрием новая прямопоисковая технология позволяет повысить эффективность поисковых работ на нефть и газ и выявлять источники восстановления действующих месторождений.

7. Первоочередным объектом для освоения среди импактных структур в Украине рекомендовано Болтышское месторождение горючих сланцев. Сооружение в пределах месторождения параметрической многоствольной скважины глубиной 2,5 км с применением специальных технологий направленного и горизонтального бурения позволит решить ряд важнейших задач в установлении закономерностей восстановительных процессов.

8. Формирование научного мировоззрения общества на основе новых взглядов на процессы, происходящие в земных недрах и их существенное влияние на среду обитания рассматривается как важнейшая задача научного сообщества в современных условиях.

Узагальнено опубліковані відомості про глибинне походження и невичерпність вуглеводнів. Проаналізовано результати перших дослідів по високотемпературному синтезу вуглеводневих систем, виконаних Інститутом надтвердих матеріалів НАН України в 1968 р. Експериментами підтверджено можливість високотемпературного синтезу вуглеводневих систем з мінеральних вихідних речовини в умовах, наближених до мантійних. Запропоновано розширити ці дослідження з використанням сучасної апаратури та комп'ютерних технологій.

Підкреслено також значимість досліджень, виконаних в Інституті геологічних наук НАН України, у визначенні ролі газонасиченості поверхневих вод при формуванні вуглеводневих родовищ, які в більшості пов'язані із прогинами і річковими долинами. Приділено увагу новим прямопошуковим технологіям, розробленим І. Д. Багрієм на основі геосинергетичної гіпотези, що дозволяють підвищити ефективність пошукових робіт на нафту і газ.

Відзначено важливість перших масштабних досліджень в Україні проблеми відновлення покладів вуглеводнів, виконаних (2007-2009 рр.) колективом провідних українських вчених нафтогазової геології. Результати цих досліджень були покладені в основу Концепції оптимізації та інтенсифікації нафтогазовидобутку. Позначені причини, що стримують реалізацію Концепції, та визначено можливі шляхи їх подолання. Особлива роль при цьому покладається на формування нового наукового світогляду, в основі якого будуть покладені сучасні погляди про невичерпність і безпечність використання глибинних вуглеводневих енергетичних джерел.

Ключові слова: *вуглеводні, невичерпність, відновлення, високотемпературний синтез вуглеводнів, геосінергетична гіпотеза, прямопошукові технології, науковий світогляд.*

A. I. Vdovychenko
Academy of Technological Sciences of Ukraine, Kyiv

TO THE QUESTION OF INEXHAUSTIBLE HYDROCARBON RESOURCES

The published data on the deep origin and inexhaustibility of hydrocarbons are summarized. The results of the first experiments on the high-temperature synthesis of hydrocarbon systems, performed by the Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine in 1968, are analyzed. Experiments confirmed the possibility of high-temperature synthesis of hydrocarbon systems from mineral starting materials under conditions close to mantle. It was proposed to expand these studies using modern equipment and computer technologies.

The results of this study are doslidzheni, Vikonanih in the Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine, have assigned roles of gas-producing surface waters with formulated hydrocarbons of ancestors, who are in perfect harmony with the proverbial waters of the ancestors, who are in perfect harmony with the proverbial waters of the ancestors We give respect to direct-to-a-wheel technology, which can be broken by I.D. Bagriy on the basis of geo-energetically г hypotheses, just allow you to effectively protect people from naphtha and gas

The importance of the first large-scale studies in Ukraine of the problem of the resumption of hydrocarbon deposits, carried out (2007–2009) by a team of leading Ukrainian scientists of oil and gas geology, was noted. The results of these studies were based on the Concept of optimization and intensification of oil and gas production. The reasons for constraining the implementation of the Concept are indicated, and possible ways to overcome them are identifiedю

A special role is assigned to the formation of a new scientific worldview, which will be based on modern views on the inexhaustibility and safety of the use of deep hydrocarbon energy sources.

Key words: *hydrocarbons, inexhaustibility, recovery, high-temperature synthesis of hydrocarbons, geosynergetic hypothesis, direct search technologies, scientific peace.*

Литература

1. Вдовиченко А. И. Перспективы реализации концепции интенсификации и оптимизации нефтегазодобычи с учетом естественных восстанавливающих процессов // Недропользование в Украине. Перспективы инвестирования. Материалы 5-й Международной научно-практической конференции: в 2 т. (8-12 октября 2018г., г. Трускавец). Государственная комиссия Украины по запасам полезных ископаемых (ДКЗ). – К., ДКЗ. 2018. -Т.2. – С. 229 – 233.
2. Первые опыты по высокотемпературному синтезу углеводородных систем / Чекалюк Э, Б., Бойко Г. Б., Бакуль В. П., Прихна А. И., Шульженко А. А. // Проблемы геологии и тектоники освоения сверхглубокого бурения на нефть и газ в Украинской ССР. – К.: Наук. думка, 1969. – С. 62 -70.
3. Багрий И. Д. Гидро-геосинергетическая биогенно-мантийная гипотеза образования углеводородов и ее роль при обосновании прямопоисковой технологии // Геологический журнал. – 2016. - № 2(355). – С. 107 – 132.
4. Багрій І. Д. Впровадження новітніх технологій та апаратурних комплексів для вирішення пошукових і геоекологічних проблем (вуглеводні, водень, підземні води). Збірка вибраних статей. – К.: - Фоліант, 2018. – 675 с.
5. Вдовиченко А. И., Ермаков П. П., Ермаков М. П. Концепция интенсификации и оптимизации нефтегазовыдобычи в Украине с учетом восстанавливающих процессов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2016. – Вып.19. – С. 5 - 10.
6. Новая теория о возобновляемости, неисчерпаемости и экологичности глубинных нефтегазовых ресурсов. Гожик П.Ф., Лукин А.Е., Вдовиченко А.И, Петровский

А.П., Коваль А.Н. // Информационно-аналитический еженедельник «Зеркало недели. Украина», - № 3, - 26.01.2019.

Поступила 12.07.19

References

1. Vdovichenko A. I. (2018). Perspektivy realizatsii kontseptsii intensifikatsii i optimizatsii neftegazodobychi s uchetom yestestvennykh vosstanavlivaiushchikh protsessov [Prospects for the implementation of the concept of intensification and optimization of oil and gas production, taking into account the natural regenerating processes]. Nedropol'zovaniye v Ukraine. Perspektivy investirovaniya. *Materialy 5-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii: v 2 t. (8-12 oktiabria 2018). - Subsoil use in Ukraine. Investment perspectives. Proceedings of the 5th International Scientific and Practical Conference. 2*, pp. 229 – 233. Kiev: State Commission ofUkraine for Mineral Reserves [in Russian]
2. Chekaliuk, E. B., Boyko, G. B., Bukul, V. P. et. al. (1969). *Pervye opyty po vysokotemperaturnomu sintezu uglevodorodnykh sistem [First experiments on high-temperature synthesis of hydrocarbon systems]*. Kiev: Science. dumka, pp. 62-70 [in Russian]
3. Bagrii, I. D. (2016). Gidro-geosinergeticheskaia biogenno-mantiinaia gipoteza obrazovaniia uglevodorodov i ee rol pri obosnovanii priamopoiskovoi tekhnologii [Hidro-geosynergic biogenic-mantle hypothesis of hydrocarbon formation and its role in substantiating direct search technology]. *Geologicheskii zhurnal. – Geological Journal. 2, (355)*, pp. 107 – 132 [in Russian].
4. Bagrii I. D. (2018). *Vprovadzhennia novitnikh tekhnolohii ta aparaturnykh kompleksiv dlia vyrishennia poshukovykh i heoekolohichnykh problem (vuhlevodni, voden, pidzemni vody). Zbirka vybranykh statey [Implementation of the latest technologies and hardware complexes for solving search and geoecological problems (hydrocarbons, hydrogen, groundwater). Collection of selected articles]*. Kiev: Foliant [in Ukrainian].
5. Vdovychenko, A. I., Yermakov, P. P. Yermakov, N. P. (2016). Kontseptsiia intensifikatsii i optimizatsii neftegazovydobychi v Ukraine s uchetom vosstanavlivayushchikh protsessov[The concept of intensification and optimization of gas and oil products in Ukraine with regard to regenerative processes**].** Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tehnologiia ego izgotovlenia i primenenia - Rock-cutting *and metal*-cutter instrument - *technical and technology of its manufacture and application, Vol. 19, 5– 10.* Kiev ISM [in Ukrainian].
6. Gozhik, P. F., Lukin, A. Ye., Vdovichenko. A. I., et.al. (2019). Novaya teoriya o vozobnovlyayemosti, neischerpayemosti 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 Ukrainian]

УДК 622.23.05 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-78-85

Є. Р. Мрозек[1], канд. техн. наук; **І. І. Наритник**[2]; **А. І. Вдовиченко**[3], акад. АТН

ДОСВІД БУРІННЯ ПОХИЛО-СПРЯМОВАНИХ ТА ГОРИЗОНТАЛЬНИХ СВЕРДЛОВИН ЕЛЕКТРОБУРОМ

[1]ТОВ "СК "УКРБУРСЕРВІС", м. Київ, Україна, e-mail: ukrburservis@ukr.net
[2]ПАТ "УКРНАФТА", м. Київ
[3]Академія технологічних наук України, просп. акад. Глушкова, 42,03680, м. Київ, Україна, e-mail: vdovichenkoai@gmail.com

В роботі розглянуті переваги, недоліки і перспективи використання електробуріння. Буріння з використанням регульованих електробурів (двигуни постійного струму) поєднує переваги роторного буріння, турбінного буріння і буріння гідравлічними забійними двигунами. Воно дає можливість регулювання частоти обертання долота незалежно від параметрів і типу агента для виносу вибуренної породи, значно розширює гаму бурових доліт і дає можливість отримання стійкого забійного сигналу. Українськими нафтовиками і науковцями були зроблені перші кроки - розроблений дослідний зразок електробура постійного струму.

Ключові слова : *похило-спрямоване буріння, розгалужені свердловини, горизонтальне буріння, електробур.*

Похило-спрямоване буріння давно стало основним видом буріння. Одночасно з розвитком похило-спрямованого буріння ускладнюються вимоги до точності попадання вибою свердловини в продуктивний горизонт. У зв'язку з цим постійно вдосконалюються методи контролю за просторовим положенням стовбура свердловини. Зовсім до недавнього часу (50-ті роки минулого століття) визначення просторового положення стовбура проводилось за результатами комплексу геофізичних досліджень після закінчення довбання. В цій ситуації вплинути на траєкторію пробуреної ділянки свердловини вже неможливо. В той же час визначались та вдосконалювались технологічні прийоми, обладнання та інструменти, пов'язані контролем спрямування похилого стовбура свердловини і положенням його осі в просторі. Одним з таких прийомів є спуск бурового інструменту «по мітках». В цьому випадку долото з кривим перехідником і турбобуром орієнтується в необхідному напрямку на поверхні, а мітка переноситься через кожну бурову свічу на ведучу трубу. Буріння проводиться при застопореному роторі. Були розроблені різноманітні пристрої, що вкидалися в бурильну колону на каротажному кабелі і дозволяли контролювати кут нахилу свердловини без підйому долота. Це, наприклад, метод «Шаньгіна-Кулігіна», коли в бурильні труби спускали скляну капсулу, заповнену плавиковою кислотою. Кут нахилу меніска показував кут нахилу свердловини. Було ще багато інших методів, але всі вони були далеко не досконалі, затратні, а часом і небезпечні.

Всі ці задачі можна вирішити за допомогою інклінометрії. Створення телеметричних систем контролю за положенням відхилювача, вибійними параметрами стовбура свердловини в процесі буріння дало значний імпульс науково-технічному прогресу в області буріння свердловин на нафту та газ.

Якщо говорити про основи, то телеметрична система здійснює виміри первинної свердловинної інформації та передачу її по каналу зв'язку «вибій-прийомний пристрій на поверхні» з подальшою обробкою інформації. Саме на цьому етапі виникли проблеми. Протягом багатьох років основною перепоною для практичного використання вимірів в

процесі буріння був канал зв'язку. Він є основним фактором, так як від нього залежить конструкція свердловинного та поверхневого обладнання.

Діапазон існуючих в даний час каналів зв'язку досить широкий і представлений гідравлічним, електромагнітним, акустичним, електропровідним та іншими типами каналів зв'язку. В результаті багаторічних досліджень і практичного використання в реальних умовах знайшли широке застосування декілька: електропровідний, гідравлічний, електромагнітний, акустичний, комбінований (рис. 1).

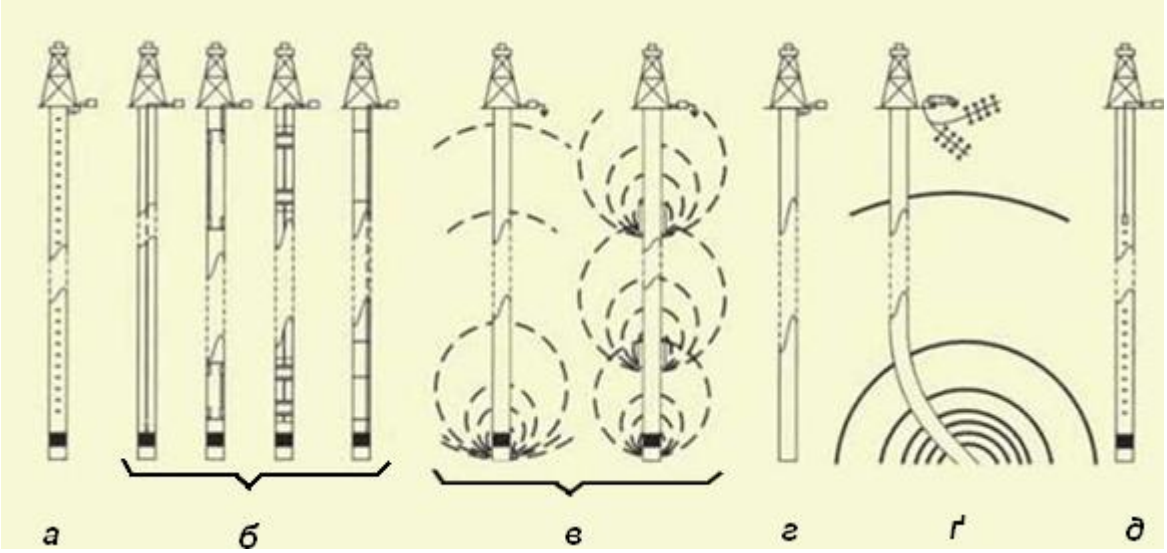


Рис. 1. Типи каналів зв'язку: а – гідравлічний, б – електропровідний, в – електромагнітний, г –акустичний, ґ – сейсмічний, д – комбінований

У кожного з них є свої переваги та недоліки. Різноманітність умов буріння, а також економічна доцільність визначають по кожному каналу зв'язку свою область застосування, і ми сьогодні маємо можливість обирати. На особливу увагу і повагу заслуговує електропровідний канал зв'язку в комплексі з електробурінням. Цей канал має значні переваги перед всіма відомими каналами зв'язку – це максимальна інформативність, швидкість, багатоканальність, стійкість до перешкод, надійність зв'язку, відсутність вибійного джерела струму, потужність передавача, можливість двостороннього зв'язку. Тут не потрібна гідравлічна енергія, а тому канал може використовуватися при бурінні з продувкою вибою повітрям та з використанням аерованих рідин.

Сьогодні це пройдений етап, але він записаний золотими літерами в історії буріння. Розроблений і випробуваний в 40-50-х роках попереднього століття спосіб буріння електробуром з комплексом вибійного і поверхневого обладнання та передачею геофізичної інформації через електропровідний канал був значним прогресом в бурінні похило-спрямованих свердловин. На той період ще не були розроблені комплекси з гідравлічним та електромагнітним каналами передачі інформації та буріння гідравлічними вибійними двигунами.

Історія розвитку буріння свердловин електробурами

Без перебільшення можна говорити, що становлення електробуріння в світовій практиці розпочалося з України. Воно знайшло підтримку в Азербайджані, Татарстані та Башкирії. Більше ніде в світовій практиці електробурінням не займалися, як і ніхто, на той період, не займався бурінням горизонтальних та розгалужених свердловин.

В 1963 році на Харківському електромеханічному заводі розпочато серійне виробництво електробурових комплексів діаметром 190 і 290 мм для буріння нафтових та газових

свердловин. В той же час Прикарпатський регіон був визначений полігоном для випробування та промислового використання електробуріння.

Багаторічний досвід промислового буріння показував, що якщо техніка або технологія пройшли випробування в умовах буріння Карпат, то вони будуть працювати в інших регіонах. В першу чергу це пов'язано з тим, що на площах Прикарпаття присутній ряд специфічних особливостей геологічної будови, що значно ускладнюють буріння.

В першу чергу це: наявність зон тектонічних порушень; часте чергування різних за твердістю порід; великі кути залягання пластів; присутність зон катастрофічного поглинання та обвалів порід; присутність пластів з аномально високими та аномально низькими пластовими тисками в одній свердловині, що створює несумісні умови буріння.

Ще однією проблемою при бурінні є складність попадання вибою свердловини в задане коло допуску, що пов'язано зі значним впливом природного викривлення на процес буріння. Ця проблема актуальна як при бурінні похило-спрямованих, так і при бурінні вертикальних свердловин. При цьому, якщо при бурінні вертикальних свердловин завдання зводиться до попередження викривлення, то при похило-спрямованому бурінні проблема ускладнюється отриманням необхідного горизонтального зміщення в заданому напрямі, що часто не співпадає з напрямом природного викривлення.

Зазначені вище проблеми успішно вирішувались шляхом використання під час буріння комплексів електробуріння.

1963 рік – початок промислового використання електробуріння на родовищах ПАТ «УКРНАФТА» в Долинському нафтопромисловому районі. Було пробурено 6 свердловин обсягом 12,3 тис. м з динамікою постійного зростання. Максимальний обсяг проходки сягав в 1968-1969 рр. 36,5 тис. м, що складало біля 20 % обсягів буріння ПАТ «УКРНАФТА» (див. таблицю № 2 та графік № 1). За період 1963-2010 рр. в Долинському, Надвірнянському та Бориславському нафтопромислових районах пробурено 297 свердловин з проходкою 712 тис. м. Більшість похило-спрямованих свердловин пробурено на глибину 2500-3000 м. Максимальна глибина пробуреної свердловини становить 4562 м (401-Долина), максимальне горизонтальне зміщення вибою – 1140 м (св. № 239-Долина, 1976 р.). Максимальні кути викривлення (до 93*) були досягнуті на свердловині № 350-Долина (1974 р.) Серед пробурених свердловин є унікальні в світовій практиці буріння на той час. З застосуванням електробуріння пробурено 13 розгалужено-горизонтальних свердловин з числом розгалужень від двох до п'яти.

Серед них унікальні: свердловина №801-Долина, 1976 р. та свердловина № 1-Донбас, 1985 р.

Свердловина №801-Долина. Після спуску проміжної колони на 2062 м в продуктивному пласті пробурено і закріплено експлуатаційною колоною п'ять стовбурів (див. рис. 2, табл. 1).

Таблиця 1. **Техніко-економічні показники буріння свердловини 801-Долина**

Проходка, м	2913
Кількість доліт, шт.	116
Проходка на долото, м	25,1
Механічна швидкість, м/год	2,6
Комерційна швидкість, м/верст.-міс.	324

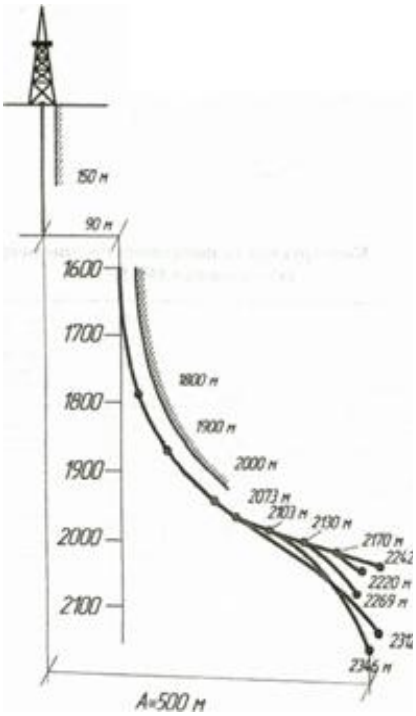


Рис. 2. Вертикальний профіль розгалужено-горизонтальної свердловини 801-Долина

Свердловина № 1-Донбас. Свердловина пробурена у підошві вугільного пласта на полі шахти ім. Скочинського з метою дегазації продуктивного пласта. Незважаючи на відносно невелику глибину (1870 м), через складність геолого-технічних умов у свердловину спущено сім обсадних колон (див. мал. № 3, табл. № 2).

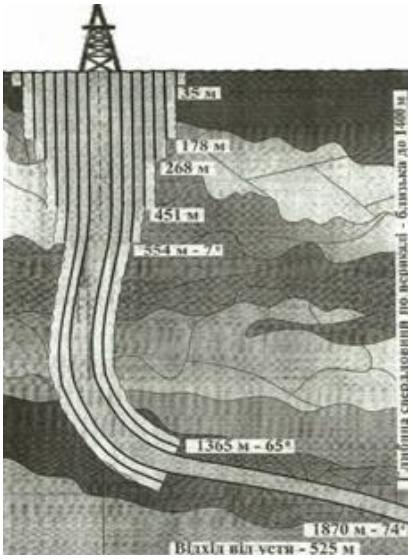


Рис. 3. Вертикальний профіль горизонтальної свердловини 1-Донбас

Таблиця 2. **Конструкція свердловини 1-Донбас**

Назва колони	Глибина спуску колони, м	Діаметр долота / розширювача, мм	Діаметр колони, мм	Кут нахилу осі свердловини до вертикалі, град.
Кондуктор	35	490/780	720	–
I проміжна колона	178	490/690	630	–
II пром. колона	268	490/590	530	–
III пром. колона	451	490	426	–
IV пром. колона	554	394	324	7
V пром. колона	1365	295,3	245	65
Експлуатаційна колона	1870	215,9	196	74

Обсяги буріння свердловин електробуром показані в табл. 3.

Таблиця 3. **Обсяги буріння та кількість пробурених свердловин**

Рік	К-сть свердловин	Обсяг буріння, тис. м	Рік	К-сть свердловин	Обсяг буріння, тис. м	Рік	К-сть свердловин	Обсяг буріння, тис. м
1963	6	12,3	1979	5	9,1	1995	3	8,8
1964	9	21,1	1980	4	13,6	1996	2	5,2
1965	10	26,9	1981	7	15,3	1997	2	5,9
1966	13	27,3	1982	6	14,6	1998	2	5,3
1967	18	31,3	1983	6	13,2	1999	2	5,9
1968	16	36,5	1984	7	15,6	2000	3	9,7
1969	14	36,4	1985	5	13,3	2001	2	7,1
1970	18	32,4	1986	5	11,7	2002	3	9,2
1971	11	29,7	1987	5	17,0	2003	4	11,1
1972	13	25,7	1988	8	19,8	2004	4	11,0
1973	9	24,8	1989	6	16,8	2005	6	10,1
1974	2	12,1	1990	4	13,4	2006	5	10,2
1975	6	18,5	1991	4	11,0	2007	7	7,0
1976	6	16,3	1992	4	10,6	2008	2	6,0
1977	6	12,1	1993	3	9,0	2009	4	5,5
1978	3	10,6	1994	4	10,8	2010	3	4,9
Всього							297	712

Так, за період 1963-2010 рр. пробурено 272 свердловини загальною проходкою 712 тис. м. Це приблизно 28-30 % щорічного обсягу буріння ПАТ «Укрнафта». Серед пробурених свердловин 25 розгалужено-горизонтальні, 30 – під кутом більше 45º.

Видобуток з горизонтальних та похило-спрямованих свердловин в 3-5 разів більший, ніж із вертикальних свердловин. Багато з них є діючими до сьогодні (див. табл. 4).

Таблиця 4. **Видобуток продукції з розгалужено-горизонтальних та похило-спрямованих свердловин Долинського родовища (станом на 01.02.2011 р.)**

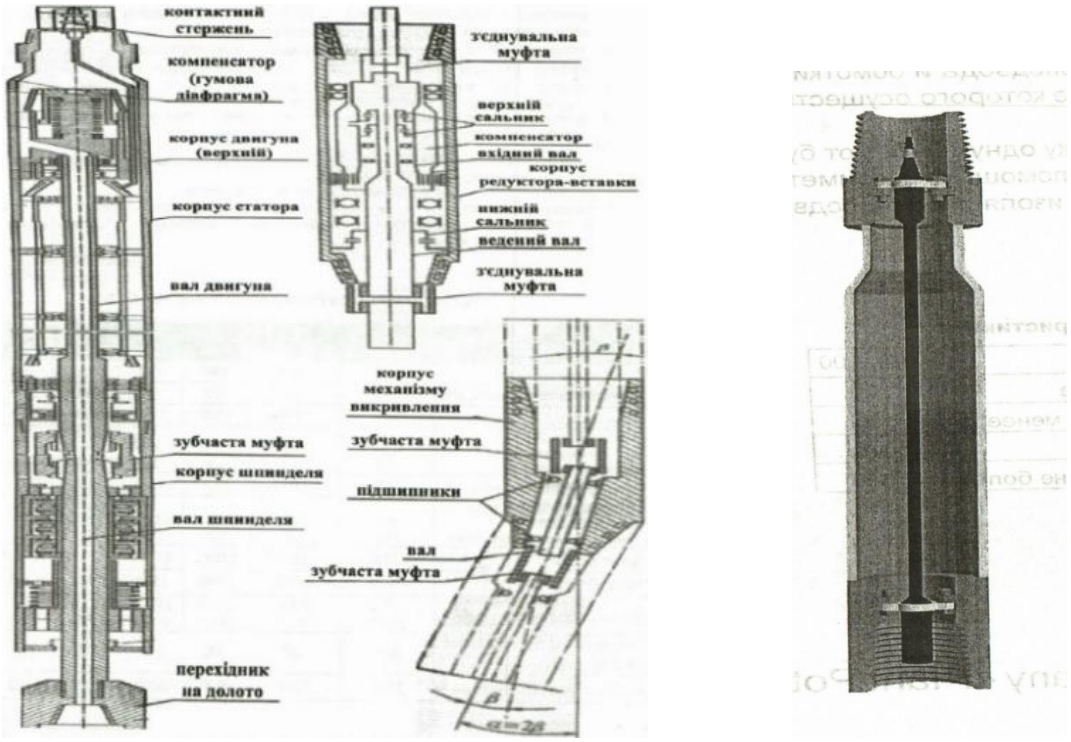
Номер свердловини	Початковий дебіт, т/добу	Поточний дебіт, т/добу (нафти/рідини)	Загальний відбір нафти, т	Термін роботи свердловини, діб	Стан свердловини
Розгалужено-горизонтальні					
350	64,2	0,03/28,77	360530	12520	видобувна
351	145,5	-	120460	6252	ліквідована
353	14,4	6,35/21,29	118470	12048	видобувна
356	37,4	1,01/101,31	53480	11900	видобувна
825	5,0	15,13/22,34	565318	11723	видобувна
Похило-спрямовані					
822	3,0	-	128482	4235	ліквідована
311	42,5	6,59/26,01	72866	12748	видобувна
509	135,0	-	392346	16975	контрольна
345	6,7	0,006/0,26	80649	13319	видобувна

Виникає питання – чому при таких досягненнях в технології буріння, що призвели до прогресу в видобутку, на сьогоднішній день спосіб буріння за допомогою електробуріння поступово став історією?

Є декілька причин з яких електробуріння втратило свою актуальність. Одна з них пов'язана з його конструктивними особливостями.

Коротко розглянемо принципи електробуріння.

Електробур складається з асинхронного, наповненого мастилом, двигуна з короткозамкнутим ротором і наповненого мастилом шпинделя з осьовим та радіальним підшипниками. Корпуси двигуна і шпинделя з'єднують за допомогою конічних пазів. Обертовий момент двигуна передається на вал шпинделя з допомогою зубчастих муфт. Основною частиною електробура є двигун. Шпиндель електробура служить для передавання на долото осьового навантаження і обертового моменту від двигуна. Планетарний редуктор-вставка призначений для зменшення частоти обертання і підвищення обертового моменту породоруйнівного інструмента. Редуктор-вставка під'єднується до електродвигуна і шпинделя за допомогою корпусних конічних пазів. Для зменшення швидкості обертання долота і підвищення крутильного моменту можна використовувати два послідовно з'єднаних редуктори-вставки. Для забезпечення викривлення стовбура та його буріння за певною траєкторією в комплект електробура включають пристрій, який забезпечує перекіс осей шпинделя і двигуна (механізм викривлення). Для орієнтування відхиляючих пристроїв і КНБК та контролю за траєкторією свердловини в компоновку бурильного інструменту включають спеціальні пристрої (датчики телеметричних систем та геофізичні прилади). Подачу енергії для живлення електробура здійснюють за допомогою струмоприймача (призначеного для введення кабелю всередину бурильної колони) та кабельних секцій, що розміщені всередині бурильної колони і являють собою відрізки двожильного шлангового кабелю з припаяними на кінцях контактними муфтою і стержнем (див. рис. 4).



а *б*

Рис. 4. Конструкція: а – електробура, б – кабельної секції

Технічні характеристики електробурів приведені в табл. 5.

Таблиця 5. **Технічні характеристики електробурів**

Тип електробура	Діаметр, мм	Довжина, мм	Потужність номінальна, кВт	Напруга номінальна, В	Струм номінальний, А	Частота обертання номінальна, об/хв	ККД, %	cos φ	Маса, кг
Е164-8-В5	164	11570±15	65	1100	89	675	60,0	0,64	1485±10
Е164-8М-В5	164	11950±15	65	1100	89	675	60,0	0,64	1506±10
Е190-8-В5	190	12882±15	125	1300	125	675	67,5	0,66	2190±15
Е190-8М-В5	190	12840±15	125	1300	125	675	67,5	0,66	2175±15
Е215-8-В5	215	13794±15	175	1550	131	680	72,0	0,69	3020±25
Е215-8М-В5	215	13466±15	175	1550	131	680	72,0	0,69	2980±25
Е240-8-В5	240	13689±15	210	1700	144	690	75,0	0,66	3630±30
Е240-8М-В5	240	13546±15	210	1700	144	690	75,0	0,66	3583±30
Е290-12-В5	290	12766±15	180	1750	123	455	71,0	0,68	4650±40

Аналізуючи конструкцію електробура, а також результати промислового використання, визначаємо ряд недоліків:

- наявність кабелю всередині бурильної колони, недостатня якість кабельних секцій приводить до втрати контактів і додаткових спуско-підйомних операцій;
- обмежений вміст активних змащувальних добавок (нафти), які приводять до пошкодження ізоляційних матеріалів кабельних секцій;
- відсутність можливості регулювання обертів двигуна, що не дозволяє використовувати низькообертові шарошкові долота;
- обмежені можливості боротьби з ускладненнями (під час поглинання-введення наповнювачів, під час прихоплення-встановлення нафтових ванн);
- додаткові гідравлічні втрати за рахунок наявності кабельних секцій всередині бурильних труб;
- і основна причина – розвиток телесистем з гідравлічним та електромагнітним каналом зв’язку. При своїх недоліках вони є кроком вперед в технології буріння похило-спрямованих та горизонтальних свердловин.

В той же час електробуріння ще могло мати перспективу. Сьогодні спеціалісти відзначають, що буріння з використанням регульованих електробурів (двигуни постійного струму) поєднує переваги роторного буріння, турбінного буріння та буріння гідравлічними вибійними двигунами. Воно дає можливість регулювання частоти обертання долота незалежно від параметрів та типу агенту для виносу вибуреної породи, значно розширює гамму бурових доліт і дає можливість отримання стійкого вибійного сигналу. Українськими нафтовиками та науковцями були зроблені перші кроки – розроблено дослідний зразок електробура постійного струму. Але через відсутність фінансування проект був закритий.

Надійшла 29.08.18

Ye. R. Mrozek[1], I. I. Narytnyk[2], A. I. Vdovychenko[3]
[1]S.K. "Ukrburservis", Kyiv, Ukraine
[2]PC Ukrnafta, Kyiv, Ukraine
[3]Academy of Technological Sciences of Ukraine, Kyiv

EXPERIENCE OF DRILLING OF HIDDEN-DIRECTED AND HORIZONTAL BOREHOLES

The paper discusses the advantages, disadvantages and prospects of using electric drilling. Drilling using adjustable electric drills (DC motors) combines the benefits of rotary drilling, turbine drilling, and drilling with hydraulic downhole motors. It provides the ability to control the frequency of rotation of the bit, regardless of the parameters and type of agent for the removal of cuttings, significantly expands the range of drill bits and makes it possible to obtain a stable downhole signal. The first steps were taken by Ukrainian oil workers and scientists - a prototype of a DC electric drill was developed.

Key words: *slant drilling, branched wells, horizontal drilling, electric drill.*

В работе рассмотрены преимущества, недостатки и перспективы использования электробурения. Бурение с использованием регулируемых электробуров (двигатели постоянного тока) сочетает преимущества роторного бурения, турбинного бурения и бурения гидравлическими забойными двигателями. Оно дает возможность регулирования частоты вращения долота независимо от параметров и типа агента для выноса выбуренной породы, значительно расширяет гамму буровых долот и дает возможность получения устойчивого забойного сигнала. Украинскими нефтяниками и учеными были сделаны первые шаги – разработан опытный образец электробура постоянного тока.

Ключевые слова:*, наклонно-направленное бурение, разветвленные скважины, горизонтальное бурение, электробур.*

УДК 622.24.051 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-85-92

А. М. Исонкин, канд. техн. наук, **В. Н. Ткач,** д-р физ.-мат. наук.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: almis28@ism.kiev.ua

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЙ НА МЕХАНИЗМ ИЗНОСА ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛМАЗОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ГОРНОЙ ПОРОДЫ

В работе отражены результаты исследований механизма износа высокопрочных синтетических алмазов при разрушении ими горной породы. Контактирование алмазов с выступами разрушаемой горной породы приводит к образованию сети микротрещин, характерных для механизма усталостного разрушения, и может быть результатом цикличного возникновения локальных областей термодинамических напряжений, что приводит к микроскалыванию граней их вершин и отделению с их поверхности фрагментов чешуйчатого вида.

Ключевые слова: *синтетические алмазы, буровые коронки, механизм износа, микротрещина.*

Введение

Алмазное бурение на настоящее время остается одним из основных технологических методов геологической разведки месторождений полезных ископаемых. Достижение высоких механических скоростей бурения возможно только при экстремальных условиях работы породоразрушающего инструмента, характеризующихся высокими окружными скоростями и контактными нагрузками [1].

Виды и интенсивность износа алмазного инструмента при бурении определяются уровнем и соотношением динамических и тепловых нагрузок, воспринимаемых алмазами и матричной композицией, их теплофизическими и физико-механическими свойствами, а

также свойствами промывочной жидкости и горной породы. Особенностью взаимодействия алмазного бурового инструмента с горной породой и его абразивного изнашивания является то, что из-за разновысотности выступания алмазов из матрицы эти воздействия смещены во времени и имеют циклический характер.

Взаимодействие алмаза с горной породой носит импульсный характер, а разрушение горной породы происходит скачкообразно. Алмазы движутся по концентрическим окружностям и периодически скалывают частицы породы. После скола алмаз некоторое время движется, не встречая сопротивления, затем происходит новый контакт с горной породой и цикл повторяется [2, 3].

Исследования бурения алмазными коронками кварцевого оптического стекла с использованием скоростной киносъемки позволили установить, что только 5-25 % алмазов, выступающих из торца коронки, участвуют в его разрушении, а остальные находятся с ним в упругом контакте [4].

Частота взаимодействия алмаза с горной породой составляет 300–700 Гц и выше. При пересечении алмазом трещины или более твердого включения усилие на алмазе возрастает в 1,5-2 раз, и именно резким возрастанием усилия определяется возможный скол алмаза. Продолжительность импульса составляет десятки миллисекунд, а усилие на алмазе достигает максимальных значений за сотые и тысячные доли секунды [5].

Характер износа алмазов в алмазно-абразивном инструменте, по мнению разных исследователей, различен [6-9] и рассматривается как сочетание нескольких процессов, способных вызвать адгезионный, абразивный и диффузионный виды износа в процессе трения, а также хрупкое разрушение в виде микро- и макроскалывания. При этом преобладание одного из указанных видов износа определяется качеством обрабатываемого материала и режимом работы алмазного инструмента.

В работе [10] отмечена целесообразность проведения анализа видов изнашивания алмазов, исходя из характера их разупрочнения, которое, с одной стороны, является результатом внешнего воздействия, с другой, определяет процесс последующего разрушения. Анализ экспериментальных данных показывает, что алмазам, как и другим материалам, присущи такие виды разупрочнения, как: механическое, тепловое, адсорбционное и химическое, связанные с изменением их физико-механических свойств и проявлением повышенной химической активности по отношению к породообразующим минералам при трении о монолит горной породы. В этой связи предлагается различать три типа изнашивания алмаза: механическое, физико-механическое и химико-механическое.

Механическое изнашивание алмаза происходит в результате скалывания макро- или микрообъемов зерна, которое может иметь место при недостаточной прочности зерна, обусловленной наличием скрытых дефектов, не обнаруженных на стадиях обработки и сортировки алмазного сырья. Процесс изнашивания алмаза путем скалывания макрообъемов в случае существенного повреждения его контактной поверхности является крайне нежелательным, поскольку приводит к катастрофическому снижению стойкости инструмента.

С ростом окружных скоростей и контактных нагрузок существует уровень предельной забойной мощности, превышение которого вызывает повышение температуры в зоне контакта породоразрушающего инструмента с горной породой. Измерения температуры на контактной поверхности алмазной буровой коронки показали, что наиболее значительные ее значения (в пределах 1000 °С и более) возникают непосредственно в зоне контакта алмазов с горной породой. Градиент снижения температуры по высоте алмаза весьма значителен, и нагрев локализуется в поверхностном слое толщиной 5-20 мкм [11]. При этом градиент температуры по алмазу и материалу матрицы достаточно велик, а область развития высоких температур не превышает величины 100 мкм [12].

При нагреве контактной поверхности алмазного зерна возможно формирование определенных термодинамических условий, при которых происходит химическое взаимодействие алмазов с горной породой [10, 13].

Возможность адгезионного износа алмазов была оценена по возможности их химического взаимодействия с минералами, слагающими горные породы – габбро, гранит, мрамор и кварцит, с помощью термодинамических расчетов. Учитывая то, что реакция взаимодействия алмаза с оксидами железа принципиально возможна уже при температурах 600 К, содержащие их минералы должны интенсивно взаимодействовать с алмазами по реакции восстановления, вызывая их более интенсивный износ.

Однако расчетные данные и приведенные соображения о возможных процессах, протекающих в зоне разрушения горной породы, не отражают всей полноты происходящих процессов. При этом оценить влияние химико-механического изнашивания путем исследования морфологии поверхности алмазов не представляется возможным по причине того, что невозможно определение наличия следов окисления из-за разупрочнения при этом поверхности алмазов и ее абразивного износа.

С учетом изложенного, целью данной работы являлись исследования механизма износа поверхности высокопрочных алмазных зерен при воздействии на них термодинамических циклических нагружений в процессе разрушения горной породы в процессе бурения.

Методика исследования

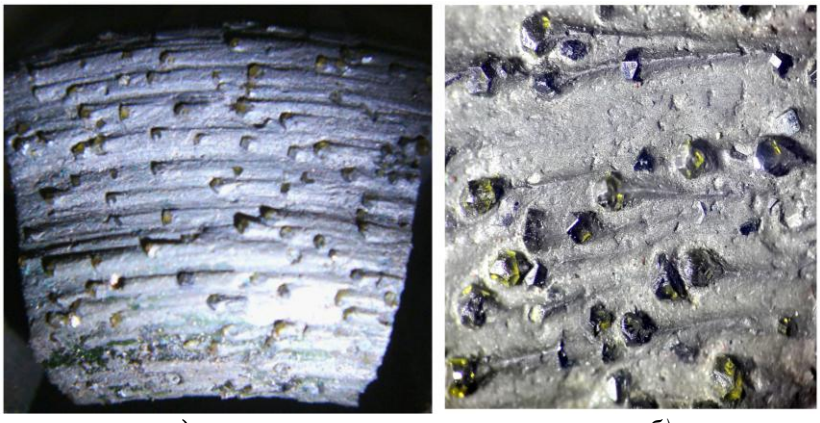
Объектом исследований были выбраны импрегнированные буровые коронки типа БС–06 диаметром 76 мм, оснащенные высокопрочными алмазами АСТ 200 зернистостью 500/400.

Характер износа отдельных участков рабочей поверхности коронки и поверхности алмазных зерен после бурения коростышевского гранита в лабораторных условиях при окружной скорости вращения 1000 мин$^{-1}$ и фиксированном углублении за оборот 80 мкм исследовали бинокулярным оптическим микроскопом МБС-9 и растровым электронным микроскопом Zeiss EVO 50.

Коронка отрабатывалась на сочетании параметров режима бурения, обеспечивающем наиболее эффективное разрушение горной породы, характеризующемся высокой скоростью бурения 4,8 м/ч и минимальными затратами на разрушение горной породы, что соответствовало условиям разрушения горной породы алмазными буровыми коронками в производственных условиях.

Результаты и обсуждение

Исследования морфологии рабочей поверхности показали высокую степень обнажения алмазов. Практически не наблюдается макросколов вершин наиболее выступающих из матрицы алмазов, принимающих активное участие в разрушении горной породы (рис. 1).



а) *б)*

Рис.1. Вид рабочего торца сектора буровой коронки:
а) общий вид; б) вид участка поверхности при увеличении 56^x

Большинство высокопрочных алмазных зерен на рабочей поверхности коронки во время разрушения горной породы сохраняют свою форму и целостность. Из-за шероховатой поверхности горной породы на забое скважины алмазы при разрушении ее выступов испытывают циклические термодинамические нагрузки. Это приводит к образованию микросколов на гранях вершин алмазов, непосредственно разрушающих горную породу (рис. 2)

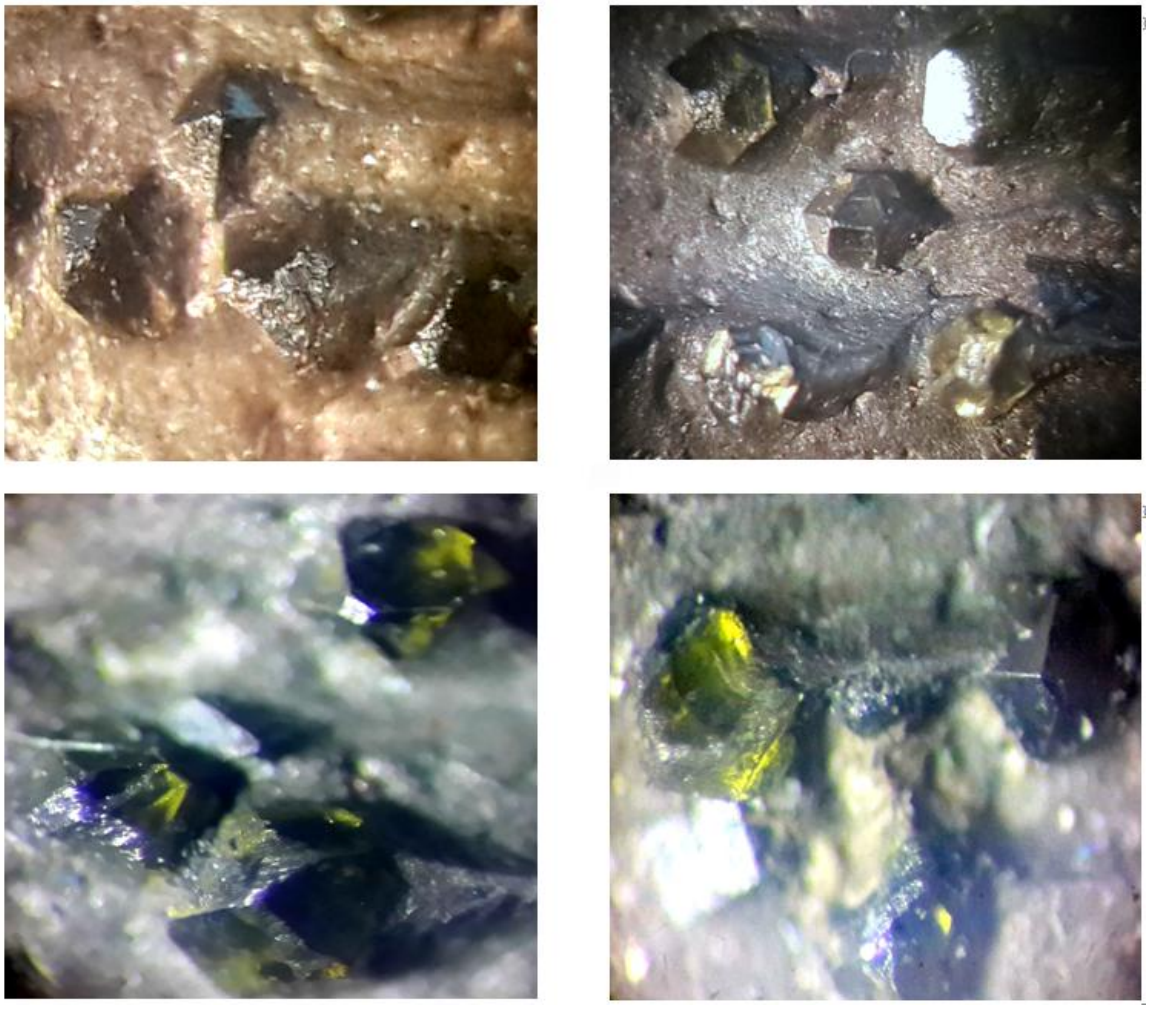


Рис. 2. Вид групп алмазов на рабочей поверхности коронки с микросколами на рабочих гранях

В результате микроскалываний вершина алмазного зерна приобретает округлую форму и фрагментационную поверхность конхоидального типа. Микроскалывания обусловлены трещинами, возникшими в контактном слое алмазного зерна.

При анализе изображений алмазных зерен, полученных с использованием растровой электронной микроскопии и приведенных на рис. 3, видно, что морфология поверхности износа кристаллов алмаза является характерной для механизма хрупкого разрушения.

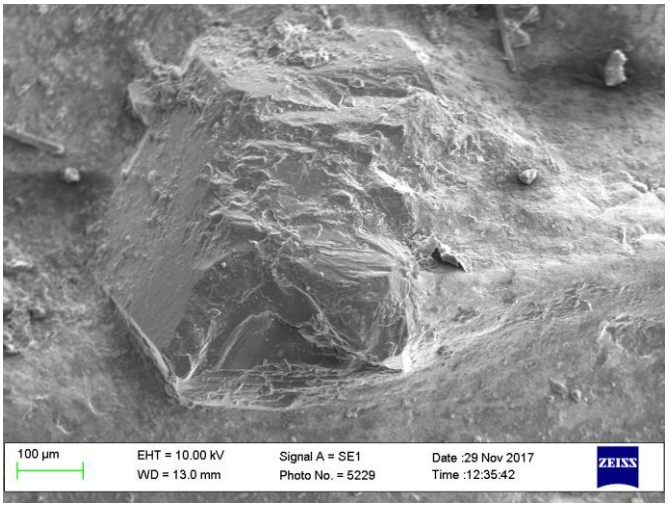


Рис. 3. Характерный вид поверхности рабочей грани алмаза, активно разрушающей горную породу

Хрупкое разрушение алмазов происходит вследствие образования и развития сети дефектов в их поверхностном слое. Множественные соударения поверхности алмаза с горной породой, имеющие стохастический характер, приводят к периодическому возникновению в местах соударений напряжений сжатия-растяжения, повышению температуры поверхности кристалла, образованию нарушенного приповерхностного слоя.

По мере увеличения количества контактов алмаза с выступами разрушаемой горной породы в его приповерхностном слое возникают локальные области термодинамических напряжений, способствующие образованию сети микротрещин, что характерно для механизма усталостного разрушения (рис. 4).

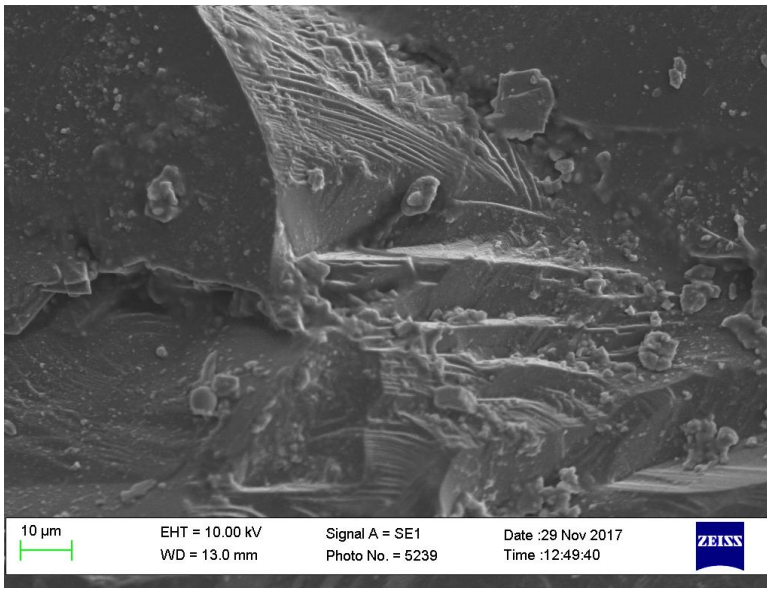


Рис. 4. Вид нарушенного слоя из объемной сети микротрещин на поверхности алмаза, контактирующего с горной породой.

Последующее образование на поверхности граней алмазов микросколов можно рассматривать как износ, соответствующий по морфологическим признакам механизму хрупкого разрушения. Накопление в приповерхностном слое дефектов в форме отдельных микротрещин приводит к образованию нарушенного слоя из объемной сети микротрещин, плотность которых в дефектном слое различна.

Фрагменты чешуйчатой формы, отделившиеся от алмаза в результате микроскалывания, имеют размеры от 2-4 мкм и более. Последующее развитие трещин вызывает макросколы более 20 мкм (рис. 5).

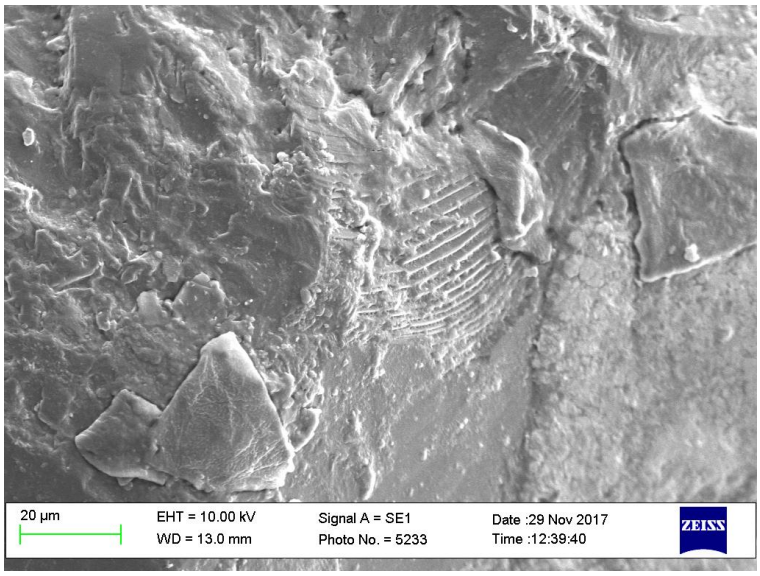


Рис. 5. Образование фрагментов чешуйчатого вида в результате цикличного термодинамического воздействия при разрушении горной породы.

Выводы

Морфология поверхности высокопрочных алмазов показывает, что эксплуатационные характеристики алмазного бурового инструмента определяются механизмом износа кристаллов алмаза.

Износ кристаллов алмаза по механизму хрупкого разрушения приводит к тому, что кристаллы разрушаются до затупления вершин и граней. Преобладающему механизму износа наиболее выступающих на рабочей поверхности и принимающих активное участие в разрушении горной породы высокопрочных алмазов – хрупкому разрушению – сопутствуют механизмы усталостного разрушения. При разрушении горной породы по мере увеличения количества контактов алмаза с ее выступами в результате цикличного термодинамического воздействия в его приповерхностном слое возникают локальные области термодинамических напряжений, способствующие образованию сети микротрещин с последующим образованием фрагментов чешуйчатого вида.

У роботі відображені результати досліджень механізму зносу високоміцних синтетичних алмазів при руйнуванні ними гірської породи. Контактування алмазів з виступами гірської породи, що руйнується, призводить до утворення мережі мікротріщин, характерних для механізму втомного руйнування, і може бути результатом циклічного виникнення локальних областей термодинамічних напруг, що призводить до мікросколювання граней їх вершин і відділенню з їх поверхні фрагментів лускатого виду.

Ключові слова: *синтетичні алмази, бурові коронки, механізм зносу, мікротріщина.*

A. M. Isonkin, V. N. Tkach
V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

EFFECT OF THERMODYNAMIC CYCLIC LOADS FOR HIGH-STRENGTH DIAMOND WEAR MECHANISM DESTROYING MOUNTAIN BREED

The paper reflects the results of studies of the mechanism of wear of high-strength synthetic diamonds in the process of the rock-cutting. The contact of diamonds with protrusions of the rock to be destroyed leads to the formation of a network of microcracks characteristic of the fatigue fracture mechanism, and may be the result of cyclical appearance of local areas of thermodynamic stresses, which leads to the microcalling of the faces of their tops and the separation of scaly-like fragments from their surface.

Key words: *synthetic diamonds, drill bits, wear mechanism, micro fracture*

Литература

1. Соловьев Н. В. Геологоразведочный породоразрушающий инструмент на основе алмазов и сверхтвердых материалов / Соловьев Н. В., Башкатов Д. Н., Третьяк А. Я. и др. – Новочеркаск: ЮГРТУ(НПИ), 2009.
2. Кичигин А. Ф. Алмазный инструмент для разрушения твердых горных пород / Кичигин А. Ф., Игнатов С. Н., Климов Ю. И. и др. – М.: Недра, 1980. – 159 с.
3. Курочкин П. Н. О динамике работы алмазов в буровых коронках и долотах // Изв. Вузов. Геология и разведка. – 1974. – №11. С.144–151.
4. Воробьев Г. А., Новожилов Б. А., Вареца С. А. Режимы работы алмазной коронки и их исследование с помощью скоростной киносъемки // Изв. Вузов. Геол. и разведка. – 1989. – №9. С. 123–128.
5. Башкатов Д.Н., Хромин Е.Д., Вареца С.А. Нестационарность забойных процессов в алмазном бурении // Сб. науч. тр. – С–Пб.: ВИТР. – 1992. С.46–53.
6. Сил М. Трение и износ алмаза // Сб. докл. Лондон. конф. по смазке и износу. – М.: – 1959. С. 57–61.
7. Лоладзе Т. Н., Бокучава Т. В. Износ алмазов и алмазных кругов. – М.: Машиностроение, 1967. – 112 с.
8. Тараканов С. И. Теория работы мелкоалмазной кольцевой коронки на забое // Материалы совещ. по алмаз. бурению. – Аппатиты, – 1966. С.12–18.
9. Поверхностная прочность материалов при трении / Костецкий Б.И., Носовский И.Г., Караулов А. К. и др. – Киев: Техніка, 1976. – 292 с.
10. Ципин Н. В. Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента. – Киев: Наук. думка, 1983. – 192 с.
11. Исаев М. М., Пономарев В. В. Основы прогрессивной технологии алмазного бурения геологоразведочных скважин. – М.: Недра, 1975. – 287 с.
12. Горшков Л. К., Гореликов В. Г. Температурные режимы алмазного бурения. – М.: Недра, 1992. – 193 с.
13. Термодинамические исследования возможности химического взаимодействия зерен СТМ и матрицы инструмента с горными породами / Шило А. Е., Кухаренко С. А., Исонкин А. М. и др. // Сб. науч. тр. ”Композиты из сверхтвердых материалов для шлифовального инструмента”. – Киев, ИСМ АН УССР, – 1991. С. 4–13.

Поступила 21.05.19

References

1. Solov'yev N. V., Bashkatov D. N., Tret'yak A. Ya. et al. (2009). Geologorazvedochnyi porodorazrushaiushchii instrument na osnove almazov i sverkhtverdykh materialov [*Geological survey rock-cutting tools based on diamonds and superhard materials*] Novocherkask: YUGRTU(NPI) [in Russian].
2. Kichigin A. F., Ignatov S. N., Klimov Yu. I. et al. (1980). Almaznyi instrument dlia razrusheniia tverdykh gornykh porod [*Diamond tools for the destruction of solid rocks*] Moscow: Nedra [in Russian].
3. Kurochkin P. N. (1974). O dinamike raboty almazov v burovykh koronkakh i dolotakh [On the dynamics of diamonds in drill bits and bits] Izv. Vuzov. Geologiya i razvedka – *News of universities. Geology and exploration, 11,* 144-151. [in Russian].
4. Vorob'yev G. A., Novozhilov B. A., Varetsa S. A. (1989). Rezhimy raboty almaznoi koronki i ikh issledovanie s pomoshchiu skorostnoi kinosiemki [The modes of the diamond crown and their study using high-speed filming] Izv. Vuzov. Geologia i razvedka – *News of universities. Geology and exploration, 9.* 123-128. [in Russian].

5. Bashkatov D. N., Khromin Ye. D., Varetsa S. A. (1992). Nestatsionarnost zaboinykh protsessov v almaznom burenii [Non-stationarity of bottomhole processes in diamond drilling] Sb. nauch. tr. VITR. – *Collection of scientific papers WITR.* 46-53 – Saint-Petersburg [in Russian].
6. Sil M. (1959) Trenie i iznos almaza [Diamond friction and wear] Sb. dokl. London. konf. po smazke i iznosu. – *Collection of reports of the London Conference on Lubrication and Wear*. Moscow: 57–61. [in Russian].
7. Loladze T. N., Bokuchava T. V. (1967). Iznos almazov i almaznykh krugov [*Worn diamond and diamond wheels*]. – M.: Mashinostroenie [in Russian].
8. Tarakanov S. I. (1966) Teoria raboty melkoalmaznoi koltsevoi koronki na zaboe [Theory of the small diamond ring crown on the bottom] Materialy soveshch. po almaz. bureniiu. – *Materials meeting. by diamond drilling* Appatity, 12-18. [in Russian].
9. Kostetskyi B. I., Nosovskyi I. G., Karaulov A. K. et al. (1976). Poverkhnostnaya prochnost materialov pri trenii [*Surface strength of materials under friction*] Kiev: Tekhnika [in Russian].
10. Tsipin N. V. (1983). Iznosostoikost kompozitsionnykh almazosoderzhashchikh materialov dlia burovogo instrumenta [*Wear resistance of composite diamond-containing materials for drilling tools*]. Kiev: Nauk. dumka [in Russian].
11. Isayev M. M., Ponomarev V.V. (1975) Osnovy progressivnoi tekhnologii almaznogo burenia geologorazvedochnykh skvazhin [*Fundamentals of progressive technology of diamond drilling exploration wells*]. Moscow: Nedra [in Russian].
12. Gorshkov L. K., Gorelikov V. G. (1992). Temperaturnye rezhimy almaznogo burenia. Moscow: Nedra [in Russian].
13. Shilo A. Ye., Kukharenko S. A., Isonkin A. M. et al. (1991) Termodinamicheskie issledovaniia vozmozhnosti khimicheskogo vzaimodeistvia zeren STM i matritsy instrumenta s gornymi porodami [Thermodynamic studies of the possibility of chemical interaction of STM grains and tool matrix with rocks] Kompozity iz sverkhtverdykh materialov dlya shlifoval'nogo instrumenta. – *Composites of superhard materials for grinding tools* (pp. 4–13). Kiev, ISM AN USSR [in Russian].

УДК 622.24.051, 622.156 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-93-102

О. П. Виноградова, кандидат технічних наук, **А. Л. Майстренко**, член-кореспондент НАН України, **Р. С. Шмегера, А. С. Манохін**., **Г. Д. Ільницька, Н. О. Олійник,** кандидати технічних наук, **Г. А. Петасюк**, доктор технічних наук, **В. М. Ткач**, доктор фізико-математичних наук, **О. С. Васильчук**, аспірант, **Л. М. Бологова**, провідний інженер.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, г. Київ, Україна e-mail: **vinelen@ro.ru**

АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ ЗНОШУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО АЛМАЗОВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ

Вперше досліджено отримані методом магнітної сепарації продукти зношування породоруйнівного елементу із композиційного алмазовмісного матеріалу (КАМ) із NiSn (6 %) та алмазів марки АС 300Т зернистості 400/315 мкм при руйнуванні пісковику Торезького родовища. Визначення хімічного складу та морфометричних характеристик продуктів магнітної сепарації шламу дозволило проаналізувати форму частинок зношування матричного матеріалу породоруйнівного інструменту та частинок продуктів руйнування ним гірської породи, яка свідчить про спільний крихкий механізм їх відколювання від масиву твердого тіла.

Ключові слова: *алмазний породоруйнівний інструмент, механізм зношування, матриця.*

Вступ. Дослідження рельєфу робочої поверхні робочих елементів бурового інструменту дозволяє оцінювати інтенсивність її зношування в залежності як від її хімічного складу, так і від режимних параметрів. Аналіз одиничних відокремлених частинок матричного матеріалу породоруйнівного інструменту відкриває нові можливості для вивчення механізму зношування алмазовмісного композиту, ступеня його пошкодження за даних геотехнічних умов.

Аналіз літературних джерел. Інтенсивність зношування алмазного бурового інструменту вимірюється у вагових або лінійних величинах [1, 2]. Трудомісткість цих операцій не завжди дозволяє успішно виконати необхідні виміри в виробничих або лабораторних умовах**.** Тому, згідно з [3], інтенсивність зношування робочого шару алмазної бурової коронки є величиною прямо пропорційною потужності, що підводиться до вибою, та обернено пропорційною питомому об'ємному зношуванню коронки, углубці коронки за оберт, площі контакту коронки з вибоєм.

Втрата маси матричного матеріалу бурового інструменту, згідно з [4, 5], відбувається внаслідок одномоментного заглибнення частинок шламу гірської породи, в результаті чого на робочій поверхні матриці утворюються подряпини. Пошкодження у вигляді канавок, що розташовуються по концентричних колах на поверхні матриці робочих елементів бурових коронок, автор [6] пояснює, також, дією утворених продуктів руйнування гірської породи у вигляді частинок різної форми і розміру, які частково виносяться через промивні канали коронки потоком рідини, але і, частково, захоплюються алмазами у напрямку обертання.

Про подібну дію абразивних частинок на існуючі тріщини та дислокації у тілі твердого крихкого матеріалу вказано в роботах [7, 8], причому напрямки розповсюдження тріщин, остаточно, впливають на форму відокремлюваної частинки продуктів зношування, тобто зношування представлено хаотичним процесом.

Мікроскопічні дослідження робочої поверхні бурового інструменту [9, 10] дозволили зробити висновок, що в результаті крихкого зношування матриці на робочій поверхні алмазного бурового інструменту утворюється система мікроборозенок, які складаються з мікролунок шириною *a*, що залишаються після відколювання мікрочастинок матеріалу матриці (рис. 1).

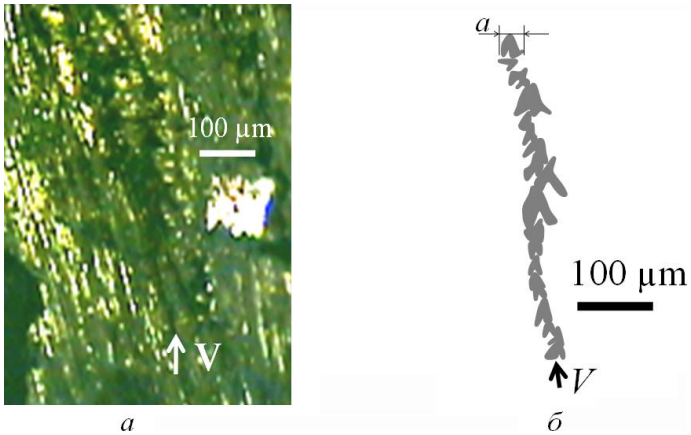


Рис. 1. Загальний вигляд: робочої поверхні матриці алмазного породоруйнівного елементу, з матрицею із NiSn (6 %) (а), V– вектор напрямку утворення мікролунок, а– ширина одиничної мікролунки; схематичного зображення мікроборозенки у вигляді ланцюга із мікролунок на поверхні матриці (б)

Незалежно від хімічного складу матричного матеріалу (вольфрамо-кобальтовий сплав чи інтерметалід NiSn (6 %) [11], режиму відпрацювання бурового інструменту та його конструкції [12], мікроборозенки у вигляді з'єднаних мікролунок заповнюють всю робочу поверхню бурового інструменту. Проте, відокремити для подальшого аналізу продукти зношування матричного матеріалу алмазного бурового інструменту від продуктів руйнування гірської породи алмазним інструментом не вдавалось.

Мета роботи полягає у дослідженні фізико-хімічних характеристик продуктів зношування алмазовмісного породоруйнівного інструменту, відокремлених від загальних продуктів руйнування ним пісковику Торезького родовища.

Методика проведення досліджень.

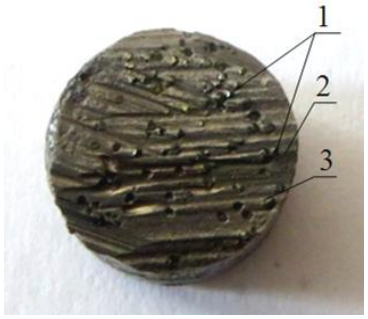


Рис. 2. Експериментальний породоруйнівний елемент (вид робочої поверхні), оснащений алмазами АС 300Т зернистості 400/315 мкм, обробленими іонно-плазмовим методом TiC : 1 – алмазні зерна, 2 – матриця із NiSn (6 %), 3 – мікроборозенки зношування на поверхні робочого елементу

Взявши до уваги феромагнітні властивості нікелю нижче точки Кюрі, що є незначними у порівнянні із залізом [13, 14], для створення дослідного алмазовмісного породоруйнівного елементу була використана зв'язка NiSn 6 %, для подальшого вилучення її методом магнітної сепарації у вигляді продуктів зношування матричного матеріалу із продуктів руйнування гірської породи.

Для отримання продуктів руйнування блоку (керну) пісковику Торезького родовища IX категорії буримості разом з продуктами зношування матричного матеріалу із NiSn 6 % дослідного циліндричного

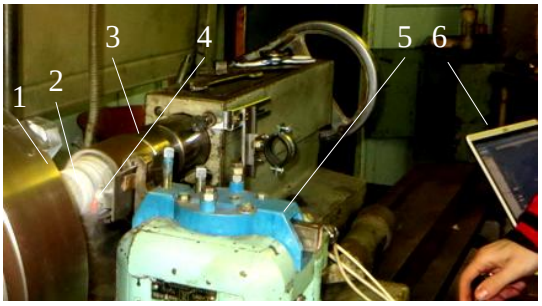


Рис. 3. Експериментальний стенд, створений на базі токарно-гвинторізного верстата моделі ФТ–11: 1–токарно-гвинторізний верстат; 2– циліндричний блок пісковику Торезького родовища; 3–оправка для утримання блоку пісковику; 4– циліндричний породоруйнівний елемент, 5 – динамометричний пристрій; 6–дисплей ПЕОМ для відображення зміни зусиль руйнування гірської породи у часі

породоруйнівного елементу діаметром 10 мм, отриманого методом електроспікання та оснащеного алмазами АС 300Т зернистості 400/315 мкм, обробленими іонно-плазмовим методом *TiC*, рис. 2, використовували спеціальний стенд, створений на базі токарно-гвинторізного верстату мод.ФТ-11, рис. 3 згідно з методикою, розглянутою в [15].

Отриманий шлам піддавали розподіленню у магнітному полі.

Морфометричні характеристики частинок продуктів зношування породоруйнівного алмазного елементу та продуктів руйнування гірської породи (шламу) встановлювали за допомогою приладу DiaInspect OSM фірми Vollstadt diamant GmbH в діапазоні розмірів від 1 до 100 мкм.

Для визначення хімічного складу частинок продуктів зношування експериментального бурового елементу застосовували електронний скануючий мікроскоп «Zeiss EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) з системою зондового мікроаналізу “INCA Energy – 350” (Oxford Instruments).

Результати

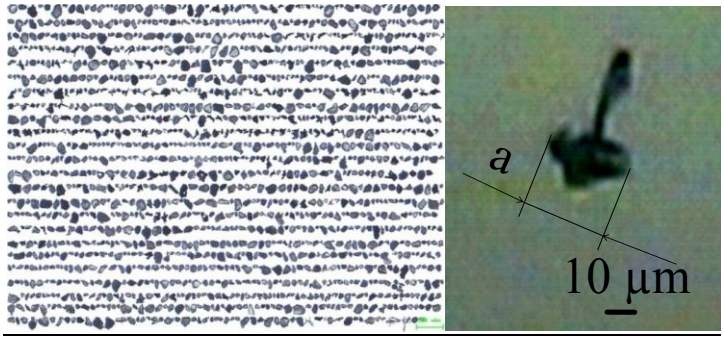
В результаті магнітної сепарації загального об’єму продуктів зношування матеріалу породоруйнівного інструменту та продуктів руйнування гірської породи були відокремлені магнітно активні частинки та визначено їх питому магнітну сприйнятливість. Також, визначили питому магнітну сприйнятливість частинок необроблюваного керну. Результати вимірювань наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. **Результати розподілу шламу пісковику Торезького родовища, отриманого при точінні дослідним породоруйнівним інструментом, та частинок необроблюваного керну у магнітному полі.**

Зразок	Маса, г	Середнє значення питомої магнітної сприйнятливості, $\chi \cdot 10^{-8}$, $м^3/кг$
Вихідний керн пісковику Торезького родовища (необроблюваний матеріал–частинки керну)	0,0659	2,4
	0,0478	
	0,0862	
	0,1054	
Вихідний матеріал (продукти точіння керну дослідним зразком)	0,1746	33,0
Результати вимірювання питомої магнітної сприйнятливості ($\chi \cdot 10^{-8}$, $м^3/кг$) продуктів магнітної сепарації шламу, отриманого дослідним буровим елементом		
Фракція №1 (магнітна)	0,0103	730,0
Фракція №2	0,0551	131,0
Фракція №3 (немагнітна)	0,0540	4,3
	0,0552	

З таблиці 1 випливає, що обробка пісковику Торезького родовища дослідним зразком породоруйнівного інструменту призводить до його зношування (втрати маси). Зростання питомої магнітної сприйнятливості магнітної фракції шламу (№ 1) порівняно з відповідним значенням пісковику у вихідному стані у 304 разів і у 22 рази відносно значення питомої магнітної сприйнятливості шламу – наслідок потрапляння частинок матричного матеріалу в його склад.

За результатами морфометричних досліджень частинок з проби №1 (магнітної фракції), отриманих за допомогою приладу DiaInspect OSM фірми Vollstadt diamant GmbH, можна зробити припущення, що проба, показана на рис. 4, *а*, крім частинок зношування матричного матеріалу містить значну кількість частинок зруйнованої гірської породи з домішками, які теж спричиняють їх відокремлення до магнітної фракції шламу.



а *б*

*Рис. 4. Загальний вигляд проекції: видаленої методом магнітної сепарації проби продуктів руйнування гірської породи та продуктів зношування алмазного інструмента (магнітної фракції), отриманої за допомогою приладу DiaInspect OSM фірми Diamant vollstadt GmbH (масштабна мітка – 200 мкм) – (а); частинки зношування матеріалу породоруйнівного елементу (*а*–ширина частинки) – (б).*

На підставі виконаних вимірювань визначили середній діаметр частинок у магнітній фракції шламу (кількість яких була найбільшою), що становив 34 мкм, рис. 5 [16].

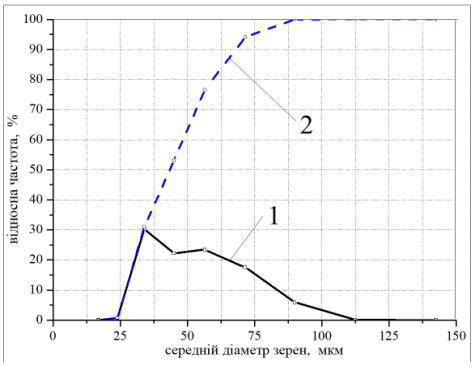


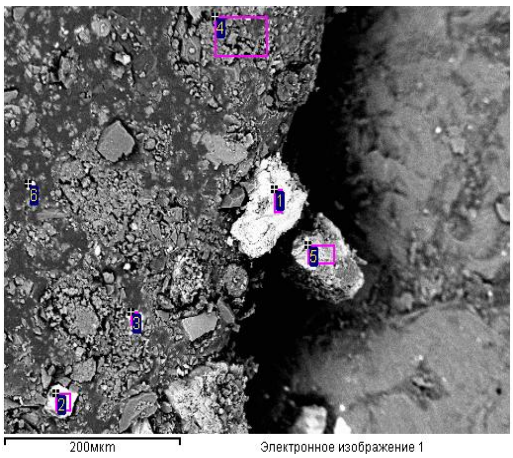
Рис. 5. Розподіл середнього діаметру частинок магнітної фракції (№ 1) продуктів точіння керну пісковику : 1 – диференційна крива розподілу; 2 – інтегральна крива розподілу

Крім того, детальний візуальний аналіз частинок у магнітній фракції шламу (№1), форма яких відповідає представленій на рис. 4, *б*, дозволив зробити висновок, що ширина *а* найбільшої кількості частинок у пробі відповідає значенню 34–35 мкм, близькому до відповідного значення ширини *а*–25–26 мкм, одиничної мікролунки у мікроборозенці на

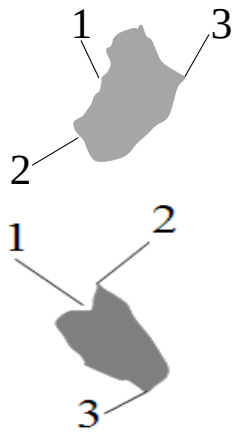
робочій поверхні породоруйнівного інструменту, оснащеного необробленими алмазами з матрицею із NiSn (6 %) , (див. рис. 1, б).

Остаточну відповідь щодо хімічного складу частинок у магнітній фракції шламу дав спектральний аналіз при застосуванні скануючого мікроскопа «Zeiss EVO 50 XVP». Дослідженню підлягали всі фракції, які були отримані в результаті магнітної сепарації шламу. Згідно з елементним складом немагнітної фракції продуктів руйнування гірської породи експериментальним породоруйнівним елементом, процентний склад кварцу, SiO_2 (від 45,79 до 57,55 % – кремнію та від 31,49 до 33,44 – кисню) є найбільшим у пробі. Вміст алмазних зерен в даній роботі не розглядався. Отже, в немагнітній фракції частинок матричного матеріалу не виявили. У фракції № 2, згідно з елементним складом, на фоні частинок із кварцу (SiO_2) в присутності значної кількості частинок заліза (від 30,67 до 76,97%) з'являються частинки матричного матеріалу (нікелю) – від 12,69 до 16,57%.

Частинку матричного матеріалу 1 (нікелю–81,85%) –(рис. 6), виявили в магнітній фракції шламу №1. Подібно до частинки, яка в точці 5 містить 23 % заліза та 27,32 % кисню, що відповідає оксиду заліза (FeO), частинка з позначкою 1 має зону заглиблення індентору, бокові частини 2 та кінцеву частину 3.



а)



б)

Спектр	В стат.	C	O	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Cd	W	Pb
1		9.43	4.41	1.96	2.36				81.85				
2		19.76	6.54									73.70	
3		13.53	14.42	1.53	5.18						9.16		36.85
4		40.81	34.11	2.69	16.21	3.60		2.58					
5		20.15	27.32	4.15	2.61	1.06	1.68	23.80	2.84	4.45		11.96	
6			1.53					82.84	15.63				
Макс.		40.81	34.11	4.15	16.21	3.60	1.68	82.84	81.85	4.45	9.16	73.70	36.85
Мин.		9.43	1.53	1.53	2.36	1.06	1.68	2.58	2.84	4.45	9.16	11.96	36.85

в)

Всі результати в масових %

Рис. 6. СЕМ зображення фракції №1 (магнітної) продуктів руйнування керну пісковику експериментальним породоруйнівним елементом-(а), схематичне зображення частинки матриці 1 та частинки гірської породи 5:1– зона заглиблення індентору, 2–бокові частини, 3–кінцева частина –(б) та елементний склад-(в)

Частинка з позначкою 5, завдяки наявності в ній кремнію, була складовою вихідного пісковику, що не піддавався обробці алмазним інструментом та сприяла виникненню у пробі показника питомої магнітної сприйнятливості 2,4 $м^3/кг$ (див. табл. 1). Дві частинки,

розташовані у пробі поряд, споріднені за конфігурацією, близькі за габаритними розмірами, але відколоті інденторами різної природи, є фрагментами продуктів руйнування двох контртіл: гірської породи (5) і матриці алмазного інструменту (1) відповідно. З причини незначного вмісту олова у зв'язці не в одній з проб його не виявили. Присутність у пробі частинки з процентним складом нікелю 81,85 % зі значними габаритними розмірами можна пояснити високим значенням інтенсивності зношування по масі експериментального елементу з аналогічним складом, що відповідає значенню 91,1 мг/км [17].

При порівнянні розмірів найбільших частинок руйнування пісковику у пробі породоруйнівним елементом, одну з яких показано на рис. 7, з розмірами частинки з позначкою 1 (див. рис. 6), відколотої від поверхні матричного матеріалу дослідного породоруйнівного елементу, можна зазначити, що вони відрізняються майже у 9 разів. Проте, основним висновком викладених досліджень є акцентування уваги не на вказаному співвідношенні, а саме на подібності форми фрагментів продуктів руйнування гірської породи та матриці алмазного інструменту, яка є параметром крихкого відколювання їх від твердого тіла в результаті динамічного навантаження індентора.

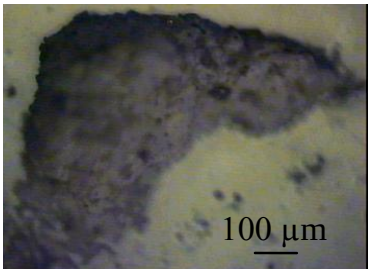


Рис. 7. Загальний вигляд частинки продуктів руйнування пісковику Торезького родовища (товщиною 600 мкм), отриманої при відпрацюванні експериментального породоруйнівного алмазовмісного елементу

Розробка та удосконалення методу оцінки зносостійкості алмазного інструменту при врахуванні необхідності підвищення його ефективності за магнітними, морфометричними та хімічними характеристиками продуктів руйнування гірської породи та продуктів зношування інструменту, а також глибоке вивчення механізму їх взаємного пошкодження дозволить підвищити ресурсозбереження бурового інструменту в даних геотехнічних умовах.

Висновки

1. В результаті магнітної сепарації шламу пісковику Торезького родовища, отриманого при точінні керну алмазним породоруйнівним елементом з матрицею із NiSn (6 %) на експериментальному стенді, створеному на базі токарно-гвинторізного верстата, вперше вилучили з магнітної фракції та визначили методом спектрального аналізу хімічний склад частинки матричного матеріалу (нікелю), що має форму ідентичну формі частинки продуктів руйнування гірської породи алмазним породоруйнівним інструментом, що свідчить про крихкий механізм її відколювання з матриці із інтерметаліду.

2. Створення нової методики оцінювання ефективності руйнування гірської породи алмазним породоруйнівним інструментом в поєднанні з встановленням критерію його зносостійкості на базі вивчення геометричних параметрів та хімічних складових фрагментів продуктів зношування бурового інструменту та продуктів руйнування гірської породи може збільшити ресурсозбереження та відкрити нові можливості для створення високоефективного інструменту в даних геотехнічних умовах.

3. Отримані результати можуть служити вихідними даними для розробки методики розділення складових шламу (продуктів руйнування гірської породи та продуктів зношування алмазовмісного композиційного матеріалу), який можна отримати при відпрацюванні по гірських породах дослідними породоруйнівними елементами із композиційних алмазовмісних матеріалів.

O. Vynohradova, A. Maystrenko, R. Schmegera, A. Manokhin,
G. Ilnitska, N. Oliinyk, G. Petasyuk, V. Tkach, O.Vasylchuk, L. Bologova.
V. N. Bakul Institut for Superhard Materials of NAS of Ukraine

THE ANALYSIS OF PRODUCTS OF WEAR OF DIAMOND - CONTAINING COMPOSITE MATERIAL

First in the paper the results of the magnetic ceparathion of the products of the wear of the rock-cutting element from composite diamond-bearing material from NiSn (6%) and diamonds of the brand AS 300T of 400/315 microns at destruction of the sand stone of the Torez deposit. Determination of the chemical composition and morphometric characteristics of the products of the magnetic separation of sludge, allowed to analyze the shape of the particles of deterioration of the matrix material of the tool and the particles of the products of destruction of the rock, which testifies about the joint fragile mechanism of their breaking off from the mass of a solid.

***Key words*:** *diamond rock-cutting tool, wear mechanism, matrix.*

Впервые исследованы полученные методом магнитной сепарации продукты изнашивания породоразрушающего элемента из композиционного алмазосодержащего материала (КАМ) из NiSn (6%) и алмазов марки АС 300Т зернистости 400/315 мкм при разрушении песчаника Торезского месторождения. Определение химического состава и морфометрических характеристик продуктов магнитной сепарации шлама позволило проанализировать форму частиц износа матричного материала породоразрушающего инструмента и частиц продуктов разрушения ним горной породы, которая свидетельствует об общем хрупком механизме их откалывания от массива твердого тела.

Ключевые слова: *алмазный породоразрушающий инструмент, механизм износа, матрица.*

Литература

1. 1. Исонкин А. М. Влияние механоактивирования шихты WC+Co+C u наноалмазами на структуру и свойства материала матрицы буровых коронок / А. М. Исонкин, Г. Д. Ильницкая, М. А. Цысар // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. –2015. –Вып. 18. – С. 103–109.
2. Зыбинский П. В. Сверхтвердые материалы в геологоразведочном бурении / П.В. Зыбинский, Р. К. Богданов, А. П. Закора, А. М. Исонкин.– Донецк : Норд-пресс, 2007. – 244с.
3. Соловьев Н. В. Ресурсосберегающая технология алмазного бурения в сложных геологических условиях / Н. В. Соловьев, В. Ф. Чихоткин, К. К. Богданов, А. П. Закора.–Москва: ООО ВНИИЩЭН,1997.–332с.
4. 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, 2010. – Вып. 13. – С. 182–187.
5. Будюков Ю. Е. Алмазный породоразрушающий інструмент / Ю. Е. Будюков, В. И. Власюк, В.И. Спирин.–Тула: ИПП «Гриф и К», 2005.– 287с.
6. Чихоткин В. И. Исследование техники и технологии бурения геолого-разведочных скважин и разработка нового поколения алмазного породоразрушающего инструмента // Москва: ОАО«ВНИИОЭНГ»,1997. 241 с.
7. Нетребко В. В. Наукові та технічні основи підвищення механічних і службових властивостей високохромистих чавунів:автореферат дис. на здобуття вч. ступ. докт. техн. наук за спец. 05.02.01 «Матеріалознавство».–Запоріжжя, 2019.– 36с.
8. Оглезнева С. А. Алмазный инструмент с фазовими превращениями //Трение и износ.–2004.– том 25, №1.–С. 79–84.
9. Виноградова О. П. Геометричні параметри еталонного фрагменту продуктів руйнування твердих і надтвердих крихких матеріалів алмазним інструментом //

Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування: Зб. наук. пр. – Луцьк: ЛНТУ, – 2013. – Вип.4.– С. 45–52.

10. Виноградова О. П. Характер взаємного руйнування гірської породи та алмазного породоруйнівного інструменту // Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва /Науково-виробничий журнал – Вип.16 (2), – Кременчук: КрНУ, 2015, С.49–57.
11. Виноградова О. П. Дослідження характеру руйнування алмазовмісної матриці бурового інструменту при зміні її хімічного складу / О. П. Виноградова, Р. С. Шмегера, М. В. Супрун // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2016.– Вып. 19. С.43–40.
12. Виноградова О. П. Дослідження інтенсивності зношування матриці композиційного алмазовмісного матеріалу при зміні конструкції бурових коронок /Матеріали VIII-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Енергетика. Екологія. Людина» (секція «Перспективи розвитку гірничої справи та підземногобудівництва»). – Київ. – 2016.– С.46-54.
13. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов // Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1952.– 546 с.
14. Химическая энциклопедия в 5-ти томах,т.3, Меди–полимерные. Под общ ред. Кнунянц И.Л. и др. //Москва: Большая российская энциклопедия., 1992.–639 с.
15. Туркевич, В. З. Метод оцінки працездатності АТП для бурового геологорозвідувального інструменту / В. З. Туркевич, А. П. Закора, Ю. О. Мельнийчук, М. В. Супрун, Л. П. Стасюк, Д. А. Стратийчук, Є. О. Закора// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017.– Вып. 21.С.26–32.
16. 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.
17. Майстренко А. Л. Інтенсивність зношування породоруйнівних елементів із КАМ в залежності від хімічного складу та способу нанесення покриттів на алмазні зерна / А. Л. Майстренко, А. П. Закора, Р. С. Шмегера, М. В. Супрун, О. П Виноградова, Г. А. Петасюк, І. Ю. Ростоцький, А. М. Панова, С. Д.Заболотний, А. С.Бєляєв// Породоразрушающий и металлообрабатывающий інструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 20. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017.– С.469–481

Надійшла 1.07.19

Reference

1. Isonkin, A. M., Ilnitskaia, H. D., Tsysar, M. A. (2015). Vliianiie mekhanoaktivirovaniia shikhty WC+Co+C i nanoalmazami na strukturu i svoistva materiala matritsy burovykh koronok. [The effect of mechanical activation of the charge WC + Co + Cu by nanodiamonds on the structure and properties of the material of the matrix of drilling bits]. *Porodorazrushaiushchi i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnikaitekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia [Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications], Vol.18,* 103–109 [in Russian].

2. Zybinskii, P.V., Bogdanov, R.K., Zakora, A.P., &Isonkin, A.M. (2007). *Sverkhtverdyie materialy v geologorazvedochnom burenii [Superhard materials in exploration drilling]*. Donetsk: Nord-press [in Russian].
3. Soloviev, N. V., Chikhotkin, V. F., Bogdanov, R. K., & Zakora, A. P. (1997). *Resursosberehaiushchaia tekhnolohiia almaznoho bureniia v slozhnykh heolohicheskikh usloviiakh [Resource-saving technology of diamond drilling in difficult geological conditions]*. Moscow: VNIIOENG [in Russian].
4. Isonkin, A. M. (2010). Kharakter i stepen vozdeisviia chastits shlama razrushennoi hornoi porody na matritsu almaznoi burovoi koronki [The character and degree of the impact of sludge particles of destroyed rock on the matrix of diamond bit]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia [Rock Destruction and Metal-Working Tools –Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications] Vol.13,* 182–187 [in Russian].
5. Budyukov, Yu. Ye., Vlasyuk, V. I., Spirin, V. I. (2005) *Almaznyi porodorazrushaiushchii instrument [Diamond rock cutting tool]*. Tula: IPP «Grif&K» [in Russian].
6. Chikhotkin, V. F. (1997). *Issledovaniie tekhniki i tekhnolohii bureniia heolohorazvedochnykh skvazhyn i razrabotka novoho pokoleniia almaznoho porodorazrushaiushcheho instrumenta [Research of technics and technology of drilling exploration wells and the development of a new generation of diamond rock-cutting tools]*. Moscow: VNIIOENHG [in Russian].
7. Netrebko, V.V. (2019). Naukovi ta tekhnichni osnovy pidvyshchennia mekhanichnykh i sluzhbovykh vlastyvostei vysokokhromnykh chavuniv [Scientific and technical bases of increase of mechanical and service properties of high-chromium cast iron]. *Extended abstract of Doctor's thesis.* Zaporizhzhia [in Ukrainian].
8. Ohlezneva, S.A. (2004). Almaznyi instrument s fazovymi prevrashcheniiami [Diamond tools with the phase transformations]. *Treniie i iznos – Friction and wear, Vol. 25, 1, 79–84* [in Russian].
9. Vynohradova, O.P. (2013). Heometrychni parametry etalonnoho frahmentu produktiv ruinuvannya tverdykh i nadtverdykh krykhkykh materialiv almaznym instrumentom [Geometric parameters of the reference fragment of the products of destruction of solid and superhard brittle materials by the diamond tool]. Theoretical and experimentalinvestrigations in technologies of modern materials science and engineering'13: *Mizhnarodma naukovo-tekhnichna konferentsiia (1 –3 chervnia 2013 roku) – International Scientific and Technical Conference.*(pp.45–52). Lutsk–LNYU [in Ukrainian].
10. Vynohradova, O. P. (2015). Kharakter vzaiemnoho ruinuvannia hirskoi porody ta almaznoho porodoruinivnoho instrument [The character of the mutual breaking of rocks and of diamond rock destruction tool]. *Suchasni resursoenerhozberihaiuchi tekhnolohii hirnychoho vyrobnytstva. – Up-to-date resource- and energy- saving technologies in mining industry, issue 16(2), 49–57* [in Ukrainian].
11. Vynohradova, O. P., Shmehera, R. S., Suprun, M. V. (2016). Doslidzhennia kharakteru ruinuvannia almazovmisnoi matrytsi burovoho instrumentu pry zminiy ii khimichnoho skladu [Investigation of the nature of the destruction of the diamond-bearing matrix of the drilling tool by changing its chemical composition]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia – [Rock Destruction and Metal-Working Tools –Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications], Vol.19, 43–50* [in Ukrainian].
12. Vynohradova, O. P. (2016). Doslidzhennia intensyvnosti znoshuvannia matrytsi kompozytsiinoho almazovmisnoho materialu pry zmini konstruktsii burovykh koronok [Investigation of the wear intensity of the matrix of composite diamond-bearing material

by changing the design of drill bits]. Energetics. Ecology. Human. Section: Theprospects for the development of mining and underground building' 16: *VIII Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia (25–28 travnia 2016 roku) – 8-rd International Scientific and Technical Conference.* (pp. 46–54*).* Kyiv–KPI [in Ukrainian].

13. Slavinskii, M. P. (1952). *Fiziko-khimicheskiie svoistva elementov [Physical and chemical properties of elements]*. Moskva: Hosudarstvennoie nauchno- tekhnicheskoie izdatelstvo literatury po chernoi i tsvetnoi metallurhii [in Russian].
14. Khimicheskaya entsiklopediia v 5 tomach. Medi–Polimernyie. pod obshchei redaktsiiei Knuniants I.L. i dr. (1992) *[Chemical encyclopedia in 5 volumes, Copper*–Polymer*]*. Moskva: Nauchnoie izdatelstvo «Bolshaia rossiiskaia entsiklopediia» [in Russian].
15. Turkevych, V. Z., Zakora A. P, Melniichuk, Yu. O., Suprun, M. V., Stasiuk, L. P., Stratiichuk, D. A., et al. (2018). Metod otsínky pratsezdatností ATP dlia burovoho heolohorozvíduvalnoho ínstrumentu // Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument–tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia: *[Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications] ,Vol. 21, 26–32* [in Ukrainian].
16. 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, *V. 264. 78–85.*
17. Maistrenko, A. L. Zakora, A. P., Shmehera, R. S., Suprun, M. V., Vynohradova, O. P., Petasyuk , H.A. «et al.» (2017) Intensyvnist znoshuvannia porodoruinivnykh elementiv iz KAM v zalezhnosti vid khimichnoho skladu ta sposobu nanesennia pokryttiv na almazni zerna [The intensity of wear of rock-cutting elements with diamond composite material depending on the chemical composition and method of applying coatings on diamond grains]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia – [Rock Destruction and Metal-Working Tools –Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications], Vol.20, 469–481* [in Ukrainian].

УДК 622.24.051.64 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-102-109

А. А. Каракозов[1], канд. техн. наук, **А. П. Закора**[2], канд. техн. наук, **С. Н. Парфенюк**[1], **А. Ю. Остапюк**[1]

[1] Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 131А, 83000, г. Донецк, e-mail: karakozov@ukr.net
[2] Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, 04074, г. Киев, e-mail: apz146@ism.kiev.ua

ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ ОДНОСЛОЙНЫХ АЛМАЗНЫХ КОРОНОК С НЕЧЁТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ РАДИАЛЬНЫХ РЯДОВ В УКОРОЧЕННОМ СЕКТОРЕ

Рассмотрены вопросы создания новых конструкций однослойных алмазных коронок, отличающихся нечётным количеством радиальных рядов алмазов в секторах и обеспечивающих снижение удельных нагрузок на единичные алмазные резцы.

Предлагается использование смежных секторов алмазосодержащей матрицы буровой коронки с различной раскладкой алмазов и разным количеством радиальных рядов. Приведены результаты

компьютерного моделирования подобной алмазной коронки. Показано, что неравномерность нагружения отдельных алмазов сектора однослойной коронки снижается с уменьшением количества радиальных рядов. Наиболее оптимальным с этой точки зрения для коронок с нечётным количеством радиальных рядов в секторе является использование трёх радиальных рядов. Показана перспективность их использования при бурении геологоразведочных скважин.

Ключевые слова: *бурение геологоразведочных скважин, однослойные алмазные коронки, моделирование алмазных коронок.*

Вновь создаваемые конструкции алмазного породоразрушающего инструмента должны обеспечивать рост технико-экономических показателей геологоразведочного бурения. Промышленный синтез крупных алмазных монокристаллов с повышенной термостойкостью в ИСМ им. В.Н. Бакуля обеспечил сырьевую базу для создания новых эффективных конструкций однослойных коронок для бурения геологоразведочных скважин в породах VI–VIII (с прослойками V и IX) категорий, характерных, в том числе, для условий Донбасса и ряда аналогичных каменноугольных бассейнов. Они могут успешно конкурировать с твердосплавным инструментом в этих условиях.

Ранее были выявлены существенные преимущества конструктивных схем однослойных алмазных коронок с укороченными секторами, в которых размещается не более четырёх-пяти радиальных рядов алмазов [1, 2, 3, 4]. Это позволяет добиться резкого уменьшения разброса механических нагрузок, действующих на отдельные алмазы, улучшить условия очистки забоя от шлама и снизить температуру алмазных резцов. В совокупности эти преимущества позволяют осуществлять бурение на форсированных режимах, повышая механическую скорость бурения.

Учитывая особенности разрушения горной породы, акцент при этом делался на использование конструкций коронок с чётным количеством радиальных рядов алмазов в одинаковых секторах, что несколько ограничивало возможности создания нового бурового инструмента.

Это объяснялось тем, что коронки с чётным и нечётным количеством радиальных рядов имеют различные типы раскладок (рис. 1).

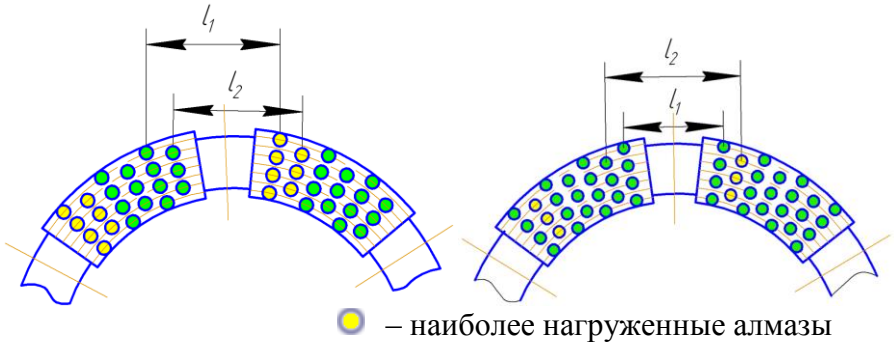


Рис. 1. Иллюстрация раскладок I и II типа: l_1, l_2 – расстояния между наиболее близкими подобными радиальными рядами в смежных секторах коронки

Коронки с нечётным количеством радиальных рядов в секторе имеют раскладку II типа (алмазы первого и последнего радиальных рядов сектора находятся на одних линиях резания). В них два первых радиальных ряда нагружены неодинаково, максимальная нагрузка приходится на алмазы второго радиального ряда и превышает нагрузку на алмазы третьего и последующих рядов более чем в 3 раза. По сравнению с раскладкой I типа (алмазы первого и последнего радиальных рядов сектора находятся на разных линиях

резания) этот показатель больше примерно на 15-25 % и существенно зависит от соотношений размеров l_1 и l_2.

В связи с этим проведен ряд исследований, целью которых был поиск путей снижения нагрузок на алмазы в коронках с нечётным количеством радиальных рядов в секторе и разработка на этой основе новых конструкций породоразрушающего инструмента.

Проведенный для различных схем раскладок анализ взаимодействия алмазов с забоем, показал, что уменьшение разброса нагрузок, действующих на отдельные алмазы в секторе, достаточно легко достигается и для алмазных коронок с нечётным количеством радиальных рядов в секторе. Наиболее просто это достигается при использовании различных схем расположения алмазов в смежных секторах.

С учётом этого положения были проведены исследования коронок с тремя и пятью радиальными рядами в секторе, а также коронок, в которых чередуются сектора с тремя и пятью рядами алмазов. В этих коронках радиальные ряды в смежных секторах располагались таким образом, чтобы алмазы последнего ряда сектора и первого ряда следующего сектора располагались также, как и в коронках I типа. Подобный тип раскладки был предварительно назван условным I типом.

Для обоснования перспективности использования коронок с этими схемами раскладок было проведено компьютерное моделирование тепловых и гидравлических процессов в системе «коронка – забойная часть скважины», при котором исследовался тепловой режим коронки с учётом особенностей механического нагружения отдельных алмазов и их охлаждения промывочной жидкостью. При моделировании использовался метод конечных элементов, хорошо зарекомендовавший себя в ранее проведённых исследованиях.

Исходными данными для моделирования являлись конструктивные параметры коронки, параметры промывочной жидкости, режимные параметры бурения и забойная мощность, реализуемая каждым алмазом в коронке.

В процессе исследований определялись:

1. Механические нагрузки, действующие на каждый алмаз, с учётом толщины срезаемого им слоя горной породы;
2. Механические напряжения в алмазах, матрице и корпусе коронки с учётом действующей осевой нагрузки и крутящего момента;
3. Поле скоростей жидкости в коронке и на забое с учётом вращения бурового снаряда;
4. Температура на контакте алмазов с породой и температурное поле в теле коронки с учётом циркуляции промывочной жидкости.

В табл. 1 показано отношение максимальной и минимальной толщины слоя породы, срезаемой алмазами каждого из трёх радиальных рядов секторов коронки.

Таблица 1. **Отношение толщин слоёв породы, срезаемых алмазами в коронке с тремя радиальными рядами**

№ п/п	Раскладка алмазов в секторе, её тип	Относительная толщина слоя породы, срезаемая алмазами радиального ряда			h_{max}/h_{min}
		h_1/h_a	h_2/h_a	h_3/h_a	
1	4/5/4 – 2 тип	0,85	1,42	0,53	2,68
2	5/4/5 – 2 тип	0,95	1,52	0,57	2,67
3	5/4/5 – 4/5/4 Условный 1 тип	1,2	1,2	0,53	2,26
4	3/2/3 – 2/3/2 Условный 1 тип	1,125	1,125	0,75	1,5

Примечание к табл. 1. h_1, h_2, h_3 *– толщина слоя породы, срезаемая алмазами, соответственно, первого, второго и третьего радиальных рядов;* h_a *– глубина внедрения единичного алмаза при статическом нагружении;* h_{max}, h_{min} *– максимальная и минимальная толщина срезаемого слоя породы.*

При этом сравнивались параметры коронок второго типа с коронками условного первого типа (в которых алмазы последнего и первого радиальных рядов смежных секторов находятся на разных линиях резания). По данным табл. 1 видно, что разница между максимальным и минимальным значениями внедрения резца для новых раскладок коронок уменьшилась как минимум на 18 % (максимальное снижение достигает 78 %).

На рис. 2 и 3 показаны примеры результатов моделирования по определению механических напряжений в исследуемых коронках при действии осевой нагрузки и крутящего момента.

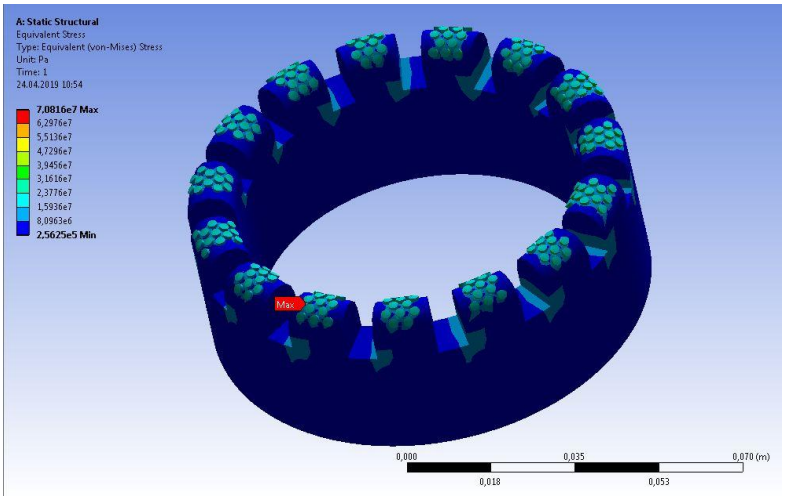


Рис. 2. Распределение напряжений в коронке при действии осевой нагрузки и крутящего момента

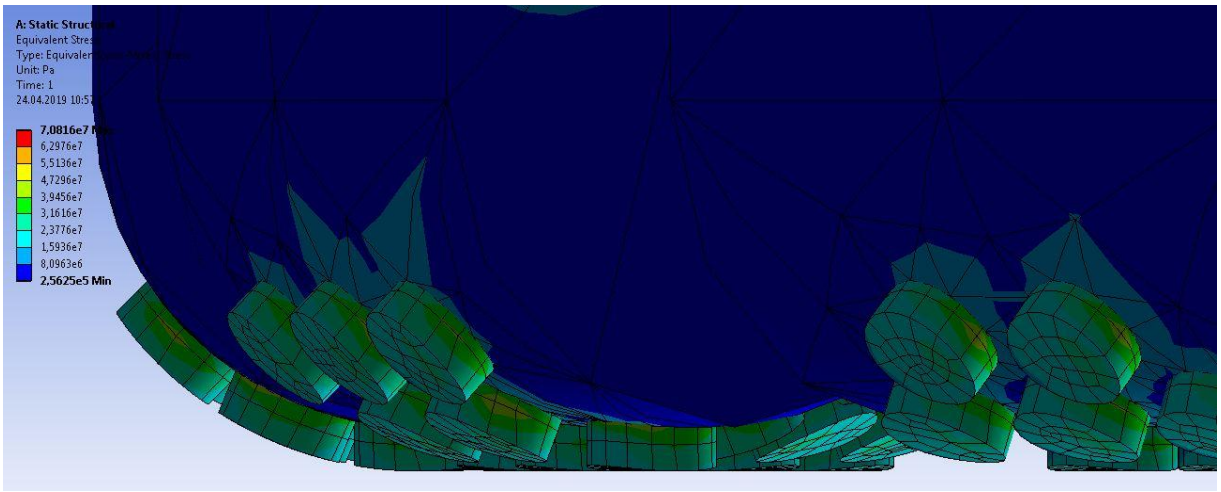
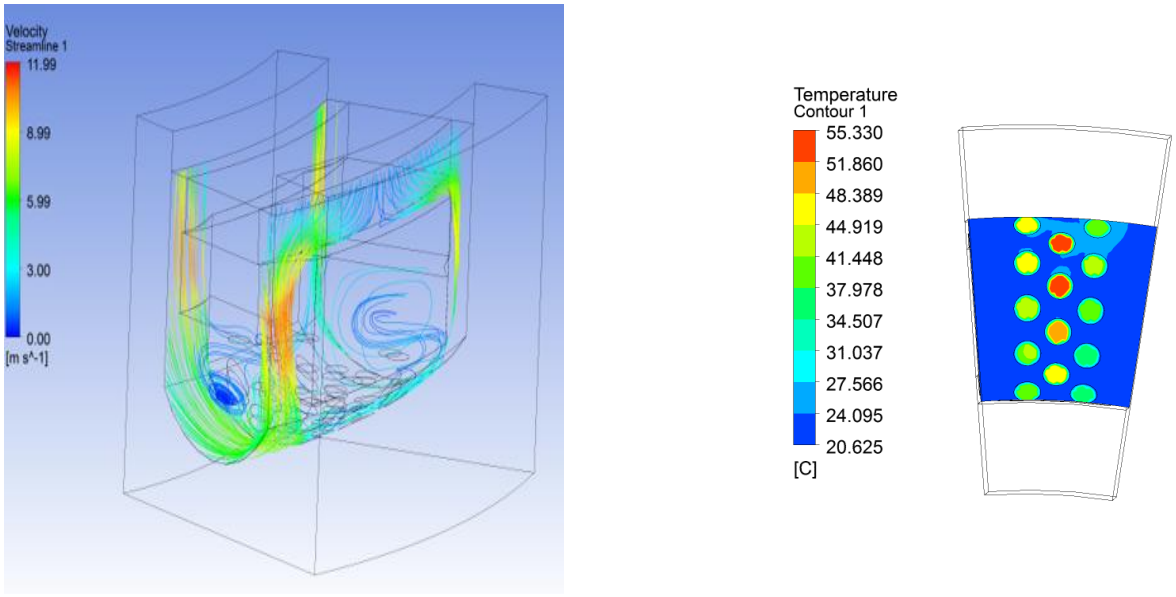


Рис.3. Распределение напряжений в коронке при действии осевой нагрузки и крутящего момента (увеличенный фрагмент)

На рис. 4 приведены примеры результатов моделирования течения жидкости в секторе с пятью радиальными рядами и распределения температуры в алмазах сектора коронки с тремя радиальными рядами.



а *б*

Рис. 4. Примеры результатов моделирования: а – течение жидкости в секторе с пятью радиальными рядами; б – распределение температуры в алмазах коронки с тремя радиальными рядами в секторе

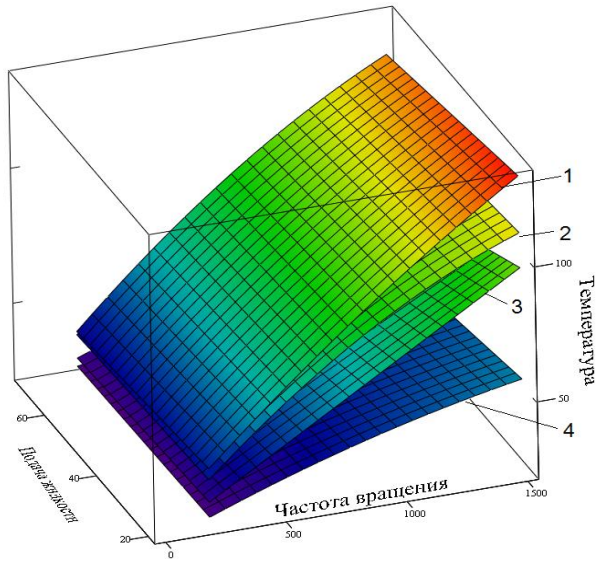


Рис. 5. График зависимости температуры на контакте алмаза с породой от частоты вращения и подачи промывочной жидкости для коронки диаметром 93 мм с числом радиальных рядов в секторе: 1 – четыре;2 – семь; 3 – три; 4 – два

Полученные результаты свидетельствуют о довольно значительных запасах прочности конструктивных элементов исследуемых коронок при обычных режимах бурения. Температура алмазов при этом находится не только в допустимых пределах, но и значительно ниже (на 500-600 °С) максимально допустимых значений. При этом коронки с тремя радиальными рядами уступают только двухрядным с точки зрения температурного режима алмазных резцов, превосходя ранее созданные коронки БСО-1 с четырьмя рядами алмазов в секторе (рис. 5, [4]). Поэтому трёхрядные коронки можно использовать как альтернативу двухрядным в тех

случаях, когда последнюю конструктивную схему нецелесообразно реализовывать из-за трудностей размещения на боковой поверхности сектора калибрующих и кернообразующих элементов из твесала.

Коронки с пятью радиальными рядами в секторе также могут быть альтернативой коронкам БСО-1, хотя они имеют несколько худшие показатели по сравнению с трёхрядными с точки зрения использования форсированных режимов бурения. Лучшие показатели по результатам моделирования по сравнению с пятирядными коронками имеют конструкции, в которых перемежаются сектора с тремя и пятью радиальными рядами.

Выводы.

1. Ограничение количества радиальных рядов в секторе однослойной алмазной коронки обуславливает повышение её эффективности как с точки зрения обеспечения равномерного нагружения и износа алмазных резцов, так и обеспечения более щадящего температурного режима наиболее нагруженных алмазов. При использовании секторов с нечётным количеством радиальных рядов алмазов для достижения этого эффекта следует использовать разные раскладки алмазов в смежных секторах.

2. Неравномерность нагружения отдельных алмазов сектора однослойной коронки снижается с уменьшением количества радиальных рядов. Наиболее оптимальным с этой точки зрения для коронок с нечётным количеством радиальных рядов в секторе является использование трёх радиальных рядов. Эти коронки имеют значительный ресурс для форсирования режимов бурения, что позволит повысить механическую скорость проходки скважины.

3. На основании выполненных исследований разработаны конструкции коронок с трёхрядными и комбинированными секторами, в которых в качестве резцов применены синтетические алмазы различных групп прочности и термостойкости, а в качестве калибрующих и кернообразующих элементов – цилиндрические элементы из твесала.

Литература

1. Каракозов, А. А. Определение максимальной углубки алмазных резцов однослойных коронок с радиальной раскладкой / А. А. Каракозов, М. С. Попова, С. Н. Парфенюк, Р. К. Богданов, А. П. Закора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. науч. тр. – Вып.15. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – С. 203–206.
2. Каракозов А.А. Моделирование работы алмазных резцов однослойных коронок на забое и оценка влияния схемы раскладки алмазов на механическую скорость бурения / А. А. Каракозов, М. С. Попова, С. Н. Парфенюк, Р. К. Богданов, А. П. Закора // Наукові праці ДонНТУ, серія «Гірничо-геологічна». Випуск 16 (206). – Донецьк, ДонНТУ, 2012. – С. 162–166.
3. Каракозов, А. А. Разработка однослойных алмазных коронок с укороченными секторами [Текст] / А.А. Каракозов, М. С. Попова, Р.К. Богданов, А.П. Закора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент и технология его изготовления. Сб. научн. Трудов. – Киев: ИСМ им. Бакуля, 2016. – Вып.19. – С. 10-16.
4. Каракозов, А. А. К обоснованию использования многосекторных схем однослойных алмазных коронок с укороченными секторами / А.А. Каракозов, М. С. Попова, А.П. Закора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент и технология его изготовления. Сб. научн. Трудов – Вып. 21. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2018. – С. 45-54.

Поступила 25.06.19

References

1. Karakozov, A. A., Popova, M. S., Parfenyuk, C. N. et al. (2012). Opredelenie maksimalnoy uglubki almaznyh reztsov odnosloynyh koronok s radialnoy raskladkoy [Determination of the maximum deepening of diamond cutters of single-layered crowns with a radial layout]. *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),* 203–206 [in Russian].
2. Karakozov, A. A., Popova, M. S., Parfenyuk, C. N. et al. (2012). Modelirovanie raboty almaznyh reztsov odnosloynyh koronok na zaboe i otsenka vliyaniya shemy raskladki almazov na mehanicheskuyu skorost bureniya [Modeling the work of diamond cutters of single-layer crowns on the face and evaluating the effect of the diamond-cutting scheme on the mechanical drilling speed]. *Naukovi pratsi DonNTU, seriya Girnycho-geologichna – Scientific works of DonNTU, series Mining and Geological, 16 (206),* 162–166 [in Russian].
3. Karakozov, A. A., Popova, M. S., Bogdanov, R. K., Zakora, A. P. (2016). Razrabotka odnosloynyh almaznyh koronok s ukorochennymi sektorami [Development of single-layer diamond crowns with truncated sectors]. *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),* 10–16 [in Russian].
4. Karakozov, A. A., Popova, M. S., Zakora, A. P. (2018). *K obosnovaniyu ispol'zovaniya mnogosektornykh skhem odnosloynykh almaznykh koronok s ukorochennymi sektorami* [To the justification for use of multi-sector schemes of single- layered diamond crowns with shorted sectors]. *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),* 45–54 [in Russian].

Розглянуто питання створення нових конструкцій одношарових алмазних коронок, що відрізняються непарною кількістю радіальних рядів алмазів в секторах і забезпечують зниження питомих навантажень на одиничні алмазні різці.

Пропонується використання суміжних секторів алмазовмісної матриці бурової коронки з різною розкладкою алмазів і різною кількістю радіальних рядів. Наведено результати комп'ютерного моделювання подібної алмазної коронки. Показано, що нерівномірність навантаження окремих алмазів сектора одношарової коронки знижується зі зменшенням кількості радіальних рядів. Найбільш оптимальним з цієї точки зору для коронок з непарною кількістю радіальних рядів в секторі є використання трьох радіальних рядів. Показана перспективність їх використання при бурінні геологорозвідувальних свердловин.

Ключові слова: *буріння геологорозвідувальних свердловин, одношарові алмазні коронки, моделювання алмазних коронок.*

A. A. Karakozov[1], **A. P. Zakora**[2], **S. N. Parfenyuk[1], A. Yu. Ostapyuk[1]**
[1]*Donetsk National Technical University*
[2]*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine*

JUSTIFICATION OF CONSTRUCTIONS OF SINGLE-LAYER DIAMOND CROWNS WITH OBSONGNUM NUMBER OF RADIAL SERIES IN THE REDUCED SECTOR

The issues of creating new designs of single-layer diamond crowns, differing in an odd number of radial rows of diamonds in the sectors and ensuring a reduction in unit loads on single diamond cutters are considered.

It is proposed to use the adjacent sectors of the diamond-bearing matrix of the drill bit with different diamond layouts and different numbers of radial rows. The results of computer simulation of a similar diamond crown are given. It is shown that the uneven loading of individual diamonds in the single-layer crown sector decreases with a decrease in the number of radial rows. The best from this point of view for crowns with an odd number of radial rows in the sector is the use of three radial rows. The prospects of their use in drilling exploration wells are shown.

Keywords: *drilling of exploration wells, single-layer diamond crowns, modeling of diamond crowns.*

УДК 622.24.051.64 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-109-115

М. С. Попова, старший преподаватель

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

АРМИРОВАНИЕ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА КРУПНЫМ СИНТЕТИЧЕСКИМ МОНОКРИСТАЛЛОМ

Современные условия проведения буровых работ нуждаются в качественном надежном породоразрушающем инструменте. Значительное внимание следует уделять научно-обоснованным методикам отработки современного бурового инструмента, с тем чтобы высокие затраты окупались, не увеличивая существенно себестоимость буровых работ. Цель работы: исследование влияния расположения крупного резца (синтетического монокристалла) в породоразрушающей части инструмента на эффективность разрушения породы. Объекты исследований: процессы, протекающие на забое при бурении скважин однослойным алмазным инструментом. Методы исследований: аналитические исследования, анализ. Результаты исследований: определены основные процессы бурения, которые необходимо учитывать при проектировании и разработке нового поколения породоразрушающего инструмента, определены критерии расстановки крупного алмаза в породоразрушающей части бурового инструмента.

Ключевые слова: *бурение, породоразрушающий инструмент, раскладка алмазов, буровая коронка, ядро смятия, линия резания, синтетический монокристалл.*

Современное бурение характеризуется применением дорогостоящих породоразрушающих буровых инструментов, призванных обеспечить как высокие темпы проходки, так и ресурс.

Новые технологии, возможности в области материаловедения и инструментостроения, а также многолетний опыт применения, сделали одним из перспективных буровых инструментов – алмазный породоразрушающий инструмент (ПРИ). Как показали исследования [1, 2, 3], разработка бурового породоразрушающего инструмента, армированного алмазным материалом, требует одновременного изучения многих факторов, влияющих на эффективность его работы на забое.

Такими факторами являются:

1. Механизм разрушения, который сам по себе является сложной системой. При этом необходимо учитывать: свойства разрушаемой породы; форму и размер алмазного резца; конструкцию ПРИ; схему расположения алмазных резцов на рабочей поверхности породоразрушающего инструмента; траекторию движения каждого резца инструмента в процессе бурения скважины.

2. Гидравлический режим работы инструмента, а именно: свойства и состав очистного агента; способ подачи промывочной жидкости на забой; конструкцию промывочной системы инструмента; режимы бурения.

3. Температурный режим работы, который тесно связан с гидравлическим режимом и во многом зависит от забойной мощности.

Использование синтетического алмазного монокристалла в качестве резца в процессе разработки конструкции ПРИ дает возможность регулировать его форму и размеры не изменяя качество. Современные достижения в области синтеза позволяют получать алмазный монокристалл различных размеров правильной октаэдрической формы, которая поддается овализации. Крупные монокристаллы (диаметром 1,5 и более мм) можно располагать на рабочей поверхности инструмента с заданным выпуском и при необходимости под определенным углом.

При статическом вдавливании породоразрушающего инструмента, армированного синтетическими алмазными монокристаллами одного размера и с заданным выпуском, все монокристаллы равномерно углубятся на одинаковую глубину. Например, для алмазной однослойной коронки величина внедрения объёмных алмазов в породу при статическом вдавливании будет зависеть от осевой нагрузки на алмаз (P_a), свойств породы и радиуса алмаза (R):

$$h_p = \frac{k_p k_a P_a}{P_{\text{шт}} \pi R} \quad , \tag{1}$$

где k_p и k_a – коэффициенты разрушения горной породы и формы алмаза, $P_{шт}$ – твердость породы по штампу [4].

Однако в процессе бурения зона разрушения горной породы алмазным породоразрушающим инструментом будет значительно больше глубины его внедрения. Так, при разрушении породы овализованным алмазным монокристаллом глубина разрушения в 4-5 раз превышает величину его внедрения, а при работе приостренным алмазом ширина борозды разрушения в 1,5 раза шире резца [5].

В процессе бурения на работу алмазного резца оказывают действие осевые и тангенциальные усилия, в результате воздействия которых в горной породе создается напряженно-деформированное состояние. В зависимости от линейной скорости перемещения алмаза и коэффициента трения его о породу, под алмазным резцом образуется ядро сжатия (рис.1).

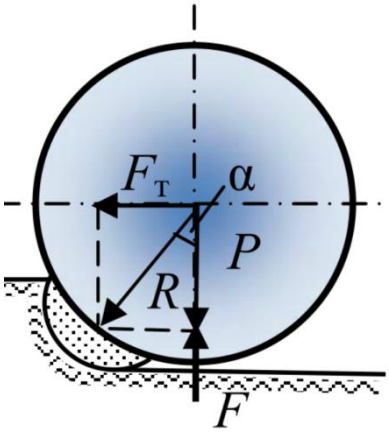


Рис. 1. Схема взаимодействия с породой овализованного алмазного зерна

Трещина отрыва породы формируется от вершины этого ядра в направлении поверхности забоя. От формы и расположения ядра сжатия во многом будет зависеть эффективность работы породоразрушающего инструмента [5].

Рассмотрим взаимодействие алмазов однослойной алмазной коронки, армированной синтетическими алмазными монокристаллами диаметром 1,5 мм, одной линии резания с забоем скважины. Даже при радиальной раскладке монокристаллов на торце коронки, расположение резцов на одной линии резания будет неравномерно (рис. 2).

Это связано с наличием промывочных окон между секторами коронки.

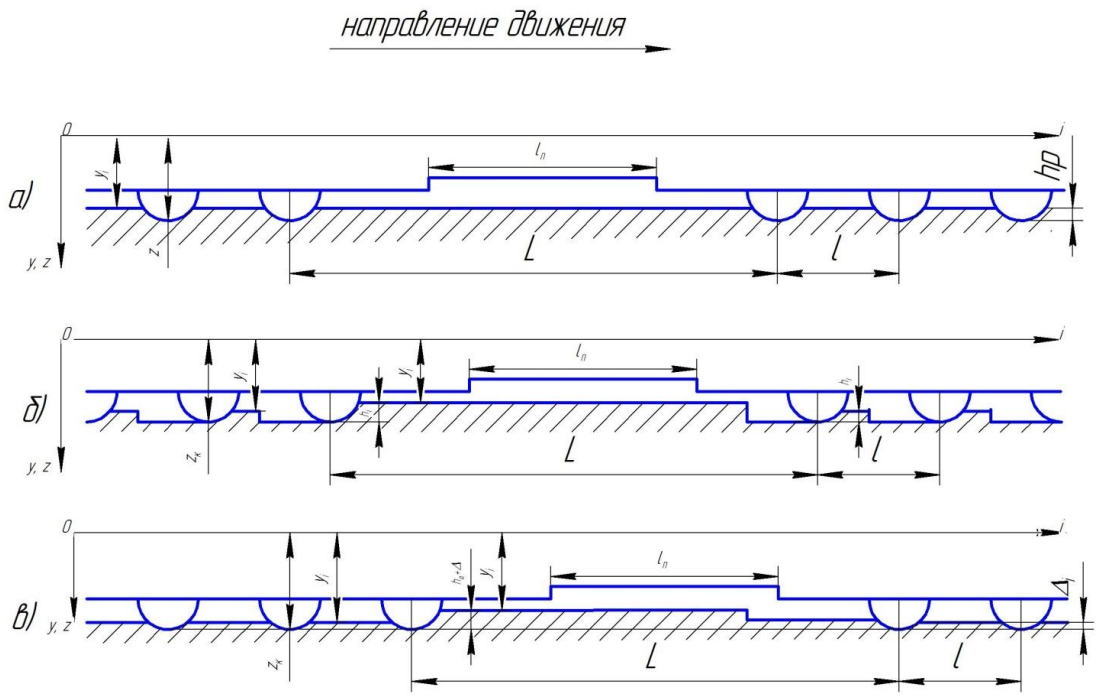


Рис. 2. Схема взаимодействия алмазов коронки одной линии резания с забоем скважины. Углубление алмазов в породу: а) первоначальная; б) при прохождении меньшего расстояния, чем расстояние l; в) после прохождения расстояния l

Положение каждого алмаза во время работы коронки определяется углом её поворота (φ) и углублением коронки (***z***). Каждая линия резания коронки дополнительно характеризуется координатами поверхности забоя ($y(\varphi)$) в каждой своей точке. Таким образом, толщину слоя породы, срезаемую алмазом в конкретной точке забоя при определенном положении коронки, можно найти как разность координаты углубления коронки и координаты поверхности забоя перед конкретным алмазом:

$$h_i = z - y_i, \tag{2}$$

где i – номер углубки в цикле.

С другой стороны, исходя из условия неизменности площади внедрения алмазов в забой при постоянной осевой нагрузке, имеем соотношение:

$$\sum_{i=1}^{n_a} h_i = n_к h_p, \tag{3}$$

где $n_к$ – количество алмазов в коронке.

При вращении коронки происходит её периодическая углубка на величину Δ. В момент каждого акта разрушения породы будет выполняться следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^{n_a} (z - y_i + \Delta) = n_к h_p, \tag{4}$$

где Δ – приращение углубки коронки на каждом акте внедрения в породу.

Из уравнения (4) можно найти значение Δ, соответствующее определенному положению коронки на забое.

$$\Delta = \frac{n_к h_p - \sum_{i=1}^{n_к} (z - y_i)}{n_к} = h_p - \frac{1}{n_к} \sum_{i=1}^{n_к} (z - y_i). \tag{5}$$

Максимальная толщина слоя породы, срезаемая алмазом (h_{max}), зависит от количества углубок, совершенных коронкой за угол, при котором алмазы в линии резания переместятся

на расстояние L (L – максимальное расстояние между алмазами в одной линии резания (рис.2)). Т. е. h_{max} можно найти из выражения:

$$h_{\max} = h_a + \sum \Delta_i , \tag{6}$$

Подставив выражение (5) в (6), получим, что максимальная толщина слоя породы, срезаемая алмазом для коронок равна:

$$h_{\max} = h_a \left[1 + \sum_{i=1}^{m} (1-\kappa_n)^i \right], \tag{7}$$

где $m=(L/l)-1$.

$\kappa_n=n_1/n_a$, n_1 – количество алмазов в первом рабочем ряду сектора, n_a – количество алмазов в секторе, l – минимальное расстояние между алмазами в одной линии резания (рис. 2).

Согласно работе [6], при винтовой траектории движения алмазов по забою скважины под углом α (рис. 3) алмазы 2 будут снимать максимально возможную толщину слоя породы (h_{max}), равную:

$$h_{\max} = h_{\min} \frac{L}{l} \tag{8}$$

где h_{min} – толщина слоя породы срезаемая алмазами 1, 3, 4 (рис. 3).

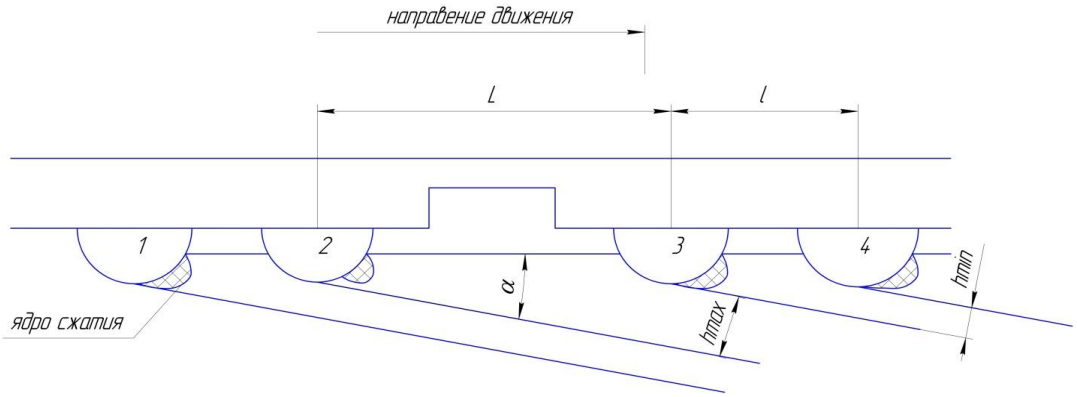


Рис.3. Схема взаимодействия алмазов одной линии резания при винтовой траектории движения.

Согласно расчетной схеме (рис. 4.) и теории [6], алмазом 2 снимается слой породы, зависящий от значения расстояния от алмаза 2 до впередиидущего алмаза 3 (*L)* и длины пути (*S)*, пройденного этим алмазом.

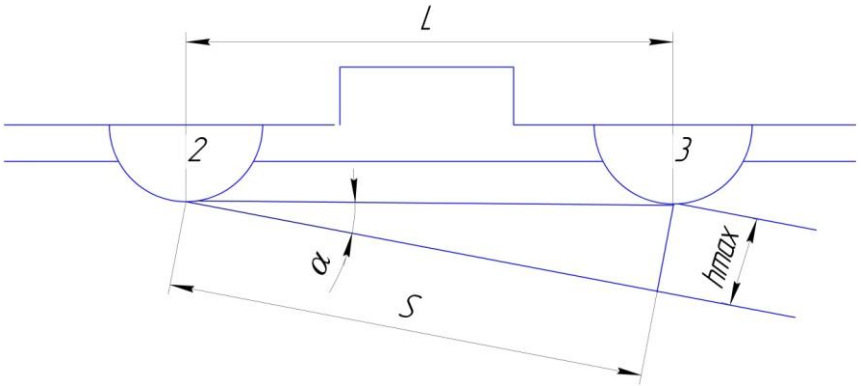


Рис. 4. Схема взаимодействия крайнего алмаза сектора с горной породой: α – угол наклона винтовой линии; S – длина пути алмаза 2.

За один оборот алмазом 2 снимется толщина слоя породы равная:

$$h_{\max} = \sqrt{L^2 - (\frac{\pi(R\kappa - r\kappa)}{\cos\alpha})^2}\ , \qquad (9)$$

где *Rк, rк* – соответственно наружный и внутренний радиусы коронки по резцам.

Приведенные модели взаимодействия алмазных монокристаллов с горной породой в процессе бурения показывают, что при неравномерном расположении резцов по линии резания наибольшая нагрузка приходится на крайние по набегающей части алмазные резцы. Это связано с тем, что за один оборот такие резцы снимают наибольший слой породы. Толщина слоя породы, снимаемого крайними алмазами, зависит от расстояния до следующего в линии резания алмаза [1], угла наклона траектории его движения и осевой нагрузки.

Таким образом крайние по набегающей части алмазные резцы будут испытывать большее сопротивление горной породы чем остальные алмазы коронки, в связи с чем ядро сжатия под такими алмазами будет смещено вверх. При чрезмерном увеличении осевой нагрузки, тангенциальное усилие, действующее на крайние алмазные резцы, будут значительно больше, чем действующие на остальные резцы бурового инструмента. Такое повышение сопротивления может привести к чрезмерному смещению ядра сжатия вверх и как следствие снижению глубины борозды разрушения крайними алмазами.

Выводы

Продуктивность работы породоразрушающего инструмента, армированного крупными синтетическими монокристаллами во многом зависит от расположения монокристаллов в линии резания. При неравномерном расположении монокристаллов в линии резания повышение режимов бурения и как следствие затрат мощности может оказаться малоэффективным. Максимально возможные размеры борозды разрушения породы при оптимальных режимах бурения будут достигаться в случае равномерного распределения монокристаллов в линии резания.

Сучасні умови проведення бурових робіт потребують якісного надійного породоруйнуючого інструменту. Значну увагу слід приділяти науково-обгрунтованими методиками відпрацювання сучасного бурового інструменту, з тим щоб високі витрати окупалися, не збільшуючи істотно собівартість бурових робіт. Мета роботи: дослідження впливу розташування великого різця (синтетичного монокристалла) в породоруйнівній частині інструменту на ефективність руйнування породи. Об'єкти досліджень: процеси, що протікають на забої при бурінні свердловин одношаровим алмазним інструментом. Методи досліджень: аналітичні дослідження, аналіз. Результати досліджень: визначено основні процеси буріння, які необхідно враховувати при проектуванні і розробці нового покоління породоруйнівного інструменту, визначені критерії розстановки крупних алмазів в породоруйнівній частині бурового інструменту.

Ключові слова: *буріння, породоруйнівний інструмент, розкладка алмазів, бурова коронка, ядро зім'яття, лінія різання, синтетичний монокристал.*

M. S. Popova

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

REINFORCEMENT OF ROCK CUTTING TOOL BY LARGE SYNTHETIC MONOCRYSTAL

Modern conditions of drilling operations require high-quality reliable rock cutting tool. Considerable attention should be paid to scientifically-based methods of testing modern drilling tools, so that the high costs pay off without significantly increasing the cost of drilling. Objective: To study the effect of the location of a large incisor (synthetic single crystal) in the rock-breaking part of the tool on the efficiency of rock destruction. Objects of research: the processes occurring during the drilling of wells with a single-layer diamond tool. Research methods: analytical studies, analysis. Research results: identified the

main drilling processes that need to be explored in the design and development of a new generation of rock-cutting tools, the criteria for placing large diamond in the rock-cutting part of the drilling tool are defined.
Key words: *drilling, rock cutting tools, diamond layout, drill bit, core of the crumple, cutting line, synthetic single crystal.*

Литература

1. 1. Каракозов А. А., Попова М. С. , Парфенюк С. Н. , Богданов Р. К. , Закора А. П. Определение максимальной углубки алмазных резцов однослойных коронок с радиальной раскладкой // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сборник научных трудов – Выпуск 15, – Киев: Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля, Национальной академии наук Украины, 2012. – С. 203–206.
2. 2. Каракозов А. А., Попова М. С., Парфенюк С. Н., Богданов Р. К., Закора А. П. Исследование и разработка конструкции однослойной буровой коронки с синтетическими монокристаллами алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения // Сборник научных трудов – Выпуск 17, – Киев: Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля национальной академии наук Украины. – 2014. – С. 73-79.
3. 3. Нескоромных В. В., Попова М. С. Основы системного подхода к проектированию бурового инструмента // научно-технический журнал «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море» – №8, 2018.
4. 4. Корнилов Н. И., Бухарев Н. Н., Киселев А. Т. и др. Буровой инструмент для геологоразведочных скважин: Справочник / Под ред. Н. И. Корнилова. – М.: Недра, 1990. – 395 с.
5. 5. Нескоромных, В. В. Разрушение горных пород при бурении скважин: Учебное пособие. – М.: ИНФРА-М; Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015. – 336 с.
6. 6. Воздвиженский Б.И., Воробьёв Г. А., Горшков Л. К. [и др.]. Повышение эффективности колонкового алмазного бурения. – Москва: Недра, 1990. – 208 с.

Поступила 18.04.19

References

1. Karakozov A. A., Popova M. S., Parfenuk S. N., Bogdanov R. K., Zakora A. P. Opredelenie maksimalnoi uglubki almaznykh reztsov odnosloinykh koronok s radialnoi raskladkoi [Determination of the maximum deepening of diamond incisors of single-layered crowns with a radial layout] // Porodorazrushaiushhii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia / Sbornik nauchnykh trudov [Rock cutting and metalworking tools - machinery and technology of its production and application / collection of scientific papers] – Issure.15, – Kiev: Institute of Superhard Materials, 2012. – p. 203-206. [in Russian]
2. Karakozov A. A., Popova M. S., Parfenuk S. N., Bogdanov R. K., Zakora A. P. Issledovanie i razrabotka konstrukcii odnosloinoi burovoi koronki s sinteticheskimi monokristallami almaza [Reserch and development of the contraction of a single-layer drill bit with synthetic diamond single crystals]. // Porodorazrushaiushhii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia / Sbornik nauchnykh trudov [Rock cutting and metalworking tools - machinery and technology of its production and application / / collection of scientific papers] – Issure.17, – Kiev: ISM, – 2014, – pp. 73-79. [in Russian]

3. Neskoromnykh, V. V., Popova M. S. Osnovy sistemnogo podhoda k proektirovaniiu burovogo instrumenta [Basis of the system approach to drilling tool design] // nauchno-tekhnicheskii zhurnal «Stroitelstvo neftianykh i gazovykh skvazhin na sushe i na more» [Scientific-technical journal «Construction of oil and gas wells on land and sea»] – №8, 2018. [in Russian]
4. Kornilov N. I., Bukharev N., Kiselev A. T. et al. Burovoi instrument dlia geologorazvedochnykh skvazhin: Spravochnik [Drilling tools for exploration wells: Reference]. – Moscow: Nedra, 1990, – 395 p. [in Russian]
5. Neskoromnykh V. V. Razrushenie gornykh porod pri burenii skvazhin: Uchebnoe posobie [Destruction of rocks during drilling: The manual] – Moscow: INFRA-M; Krasnoyarsk: SFU, 2015. – 336 p. [in Russian]
6. Vozdvizhensky B. I., Vorobiev G. A., Gorshkov L. K. [and others]. Povyshenie ehffektivnosti kolonkovogo almaznogo bureniya (Improving the efficiency of core diamond drilling). Moscow: Nedra, 1990. 208 P. [in Russian]

УДК: 622.248.33 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-115-126

А. К. Судаков, д-р техн. наук, **Д. А. Судакова**, канд. техн. наук

Национальный технический университет «Днепровская политехника», пр. Дмитрия Яворницкого, 19, 49005, Днепр, E-mail: sudakovy@ukr.net

ИЗОЛЯЦИЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ ГОРИЗОНТОВ БУРОВЫХ СКВАЖИН ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Целью работы является повышение эффективности изоляционных работ за счет применения нерастворимых в скважинной жидкости термопластичных смесей.

Поставленные задачи решались комплексным методом исследования, включающим анализ и обобщение литературных и патентных источников, проведение аналитических, экспериментальных исследований. Разработан и обоснован способ изоляции поглощающих горизонтов термопластичными материалами, для реализации которого необходимо выполнить следующие технологические операции: доставку термопластичных материалов на забой скважины, плавление термопластичных материалов и задавливание термопластичных материалов в каналы поглощения. Для различных геолого-технических условий бурения предложены технологические схемы изоляции поглощающих горизонтов термопластичных материалов. В качестве тампонажного материала для изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин предложено использование бытовых отходов на основе полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: *бурение скважин, поглощающий горизонт, изоляция, тампонажные материалы.*

Постановка проблемы. Бурение как разведочных, так и эксплуатационных скважин в районе железорудных и каменноугольных бассейнов ведется в высокой степени разработки и метаморфизма, в крепких и трещиноватых породах. Породы разрабатываемых горизонтов находятся в сложнонапряженном состоянии, что при сооружении горных выработок только осложняет технологию их сооружения.

Процесс бурения скважин связан с геологическими осложнениями. Наиболее распространенным осложнением является поглощение промывочной жидкости [1]. На ликвидацию поглощений затрачивается значительная часть времени и средств от общих расходов на бурение скважин. Поглощение приводит к нарушению технологического

режима бурения, целостности стенок скважины, провоцирует аварии. Ежегодные затраты времени в общем балансе на бурение выросли до 23 % и средств до 10% [2].

Анализ последних исследований и определение нерешенной проблемы. Исследованиям в области разработки тампонажных материалов и технологий борьбы с поглощениями промывочной жидкости посвящены работы Басаригина Ю. М., Брахененко А. М., Булатова А. И., Васильева М. И., Вахрамеева И. И., Воздвиженскова Б. И., Гайворонского А. А., Доценко Ю. Г., Ивачева Л. М., Кипко Е. Я., Коцкулича Я. С., Крылова В. И., Кудряшова Б. Б., Липатова М. К., Мартыненко И. И., Мыслюка М. А., Николаева Н. И., Полозова Ю. А., Рафиенко И. И., Спичака Ю. Н., Ставичного Е. М., Тершака Б. А., Титкова Н. И., Тяна П. М., Яковлева А. М., Ясова В. Г. и других ученых. Анализ их трудов выполнен в работах [1, 3-8].

Выполненный анализ показал, что в настоящее время существует большое многообразие технологий и материалов для ликвидации поглощения промывочной жидкости (рис. 1) [1, 6]. В большинстве случаев ликвидация поглощений обеспечивается тампонированием каналов поглощения промывочной жидкости твердеющими или нетвердеющими тампонажными смесями путем создания водонепроницаемого экрана в породе вокруг скважины. При этом для ликвидации поглощения промывочной жидкости применяются недостаточно эффективные тампонажные материалы. Их главными недостатками являются многокомпонентность и водная основа, в которую вводят минераловяжущие или синтетические вещества. На наш взгляд, эти материалы и технологии исчерпали свою возможность дальнейшего совершенствования, поэтому единственный путь – это разработка и применение для формирования изоляционных завес технологий, основанных на материалах, имеющих неводную основу, и другие процессы формирования тампонажного камня. К таким технологиям можно отнести технологии создания тампонажного камня, основанные на явлении фазового перехода термопластичных материалов (ТПМ).

До сих пор из ТПМ применялись смеси на основе битума, серы и синтетических термопластов (полиэтилен, полипропилен) [5-7]. Применяемые термопластичные материалы из-за несовершенства технологий не нашли широкого применения в качестве тампонажных материалов при изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин.

Для решения проблемы изоляции поглощающих горизонтов необходимо находить принципиально новые решения. Поэтому исключительно важное значение имеет вопрос разработки технологий изоляции поглощающих горизонтов с использованием более эффективных тампонажных материалов.

Цель исследования. Целью работы является совершенствование термомеханической технологии изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин.

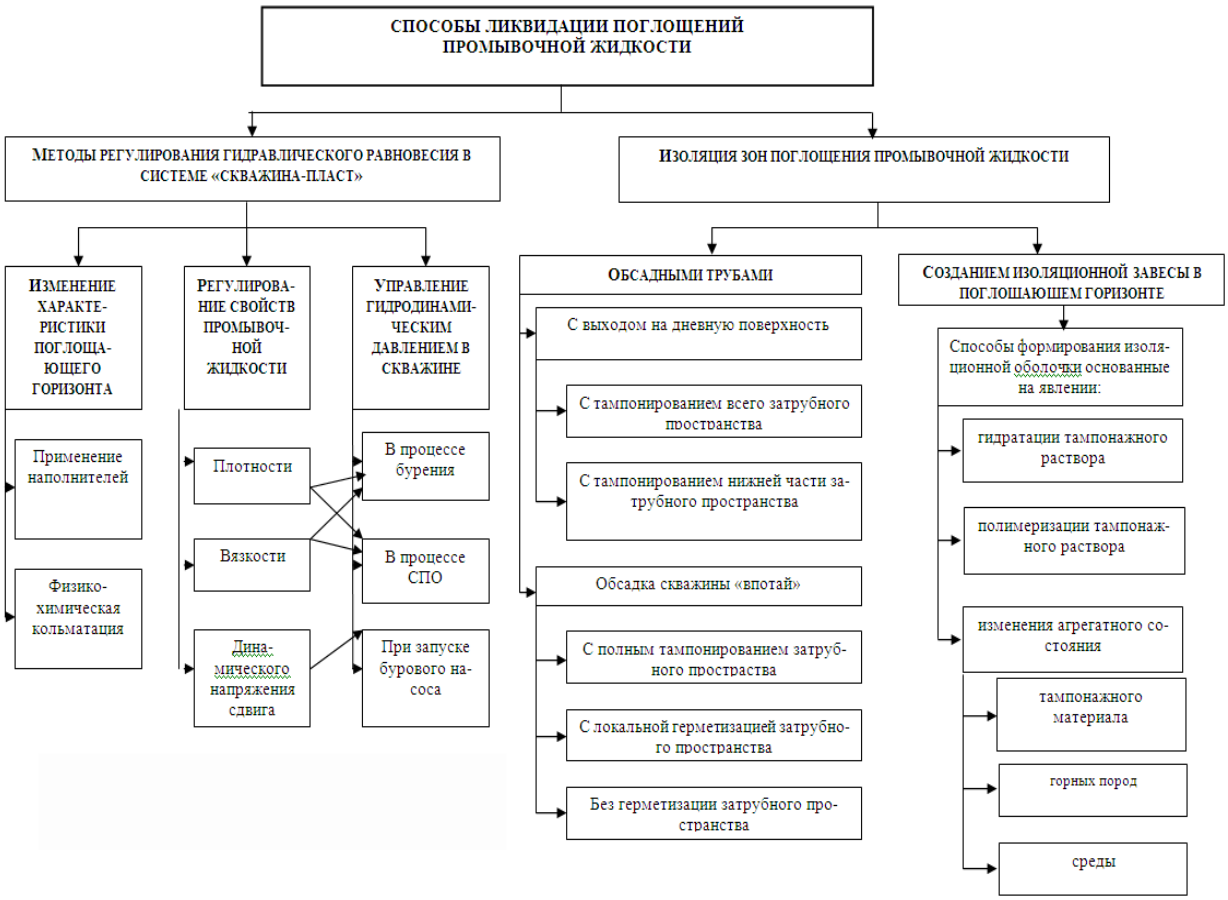


Рис. 1. Классификация способов ликвидации поглощений промывочной жидкости

Идея работы заключается в применении термопластичных, неразубоживаемых пластовыми водами материалов с низкой температурой плавления, расплав которых, проникая в каналы поглощения промывочной жидкости, затвердевает там, образуя надежную, непроницаемую изоляционную оболочку [9,10].

Изложение основного материала. С целью устранения недостатков, присущих технологиям применения ТПМ, на кафедре техники разведки месторождений полезных ископаемых НТУ «Днепровская политехника» разработана новая технология изоляции поглощающих горизонтов, основанная на применении полиэтилентерефталата [11-18]. Для реализации предлагаемой технологии необходимо поэтапно выполнить технологические операции: транспортировку ТПМ к поглощающему горизонту по стволу скважины, плавление ТПМ и задавливание ТПМ в каналы поглощения. Обоснование возможности плавления ТПМ в скважине рассмотрено ранее [19-24].

Областью применения разработанной технологии является изоляция поглощающих горизонтов в буровых скважинах различного целевого назначения, представленных устойчивыми, кристаллическими горными породами с полным, интенсивным или катастрофическим поглощением промывочной жидкости.

В качестве тампонажного термопластичного материала предлагается использовать полиэтилентерефталат (ПЭТ). Физические свойства полиэтилентерефталата приведены в работах [12-15]. Полиэтилентерефталат обладает высокой механической прочностью и ударостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе и сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от –40 °С до +60 °С. ПЭТ отличается низким

коэффициентом трения и низкой гигроскопичностью. Общий диапазон рабочих температур изделий из полиэтилентерефталата от –60 °С до +170 °С. Термодеструкция полиэтилентерефталата происходит при температуре +290 °С и выше.

Анализ всех технологических операций и способов их осуществления показывает, что выбор необходимой технологической схемы может быть произведен, исходя из способа доставки ТПМ в зону осложнения.

При доставке ТПМ по стволу скважины возможны три схемы выполнения технологических операций. В схемах, приведенных на рис. 2, предусмотрено плавление ТПМ за счет тепла промывочной жидкости, а на рис. 3 – контактным методом.

Первая схема (рис. 2, *а*) предусматривает выполнение в определенной последовательности шести операций. Здесь между нагревом промывочной жидкости и плавлением ТПМ необходимо выполнить операции по подъему нагревателя и доставке ТПМ, что приведет к потерям тепла и времени. Поэтому при определении температуры нагрева промывочной жидкости необходимо вводить поправочный коэффициент на эти потери. Во второй технологической схеме допускается доставка ТПМ до подъема нагревателя на поверхность, т.е. операции доставки и прогрева могут быть совмещены во времени. В этом случае обеспечиваются более благоприятные условия для плавления ТПМ. Осуществление второй технологии возможно при достаточном зазоре между стенками скважины и стенками корпуса нагревателя, а сам корпус должен быть выполнен из материалов, стойких к агрессивной среде. При применении третьей технологии в случае отсутствия столба жидкости в скважине применяются электронагреватели контактного типа.

Вторая схема. При доставке по колонне труб (рис. 2, *б*) так же, как и в предыдущем случае, возможны три варианта выполнения операций. Для реализации первых двух технологий необходимы нагреватели малого диаметра, чтобы их можно было транспортировать по колонне бурильных труб. В первой технологии нагреватель после прогрева промывочной жидкости извлекают из скважины, после чего засыпают через колонну бурильных труб гранулы ТПМ. Такая последовательность выполнения операций приводит к определенным потерям тепла промывочной жидкости на забое скважины. Во второй технологии эти потери можно исключить, однако из-за остатков расплава ТПМ на корпусе нагревателя осложняется операция по его подъему внутри колонны труб. Третья технология требует меньшего числа операций, и может быть применен нагреватель большого диаметра, так как он опускается в скважину после подъема колонны бурильных труб. По этой технологии плавление ТПМ необходимо выполнять контактным методом.

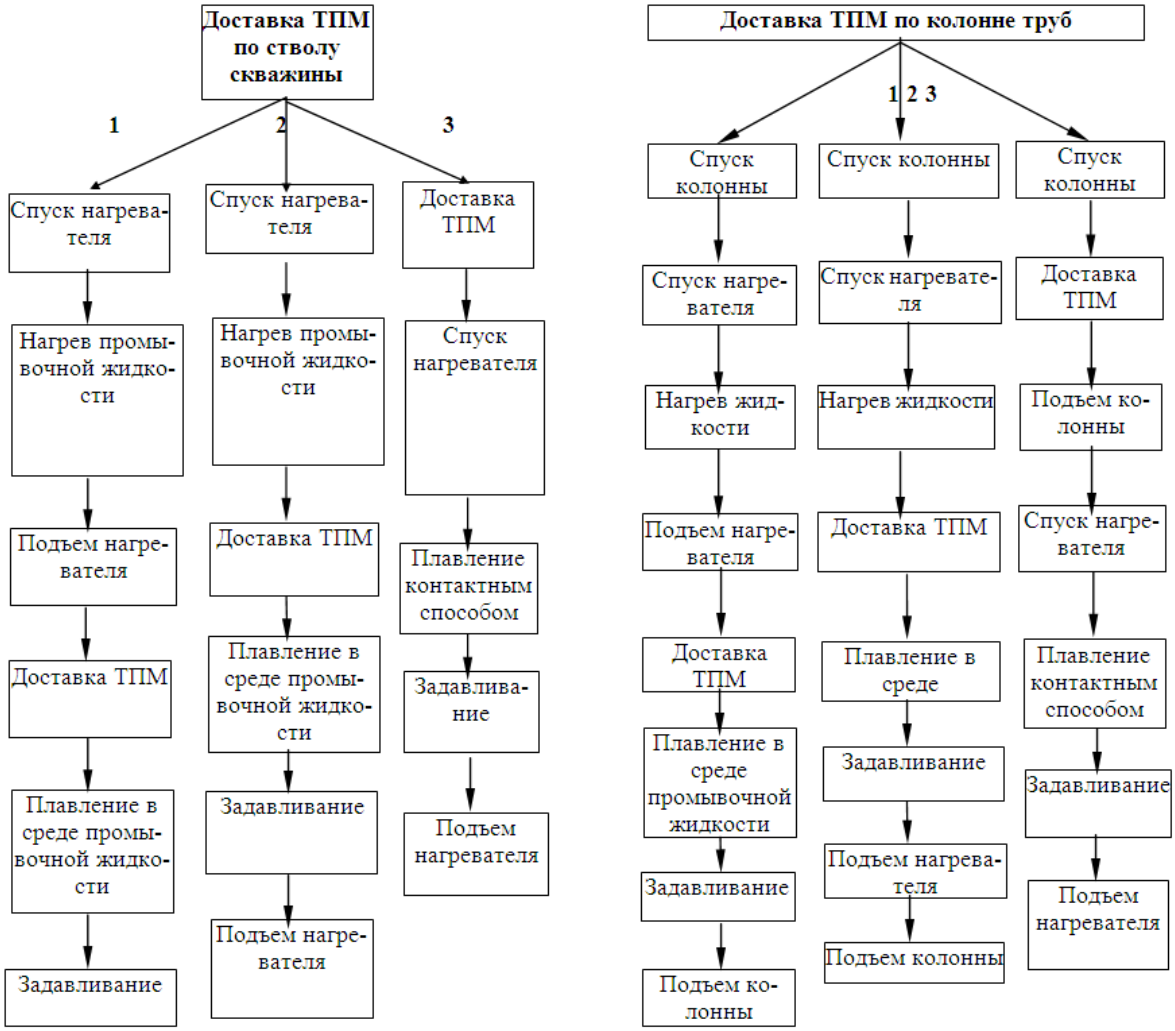


Рис. 2. Технология изоляции поглощающих горизонтов при доставке ТПМ: а – по стволу скважины, б – по колонне труб

Третья схема. При доставке ТПМ в контейнере (рис. 3) возможны две технологии выполнения операций. По первой технологии в скважину опускается контейнер, который при достижении забоя освобождается от ТПМ. После извлечения контейнера из скважины в нее опускают нагреватель и ТПМ плавят контактным методом. Для выполнения технологических операций по второй технологической схеме требуется специальный снаряд, опускаемый в скважину на кабеле, который совмещает в себе нагреватель, контейнер и клапан для выпуска расплава на забой скважины.

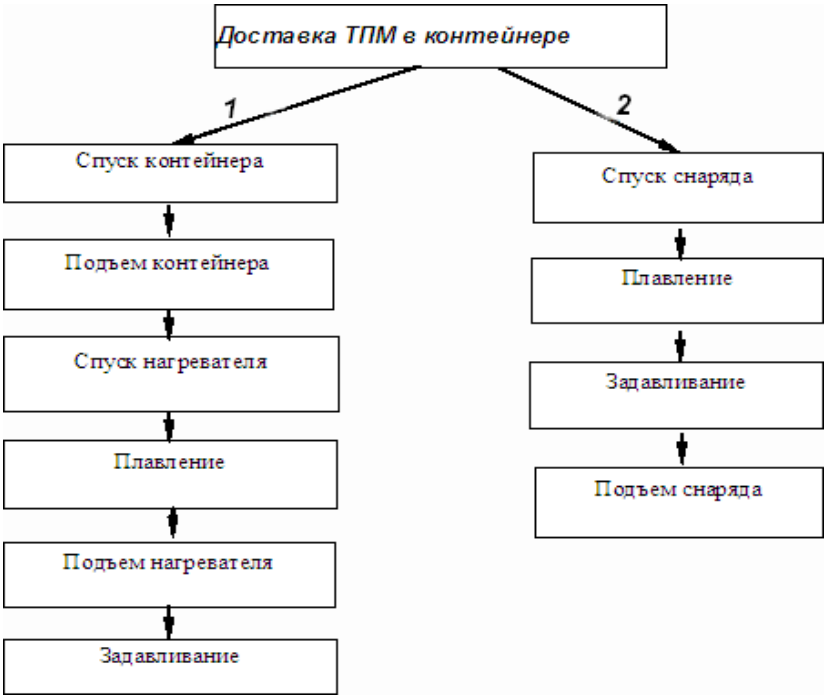


Рис. 3. Технология изоляции поглощающих горизонтов при доставке ТПМ в контейнере

На основании рассмотренных технологических схем проведения тампонажных работ можно рекомендовать к применению в производственных условиях, после проведения дополнительных аналитических и экспериментальных исследований, в зависимости от геолого-технических условий бурения, технологические схемы, рассмотренные на рис. 2, *а*. 1; 2, *а*. 3; 2, *б*. 3. При этом должны быть выдержаны общие требования, предъявляемые к технологии тампонирования поглощающих горизонтов с применением ТПМ.

Ввиду того, что, по мнению ряда исследователей, тампонирование пористых пород не вызывает особых трудностей из-за применения инертных материалов, предлагаемую технологию рекомендуется применять при тампонировании трещиноватых поглощающих горизонтов с минимальным раскрытием трещин 0,5 мм.

При применении разработанных технологий диаметр скважин ограничений не имеет. В качестве промывочной жидкости может применяться техническая вода, глинистый раствор.

Для условий: скважина обсажена колонной труб, ее открытая часть не превышает 50 м, глубина скважины не более 150…200 м, скважина вертикальна и в ней отсутствуют каверны, столб промывочной жидкости над кровлей поглощающего горизонта не менее 20…25 м – для этих условий рекомендуется применение технологической схемы с доставкой ТПМ по стволу скважины (рис. 2, *а*. 1). Для этих условий данная технологическая схема наиболее приемлема, т.к. все ее технологические операции последовательны и в скважине невозможно создание аварийных ситуаций связанных с затяжкой, прихватом инструмента.

При бурении скважин в районе Донбасса, в силу интенсивной разработки и высокой трещиноватости, проницаемости пород слагающих стенки скважины, нередки случаи, когда скважина бурится с полным поглощением промывочной жидкости. При этом на забое скважины имеется незначительный столб промывочной жидкости или ее полное отсутствие. Для таких скважин рекомендуется применение технологической схемы, представленной на рис. 2, *а*. 3. При этом, доставку материала возможно выполнять путем засыпания его через устье скважины, а при значительной глубине – по колонне бурильных труб (рис. 2, *б*. 3). При

выполнении данной технологической схемы в колонковой трубе не должно быть керна. Для плавления гранулированного ТПМ применяются забойные тепловые источники контактного типа.

Наиболее универсальным, простым и технологичным способом тампонирования является способ доставки ТПМ в контейнере (рис. 3.2). При этом плавление производится контактным способом. Недостатком данного способа является ограниченность объема контейнера. При этом, для изоляции поглощающего горизонта потребуется минимальное количество технологических операций. Метод доставки ТПМ на забой скважины в контейнере на кабеле имеет наибольшие перспективы. Он может быть применен для скважин глубиной до 9000 м при минимальных затратах времени и энергии.

Выводы

В работе рассмотрена технология изоляции поглощающих горизонтов ТПМ, для реализации которой необходимо выполнить следующие операции: доставку ТПМ на забой скважины, плавление ТПМ и задавливание ТПМ в каналы поглощения. Для различных геолого-технических условий бурения предложены технологические схемы изоляции поглощающих горизонтов ТПМ.

Метою роботи є підвищення ефективності ізоляційних робіт за рахунок застосування нерозчинних у свердловинній рідині термопластичних сумішей.

Поставлені завдання вирішувалися комплексним методом дослідження, що включає аналіз і узагальнення літературних і патентних джерел, проведення аналітичних, експериментальних досліджень. Розроблено і обгрунтовано спосіб ізоляції поглинаючих горизонтів термопластичними матеріалами, для реалізації якого необхідно виконати наступні технологічні операції: доставку термопластичних матеріалів на вибій свердловини, плавлення термопластичних матеріалів та задавлювання термопластичних матеріалів в канали поглинання. Для різних геолого-технічних умов буріння запропоновано технологічні схеми ізоляції поглинаючих горизонтів термопластичними матеріалами. Як тампонажний матеріал для ізоляції поглинаючих горизонтів бурових свердловин запропоновано використання побутових відходів на основі поліетилентерефталату.

***Ключові слова**: буріння свердловин, поглинаючий горизонт, ізоляція, тампонажні матеріали.*

A. Sudakov, D. Sudakova

National technical university "Dnipro Polytechnic", Ukraine

ABSORBING HORIZONS INSULATION OF DRILLING WELLS THERMOPLASTIC MATERIALS

The work objective is to increase the efficiency of insulation work through the use of thermoplastic mixtures insoluble in the well fluid.

The tasks were solved by a complex research method, including analysis and synthesis of literary and patent sources, conducting analytical, experimental studies.

A method of isolating absorbing horizons by thermoplastic materials has been developed and substantiated, for the implementation of which it is necessary to perform the following technological operations: delivery of thermoplastic materials to the bottom hole, melting of thermoplastic materials and crushing of thermoplastic materials into absorption channels.

For various geological and technical drilling conditions, technological isolation schemes of absorbing horizons of thermoplastic materials are proposed. The use of household waste based on polyethylene terephthalate has been proposed as a cement material for isolating absorbing horizons of boreholes.

***Key words:** well-boring, absorbing horizon, insulation, grouting materials.*

Литература

1. Тампонаж горных пород при бурении геологоразведочных скважин легкоплавкими материалами: учеб. пос. / А. М. Браженко, С. В. Гошовский, А. А. Кожевников и др. – К.: УкрГГРИ, 2007. – 130 с.

2. Фокин В. В. Совершенствование методов борьбы с поглощениями в интрузиях долеритов глубоких разведочных скважин Сибирской платформы: дис. … канд. техн. наук: 25.00.15. – М., 2009. – 164 с.
3. Судакова Д. А. Результаты анализа технологий тампонирования поглощающих горизонтов буровых скважин. Школа підземної розробки: XI Міжнародна науково-практична конференція (Бердянськ, вересень 2017 р.) Бердянськ: НГУ, 2017. С. 101 – 102.
4. Kuzin J., Mostinets O., Sudakova D., Isakova M. Isolation technology for swallowing zones by thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2017. – Volume 1. – pp. 34–39.
5. Мартыненко И. И. Исследования, разработка и внедрение технологии ликвидации геологических осложнений тампонирующими смесями на битумной основе: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.15.14 / Днепропет. горн. ин-т. – Д., 1990. – 16 с.
6. Судаков А. К. Технология изоляции зон поглощения буровых скважин с применением термопластичных материалов: автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. техн. наук: спец 05.15.10 «Бурение скважин» / А.К. Судаков. – Днепропетровск, 2000. – 18 с.
7. Танинский П. Ю. Выбор легкоплавких связующих материалов для экологически чистого беструбного крепления скважин: автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. техн. наук: спец 05.15.14 «Технология и техника геологоразведочных работ» / П.Ю. Танинский. – Санкт-Петербург, 2000. – 20 с.
8. Судакова Д. А. Нетрадиционная технология борьбы с поглощением буровых растворов в скважинах // Вісті Донецького гірничого інституту / ДВНЗ «ДонНТУ». – Покровськ, 2017. – №1(40). – С. 227 – 233.
9. Кузин Ю. Л., Судакова Д. А. О возможности применения бытовых отходов для изоляции поглощающих горизонтов буровых скважин. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. / ИСМ НАН Украины. – К., 2016. – Вып. 19. – С. 92 – 96.
10. Судакова Д. А. О возможности применения бытовых отходов в качестве тампонажного термопластичного материала. Молодь: наука та інновації – 2017: П’ята всеукраїнська науково-технічна конференція студентів, аспірантів і молодих учених (Дніпро, 28 – 29 листопада 2017 р.) Дніпро: 2017. С. 34–35.
11. Isakova M. Sudakova D. Thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate. The 11th International Forum for Students and Young Researchers, (Dnipropetrovsk, april 2016). Dnipropetrovsk: НГУ, 2016. – p. 62.
12. Sudakov A., Dreus A., Sudakova D., Khamininch O. (2018) The study of melting process of the new plugging material at thermomechanical isolation technology of permeable horizons of mine opening. E3S Web of Conferences. Volume 60, 2018. p. 1-10. DOI: https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000027.
13. Судакова Д.А. Обґрунтування параметрів ізоляції поглинаючих горизонтів бурових свердловин: автореф. дис. на здобув. науч. степ. канд. техн. наук: спец 05.15.10 «Буріння свердловин» / Д.А. Судакова. – Івано-Франківськ, 2018 – 20 с.
14. Судакова Д. А. Механические свойства тампонажного термопластичного материала на основе полиэтилентерефталата. // Вісті Донецького гірничого інституту / ДВНЗ «ДонНТУ». – Покровськ, 2017. – №2. – С. 107–116.
15. Кузин Ю. Л., Судакова Д. А., Лукьяненко М. В. Результаты исследований механических свойств тампонажного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилентерефталата. Форум горняков – 2017: материал

международной научно-технической конференции, г. Днепр, 4 – 7 октября 2017 г. – Днепр, 2017. – С 242-247.

16. Судакова Д. А. Результаты стендовых исследований термомеханической технологии изоляции поглощающих горизонтов тампонажними термопластичными композиционными материалами. // Збірка наукових праць Національного гірничого університету / ДВНЗ «НГУ». – Дніпро, 2018. – №54. – С. 285-296.
17. Dreus, A., Sudakov, A.K., & Kozhevnikov, A.A. (2016). Investigation of heating of the drilling bits and definition of the energy efficient drilling modes. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technologies, 3(7(81)), 41-46.
18. Кузін Ю. Л., Судакова Д. А. Термомеханічний спосіб тампонування проникних горизонтів бурових свердловин. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: XVIII Международная конференция (Трускавец, сентябрь 2017 г.) Трускавец: ІНМ, 2017. – С 98- 102.
19. Sudakov, A.K., Dreus, A.Yu., Khomenko O.Ye., & Sudakova. D.A. (2017). Analitic study of heat transfer in absorbing horizon of boreholes in the formation of protection cryogenic plugging material. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – *3*(159). – 32-46.
20. Sudakov, A., Dreus, A., Ratov, B., & Delikesheva, D. (2018). Theoretical bases of isolation technology for swallowing horizons using thermoplastic materials. News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. – 2(428). – 72-80.
21. Sudakov A.K. Khomenko O.Ye., Isakova M. L., & Sudakova, D.A. (2016). Concept of numerical experiment of isolation of absorptive horizons by thermoplastic materials. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2016. – Volume 5 (155). – pp. 12–16.
22. Dreus, A.J., Sudakov, A.K., Kozhevnikov, A.A., & Vahalin, J.M. (2016). Study on thermal strength reduction of rock formation in the diamond core drilling process using pulse flushing mode. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – *3*(153). – 5-9.
23. Khomenko, O.Ye., Sudakov, A.K., Malanchuk, Z.R., & Malanchuk, Ye.Z. (2017). Principles of rock pressure energy usage during underground mining of deposits. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – *2*(158). – 34-43.
24. Kozhevnykov, A.O., Dreus, A.Yu., Baochang, Liu, & Sudakov, A.K. (2018). Drilling fluid circulation rate infuence on the contact temperature during borehole drilling. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 1(163). – 35-43.

Поступила 09.06.19

REFERENCES

1. Brazhnenko, A. M., Goshovskii, S. V., Kozhevnikov, A. A. et al. (2007). Tamponazh gornykh porod pri burenii geologorazvedochnykh skvazhin legkoplavkimi materialami [Tamponage of rocks when drilling geological exploration wells with low-melting materials]. K.: UkrGGRI [in Russian].
2. Fokin, V. V. (2009), Sovershenstvovanie metodov borbyi s poglosccheniiami v intruziiakh doleritov glubokikh razvedochnykh skvazhin Sibirskoi platformy [Improvement of methods for controlling absorption in the intrusions of dolerites of deep exploratory wells of the Siberian platform]. *Candidate's thesis.* Moskva [in Russian].
3. Sudakova, D. A. Rezultaty analiza tekhnologii tamponirovaniia pogloshchaiushchikh gorizontov burovykh skvazhin [The results of the analysis of technology plugging absorbing horizons of boreholes]. *Shkola pidzemnoii rozrobky*: *XI Mizhnarodna naukovo-praktichna konferentsiya (veresen 2017).* (pp. 101-102). Berdiansk [in Russian].

4. Kuzin, J. L., Isakova, M. L., Sudakova, D. A., et al. (2017). Tehnologiia izoliatsii pogloschaiushchikh gorizontov burovykh skvazhin termoplastichnymi materialami na osnove polietilentereftalata [Isolation technology for swallowing zones by thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific bulletin of National Mining University, 1,* 34-39 [in English].
5. Martynenko, I. I. (1990). Issledovaniia, razrabotka i vnedrenie tekhnologii likvidatsii geologicheskikh oslozhnenii tamponiruiushchimi smesiami na bitumnoi osnove [Research, development and introduction of technology for liquidation of geological complications by tamponizing mixtures on bitumen base], *Extended abstract of candidate's thesis.* Dnepropetrovsk [in Russian].
6. Sudakov, A. K. (2000). Tekhnologiia izoliatsii zon pogloshcheniia burovykh skvazhin s primeneniem termoplastichnykh materialov [Technology of isolation of absorption zones of boreholes with application of thermoplastic materials]. *Extended abstract of candidate's thesis.* Dnepropetrovsk [in Ukrainian].
7. Taninskiy, P. Yu. (2000). Vybor legkoplavkikh sviazuiushchikh materialov dlia ekologicheski chistogo bestrubnogo krepleniia skvazhin [Selection of low-melting bonding materials for environmentally friendly non-tie fastening of wells]. *Extended abstract of candidate's thesis.* Sankt-Peterburg [in Russian].
8. Sudakova, D. A., (2017). Netraditsionnaia tekhnologiia borby s pogloshcheniem burovykh rastvorov v skvazhinakh [Unconventional technology to combat the absorption of drilling fluids in wells]. *Naukovi pratsi DonNTU – Scientific works of DonNTU,* 1, 227-233 [in Russian].
9. Kuzin, Yu. L., & Sudakova, D. A., (2016). O vozmozhnosti primeneniia bytovykh otkhodov dlia izolyatsii pogloshchaiushchikh gorizontov burovykh skvazhin [About the possibility of using household waste to isolate absorbing horizons of boreholes]. *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,* 92– 96 [in Russian].
10. Sudakova, D. A. O vozmozhnosti primeneniya bytovykh otkhodov v kachestve tamponazhnogo termoplastichnogo materiala [On the possibility of using household waste as a grouting thermoplastic material]. Young: science and innovation - 2017: *Piata vseukrainska naukovo-tekhnichna konferentsiia studentiv, aspirantiv i molodykh uchenykh (28 – 29 lystopada 2017).* (pp. 34-35). Dnepr [in Russian].
11. Isakova, M., & Sudakova, D. (2016). Termoplastichnye materialy na osnove polietilentereftalata [Thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate]. *The 11th International Forum for Students and Young Researchers (april 2016).* (p. 62). Dnepr [in English].
12. Sudakov, A., Dreus, A., Sudakova, D., et al. (2018). Issledovanie protsessa plavleniia novogo tamponazhnogo materiala pri tekhnologii termomekhanicheskoi izoliatsii pronitsaemykh gorizontov vskrytiia shakhty [The study of melting process of the new plugging material at thermomechanical isolation technology of permeable horizons of mine opening]. *E3S Web of Conferences,* 60, 1-10 [in English].
13. Sudakova, D. A. (2018). Obgruntuvannia parametriv izoliatsii poglynaiuchykh goryzontiv burovykh sverdlovyn [Substantiation of insulation parameters of absorbing horizons of drilling wells]. *Extended abstract of candidate's thesis.* Ivano-Frankivs'k[in Ukrainian].
14. Sudakova, D. A., (2017). Mekhanicheskie svoistva tamponazhnogo termoplastichnogo materiala na osnove polietilentereftalata [Mechanical properties of grouting thermoplastic

material based on polyethylene terephthalate]. *Naukovi pratsi DonNTU – Scientific works of DonNTU, 2,* 107–116 [in Russian].

15. Kuzin, Yu. L., Sudakova, D. A., & Lukianenko, M. V. Rezultaty issledovanii mekhanicheskikh svoistv tamponazhnogo termoplastichnogo kompozitsionnogo materiala na osnove polietilentereftalata [The results of studies of the mechanical properties of the grouting thermoplastic composite material based on polyethylene terephthalate]. Forum of the miners - 2017: *material mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (oktyabr' 2017 hoda).* (pp. 242-247). Dnepr [in Russian].
16. Sudakova, D. A., (2018). Rezultaty stendovykh issledovaniy termomekhanicheskoi tekhnologii izoliatsii pogloshchaiushchikh gorizontov tamponazhnimi termoplastichnymi kompozitsionnymi materialami [The results of the bench research of thermomechanical technology of isolation of absorbing horizons by thermoplastic thermoplastic composite materials]. *Zbirnik naukovikh prats' NGU*, 54, 285 – 298 [in Russian].
17. Dreus, A. Yu, Sudakov, A. K., & Kozhevnikov, A. A. (2016). Issledovanie nagreva burovykh dolot i opredelenie energoeffektivnykh rezhimov bureniia [Investigation of heating of the drilling bits and definition of the energy efficient drilling modes]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technologies*, *3*(7(81)), 41-46 [in English].
18. Kuzin, Yu. L., & Sudakova, D. A. (2017) Termomekhanichnyi sposib tamponuvannia pronyknykh goryzontiv burovykh sverdlovyn [Thermomechanical method of tiling permeable horizons 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.* (pp. 98-102). Truskavets [in Ukrainian].
19. Sudakov, A. K., Dreus, A. Yu., & Sudakova. D. A. et al. (2017). Analiticheskoe issledovanie teploobmena v pogloshchaiushchem gorizonte skvazhin pri formirovanii zashchitnogo kriogennogo zakuporivaiushchego materiala [Analitic study of heat transfer in absorbing horizon of boreholes in the formation of protection cryogenic plugging material]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific Bulletin of the National Mining University, 3(159),* 32-46 [in English].
20. Sudakov, A., Dreus, A., Ratov, B., et al. (2018). Teoreticheskie osnovyi tekhnologii izolyatsii dlia pogloshchaiushchikh gorizontov s ispolzovaniem termoplastichnykh materialov [Theoretical bases of isolation technology for swallowing horizons using thermoplastic materials]. *Novosti Natsionalnoy akademii nauk Respubliki Kazahstan – News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2, 428,* 72 – 80 [in English].
21. Sudakov, A. K. Khomenko, O. E., Isakova, M. L., et al. (2016). Kontseptsiia chislennogo eksperimenta izolyatsii pogloschaiushchikh gorizontov termoplastichnymi materialami [Concept of numerical experiment of isolation of absorptive horizons by thermoplastic materials]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific bulletin of National Mining University, 5, 155,* 12-16 [in English].
22. Dreus, A. J., Sudakov, A. K., Kozhevnikov, A. A., et al. (2016). Issledovanie termicheskoi prochnosti gornykh porod v protsesse bureniia almaznogo kerna s ispolzovaniem rezhima impulsnoi promyvki [Study on thermal strength reduction of rock formation in the diamond core drilling process using pulse flushing mode]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific Bulletin of the National Mining University*, 3*(153),* 5-9 [in English].
23. Khomenko, O. Ye., Sudakov, A. K., Malanchuk, Z. R., et al. (2017). Printsipy ispolzovaniia energii gornogo davleniia pri podzemnoi razrabotke mestorozhdenii [Principles of rock pressure energy usage during underground mining of deposits].

Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific Bulletin of the National Mining University, 2(158), 34-43 [in English].

24. Kozhevnykov, A. O., Dreus, A. Yu., Baochang, Liu, et al. (2018). Vliianie skorosti tsirkuliatsii burovogo rastvora na temperaturu kontakta pri burenii skvazhiny [Drilling fluid circulation rate infuence on the contact temperature during borehole drilling]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu – Scientific Bulletin of the National Mining University, 1(163)*, 35-43 [in English].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-126-133

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

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОБОТИ ЗАБІЙНОГО МЕХАНІЗМУ ПОДАВАННЯ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ГНУЧКОЇ КОЛОНИ БУРИЛЬНИХ ТРУБ

Методами конструкторського аналізу, лабораторних та теоретичних прийомів досліджень встановлені основоположні принципи роботи забійного пристрою створення осьового навантаження на породоруйнівний інструмент. В результаті проведення конструкторського і теоретичного аналізу встановлені основні принципи роботи як окремих вузлів забійного пристрою створення осьового навантаження, так і його в цілому. Розглянуті особливості протікання циркуляційних процесів при роботі проектованого пристрою. Показана можливість оцінки ефективності роботи пристрою зі створення осьового навантаження на підставі порівняльного дослідження показників процесу буріння свердловин і насамперед питомої енергоємності, що характеризує витрати роботи на одиницю зруйнованої породи. Досліджені умови руйнування гірських порід при роботі пристрою у складі забійної компоновки колони гнучких труб, в результаті яких встановлено, що умови руйнування порід зазнають значного впливу у разі наявності у складі бурових промивальних рідин поверхнево-активних речовин. Показані перспективні можливості використання забійних механізмів створення осьового навантаження на породоруйнівний інструмент. Доведена необхідність розширення сфери застосування колони гнучких бурильних труб. Розширенню сфери застосування колони гнучких труб, і зокрема при бурових роботах, сприятиме розробка і впровадження забійних пристроїв створення осьового навантаження на породоруйнівний інструмент, одна з базових конструкцій яких розглядається в даній статті. Розроблений пристрій є ефективним механізмом створення осьового навантаження на породоруйнівний інструмент і дозволяє розширити можливості використання колони гнучких труб в бурових роботах. Конструктивні рішення, закладені в основу механізму функціонування пристрою, виступають базовими для подальших розробок в області проектування забійних компоновок створення осьового навантаження.

Ключові слова: *колона гнучких бурильних труб, осьове навантаження, забійний пристрій, циркуляційні процеси, промивальна рідина.*

Використання колони гнучких труб є принципово новим напрямом в техніці будівництва свердловин. При цьому не сама ідея із застосування однієї суцільної безперервної колони замість зібраної з окремих труб є іноваційною, а реалізація схем працездатного устаткування в підземних умовах [1]. Реалізація схем працездатного устаткування стала можливою тільки після рішення наступних технічних завдань – створення колони гнучких труб, що має досить високу циклічну міцність, і промислового устаткування, що забезпечує виконання усіх необхідних технологічних операцій [2]. Між

тим, зазначені обставини практично не торкнулися питань розробки ефективних забійних пристроїв подачі породоруйнівного інструменту [3].

В результаті широкого узагальнення наявних матеріалів з питань створення і експлуатації механізмів подачі інструменту встановлено, що недоліками існуючих забійних регулювальників осьового навантаження є зайва складність конструкцій, неуніверсальність за призначенням і обмеженість по застосуванню; в той же час є цілком прийнятними шляхи спрощення конструкцій пристроїв, розширення їх функціональності і посилення експлуатаційної надійності, що забезпечує використання цих пристроїв в будь-яких гірничо-геологічних умовах, глибоких, спрямованих свердловинах, а також в компонуванні з різними типами бурильних колон [3].

Конструктивно пристрій подачі інструменту має бути автономним за виконанням, захищеним від зім'яття при механічних діях, мати достатній ресурс роботи в рейсі, дозволяти проводити операції з ліквідації можливих ускладнень (наприклад, при звільненні забійного компонування від прихвату), крім того, мати діафрагмові вузли для гідравлічного керування осьовим навантаженням, а також мати посилені опорно-центруючі елементи для забезпечення подовжньої стійкості конструкції [4].

Робота забійної компоновки повинна реалізувати принципи найменш енергоємних і ефективних способів руйнування масиву. Крім того, забійні механізми подачі інструменту повинні дозволяти ефективно керувати траєкторією свердловини, тобто максимально використовувати особливості конструкції колони гнучких труб. Керуючись тим, що будь-яке конструктивне удосконалення забійного приладу не повинно призводити до істотного ускладнення його експлуатаційних параметрів, можна намітити декілька можливих схем руйнування породи забою: обробка зони забою безпосередньо спеціалізованим породоруйнівним інструментом без автономного регулювання осьового зусилля, формування свердловини за рахунок дії на масив через породоруйнівний інструмент, зосереджене осьове навантаження, комбіновану схему руйнування, що включає в тій чи іншій мірі принципи перших двох.

Патентні дослідження засвідчують, що лише незначна кількість патентів стосується розробок, пов’язаних із можливістю реалізації забійних схем подавання інструменту для колони гнучких труб.

Мета статті – висвітлення принципів проектування пристроїв створення осьового навантаження та технології їх застосування при використанні гнучкої колони бурильних труб для спорудження свердловин.

У основу конструктивно-технологічної схеми розробки [5] поставлено завдання удосконалення пристрою для створення осьового навантаження, в якому принципово інше конструктивне та технологічне виконання робочих органів забезпечує: можливість його ефективного використання як у випадку застосування стандартних бурильних труб, так і безперервної бурильної колони при спорудженні та ремонті свердловини; умови отримання потрібних величин осьового зусилля при проходженні порід середнього та високого ступеня міцності; стабільність та ефективність акту руйнування порід; значне збільшення рейсової швидкості буріння; зниження зносу бурильних труб; за рахунок перелічених переваг пристрою досягається інтенсифікація процесу будівництва свердловини при зниженні загальних витрат.

Розроблений пристрій подавання (створення осьового навантаження) містить роз'ємний корпус, який за допомогою верхнього перехідника сполучений з бурильною колоною, а нижнього – із забійним двигуном, при цьому в корпусі виконані два великі і малі циркуляційні канали, після проходження яких потік промивальної рідини спрямовується через дроселі до забійного двигуна, а в робочій камері розміщуються шліцьові повзуни, оснащені поворотними пружинами, що зв'язують замочні елементи, до того ж переливні дроселя, що складаються з тарілчастих замочних елементів і пружин, служать для подачі

промивальної рідини в гідравлічні рухові блоки, призначені для приводу інструментальних ланцюгів, на внутрішньому контурі яких розміщені робочі зубки, а на зовнішній – врубові [4].

Оцінка ефективності роботи пристрою зі створення осьового навантаження можлива на підставі порівняльного дослідження показників процесу буріння свердловин і насамперед питомої енергоємності, що характеризує витрати роботи на одиницю зруйнованої породи; вона може бути визначена таким чином

$$E = \frac{2\pi M}{hS}, \qquad (1)$$

де h – глибина занурення породоруйнівного елементу; M – крутний момент; S – розміри ділянки навантаження.

Формула 1 дозволяє, знаючи чисельні значення параметрів, що входять в неї, визначити загальну енергоємність процесу буріння і власне руйнування гірських порід.

В табл. 1 наведено результати дослідження впливу реалізованого на пристрої перепаду тиску на швидкість поглиблення свердловини; за базу порівняння були прийняті показники процесу поглиблення свердловини без застосування пристрою.

Таблиця 1. **Результати досліджень впливу перепаду тиску на пристрої на процес буріння при застосуванні колони гнучких труб**

№	Перепад тиску на пристрої, МПа	Середня швидкість буріння V, мм/с	Приріст швидкості буріння, %
1	Без застосування пристрою	0,045	-
2	3,0	0,052	15
3	3,2	0,053	17
4	3,4	0,064	42
5	3,6	0,065	44
6	3,8	0,069	49

Аналіз даних табл. 1 дозволяє зробити наступні висновки: наявність в складі забійної компоновки проектованого пристрою дозволяє значно підвищити швидкість поглиблення свердловини із застосуванням колони гнучких труб (в середньому на 30 – 35 %), причому існує тенденція подальшого збільшення швидкості поглиблення із зростанням реалізованого на пристрої перепаду тиску. Розрахунки показують, що за запропонованої конструктивної схеми пристрою для створення осьового навантаження гранично досяжним перепадом тиску є його значення в межах 4,5 – 5,0 МПа; саме цей показник визначає величину створюваного пристроєм осьового навантаження на породоруйнівний інструмент.

В табл. 2 наведено результати визначення крутного моменту на забійній частині колони гнучких труб та енергоємності руйнування порід; за базу порівняння були прийняті показники процесу поглиблення свердловини без застосування пристрою; у якості бурового агенту застосовували воду.

Таблиця 2. **Результати визначення крутного моменту на забійній частині колони гнучких труб та енергоємності руйнування порід**

Породоруйнівний інструмент	Умови дослідження	Крутний момент, Нм	Енергоємність, Нм/см^2
Шарошкове долото	Без застосування пристрою	54,8	0,215
	Із застосуванням пристрою	26,4	0,168

Аналіз отриманих даних (табл. 2) дає підставу зробити висновок про те, що застосування пристрою у складі забійної компоновки колони гнучких труб дозволяє майже в 2 рази знизити показники крутного моменту при одночасному істотному зниженні енергетичних показників руйнування. Отриманий результат є беззаперечно важливим з огляду на існуючий недолік колони гнучких труб, а саме необхідність дотримання низьких значень крутного моменту на колони гнучких труб та створення значних частот обертання, що компенсують недостатню величину осьового зусилля. Таким чином, роботою пристрою для створення навантаження виключається необхідність наявності значних обертів колони гнучких труб, зводяться до мінімуму ризики мимовільного і неконтрольованого скручування колони гнучких труб через істотне зниження реалізованого крутного моменту. Зміна умов експлуатації забійного двигуна (зменшення спрацювання перепаду тиску) призводе до загального зниження тиску у внутрішній частині колони гнучких труб, що також сприяє підвищенню надійності та строків безремонтної експлуатації колони гнучких труб [2].

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення умов руйнування гірських порід при роботі пристрою у складі забійної компоновки колони гнучких труб. Було встановлено, що умови руйнування порід зазнають значного впливу у разі наявності у складі бурових промивальних рідин поверхнево-активних речовин (ПАР).

Промивальні рідини, що містять ПАР, проникають всередину мікротріщин, які утворюються на забої внаслідок впливу породоруйнівного інструменту, і під дією капілярного тиску мігрують по її стінках. Таке проникнення відбувається з досить великими швидкостями. Це пояснюється зниженням поверхневої енергії усередині тріщини під впливом адсорбції на величину $\Delta\sigma$

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_Z, \tag{2}$$

де σ_0 – питома поверхнева енергія твердого тіла до адсорбції; σ_z - питома поверхнева енергія після адсорбції.

Поверхнево-активні речовини проникають вглиб мікротріщин до місць, де розміри тріщин дорівнюють розмірам молекул ПАР. У цих місцях утворюється лінійна межа поширення адсорбційного шару, на кожну одиницю довжини якої діє двовимірний тиск F

$$F = 2\Delta K \cos\varphi / 2, \tag{3}$$

де ΔK - коефіцієнт, що враховує лінійні розміри тріщини; φ - кут при вершині тріщини.

Під дією тиску F відбувається просування адсорбційних шарів углиб тріщини, через що відбувається її розклинювання з силою Q

$$Q = \frac{F}{2\sin\varphi/2}. \tag{4}$$

Підставляючи у вираз 4 значення тиску F, отримаємо

$$Q = \frac{2\Delta\sigma K \cos\varphi/2}{2\sin\varphi/2}. \tag{5}$$

Таке розклинювання шарами мікротріщин пропорційно зниженню поверхневої енергії при адсорбції усередині тріщини і воно тим більше, чим менший кут при вершині. Зовнішні зусилля сприяють розкриттю мікротріщин і збільшенню кількості проникаючих в них ПАР.

Приведена модель мікротріщини досить спрощена і насправді ускладнюється механо-хімічною активацією твердого тіла у вершині тріщини, а також дією зовнішніх чинників.

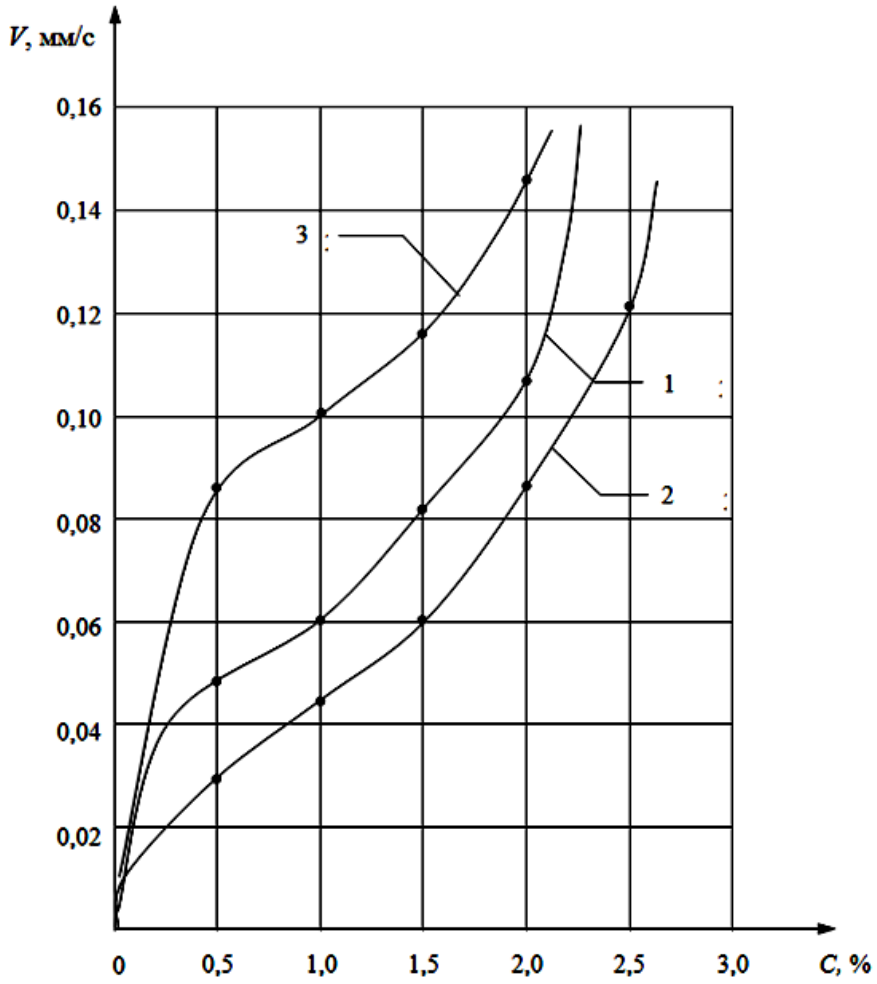


Рис. 1. Вплив ПАР у складі примивальних рідин на середню швидкість буріння
(1 – *ОП - 20*; 2 – *ОП - 10*; 3 – *сульфонол*)

На рис. 1 приведені результати вивчення впливу ПАР (їх концентрації *С*, %) у складі промивальних рідин на середню швидкість буріння.

Аналіз даних рис. 1 свідчить про наявність стійкого впливу як концентрації *С* ПАР у складі промивальної рідини, так і хімічної активності (довжина молекулярних ланцюжків ПАР) – із їх збільшенням абсолютні значення швидкості буріння закономірно зростають.

На рис. 2 приведені результати вивчення впливу концентрації ПАР у складі прими вальних рідин на комплексний показник *Е* – енергоємності руйнування порід.

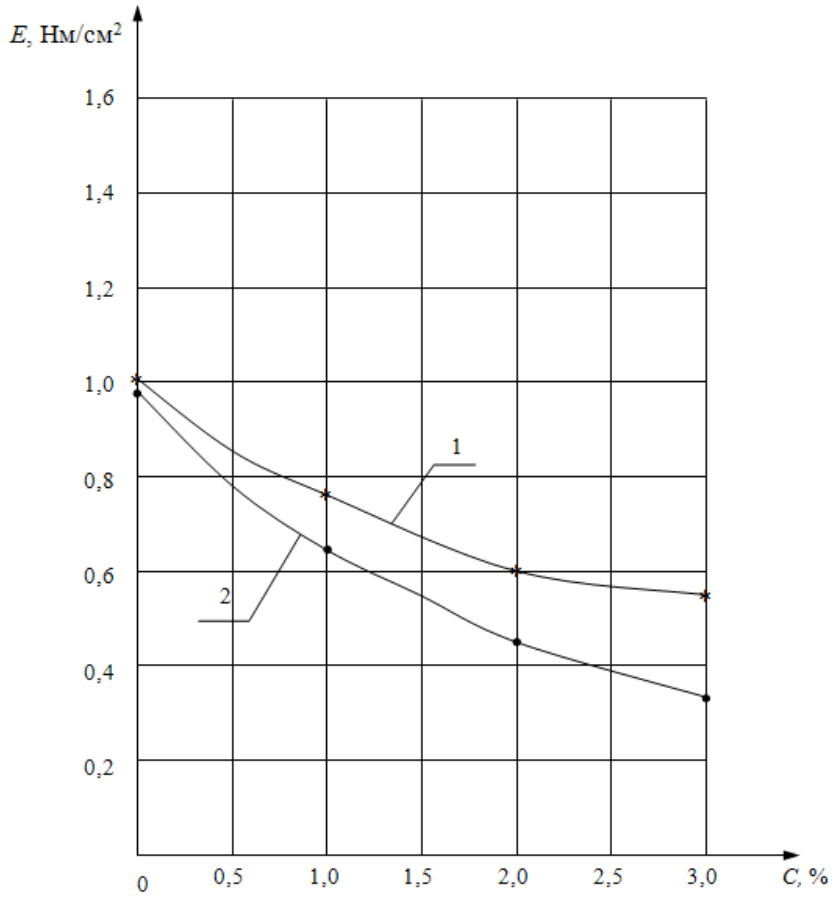


Рис. 2. Вплив ПАР у складі примивальних рідин на енергоємності руйнування порід (1 – *ОП - 20*; 2 – *сульфонол*)

Аналіз даних рис. 2 також свідчить про існування істотного впливу концентрації *С* ПАР у складі промивальної рідини та якості самих речовин на середньозважені показники енергоємності руйнування порід; із збільшенням *С*, для даної ПАР, енергоємність процесу руйнування порід спадає за параболічною залежністю.

Таким чином, у якості загального висновку щодо застосування ПАР у промивальних рідинах при бурінні колони гнучких труб можна зазначити наступне: з метою істотного підвищення показників руйнування порід на забої свердловини та збільшення міжремонтного періоду колони гнучких труб введення до складу промивальних рідин ПАР є обов'язковим. Зазначена обставина є суттєвою лише за наявності у компоновці колони гнучких труб пристрою для створення осьового навантаження.

Висновки

В результаті проведення аналітичного огляду, конструкторського і теоретичного аналізу встановлені основні вимоги до забійного пристрою створення осьового навантаження та розглянуто особливості протікання циркуляційних процесів при роботі окремих гідравлічних вузлів проектованого пристрою.

Показана можливість оцінки ефективності роботи пристрою зі створення осьового навантаження на підставі порівняльного дослідження показників процесу буріння свердловин і насамперед питомої енергоємності, що характеризує витрати роботи на одиницю зруйнованої породи.

Досліджені умови руйнування гірських порід при роботі пристрою у складі забійної компоновки колони гнучких труб, в результаті яких встановлено, що умови руйнування

порід зазнають значного впливу у разі наявності у складі бурових промивальних рідин поверхнево-активних речовин (ПАР).

A. O. Ihnatov
National technical university "Dnipro Polytechnic", Ukraine

CONFORMITIES TO LAW WORK OF BACKWALL DEVICE ARE AT APPLICATION OF COILED TUBING

As a result of leadthrough designer and theoretical analysis basic principles of work are set as separate knots of backwall device creation axleloading, that and it on the whole. The features flowing of circulation processes are considered during work of the designed device. Possibility of estimation of efficiency of work of device is shown for creation of axleloading on the basis of comparative research of indexes of process of well-drilling and first of all specific power-hungryness which characterizes the expenses of work on unit of the blasted rock. The terms of destruction of rock are investigational during work of device in composition backwall of coiled tubing which it is set as a result of, that the terms of destruction of rocks test considerable influence in the case of presence in composition the borings washings liquids of surfactants. Perspective possibilities of the use backwall mechanisms creation of axleloading are rotined on a boring instrument. The necessity expansion of application column of coiled tubing domain is well-proven.

To expansion application of coiled tubing domain, and in particular at borings works, creation and introduction of backwall devices creation of axleloading will promote on a boring instrument, one of base constructions of which is examined in this article.

The developed device is the effective mechanism of creation of axleloading on a boring instrument and allows to extend possibilities the use of coiled tubing in borings works. Structural decisions stopped up in basis of mechanism of functioning device come forward base for further developments in area of planning backwall arrangements of creation of axleloading.

Key words: *coiled tubing, axleloading, backwall device, circulation processes, washings liquids.*

В результате проведения конструкторского и теоретического анализа установлены основные принципы работы как отдельных узлов забойного устройства создания осевой нагрузки, так и самого устройства в целом. Рассмотрены особенности протекания циркуляционных процессов при работе проектируемого устройства. Показана возможность оценки эффективности работы устройства для создания осевой нагрузки на основании сравнительного исследования показателей процесса бурения скважин и, в первую очередь, удельной энергоемкости, которая характеризует затраты работы на единицу разрушенной породы. Исследованы условия разрушения горных пород при работе устройства в составе забойной компоновки колонны гибких труб, в результате которых установлено, что условия разрушения пород испытывают значительное влияние в случае наличия в составе буровых промывочных жидкостей поверхностно-активных веществ. Показаны перспективные возможности использования забойных механизмов создания осевой нагрузки на породоразрушающий инструмент. Доказана необходимость расширения области применения колонны гибких бурильных труб.

Ключевые слова: *колонна гибких бурильных труб, осевая нагрузка, забойное устройство, циркуляционные процессы, промывочная жидкость.*

Література

1. Калинин А.Г. Разведочное бурение / А.Г. Калинин, О.В. Ошкордин, В.М. Питерский и др. – М.: Недра–Бизнесцентр, 2000. – 748 с.
2. Вайншток С.М. Подземный ремонт и бурение скважин с применением гибких труб / С.М. Вайншток, А.Г. Молчанов, В.И. Некрасов и др. – М.: Изд-во Академии горн. наук, 1999. – 224 с.
3. Давиденко А.Н., Игнатов А.А. Абразивно-механическое ударное бурение скважин. – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2013. – 110 с.

4. Ігнатов А.О. Перспективи застосування гнучкої колони бурильних труб для буріння свердловин // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – 2018, Вып. 21. – С. 132 – 139.
5. Патент на винахід № 114966 Україна МПК E21B 19/08 (2006.01). Пристрій для створення осьового навантаження / А.О. Ігнатов. – Опубл. 10.05.17, Бюл. № 9.

Надійшла 01.07.19

References

1. Kalinin, A. G., Oshkordin, O. V., Piterskij V. M. et al. (2000). *Razvedochnoe burenie [Prospecting boring drilling]*. Moscow: Nedra – Biznestsentr [in Russian].
2. Vainshtok, S. M., Molchanov, A. G., Nekrasov, V. I. et al. (1999). *Podzemnyi remont i burenie skvazhin s primeneniem gibkikh trub [Underground repair and well-drilling with the use of coiled tubing]*. Moscow: Academy of mining sciences [in Russian].
3. Davidenko, A. N., & Ihnatov, A. A. (2013). *Abrazivno-mekhanicheskoe udarnoe burenie skvazhin [Abrasive-mechanical blowing well-drilling]*. Dnipropetrovsk: NMU [in Russian].
4. Ihnatov, A. O. (2018). Perspektyvy zastosuvannia hnuchkoi kolony burylnykh trub dlia burinnia sverdlovyn [Perspectives application of coiled tubing in bore holes]. *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, Vol. 21*, 132 – 139.
5. Ihnatov, A. O. (2017). Patent of Ukraine 114966.

УДК 622.248.33 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-133-148

М. М. Студент, д-р техн. наук[1], **Г. В. Похмурська**, д-р техн. наук[2], **А. К. Судаков**, д-р техн. наук[3], **А. Р. Дзюбик, А. А. Войтович,** кандидати техн. наук[2].

[1]Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів, E-mail: muhajlo@ipm.lviv.ua
[2]Національний університет "Львівська політехніка" вул. Степана Бандери, 12, 79013, м. Львів, E-mail: zvdv.dept@lpnu.ua
[3]Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», пр. Дмитра Яворницького, 19, 49005, Днепр, E-mail: sudakovy@ukr.net

МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШАРІВ, НАПЛАВЛЕНИХ ЗА ДІЇ МЕХАНІЧНОЇ ВІБРАЦІЇ ДЕТАЛЕЙ

Вперше встановлено закономірності впливу напряму та амплітуди механічної вібрації підкладки на структурно-фазовий склад, морфологію та розміри зміцнювальних включень у структурі шарів, наплавлених економнолегованими порошковими дротами (ПД) системи Fe-Cr-B-C під шаром флюсу. Встановлено, що механічна вібрація змінює фазовий склад наплавленого шару, кількість фази FeCrB зменшується, а фази $FeCr_2B$ зростає. Оптимізовано параметри вібрації підкладки під час наплавлення її поверхні для модифікації структури наплавленого металу і досягнення максимальної зносостійкості.

Вперше запропоновано подрібнювати боридні включення в структурі наплавлених шарів шляхом додавання до складу шихти ПД системи Fe–Cr–B–C порошку ПАМ (60 % Al 40 % Mg). Встановлено, що після додавання 1 мас. % порошку диспергування зміцнювальної боридної фази збільшується у 7 разів.

Вперше встановлено, що за наявності в шихті ПД 80Х20Р3Т порошку ПАМ в структурі наплавленого шару виділяються дрібнодисперсні (до 1 мкм) включення складнолегованих нітридів, які відчутно підвищують мікротвердість (в 1,2 рази) і, відповідно, зносостійкість (у 1,5 рази) наплавлених

шарів.

За результатами виконаних досліджень рекомендовано використовувати для відновлення деталей машин механічну вібрацію під час наплавлення. Тоді збільшується кількість центрів кристалізації у зварювальній ванні, що сприяє подрібненню структури, зокрема боридів, і перерозподілу фаз. Такі зміни мікроструктури в 2,5 рази підвищують зносостійкість металу, наплавленого ПД системи Fe–Cr–B–C.

Великогабаритні деталі, для яких важко реалізувати механічну вібрацію під час наплавлення, запропоновано наплавляти ПД 80Х20Р3Т, додатково легованим 1 мас. % порошку ПАМ. Внаслідок цього довговічність наплавленого металу за ударних навантажень зросла у 1,5 рази порівняно з шаром, отриманим з ПД базового складу.

Ключові слова: *порошкові дроти, абразивна зносостійкість, наплавлені шари, мікроструктура, боридні включення*

Мета роботи – підвищити зносостійкість наплавлених шарів з використанням економнолегованих ПД системи Fe–Cr–B–C шляхом подрібнення включень боридів в їх структурі під дією вібрації під час наплавлення та додавання до шихти ПД порошку алюміній-магнієвої лігатури (ПАМ), щоб збільшити довговічність нових та відновлених елементів устаткування (зокрема, обладнання ТЕС).

Зносостійкі шари наплавляли на підкладку 300×150 мм зі сталі Ст3сп, застосувавши серійну автоматичну головку АБС. Мікроструктуру наплавленого металу досліджували на електронному мікроскопі EVO 40 XVP. Вміст елементів у наплавленому металі встановлено за допомогою детектора INCA, фазовий склад на приладі DISCOVERY 7. Про розміри боридних включень судили за їх середнім розміром, який визначили за допомогою програмного забезпечення Axio Vision. Зносостійкість наплавленого металу оцінювали за відомими методиками визначення зносу за випробувань закріпленим і незакріпленим абразивом, а для оцінювання зносу наплавленого металу за ударного навантаження створено спеціальне устаткування. Мікромехнічні характеристики наплавленого металу визначали методами динамічного індентування та склерометрії. Пошкодженість поверхні після ударних випробувань наплавленого шару оцінено за її фрактографічними ознаками.

Абразивне зношування за ударних навантажень вважають одним із найпоширеніших видів зношування. За таких умов експлуатуються наприклад: буровий інструмент, робочий орган екскаватора, харчові подрібнювачі тощо. У світовій практиці для їх захисту від зношування використовують наплавлення ПД системи Fe–Cr–B–C–V–W із додаванням тугоплавких карбідів або дороговартісних елементів (ванадій, ніобій, молібден, вольфрам), а також рідкоземельних металів (церій, лантан), що сприяють подрібненню структурних складових в наплавленому металі. Внаслідок диспергування структурних складових підвищується зносостійкість металу, проте істотно зростає вартість ремонту через високу ціну витратних матеріалів.

В Україні для відновлення зношених поверхонь наплавленням широко використовують ПД системи Fe–Cr–B–C. Такі ПД мають низьку вартість, а наплавлений метал – задовільну зносостійкість. Однак основним недоліком шарів, наплавлених такими ПД, є дендрити першого та другого порядку з голкоподібною морфологією. Гострі вершини твердої фази виконують роль концентраторів напружень, від яких через ударні навантаження розпочинається розтріскування наплавленого металу з подальшим його викришуванням.

Відомо, що формування округлених зміцнювальних фаз зменшує концентрацію напружень у наплавленому шарі і, як наслідок, підвищує зносостійкість. В даній роботі запропоновано диспергувати структурні складові в наплавленому металі завдяки наплавленню за дії механічної вібрації. Це особливо доцільно застосовувати для виготовлення наплавленням біметалевих зносостійких пластин. У випадку великогабаритних

деталей запропоновано диспергувати структурні складові в наплавленому металі шляхом модифікування шихти ПД системи Fe–Cr–B–C додаванням до неї порошку ПАМ.

Для формування наплавленого металу використано порошкові дроти (ПД) Ø 3,2 мм (рис. 1). Оболонка ПД виготовлена з низьковуглецевої сталі 08кп, заповнена порошковою шихтою на основі феросплавів.

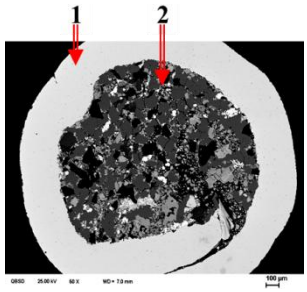


Рис. 1. Поперечний переріз ПД: 1 – сталева оболонка; 2 – шихта.

Для дослідження обрано ПД, які у наплавленому металі мають феритну та аустенітну матрицю. Наплавлені шари на основі феритної матриці не містять перетворень структури за умов абразивного зношування та під час ударних навантажень. Хімічний склад ПД (табл. 1) містить високу кількість хрому, бору, що позитивно впливає на зносостійкість наплавленого металу, оскільки у структурі виділяються тверді боридні включення.

Таблиця 1. **Хімічний склад шихти використаних порошкових дротів, мас. %**

Марка ПД	C	B	Cr	Ti	Mn	Al	Mg	Si	Fe
Х10Р3Г2С (феритна матриця)	0,08	3,5	10,0	—	2,0	—	—	1,0	Решта
80Х20Р3Т (аустенітна матриця)	0,8	3,0	20,0	1,0	—	—	—		
80Х20Р3Т + 2 % ПАМ (аустенітна матриця)	0,8	3,0	20,0	1,0	—	1,0	0,5		

Для наплавлення металу порошковими дротами використали підвісну головку АБС та генератор ПСО 500 як джерело живлення. Для захисту від атмосферного впливу використали флюс ОСЦ 45. Наплавлений ПД шар наносили на металеву підкладку зі сталі Ст3сп, розміром 150×300 мм, двічі. Вібраційну обробку ванни розплавленого металу у зоні горіння електричної дуги здійснили за частоти коливань підкладки 100 Гц, амплітуди 0, 70, 300 мкм. Використали вертикальну і горизонтальну вібрації. Загальний вигляд устаткування показано на рис. 2.

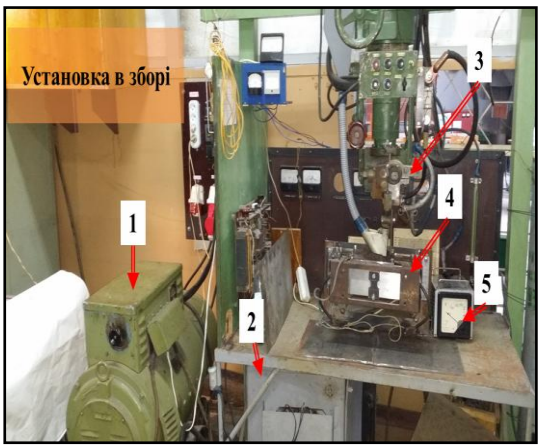


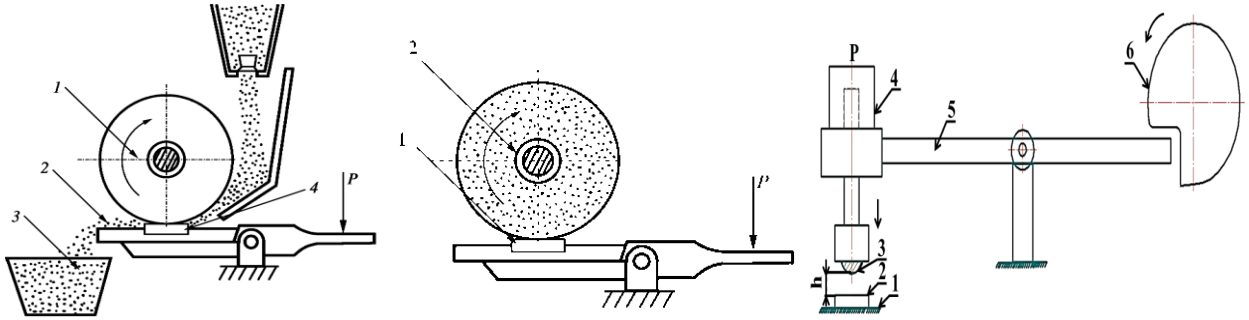
Рис. 2. Установка для наплавлення за додаткової вібрації деталі: 1 – джерело живлення генератор ПСО 500; 2 – силовий контактор; 3 – подаючий механізм ПД підвісної головки АБС; 4 – вібраційний стіл; 5 – автотрансформатор.

Мікроструктуру наплавлених шарів досліджено на поперечному мікрошліфі із використанням електронного мікроскопа EVO 40 XVP. Вимірювання твердості виконано на мікротвердомірі ПМТ-3 з масою наважки 200 г.

Зносостійкість наплавлених шарів досліджено за різних умов зношування. Абразивне зношування незакріпленим абразивом оцінювали згідно ГОСТ 23.208-79 (рис. 3, *а*). Просушений кварцевий пісок з розміром часточок 200...1000 мкм безперервно подавали у зону контакту гумового диску і зразка. Швидкість обертання диску становила 25 (м/с), а сила його притискання до зразка 2,4 (кН). Для оцінювання зношування закріпленим абразивом (рис. 3, *б*) використали абразивний

круг СМ-2 на керамічній зв'язці. Лінійна швидкість тертя при цьому становила 0,4 (м/с), навантаження в зоні лінійного контакту 1,5 (кН).

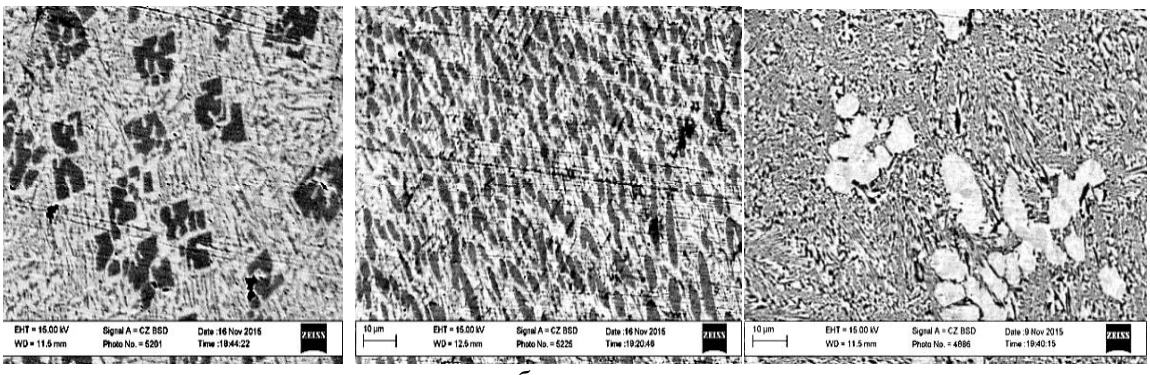
Ударне зношування (рис. 3, *в*) оцінили за сили удару 12 кДж кулькою Ø25 мм зі сталі ШХ 15, яка падала на досліджувану поверхню з частотою 40 $с^{-1}$. Тривалість експерименту 3600 с. Втрату маси зразків визначали з точністю до 2×10^{-4} г на електронних вагах. Вимірювання зносостійкості при сухому терті на повітрі та у середовищі емульсолу проведено на установці реверсивного руху при навантаженні 300 г та тривалості експерименту 2 год. Форму перерізу доріжок тертя визначено на профілометрі DEKTAK II.



а *б* *в*

Рис. 3 Принципова схема установки.
а – для дослідження абразивного зношування:1– гумовий диск, 2 – пісок, 3 – ємність для збирання абразиву, 4 – зразок;
б. –для дослідження зношування зразків жорстко закріпленим абразивом: 1– зразок, 2 – абразивний круг
в –для дослідження ударного зношування зразків: 1–основа, 2–зразок; 3–індентор, 4–наважка, 5–коромисло, 6–ексцентрик, h–відстань від зразка 10 мм.

З допомогою фазового аналізу встановлено, що метал, наплавлений без вібрації, складається із феритної матриці, легованої хромом, та боридних включень (FeCr)B, $(FeCr)_2B$. Із літературних джерел відомо, що фаза $(FeCr)_2B$ містить меншу кількість хрому та бору, ніж фаза (FeCr)B і характеризується меншою твердістю, проте суттєво більшою пластичністю. Місце розташування включень (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ у структурі наплавленого металу ідентифікували мікроспектральним аналізом на шліфах та виявили, що включення боридів типу (FeCr)B крупні за розміром та темніші за кольором, бориди типу $(FeCr)_2B$ значно дрібніші та світліші (рис. 6).

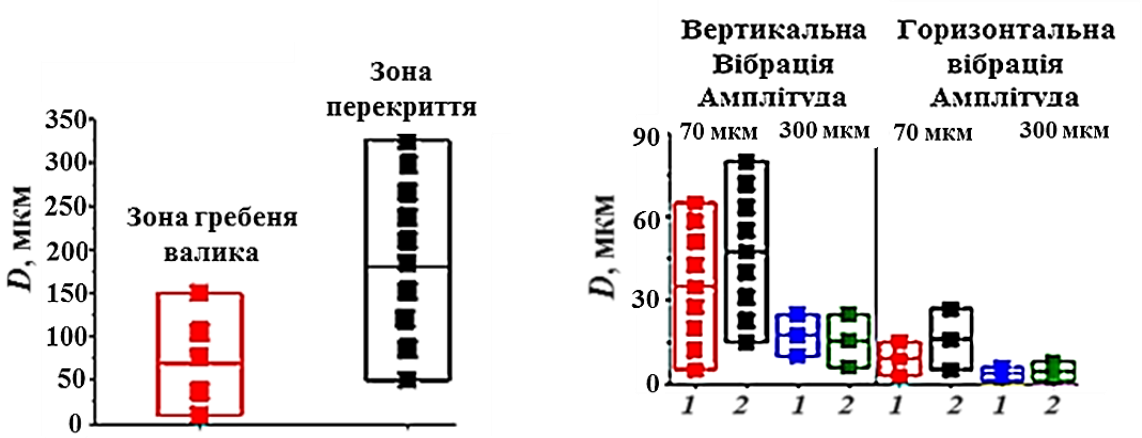


а *б* *в*

Рис. 6. Мікроструктура на гребенях валиків металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С без (а) та з використанням вертикальної (б) та горизонтальної (в) вібрації амплітудою 300 мкм

Встановлено, що подрібнення складових в структурі наплавленого металу залежить і від напряму (вертикальний чи горизонтальний), і від амплітуди вібрації підкладки. Зокрема, дисперсність включень боридів (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ зростає з підвищенням амплітуди вібрації як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках.

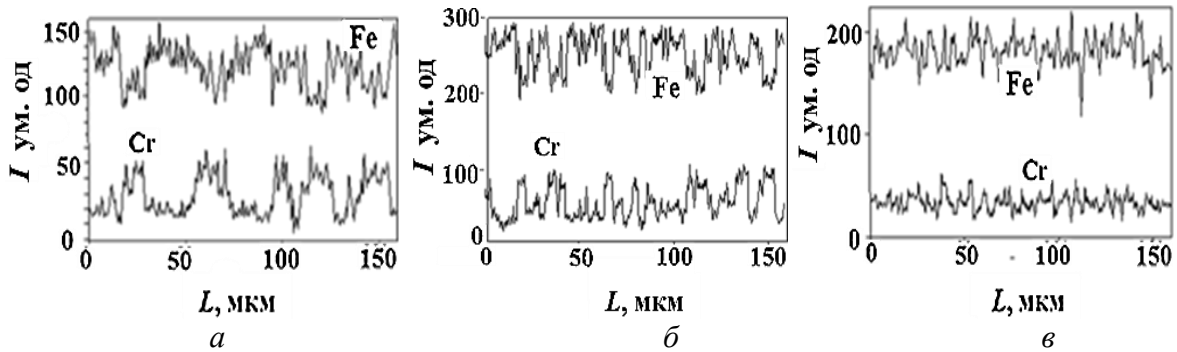
У наплавлених шарах, отриманих за накладання вертикальної або горизонтальної вібрації підкладки амплітудою 300 мкм, бориди (FeCr)B подрібнюються і згладжується їх гострокутна морфологія (рис. 7 *б, в*). При цьому максимальний ефект їх диспергування виявлено за горизонтальної вібрації (рис. 7 *в*). Середній розмір включень боридів визначали, використовуючи програму AxioVizio. У вихідному металі з ПД Х10Р3Г2С без вібрації під час наплавлення середній розмір включень боридів (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ у структурі на гребені валиків змінювався від 10 до 150 мкм, а в зоні їх перекривання – від 50 до 350 мкм (рис. 7 *а*).



а *б*

Рис. 7. Середній розмір D включень боридів у металі, наплавленому ПД Х10Р3Г2С без вібрації (а) і за вертикальної та горизонтальної вібрації (б): 1, 2 – гребінь та зона перекривання валиків

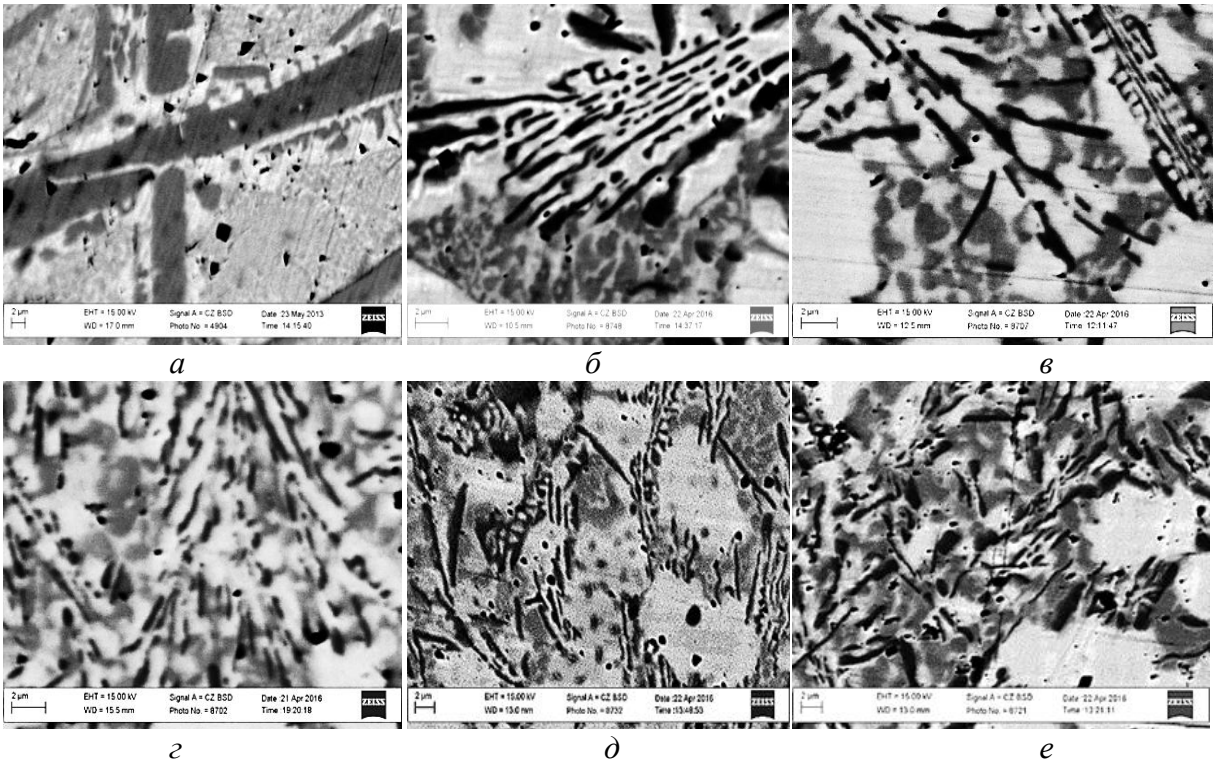
За прикладання під час наплавлення як вертикальної, так горизонтальної вібрації розкид розмірів включень боридів (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ зменшується (рис. 8 *б*). Зокрема, за вертикальної вібрації амплітудою 70 мкм він зменшився у тричі, а амплітудою 300 мкм – у 6 разів порівняно з їхнім розміром у металі, наплавленому без вібрації. За горизонтальної вібрації амплітудою 70 та 300 мкм досягнуто ще сильнішого диспергування, при цьому середній розмір боридів (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ зменшився у 10 та 18 разів відповідно. Вібрація не лише впливає на розміри та форму боридів, а і на гомогенність наплавленого металу.



а *б* *в*

Рис. 8. Розподіл хрому та заліза на відрізку L довжиною 150 мкм у металі, наплавленому ПД Х10Р3Г2С без (а) та з використанням вертикальної (б) та горизонтальної (в) вібрації амплітудою 300 мкм

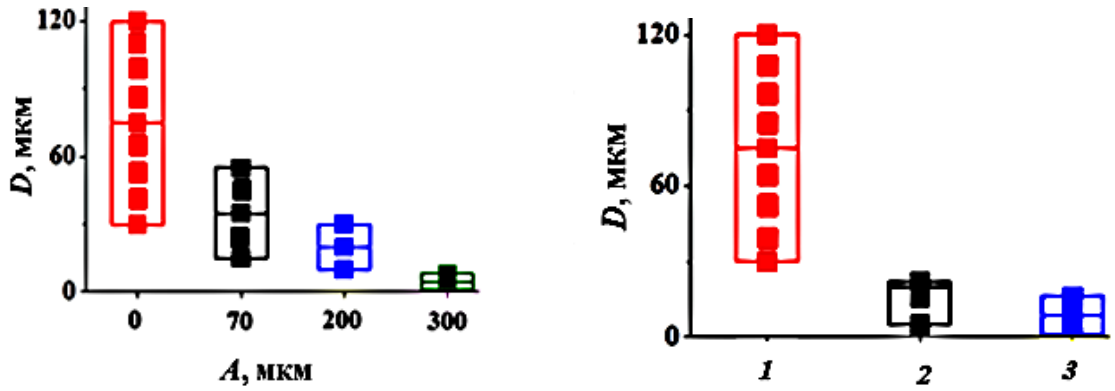
Дослідження розподілу хрому у феритній матриці металу, наплавленого з вібрацією, виявили однорідніший розподіл хрому у феритній матриці, що є ще одним доказом впливу вібрації на диспергування боридів (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ (рис. 9 а). Ширина зони підвищеного вмісту хрому визначає розміри боридних включень, а ширина зон підвищеного вмісту заліза відповідає відстаням між боридами. Із прикладанням вертикальної вібрації амплітудою 300 мкм ширина піків зменшується, а їх густина збільшується у 2,4 рази. За горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм у наплавленому металі виявили найдисперсніші бориди $(FeCr)_2B$ середній розмір яких становив 5 мкм, що також підтверджено розподілом хрому. Отримані результати дають підстави стверджувати, що горизонтальна вібрація істотніше диспергує структурні складові металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С. Перевірено це на структурі металу, наплавленого дротом ПД 80Х20Р3Т за амплітуди коливань підкладки 70, 200 та 300 мкм. Виявлено, що і в цьому випадку структурні складові наплавленого металу (боридні включення) суттєво подрібнювалися зі зростанням амплітуди вібрації під час наплавлення (рис. 9). Зокрема, боридні включення (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ максимально подрібнилися за вібрації амплітудою 300 мкм (рис. 9 *г*). Середній розмір включень при цьому 1…20 мкм (рис. 10 а).



а *б* *в*

г *д* *е*

Рис. 9. Мікроструктура металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т без додавання (а - г) та з додаванням до його шихти 1 % (д) або 2 % (е) мас. ПАМ, без (а) та з використанням під час наплавлення горизонтальної вібрації амплітудою 70 (б), 200 (в) та 300 (г) мкм



а *б*

Рис. 10. Зміна середнього розміру D боридів (FeCr)B, $(FeCr)_2B$ у структурі металу, наплавленого ПД80Х20Р3Т, залежно від амплітуди горизонтальної вібрації А (а) та вмісту порошку ПАМ у шихті ПД без використання вібрації під час наплавлення (б): 1 – наплавлення ПД 80Х20Р3Т базового складу; 2, 3 – з додаванням до його шихти 1 та 2 мас. % порошку ПАМ

Наплавлення із застосуванням вібрації великогабаритних деталей складної форми суттєво ускладнюється або стає неможливим. У цьому випадку запропонували впливати на мікроструктуру наплавленого металу, додаючи до шихти ПД 80Х20Р3Т 1, 2 мас. % порошку ПАМ.Завдяки цьому виникають передумови для реакції окиснення магнію, розташованого в порожнинах шихти ПД, з утворенням дисперсних часточок оксиду магнію, які служать центрами кристалізації і росту кількості зерен з розплаву наплавленого металу. У металі, наплавленому ПД 80Х20Р3Т без додавання ПАМ, голкоподібні крупні бориди (FeCr)B та дрібні $(FeCr)_2B$ розташовані на фоні аустенітної матриці.

Порівняно мікроструктуру металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т базового складу і з додаванням до шихти порошку ПАМ, та встановлено, що легування магнієм сприяє подрібненню боридів та їх глобулюванню (рис. 9 *д, е*). Спектральним аналізом визначено, що після додавання до шихти ПД порошку ПАМ в мікроструктурі наплавленого металу переважали бориди типу $(FeCr)_2B$. У металі, наплавленому ПД 80Х20Р3Т базового складу, середній розмір боридів становив 30…120 мкм, а в наплавленому ПД з додаванням ПАМ їхній діаметр зменшився в середньому у 8 разів (рис. 10 *б*). Внаслідок додавання порошку ПАМ до шихти ПД 80Х20Р3Т у структурі наплавленого шару виділилися дисперсні (до 1 мкм) включення складнолегованих нітридів. Мікрорентгенівським спектральним аналізом встановлено склад включень у мікроструктурі металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т з додаванням до його шихти 2 мас. % порошку ПАМ (рис. 11). Середній розмір включень 0,1…0,5 мкм. В їх складі виявили 8 мас. % Al та по 14 мас. % Ti та Cr.

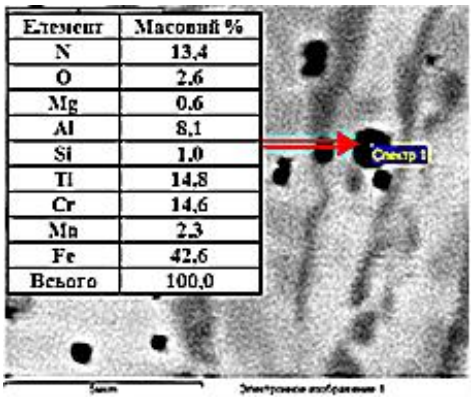


Рис. 11. Мікроструктура та поелементний склад металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т з додаванням до його шихти 2 мас. % порошку ПАМ

Виявили також вплив вібрації на перерозподіл фаз у структурі наплавлених шарів. У металі, наплавленому без вібрації ПД Х10Р3Г2С, де середній розмір боридних включень 175 мкм, співвідношення фаз становило:

$(FeCr)B:(FeCr)_2B$ – 4:1. Внаслідок диспергування боридних включень (за горизонтальної вібрації підкладки під час наплавлення) співвідношення фаз змінилося. Зокрема, за досягнення середнього розміру боридів 10 мкм вміст фази $FeCr_2B$ у структурі наплавленого металу збільшився, а співвідношення фаз стало $(FeCr)B/(FeCr)_2B$–2,5/4, а за досягнення максимального диспергування, коли середній розмір фази $FeCr_2B$ становив 5 мкм, співвідношення фаз змінилося $(FeCr)B/(FeCr)_2B$–1/5 (рис. 12 *а*).

У структурі металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т, відбулось диспергування боридних включень, а також, перерозподіл фаз внаслідок впливу вібрації під час наплавлення (рис 12 *б*). У вихідній структурі, де середній розмір боридних включень становив 70 мкм співвідношення фаз таке: $(FeCr)B/(FeCr)_2B$ – 3:1. За максимального подрібнення боридних включень (їх середній розмір 5 мкм) вміст твердої фази (FeCr)B зменшився, а пластичної фази $(FeCr)_2B$ збільшився $(FeCr)B/(FeCr)_2B$–1:5.

Перерозподіл фаз у структурі наплавленого металу за використання вібрації зумовлений збільшенням кількості центрів кристалізації. Під час кристалізації розплаву без вібрації центрів кристалізації небагато, тому є умови для утворення, в першу чергу, боридних включень (FeCr)B, що виростають до великих розмірів. При цьому матриця збіднюється хромом. Вміст хрому у боридних включеннях (FeCr)B досягає 18, а бору 10 мас. %, і в матриці зменшується до 4 мас. %. Під час кристалізації за дії вібрації новоутворені кристали першого роду внаслідок кавітаційного впливу руйнуються, утворюючи велику кількість нових центрів кристалізації. Це сприяє формуванню, в першу чергу, боридів з нижчим вмістом бору, зокрема $(FeCr)_2B$. Для утворення таких боридів потрібно менше хрому та бору (хрому 9, а бору 6 мас. %), що зумовлює їх більшу кількість (рис.12).

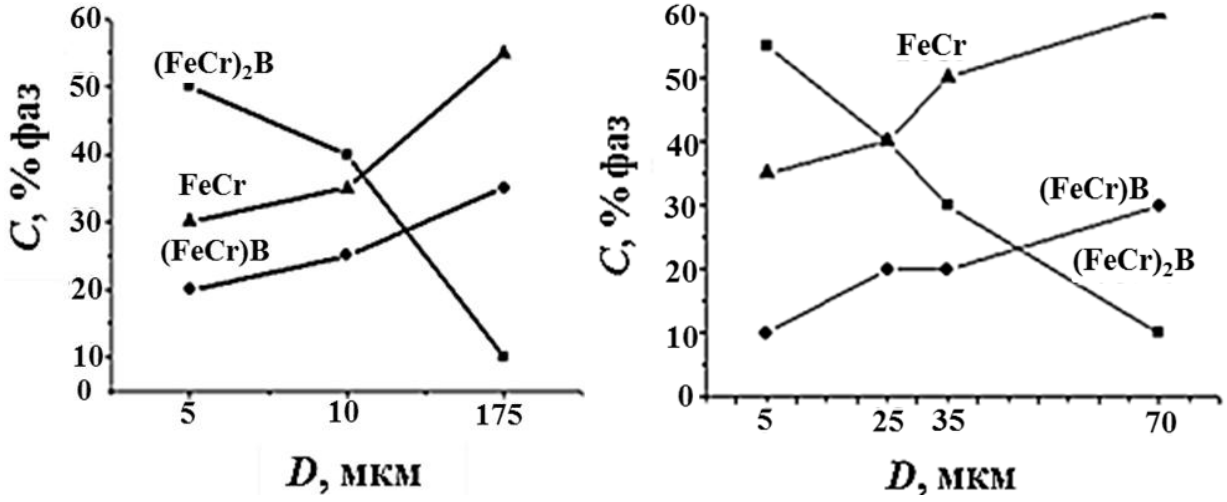


Рис. 12. Взаємозв'язок між фазовим складом С структурних складових і середніми значеннями їх розміру D в металі, наплавленому ПД Х10Р3Г2С (а) та ПД 80Х20Р3Т (б)

Механічні характеристики наплавлених шарів

Вплив вібрації на мікротвердість металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С, оцінили поперек наплавлених валиків (рис. 13). Середня мікротвердість металу, наплавленого без вібрації, коли середній розмір боридних фаз становив 175 мкм, досягла ~600 HV (рис. 13, крива 1). Зі зростанням амплітуди вібрації діаметр боридних включень зменшується, що зумовлює зростання мікротвердості.

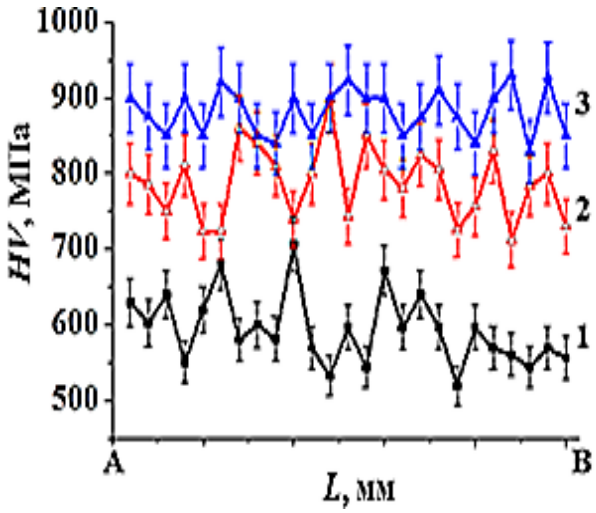


Рис. 13. Зміна мікротвердості HV поперек валиків металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С без (1) та з використанням під час горизонтальної вібрації амплітудою 70 (2) та 300 (3) мкм. L - відстань від центру гребеня валика А до центру зони його перекривання з суміжним валиком В

Зокрема за горизонтальної вібрації підкладки амплітудою 70 мкм, коли середній розмір фаз 10 мкм, середнє значення мікротвердості наплавленого металу зросло до ~790 HV (рис. 13, крива 2). Зі збільшенням амплітуди вібрації до 300 мкм середній розмір боридних включень зменшився до 5 мкм, що спричинило підвищення середнього значення мікротвердості до 870 HV (рис. 13, крива 3). Загалом мікротвердість металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С за горизонтальної вібрації підкладки, підвищилася у 1,5 рази.

Мікромеханічні характеристики наплавленого металу визначили методом динамічного індентування та склерометрії. Встановли, що модуль Юнга металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С без вібрації, становив 271 ГПа. У металі, наплавленому за горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм, він підвищився до 350 ГПа. Отже, за цим показником механічні властивості наплавленого металу поліпшилися (глибина проникнення індентора зменшилася на 15 %, а опір матеріалу проникненню зріс на 20 % порівняно із металом, наплавленим без вібрації).

Середнє значення мікротвердості металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т без вібрації, становило 700 HV (рис. 14). За використання горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм мікротвердість зросла до 930 HV. Водночас розкид значень за амплітуди 70 та 200 мкм залишився суттєвим (рис. 14). Однак горизонтальна вібрація амплітудою 300 мкм найсильніше знизила розкид значень мікротвердості, що пов'язали з максимальним диспергуванням структурних складових. Модуль Юнга металу, наплавленого цим ПД, зріс від 310 (без вібрації під час наплавлення) до 360 ГПа (за горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм).

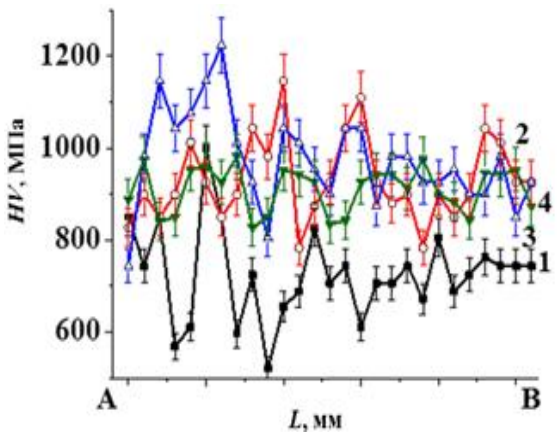


Рис. 14. Зміна мікротвердості металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т без застосування вібрації (1) та з використанням під час наплавлення горизонтальної вібрації амплітудою 70 (2), 200 (3) та 300 (4) мкм.

Після додавання до шихти ПД базового складу порошку ПАМ механічні характеристики наплавленого ним металу поліпшилися. При цьому середнє значення мікротвердості металу зросло від 700 до 850 HV внаслідок утворення у його мікроструктурі значної кількість складнолегованих нітридів з високою твердістю. Додавання ПАМ у шихту ПД впливає на структурно-фазовий стан наплавленого шару, підвищує напруження на стиск другого роду в наплавленому металі з 281 до 378 МПа, зумовлює подрібнення боридів (FeCr)B, $FeCr_2B$, підвищує

механічні характеристики наплавленого металу (на 15 % зріс модуль Юнга, а опір матеріалу проникненню індентора зріс на 19 %).

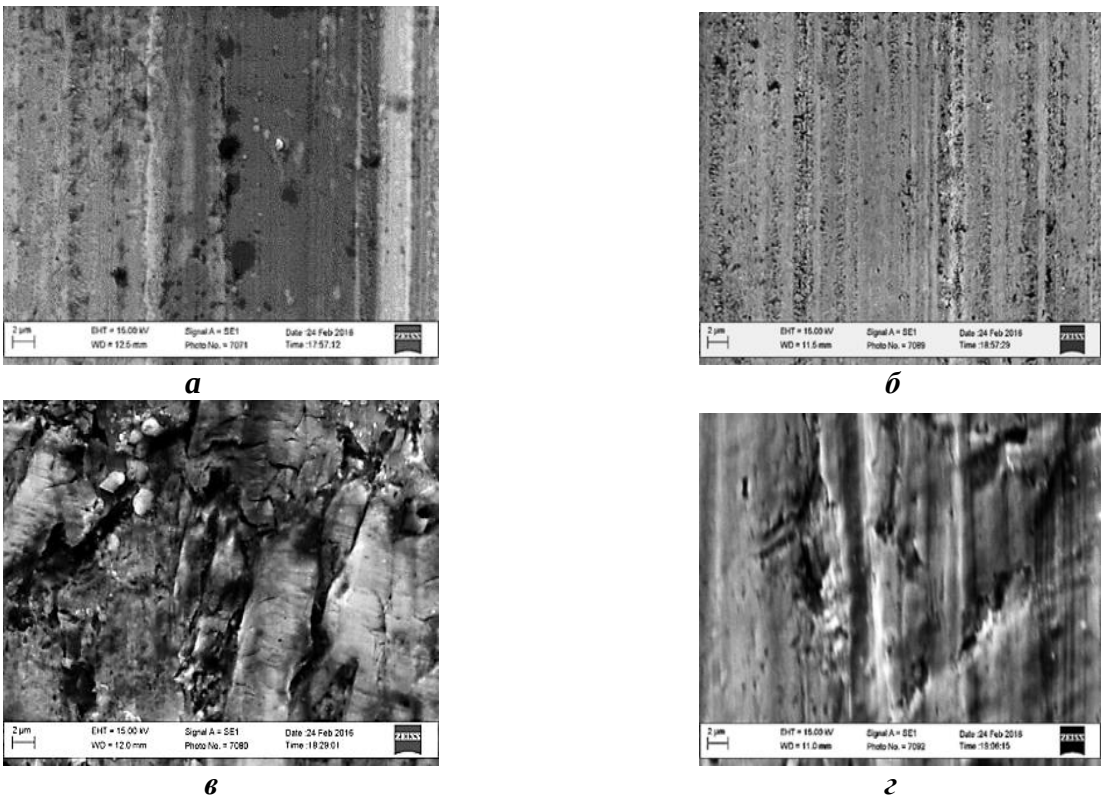
Зносостійкість наплавлених шарів

Досліджено зносостійкість наплавленого металу за умов абразивного зношування та розкрито механізми виникнення пошкоджень у наплавлених шарах залежно від складу використаного ПД та технології наплавлення. Встановлено, що шари наплавлені в умовах механічної вібрації мають підвищену абразивну зносостійкість. Зокрема, абразивна зносостійкість наплавленого шару закріпленим абразивом зросла в 2,5 рази, а незакріпленим в 2,3 рази, в умовах циклічного ударного навантаження – в 2,8 рази. Підвищення зносостійкості шарів, наплавлених в умовах механічної вібрації, зумовлено суттєвим зменшенням розміру дисперсних зміцнювальних фаз (боридів) та зміною їх фазового складу. Зокрема, зі зменшення середнього розміру боридних включень від 175 до 5 мкм підвищення рівня напружень стиску другого роду в наплавленому шарі і як наслідок зросла його мікротвердість – з 700 до 930 МПа. Зі збільшенням вмісту фази $(FeCr)_2B$ у наплавленому шарі підвищується модуль Юнга та опір крихкому руйнуванню, що також вплинуло на зростання зносостійкості наплавленого шару (табл. 1).

Таблиця 2. **Відносна зносостійкість наплавленого металу з ПД Х10Р3Г2С за умов абразивного зношування по відношенню до наплавленого металу без вібрації**

Умови наплавлення	**Без вібрації**	**Горизонтальна вібрація**	
Амплітуда механічних коливань, мкм	-	70	300
Середній розмір боридів, мкм	175	10	5
Закріпленим абразивом	1	1,4	2,5
Незакріпленим абразивом	1	1,5	2,3
За умов ударних навантажень	1	2,4	2,8
Співвідношення фаз (FeCr)B/$(FeCr)_2B$	4/1	2,5/4	1/5

Характер пошкоджень на поверхні наплавлених шарів після тертя добре узгоджується з втратами маси зразків. На поверхні тертя наплавленого металу без застосування вібрації присутні глибокі, майже паралельні, канавки та сліди від викришених боридів (FeCr)B (рис. 15, *а*). У зоні контактування металу, наплавленого за горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм, з абразивним кругом практично не було крихких відколів, оскільки збільшується кількість пластичної фази $(FeCr)_2B$ (рис. 15, *б*). Це узгоджується із морфологією поверхні зношування, на якій спостерігали неглибокі, дрібні і нерівномірно розташовані подряпини.

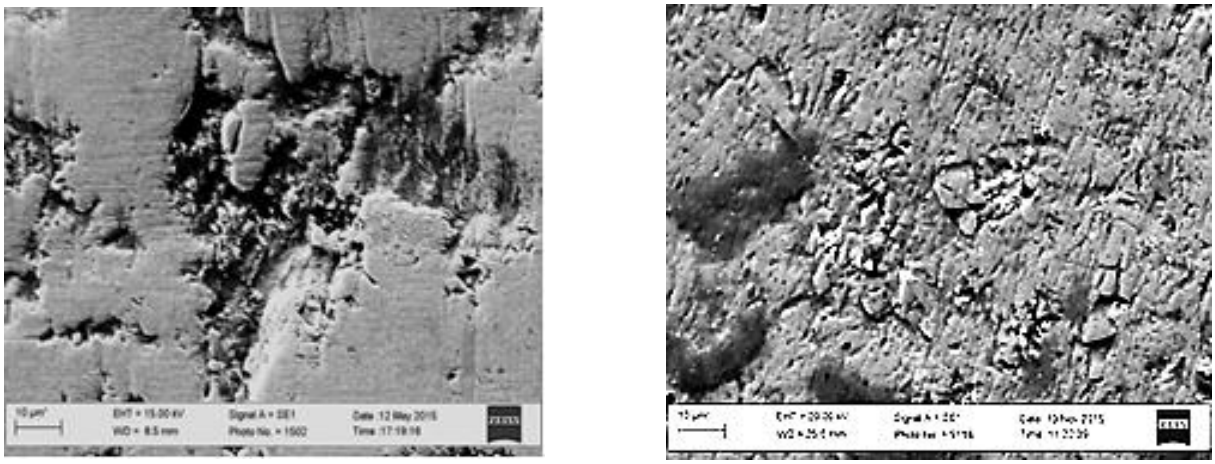


а *б* *в* *г*

Рис. 15. Морфологічні особливості поверхонь тертя металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С без (а, в) та за використання горизонтальної (б, г) вібрації зразків амплітудою 300 мкм, для зношування закріпленим (а, б) і незакріпленим (в, г) абразивом

За зношування незакріпленим абразивом металу наплавленого без вібрації основним механізмом зношування є викришування твердих боридів (FeCr)B (рис. 15 *в*). Причому, незакріплений абразив суттєво сприяє цьому. За наплавлення з використанням горизонтальної вібрації в структурі металу виділялися дрібні пластичні включення боридів $(FeCr)_2B$. Тому їх викришування із феритної матриці ускладнилося. Як наслідок, знос наплавленого металу також знизився, а на поверхні зношування спостерігали лише неглибокі вищербини (рис. 15, *г*).

Характер ушкоджень поверхні наплавленого металу за ударних навантажень аналізували на гребенях валиків та в зоні їх перекриття із суміжними валиками. На гребенях валиків в металі, наплавленому без вібрації, зафіксували високу густину і локальність пошкоджень (рис. 16 *а*). Пошкодження на гребенях валиків розпочиналося з пластичного деформування, порушення когезивного зв’язку між твердими боридами і пластичнішою матрицею з подальшим вилущуванням спочатку великих, а потім і дрібніших боридів з металу через їх недостатню силу зчеплення з матрицею. В зоні ж перекриття валиків області вилущування збільшувалися за розмірами і наплавлений метал пошкоджувався внаслідок розтріскування і вищерблення боридів (рис. 16, *б*).



а *б*

Рис. 16. Морфологія ушкоджень, спричинених зношуванням від ударних навантажень металу, наплавленого ПД Х10Р3Г2С без застосування вібрації (а), за горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм (в)

За використання горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм змінилося співвідношення фаз і морфологія структурних складових наплавленого шару. Така структурно-фазова композиція якісно змінила характер впливу ударних навантажень. Основним чинником зношування металу і на гребенях валиків, і в зоні їх перекриття стає здатність наплавленого шару пластично деформуватися і таким чином релаксувати напруження, що виникають під час випробування на ударне зношування. Це властиве металу на гребенях валиків і в зоні їх перекриття та пов'язане із найвищою дисперсністю пластичної фази $(FeCr)_2B$. Відзначили також найнижчу (з усіх аналізованих варіантів формування наплавленого шару) схильність поверхневих шарів до розтріскування металу, наплавленого за використання горизонтальної вібрації (рис. 16, б).

Накладання вібрації під час наплавлення металу з ПД 80Х20Р3Т, як і для металу, наплавленого з ПД Х10Р3Г2С, також приводить до суттєвого зменшення середнього розміру боридних включень, і, як наслідок, зростає його зносостійкість (табл. 3).

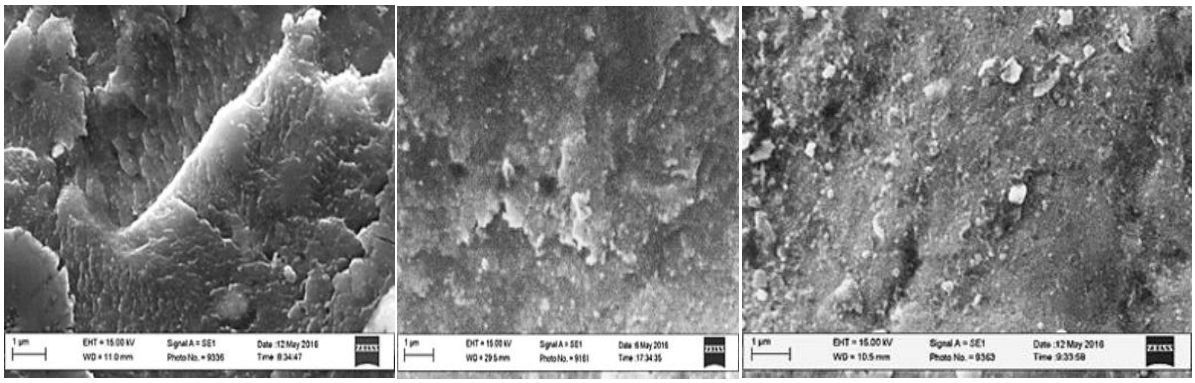
Таблиця 3. **Відносна зносостійкість наплавленого металу з ПД 80Х20Р3Т по відношенню до наплавленого металу без вібрації**

Вид зношування	**Без вібрації**	**Горизонтальна вібрація амплітудою, мкм**		
		70	**200**	**300**
Середній розмір боридів, мкм	70	35	25	5
Закріпленим абразивом	1	0,9	1,2	1,7
Незакріпленим абразивом	1	1,3	1,5	1,7
За умов ударних навантажень	1	1	1,3	2
Співвідношення фаз $(FeCr)B/(FeCr)_2B$	3:1	3:2	2:4	1:5

Зокрема, із зменшенням середнього розміру боридних включень від 70 до 5 мкм за умов зношування закріпленим та незакріпленим абразивом зносостійкість металу наплавленого зростає в 1,7 разів, а за зношування під циклічним ударним навантаженням – вдвічі.

Проаналізували морфологію ушкоджень на поверхні за таких умов зношування і виявили елементи крихкого мікророзтріскування металу, наплавленого без вібрації (рис.

17, *а*). Разом з тим не спостерігали зон істотного викришування, що зв'язали з високою пластичністю аустенітної матриці та присутністю зміцнювальної пластичної фази $(FeCr)_2B$. У наплавленому металі, за накладання горизонтальної вібрації, в результаті зношування зафіксували ознаки пластичного деформування (рис. 17, *б*). Пошкодження наплавленого



а *б* *в*

Рис. 17. Морфологія поверхні зношування за ударних навантажень металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т без (а) та з застосуванням горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм (б), та ПД 80Х20Р3Т з додаванням до шихти 1 мас. % ПАМ (в)

металу відбувалося шляхом відшарування поверхневого шару оксидів.

Додавання до шихти ПД 80Х20Р3Т 1 мас. % ПАМ сприяє підвищенню зносостійкості наплавленого металу в 1,6 рази за умов зношування закріпленим та незакріпленим абразивом; за зношування під дією циклічним ударним навантаженням зносостійкість підвищилася у 1,8 разів порівняно з металом, наплавленим ПД базового складу (рис. 18).

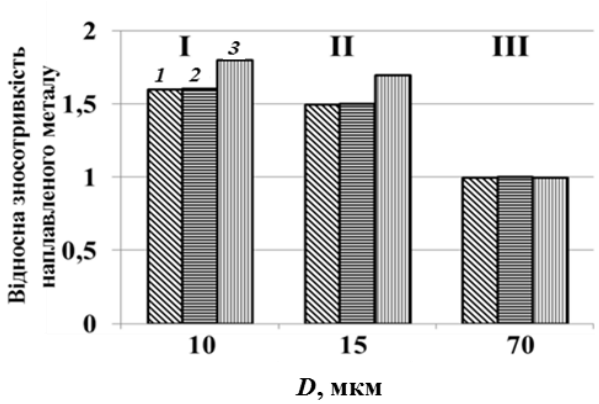


Рис. 18. Відносна зносостійкість наплавленого металу ПД80Х20Р3Т в залежності від середнього розміру боридів (I)–1 мас %, (II)–2 мас % та (III) та без порошку ПАМ, (1) закріпленим, (2) незакріпленим абразивом (3) при дії ударних навантажень порівняно з вихідним наплавленим металом

Це зростання зумовлено підвищенням твердості наплавленого шару як внаслідок диспергування зміцнювальної боридної фази, так і через додаткове виділення дрібнодисперсних складнолегованих нітридів у структурі наплавленого шару.

Механізм пошкодження поверхні металу, наплавленого ПД 80Х20Р3Т з додаванням до його шихти 1 мас. % ПАМ, під час випробовувань на абразивне зношування також змінився із крихкого на пластичний.

Висновки

1. Встановлено, що вібрація деталі під час її наплавлення зумовлює диспергування структури наплавленого металу, яке залежить від параметрів коливань. Внаслідок горизонтальної вібрації амплітудою 300 мкм середній розмір окремих боридних включень зменшується від 250…300 до 4…5 мкм.

2. Механічна вібрація сприяє перерозподілу фаз під час наплавлення, через що мікротвердість наплавленого металу підвищується від 600 до 870 HV за горизонтальної вібрації та рівномірніше розподіляється на поверхні наплавленого металу.

3. Наплавлені шари, отримані за горизонтальної вібрації, виявили підвищену (у 2,3–2,5 рази) абразивну зносостійкість за тертя закріпленим та незакріпленим абразивом порівняно з шаром, наплавленим без вібрації. Розкрито особливості механізму зношування, згідно з яким підвищення зносостійкості шару, отриманого за використання вібрації, пов'язали з меншою кількістю вищербин на поверхні тертя через подрібнення боридних включень.

4. Встановлено, що вібрація під час наплавлення шарів підвищує (у 1,8 рази) їх стійкість за циклічного ударного навантаження. Основним чинником впливу на ударне зношування наплавленого металу стає його здатність пластично деформуватися і таким чином релаксувати напруження.

5. Виявлено, що додавання до шихти ПД базової системи Fe–Cr–B–C порошку ПАМ (1 мас. %) сприяє подрібненню включень боридів у наплавленому металі (до 7 разів).

6. Встановлено, що порошок ПАМ у шихті ПД 80Х20Р3Т сприяє виділенню в структурі наплавленого шару дисперсних (не більше за 1 мкм) включень складнолегованих нітридів, які суттєво підвищують мікротвердість (в 1,2 рази) і, відповідно, зносостійкість (у 1,5 рази) наплавлених шарів, а механізм зношування під час випробовувань на абразивне зношування змінюється із крихкого на пластичний.

7. Дослідно-промислова перевірка, виконана у "Львівському КБ" та "Терміналі-НВКП", підтвердила, що запропоновані методи диспергування структури підвищують твердість і зносостійкість шарів, наплавлених ПД базової системи Fe–Cr–B–C, і є перспективними для підвищення ресурсу деталей машин і агрегатів, які експлуатуються за умов абразивного та ударно-абразивного зношування, а тому у багатьох випадках можуть бути альтернативними до дорогих вольфрам-, молібден-, ніобіймістких електродних матеріалів.

M. Student, H. Pokhmurs'ka, A. Sudakov, A. Dzyubyk, A. Voitovych
[1]Karpenko Physico-mechanical institute of the NAS of Ukraine
Lviv Polytechnic National University, Ukraine
[3]National technical university "Dnipro Polytechnic", Ukraine

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CLADED LAYERS OF CORE WIRE FOR MECHANICAL VIBRATION OF PARTS

For the first time, regularities of the influence of the direction and the amplitude of the mechanical vibration of the substrate on the structure-phase composition, morphology and the dimensions of the reinforcing inclusions in the structure of the layers deposited with economically verified CW-Fe-Cr-B-C under the flux layer were established. It is established that mechanical vibration changes the phase composition of the deposited layer, the FeCrB phase decreases, and the $FeCr_2B$ phase increases. The parameters of vibration of the substrate during surfacing of its surface have been optimized to modify the structure of the weld metal and to achieve maximum wear resistance. For the first time, it was proposed to grind the boride inclusions in the structure of the deposited layers by adding to the composition of the charge charge of the Fe-Cr-B-C PAM powder (60% Al 40% Mg). It is established that after adding 1 wt. adding 1% by weight of powder, dispersion of the strengthening boride phase is increased by 7 times. It was first established that in the presence of CW 80Cr20B3Ti powder in the structure of the deposited layer, fine-dispersed (up to 1 μm) inclusion of complexly-substituted nitrides, which significantly increase the microhardness (1.2 times) and, respectively, wear resistance (1.5 times) of welded layers.

Key words: *core wires, abrasive wear resistance, deposited layers, microstructure, boride inclusions*

Впервые установлены закономерности влияния направления и амплитуды механической вибрации подложки на структурно-фазовый состав, морфологию и размеры укрепляющих включений в структуре слоев, наплавленных экономнолегированных ПП системы Fe-Cr-B-C под слоем флюса.

Установлено, что механическая вибрация изменяет фазовый состав наплавленного слоя, количество фазы FeCrB уменьшается, а фазы FeCr2B растет. Оптимизированы параметры вибрации подложки во время наплавки ее поверхности для модификации структуры наплавленного металла и достижения максимальной износостойкости. Впервые предложено измельчать боридные включения в структуре наплавленных слоев путем добавления в состав шихты ПП системы Fe-Cr-B-C порошка ПАМ (60% Al 40% Mg). Установлено, что после добавления 1 мас. % порошка диспергирование укрепляющей боридной фазы увеличивается в 7 раз. Впервые установлено, что при наличии в шихте ПП 80Х20Р3Т порошка ПАМ в структуре наплавленного слоя выделяются мелкодисперсные (до 1 мкм) включения сложнолегированных нитридов, которые ощутимо повышают микротвердость (в 1,2 раза) и, соответственно, износостойкость (в 1,5 раза) наплавленных слоев

Ключевые слова: *порошковые проволоки, абразивная износостойкость, наплавленные слои, микроструктура, боридные включения.*

Література

1. Похмурська Г. В. Вплив вібрації під час наплавлення захисного шару на його мікроструктуру та ударно-абразивне зношування / Г. В. Похмурська, М. М Студент, О. С Ланець, А. А Войтович // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. –51, №1. – С. 107–111.
2. Войтович А. А. Мікростуктура та опір абразивному зношуванню вібронаплавленого металу з порошкового дроту базової системи Fe–Cr–B / А. А Войтович, Г. В. Похмурська, М. М Студент, О. З Студент // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – 52, №3. – С. 63–68.
3. Войтович А. А.Особливості формування та руйнування наплавлених шарів з порошкових дротів системи Fe–Cr–B–C за ударних навантажень / А. А Войтович, Г. В. Похмурська, М. М Студент, О. З Студент // Проблеми трибології.-2015. – 78, №4. – С. 105–113.
4. Похмурская Г. В. Влияние высокочастотных механических колебаний изделия на структуру и износостойкость наплавленного металла Х10Р3Г2С / Г. В. Похмурська, М. М Студент, А. А Войтович, О. З Студент, А. Р. Дзюбик // Автоматическая сварка. – 2016. – №10.-С. 22–27.
5. Похмурська Г. В., Студент М. М., Дзюбик А. Р., Войтович А. А., Хлопик О. П. Корозійна тривкість вібронаплавленого металу з порошкових дротів базової системи Fe-Cr-B / Г. В. Похмурська, М. М Студент, А. Р. Дзюбик, А. А Войтович, О. П. Хлопик // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – 52, №5. – С. 83–87.

Надійшла 02.07.19

References

1. Pokhmurska H. V., Student M. M, Lanets O. S, Voitovych A. A (2015) Vplyv vibratsii pid chas naplavlennia zakhysnoho sharu na yoho mikrostrukturu ta udarno-abrazyvne znoshuvannia [Influence of vibration during surfacing of the protective layer on its microstructure and impact-abrasive wear]. *Fiz.-khim. mekhanika materialiv – Physico-Chemical Mechanics of Materials, 1 (51),* 107–111 [in English].
2. Voitovych A. A, Pokhmurska H. V., Student M. M, Student O. Z (2016) Mikrostuktura ta opir abrazyvnomu znoshuvanniu vibronaplavlenoho metalu z poroshkovoho drotu bazovoi systemy Fe–Cr–B [Microstructure and resistance to abrasive wear of vibrofluid metal from core wire of the base system Fe-Cr-B]. *Fiz.-khim. mekhanika materialiv – Physico-Chemical Mechanics of Materials, 3 (52),* 63–68 [in English].
3. Voitovych A. A., Pokhmurska H. V., Student M. M., Student O. Z. (2015) Osoblyvosti formuvannia ta ruinuvannia naplavlenykh shariv z poroshkovykh drotiv systemy Fe–Cr–B–C za udarnykh navantazhen [Peculiarities of the formation and destruction of surfaced

layers of powdered wires of the Fe-Cr-B-C system for ipact loads]. *Problemy trybolohii – Problems of Tribology, 4 (78),* 105–113 [in English].
4. Pokhmurskaia H. V., Student M. M., Voitovych A. A., Student A. Z., Dziubyk A. R. (2016) Vlyianye vыsokochastotnыkh mekhanycheskykh kolebanyi yzdelyia na strukturu y yznosostoikost naplavlennoho metalla Kh10R3H2S [The effect of high-frequency mechanical vibrations of the product on the structure and wear resistance of the deposited metal X10B3Mn2Si]. *Avtomatycheskaia svarka – Automatic welding, 10,* 22–27 [in English].
5. Pokhmurska H. V., Student M. M., Dziubyk A. R., Voitovych A. A., Khlopyk O. P. (2016) Koroziina tryvkist vibronaplavlenoho metalu z poroshkovykh drotiv bazovoi systemy Fe-Cr-B [Corrosion resistance of vibrofluidic metal from core wires of Fe-Cr-B base system]. *Fiz.-khim. mekhanika materialiv – Physico-Chemical Mechanics of Materials, 5 (52),* 83–87 [in English].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-148-157

О. М. Давиденко, д-р техн. наук, **А. О. Ігнатов,** канд. техн. наук

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

МЕХАНІКА ЕФЕКТИВНОГО РУЙНУВАННЯ ГІРСЬКИХ ПОРІД ШАРОШКОВО-ЛАНЦЮГОВИМИ ДОЛОТАМИ

Лабораторними і аналітичними прийомами досліджень встановлено та обґрунтовано основоположні принципи конструювання високопродуктивних комбінованих доліт, а також розглянуто ключові аспекти механіки елементарного акту руйнування гірської породи з максимальним урахуванням її механічних властивостей та оцінкою впливу середовища руйнування.

Розроблено конструкцію комбінованого ланцюгового дискового долота з можливістю саморегулювання його робочого органу та забезпеченням значної ефективності механізму руйнування різних за твердістю гірських порід. Аналітично та практично доведено, що під дією робочого органу комбінованого долота в гірській породі виникає напруга зсуву, яка призводить до генерування пружних хвиль руйнування, у міру поширення яких частина енергії витрачається на здійснення роботи руйнування, а інша її частина, змінюючи напрям руху, розсіюється в масиві. Показано, що до параметрів хвилі, які визначають процес руйнування, слід віднести напругу, інтенсивність, тривалість і спектральний склад. Встановлено та формалізовано наявність механізму поширення пружної хвилі в гірській породі і його супроводження безперервним поглинанням енергії середовищем і явищем дисперсії. Доведена достатня технологічність комбінованих доліт, особливо за умов зменшення коефіцієнта поглинання, зменшення непродуктивних втрат, що переводять енергію хвилі в тепло, збільшення відведення енергії з інструменту в породу.

Механізм поглинання енергії породою значною мірою визначає характер процесу руйнування; за умов значного поглинання, навіть при короткочасних навантаженнях, процес може вважатися квазістатичним, якщо ж поглинання енергії мале – порівняно тривалі навантаження призводять до динамічного режиму руйнування.

Отримані результати лабораторних і аналітичних досліджень є базовими для проектування конструктивних характеристик окремих вузлів комбінованих доліт. Дані з механіки руйнування гірських порід є основою подальших дослідницьких робіт з розробки

технологічних заходів експлуатації доліт за умов варіювання властивостей масиву та самого робочого середовища.

Ключові слова: *комбіноване долото, механізм руйнування, гірська порода, напруга, енергія, пружна хвиля.*

Успішний розвиток економіки України неможливий без потужної мінерально-сировинної бази, для створення якої потрібне збільшення об'ємів і продуктивності основного виду геологорозвідувальних робіт – буріння свердловин.

Виробничий цикл буріння свердловин різного призначення складається з великої кількості трудомістких, енергоємних, складних і дорогих процесів: руйнування гірської породи на забої; видалення зруйнованої породи з-під торця породоруйнівного інструменту і транспортування її на поверхню; підтримка стінок свердловини в стійкому стані; спуску і підйому бурового інструменту. Останній названий вид операцій виробничого циклу спорудження свердловин є найтривалішим за часом, а крім того, достатньою мірою трудомістким. [1].

Аналіз досвіду буріння свердловин різного призначення показав, що високі техніко-економічні показники окремих процесів і усього циклу в цілому можуть бути досягнуті, зокрема, при використанні породоруйнівного інструменту високої стійкості, який має значний ресурс роботи на забої.

Конструктивні і інші особливості породоруйнівного інструменту багато в чому визначаються глибиною свердловини і її призначенням. З усієї номенклатури породоруйнівного інструменту для проходки свердловин різного призначення шарошкові долота можна вважати, мабуть, найголовнішими і найбільш поширеними. Шарошкові долота, як за конструкцією, так і за технологією виготовлення, є найскладнішими з усього інструменту для буріння свердловин [2].

У машинобудуванні важко знайти аналогічний інструмент, умови роботи якого були б такими ж складними і практично неконтрольованими, як у бурових шарошкових доліт. Значна енергоємність руйнування гірських порід спричиняє високу міру енергетичної завантаженості елементів конструкції доліт, особливо опор шарошок.

Тому однією з основних причин виходу доліт з ладу є руйнування опорних підшипників. З метою усунення вказаного недоліку був початий випуск шарошкових дискових доліт.

На відміну від звичайних шарошкових доліт, дискові дозволяють при одному і тому ж діаметрі долота розмістити потужніші опори. Крім того, диски доліт обертаються навколо своєї осі з числом обертів, значно меншим за число обертів шарошок звичайних доліт, що позитивно позначається на стійкості їх опор і дозволяє збільшити їх працездатність.

Посилення опорного вузла відкрило шлях до подальшого вдосконалення дискових шарошкових доліт у напрямі збільшення їх робочої площі. Це було реалізовано в конструкції дискового ланцюгового долота [3], яка характеризується наступним. У лапах такого долота закріплено дві осі – верхня і нижня, на яких розміщені зірочки і зубчасті диски відповідно. Зубчастий ланцюг, що сполучає в єдину кінематичну систему зірочки і диски, є основним породоруйнівним елементом, роль допоміжного грають зуби дисків. Технічно і конструктивно виправдана довжина ланцюга дозволяє істотно збільшити ресурс роботи долота на забої. В той же час, сфера застосування дискових ланцюгових доліт обмежена м'якими і середніми породами, де їх основна перевага – значний ресурс роботи – проявляється найяскравіше. При переході в твердіші породи запропоноване технічне рішення конструкції ланцюгового долота багато в чому неприйнятне. Аналіз механізму руйнування різних за твердістю порід і кінематики роботи доліт дозволив дійти висновку, що доцільною є розробка двох типів ланцюгових доліт – для проходки виключно твердих порід і розбурювання розрізів м'яких порід з твердими пропластками.

Мета статті – розгляд конструктивних параметрів комбінованого шарошково-ланцюгового дискового долота і особливостей механіки його роботи на забої свердловини.

При проведенні досліджень використовувалась комплексна аналітико-експериментальна методика, яка дозволяє отримувати цілком об'єктивні дані щодо взаємодії окремих конструктивних елементів шарошково-ланцюгових доліт. Вплив промивних рідин на процеси при бурінні свердловин обумовлений, в основному, адсорбцією, що може носити фізичний або хімічний характер. Для вивчення явищ, які протікають на границі розподілу «гірська порода – промивна рідина», було застосовано метод ІЧ-спектроскопії, в основі якого лежить принцип залежності утворення хімічних сполук від зв'язку між адсорбційним поводженням і електронною будовою адсорбенту й адсорбату.

Узагальнення вітчизняного і зарубіжного досвіду проходки свердловин в породах, що чергуються за твердістю, дозволило виділити два основні прийоми. Перший полягає в застосуванні різних типів доліт, відповідних породам, що руйнуються. Другий – у використанні доліт з комбінованим озброєнням. Перший варіант характеризується значним збільшенням часу, необхідного на спускопідіймальні операції, що зрештою негативно позначається на техніко-економічних показниках будівництва свердловини. Застосування доліт з шарошками, оснащеними комбінованим озброєнням, призводить до зниження механічної швидкості буріння, порівняно з її показниками, досягнутими використанням однотипних доліт у відповідних породах.

Із сказаного можна зробити висновок – конструкція долота повинна передбачати почергове включення в роботу тих або інших породоруйнівних елементів, відповідно до механічних характеристик руйнованих порід, що дозволить звести до мінімуму недоліки існуючих методів проходки.

Згідно з поставленими умовами, на кафедрі техніки розвідки РКК (НТУ «Дніпровська політехніка») розроблена конструкція комбінованого ланцюгового дискового долота. При цьому враховувалася необхідність виконання наступних вимог: можливість саморегулювання робочого органу, ефективний механізм руйнування різних за твердістю гірських порід, тривалий термін роботи долота на забої [4].

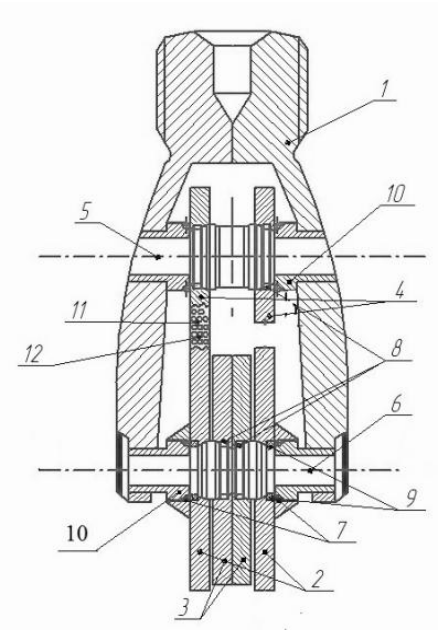


Рис. 1. Загальна схема шарошково-ланцюгового долота

На рис. 1 представлена загальна конструктивна схема долота, де 1 – лапи, 2 – диски, 3 – шарошки, 4 – зірочки, 5 – допоміжна вісь, 6 – ексцентрична вісь, 7 – підшипники кочення, 8 – підшипники ковзання, 9 – спеціальні вкладиші, 10 – замкові втулки, 11 – ланцюги, 12 – зубки, 13 – ізольовані порожнини вкладишів.

Долото працює таким чином: при його вторгненні в м'які гірські породи ланцюги, на зовнішній поверхні яких розміщені зубки, здійснюють руйнування забою свердловини. Ланцюги кінематично пов'язані з породоруйнівними дисками і зірочками, які розміщені на верхній допоміжній осі за допомогою підшипників кочення. Зовнішня поверхня дисків виконана зубчастою. З одного боку, зубки дисків є сполучною ланкою між ними самими і ланцюгом, що виключає

прослизання в системі «диск – ланцюг», а з іншого боку, зубки дисків – це додаткові породоруйнівні елементи долота. Самі ланцюги є зубчастими пластинками, шарнірно сполученими між собою. Породоруйнівні диски, шарошки і зірочки вільно обертаються на осях.

Принцип саморегулювання долота був реалізований у вузлі компонування породоруйнівних дисків з ексцентричною віссю.

Диски посаджені на нижню вісь за допомогою спеціальної конструкції підшипника ковзання, яка є двома ободами – зовнішнім і внутрішнім, між якими вставлений вкладиш.

Для пояснення механізму саморегулювання, особливості конструктивного виконання підшипника ковзання слід розглянути детальніше. Вкладиш вказаного підшипника виконаний порожнистим із спеціальної механічно міцної гуми. В процесі зборки підшипника його порожнисті камери заповнюються спеціальним середовищем через канали високого тиску, сформовані у вкладиші. Положення вкладиша відносно самих дисків і осі долота має бути строго витримане при компонуванні конструкції. Це є необхідною умовою роботи механізму саморегулювання.

Стисливість середовища, що заповнює порожнини вкладиша, може бути забезпечена за рахунок насичення відповідних технічних масел інертними газами, наявність яких потрібна для запобігання фізико-механічним перетворенням в робочому середовищі.

З схеми долота видно, що диски з ланцюгами мають певний виліт за контактну поверхню шарошок – це необхідно для забезпечення їх роботи виключно в м'яких породах. При переході в твердіші породи здійснюється вертикальне переміщення дисків з ланцюгами, тобто їх відхід за робочу поверхню шарошок. Цей процес здійснюється за рахунок наявності в опорах дисків вкладишів, і проходить він за наступною схемою. Вертикальне переміщення дисків вгору викликає певне скорочення об'ємів нижньої порожнини і збільшення верхньої. Відповідно до вказаного, в нижній порожнині гази в середовищі розчиняються, а у верхній – виділяються, що сприяє безперешкодному переміщенню дисків з ланцюгами вгору. Коефіцієнт стискування середовища, що заповнює порожнини вкладишів підшипників ковзання, повинен в обов'язковому порядку корелювати з механічними характеристиками – твердістю або категорією за буримістю порід. Вказані характеристики можуть бути визначені за ДСТУ 12288 або методом ЦНДІГРІ. Процеси, що відбуваються в порожнинах вкладишів, є оборотними.

Такий механізм саморегулювання дозволяє розбурювати тверді пропластки шарошками, оснащеними необхідним озброєнням.

При виборі робочого середовища необхідно враховувати: його в'язкість, діапазон робочих температур і тисків, допустиму тривалість експлуатації, вартість робочого середовища. Підбір інертних газів повинен відбуватися в строгій відповідності до їх коефіцієнта розчинності в цьому робочому середовищі.

Реалізований в конструкції долота принцип саморегулювання дозволяє без зміни типу доліт проходити як м'які і середні породи, так і тверді пропластки. Досягається рівномірний розподіл роботи руйнування м'яких і твердих порід між дисками з ланцюгами і шарошками відповідно. Крім того, долото може бути використане багаторазово за рахунок оперативної заміни його основних робочих органів – ланцюгів, навіть в польових умовах.

Тепер перейдемо до питань механіки руйнування гірських порід проектованим долотом. У найзагальнішому випадку руйнування забою свердловини відбувається за рахунок багатократної силової дії інструменту, внаслідок чого в породі розвивається система тріщин, тому твердість її знижується, і періодично виникають умови для об'ємного руйнування. Більшість гірських порід можна віднести до розряду неоднорідних тріщинуватих крихких тіл, руйнування яких починається поблизу включень і тріщин внаслідок локальної концентрації напруги. На практиці значні зрушення і руйнування виникають внаслідок розвитку поверхонь ковзання (тобто тріщин). У механіці утворення і розвитку тріщин

розглядають три їх типи: відриву, зрушення і зрізу [5]. При руйнуванні гірських порід в процесі буріння свердловин мають місце усі типи тріщиноутворення, проте переважають тріщини відриву і зрушення. Були проведені експерименти з дослідження впливу середовища на процес зародження і розвитку тріщин відриву і зрушення.

Як критерій для оцінки впливу середовища на процес тріщиноутворення використовували критичне значення коефіцієнта інтенсивності напруги при вершині тріщини (K_{Ic}), залежного від міцності і пружних характеристик матеріалу, початкових розмірів тріщин, і на величину якого чинить вплив середовище. В'язкість руйнування для тріщин відриву в нескінченних пластинах визначається виразом

$$K_{\text{Ic}} = \sigma_c \sqrt{\pi a}\,, \tag{1}$$

де σ_c – руйнівна нормальна напруга; a – лінійний розмір тріщини.

Для пластин кінцевих розмірів

$$K_{\text{Ic}} = \sigma_c \sqrt{\pi a} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right), \tag{2}$$

де W – ширина пластини.

У основу експерименту покладений відомий спосіб визначення в'язкості руйнування при триточковому вигині.

Для такої схеми вантаження коефіцієнт K_{Ic} визначається виразом

$$K_{Ic} = \frac{P_c S}{BW^{3/2}}\left[2{,}9\left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} - 4{,}6\left(\frac{a}{W}\right)^{3/2} + 21{,}8\left(\frac{a}{W}\right)^{5/2} - 37{,}6\left(\frac{a}{W}\right)^{7/2}\right], \tag{3}$$

де P_c – руйнівне зусилля; B – висота зразка; S – довжина ділянки навантаження.

При $a<<W$ членами полінома (3) вищих мір можна нехтувати

$$K_{Ic} = 2{,}9\frac{P_c S}{BW}\sqrt{a}\,, \tag{4}$$

Якщо величина K_{Ic} є мірою тріщиностійкості матеріалу, то величина $\psi(a) = \dfrac{K_{\text{Ic}}}{\sqrt{a}}$ може служити характеристикою тріщиностійкості конкретного зразка з цього матеріалу

$$\psi(a) = \frac{K_{\text{Ic}}}{\sqrt{a}} = 2{,}9\frac{P_c S}{BW} = \alpha P_c\,, \tag{5}$$

де $\alpha = 2{,}9\dfrac{S}{BW^2}$ - коефіцієнт, що характеризує геометричні розміри зразка.

Як видно з (5), $\psi(a)$ є лінійною функцією руйнівного навантаження P_c. При цьому для зразків з одного матеріалу з однаковими початковими розмірами концентраторів напруги (тріщин) справедлива наступна залежність

$$\psi(a_1) = \psi(a_2) = \psi(a_3) = ...\,, \tag{6}$$

Лінійний характер виразу (5) дозволяє використовувати для характеристики властивостей міцності зразків значення руйнівного навантаження, а залежність (6) – порівнювати між собою зразки з різними геометричними розмірами.

Дійсно, на основі (6) ми можемо записати

$$\alpha^* P_c^* = \alpha_1 P_{c1} = \alpha_2 P_{c2} = ...\,, \tag{7}$$

де α^* – деяке приведене значення коефіцієнта, що характеризує геометричні розміри зразка; P^* – відповідне цим розмірам приведене навантаження.

З (7) маємо

$$P_c^* = P_{c1}\frac{\alpha_1}{\alpha^*} = P_{c2}\frac{\alpha_2}{\alpha^*} = ..., \quad (8)$$

або

$$P_c^* = P_{ic}K_i, \quad (9)$$

де $K_i = \frac{\alpha_i}{\alpha^*} = \frac{B^*W^{*2}}{B_iW_i^2}$ - коефіцієнт приведення; i = 1, 2, 3 … n – номер дослідження; n – кількість досліджень в експерименті.

Якщо середовище впливає на процес зародження і розвитку тріщини, то для зразків з однаковими розмірами тріщин, що руйнуються в різних середовищах, залежність (6) виконуватися не буде, тобто

$$\psi'(a) \neq \psi''(a), \quad (10)$$

$$P_c^{*'} \neq P_c^{*''}. \quad (11)$$

Детальний аналіз механізмів руйнування порід при спорудженні свердловин дає підставу вважати, що в їх основі лежать хвилеві процеси.

Під дією робочого органу в гірській породі виникає напруга зсуву, що призводить до генерування пружних хвиль; особливо це стосується ланцюгового інструменту. У міру поширення хвилі частина енергії витрачається на здійснення роботи руйнування, а інша її частина, змінюючи напрям 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.

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

Механізм поглинання енергії породою значною мірою 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 дуже енергоємний; чим більше поглинається енергії на здійснення роботи руйнування, тим інтенсивніше він протікає.

Для кожної форми хвилі є оптимальна тривалість, для якої може бути знайдена ширина зони руйнування, що визначається тільки енергією хвилі і відповідає найбільшому об'єму зруйнованої породи і найбільшому коефіцієнту корисної дії.

При дії інструменту на породу остання у свою чергу впливає на інструмент, генеруючи в ньому хвилі стискування-розтягування, які призводять до накопичення втомної напруги в інструменті і виходу його з ладу. Збільшення довговічності інструменту може бути досягнуте 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

$$dI = -\left[\beta I + \chi(I - I_r)^n\right]dx, \quad (12)$$

де β – коефіцієнт розсіювання пружної хвилі.

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

Інтенсивність хвилі може спадати за рахунок дисипативних втрат, розсіяння енергії і роботи руйнування, що дає підставу прийняти допущення, що перший член рівняння (12) пропорційний непродуктивним втратам, а другий характеризує роботу руйнування

$$dI_2 = \chi(I - I_2)^n. \tag{13}$$

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

$$\chi_{\text{полн}} = \chi + \theta, \tag{14}$$

де θ – робота руйнування.

Для визначення роботи руйнування (θ) необхідно вирішити диференціальне рівняння

$$I' + \alpha I + \chi(I + I_2)^n = 0 \tag{15}$$

Зробимо заміну змінних

$$I_1 = I - I_2, \tag{16}$$

де I_2 – порогове значення інтенсивності.

Тоді

$$I_1' + \alpha I_1 + \chi I_1^n = 0. \tag{17}$$

Помітимо що α, χ і I_2 не залежать від x. При n = 1 рівняння (17) є рівнянням із змінними, що розділяються

$$\frac{dI_1}{(\alpha + \chi) I_1 + \alpha I_2} = -dx, \tag{18}$$

При n = 2 рівняння (17) є не лише рівнянням Риккаті, але і рівнянням із змінними, що розділяються

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^2 + \alpha I_r} = -dx, \tag{19}$$

при n = 3

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^3 + \alpha I_r} = -dx, \tag{20}$$

при n = 4

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^4 + \alpha I_r} = -dx. \tag{21}$$

У загальному випадку

$$\frac{dI_1}{I_1 + \chi I_1^n + \alpha I_r} = -dx. \tag{22}$$

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

В цілому гірський масив можна представити ізотропним тілом, пружні модулі якого λ і μ залежать від однієї координати x, і в цьому випадку рівняння руху зводиться до виду

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x}\ln(\lambda + 2\mu) = \frac{\rho(x)}{\lambda(x) + 2\mu(x)}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}, \tag{23}$$

де U – переміщення, за умови, що масові сили відсутні.

Якщо плоска хвиля виникає від миттєвої нормальної напруги інтенсивності $f(t)$ до поверхні x = 0 пружної напівплощини, то завдання про поширення плоскої хвилі в неоднорідному середовищі зводиться до рішення диференціального рівняння (23). Вкажемо на те, що диференціальне рівняння (23) допускає безліч точних рішень.

Таким чином, проведеними дослідженнями доведено значущість впливу фізико-хімічних властивостей середовища, в якому відбувається акт руйнування гірської породи, на процес тріщиноутворення, що також залежить від міцності і пружних характеристик матеріалу та початкових розмірів тріщин. На прикладі розгляду елементарного акту руйнування гірської породи визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «долото – гірська порода».

Висновки

Розроблено конструкцію комбінованого ланцюгового дискового долота з можливістю саморегулювання його робочого органу та забезпеченням значної ефективності механізму руйнування різних за твердістю гірських порід.

Аналітично та практично доведено, що під дією робочого органу комбінованого долота в гірській породі виникає напруга зсуву, яка призводить до генерування пружних хвиль руйнування, у міру поширення яких частина енергії витрачається на здійснення роботи руйнування, а інша її частина, змінюючи напрям руху, розсіюється в масиві.

Показано, що до параметрів хвилі, які визначають процес руйнування, слід віднести напругу, інтенсивність, тривалість і спектральний склад.

Експериментально-теоретичні дослідження комбінованих доліт повинні продовжуватися у напрямках: пошуку ефективних умов зменшення коефіцієнта поглинання, зменшення непродуктивних втрат, що переводять енергію хвилі в тепло, збільшення відведення енергії з інструменту в породу.

O. M. Davydenko, A. O. Ihnatov

Dnipro University of Technology, Ukraine

MECHANICS OF EFFECTIVE DESTRUCTION OF ROCKS BY CHAIN-DRILLING BITS ROLLINGCUTTER

Laboratory and analytical methods of research have established and substantiated the fundamental principles for designing high-performance combined chisels, and also considered key aspects of the mechanics of an elementary act of rock destruction with maximum consideration for its mechanical properties and assessment of the impact of the destruction environment.

The design of the combined roller-chain disc chisel with the possibility of self-regulation of its working body and ensuring the significant effectiveness of the mechanism of destruction of rocks of different hardness was developed. It is analytically and practically proved that under the action of the working body of the combined chisels in the rock, shear stress occurs, which leads to the generation of elastic waves of destruction, as they propagate, some of the energy is spent on the work of destruction, and its other part, changing the direction of motion, dissipates in array. It is shown that the parameters of the wave, which determine the process of destruction, should include voltage, intensity, duration and spectral composition. The existence of a mechanism for the propagation of an elastic wave in a rock and its accompaniment by continuous energy absorption by the medium and the phenomenon of dispersion has been established and formalized. It was proved sufficient manufacturability of the combined chisels, especially under conditions of reducing the absorption coefficient, reducing unproductive losses, which transforms wave energy into heat and increases of energy transfer from the tool to the rock.

The mechanism of rock energy absorption largely determines the nature of the destruction process; under conditions of significant absorption, even under short-term loads, the process can be considered quasi-static, but if energy absorption is low, relatively long-term loads lead to a dynamic mode of destruction.

The obtained results of laboratory and analytical studies are basic for the design of the design characteristics of individual nodes of the combined chisels. Data on the mechanics of destruction of rocks are the basis for further research on the development of technological measures for the operation of chisels under the conditions of variation of the properties of the rock formation and the working environment itself.

***Key words**: combined chisel, failure mechanism, rock, stress, energy, elastic wave.*

Лабораторными и аналитическими приемами исследований установлены и обоснованы основополагающие принципы конструирования высокопроизводительных комбинированных долот, а

также рассмотрены ключевые аспекты механики элементарного акта разрушения горной породы с максимальным учетом ее механических свойств и оценкой влияния среды разрушения.

Разработана конструкция комбинированного цепного дискового долота с возможностью саморегулирования его рабочего органа и обеспечением значительной эффективности механизма разрушения разных по твердости горных пород. Аналитически и практически доказано, что под действием рабочего органа комбинированного долота в горной породе возникает напряжение сдвига, которое приводит к генерированию упругих волн разрушения, по мере распространения которых часть энергии тратится на осуществление работы разрушения, а другая ее часть, изменяя направление движения, рассеивается в массиве. Показано, что к параметрам волны, которые определяют процесс разрушения, следует отнести напряжение, интенсивность, длительность и спектральный состав. Установлено и формализовано наличие механизма распространения упругой волны в горной породе и его сопровождения непрерывным поглощением энергии средой и явлением дисперсии. Доказана достаточная технологичность комбинированных долот, особенно при условиях уменьшения коэффициента поглощения, уменьшения непродуктивных потерь, которые переводят энергию волны в тепло, увеличение отведения энергии из инструмента в породу.

Механизм поглощения энергии породой в значительной степени определяет характер процесса разрушения; при условиях значительного поглощения, даже при кратковременных нагрузках, процесс может считаться квазистатическим, если же поглощение энергии малое – сравнительно длительные нагрузки приводят к динамическому режиму разрушения.

Полученные результаты лабораторных и аналитических исследований являются базовыми для проектирования конструктивных характеристик отдельных узлов комбинированных долот. Данные по механике разрушения горных пород являются основой дальнейших исследовательских работ по разработке технологических мероприятий эксплуатации долот при условиях варьирования свойств массива и самой рабочей среды.

Ключевые слова: *комбинированное долото, механизм разрушения, горная порода, напряжение, энергия, упругая волна.*

Література

1. Калинин А. Г. Разведочное бурение / А. Г. Калинин, О. В. Ошкордин, В. М. Питерский и др. – М.: Недра–Бизнесцентр, 2000. – 748 с.
2. Давиденко А. Н. Абразивно-механическое ударное бурение скважин / А. Н. Давиденко, А. А. Игнатов – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2013. – 110 с.
3. Патент на винахід № 95202 Україна МПК E21B 10/46 (2006.01). Бурове долото / А. О. Ігнатов, С. Ю. Андрусенко. – Опубл. 11.07.2011, Бюл. № 13.
4. Патент на винахід № 102284 Україна МПК E21B 10/46 (2006.01). Бурове долото / А. О. Ігнатов, М. В. Герасименко. – Опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12.
5. Петров Л. Н., Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов / Л. Н. Петров, Н. Г. Супрунюк – К.: Наукова думка, 1991. – 216 с.

Надійшла 05.07.19

References

1. Kalinin, A. G., Oshkordin, O. V., Piterskij V. M. et al. (2000). *Razvedochnoe burenie [Prospecting boring drilling]*. Moscow: Nedra–Biznescentr [in Russian].
2. Davidenko, A. N., & Ihnatov, A. A. (2013). *Abrazivno-mekhanicheskoe udarnoe burenie skvazhin [Abrasive-mechanical blowing well-drilling]*. Dnipropetrovsk: NMU [in Russian].
3. Ihnatov, A. O., & Andrusenko, S. Yu. (2011). Patent of Ukraine 95202.
4. Ihnatov, A. O., & Herasymenko, M. V. (2013). Patent of Ukraine 102284.

5. Petrov, L. N., & Suprunyuk N. G. (1991). Korrozionno-mehanicheskoe razrushenie metallov i splavov [*Corrosive-mechanical destruction of metals and alloys*]. Kiev: Naukova dumka [in Russian].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-157-163

О. М. Давиденко, д-р техн. наук, **А. О. Ігнатов,** канд. техн. наук, **М. О. Науменко**

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

ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ПРОМИВАЛЬНИХ РІДИН

Лабораторними і аналітичними прийомами досліджень встановлені засадничі принципи теорії і практики електрохімічної обробки промивальних рідин і їх компонентної взаємодії з руйнованими гірськими породами при бурінні свердловин.

В результаті проведення лабораторних і аналітичних досліджень процесу електрохімічної обробки промивальних рідин встановлені аспекти їх внутрішньої компонентної взаємодії. Дослідженнями впливу основних видів домішок при проведенні електрохімічної обробки промивальних рідин виявлені закономірності механізму зміни значень поверхневого натягнення рідин залежно від рівня pH і встановлена спрямованість процесу зміни електропровідності. Доведено, що вирішальним чинником в управлінні процесом руйнування гірських порід (особливо механічним способом) є ефект впливу середовища, а саме його вид і компонентний склад, який, в більшості випадків, не піддається прямому коригуванню і визначається об'єктивними причинами. На прикладі розгляду елементарного акту руйнування гірської породи (кварцу) визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «активований очисний агент – гірська порода». Доведена необхідність здійснення електрохімічної обробки промивальних рідин при проведенні бурових робіт.

Фізико-хімічні властивості середовища, в якому відбувається руйнування гірських порід, активним чином впливають на хід і спрямованість забійних процесів, причому основними з них є адсорбційні, які повністю залежать від хімічного і іонного складу, а також визначаються електрофізичними і кристалохімічними особливостями руйнованих порід.

Отримані результати лабораторних і аналітичних досліджень є базовими для проектування режимних параметрів процесу електрохімічної обробки промивальних рідин з метою досягнення прийнятних техніко-економічних показників при поглибленні свердловин. Дані по вивченню впливу різних типів домішок на показники процесу електрохімічної обробки промивальних рідин є основою подальших дослідницьких робіт з розробки прогресивних рецептур очисних агентів.

Ключові слова: *промивальна рідина, електрохімічна обробка, домішки, поверхневе натягнення, електропровідність, адсорбція.*

Для надання промивальній рідині необхідних властивостей, які, з одного боку, забезпечать підвищення ефективності руйнування гірських порід на забої, а з іншого, створять сприятливі умови для стабільного винесення шламу на поверхню і підтримку стінок свердловини в стійкому стані, її піддають обробці різними методами. Найбільш відомими є такі види обробки промивальної рідини: хімічна, магнітна, термічна і електрохімічна в її різних варіаціях [1].

Електрохімічна обробка як технологія – це отримання і наступне використання активованої за допомогою електрохімічних полів води, або в процесах її очищення від небажаних компонентів, або в різних технологічних процесах як реагент або реакційне середовище. Вказана операція здійснюється з метою управління складними фізико-хімічними реакціями, економії енергії, часу і матеріалів, підвищення якості кінцевого продукту, зменшення утворення відходів. Досить великий інтерес такий вид дії на

середовище представляє для обробки промивальної рідини при спорудженні свердловин, як альтернативний вид регулювання параметрів і властивостей очисного агента [2].

Найпоширеніший спосіб видалення продуктів руйнування – гідравлічний, який здійснюється шляхом примусової циркуляції у свердловині промивальної рідини. У світовій практиці до 95 % усього об'єму бурових робіт виконується з використанням промивальних рідин на водній основі. Основними компонентами таких промивальних рідин є вода, глина, хімічні реагенти і значно рідше – обважнювачі і закупорюючі матеріали (наповнювачі).

Проте роль промивальної рідини не зводиться тільки до видалення зі свердловини зруйнованої породи. Як середовище, в якому протікають практично усі процеси, пов'язані з бурінням свердловини, вона багато в чому визначає: міру використання потенційних можливостей і ресурс роботи бурового устаткування і інструменту; механічну швидкість буріння; вірогідність виникнення різного роду ускладнень (порушень стійкості гірських порід в пристовбурному просторі свердловин, поглинань, флюїдопроявлень і так далі); якість розкриття продуктивних пластів; якість геологічної і геофізичної інформації; витрати усіх видів ресурсів тощо. Промивальна рідина грає значну роль при бурінні в складних геолого-технічних умовах, які характеризуються: наявністю в розрізі слабостійких і високопроникних порід; високими температурами і тисками; електролітною агресивністю; складною просторовою конфігурацією стовбура свердловини і тому подібне. Таким чином, поза сумнівом, що підвищення якості промивальних рідин дійсно є потужним резервом подальшого зростання ефективності бурових робіт [3].

Мета статті – висвітлення принципів удосконалення режиму очищення свердловини на основі коригування фізико-хімічних властивостей активних компонентів промивальних рідин.

При проведенні досліджень використовувалась комплексна аналітико-експериментальна методика, яка дозволяє отримувати цілком об’єктивні дані щодо взаємодії компонентів промивальних рідин; вона полягала у проведенні лабораторних досліджень процесу взаємодії різних хімічних компонентів із гірськими породами та теоретичного аналізу отриманих результатів. Вплив промивних рідин на процеси при бурінні свердловин обумовлений, в основному, адсорбцією, що може носити фізичний чи хімічний характер. Для вивчення явищ, які протікають на границі розподілу гірська порода – промивна рідина, було застосовано метод ІЧ-спектроскопії, в основі якого лежить принцип залежності утворення хімічних сполук від зв'язку між адсорбційним поводженням і електронною будовою адсорбенту й адсорбату. За допомогою даного методу досліджували адсорбцію окремих молекул речовин зі складу промивної рідини на визначених центрах гірських порід [2].

При електрохімічній обробці рідини на міру активації, виражену через зміну значення pH, впливає не стільки значення струму, як значення потужності, що підводиться. Крім того, сильний вплив чинить конструкція активатора, домішки в початковій рідині і міра їх дисоціації, рівень газоутворення в прианодній і прикатодній зонах, температура рідини в кожній камері.

Відомо, що вода є слабким електролітом і тому в малій мірі піддається мимовільній, спонтанній дисоціації. У водних розчинах має місце як дисоціація молекул самої води, так і дисоціація домішок, розчинених в ній. На останній процес помітно впливає взаємодія домішок з дипольними молекулами води. Це явище гідратації грає істотну роль при утворенні водних розчинів.

У промивальній рідині, яка використовується при спорудженні свердловин, знаходиться ряд характерних домішок. До таких прийнято відносити:

- солі, переважна кількість яких існує у вигляді іонів (переважають три аніони – гідрокарбонат HCO_3^-, хлорид Cl^- і сульфат SO_4^{2-}, і чотири катіони – кальцій Ca^{2+},

магній Mg^{2+}, натрій Na^{+} і калій K^{+}, які складають в прісних водах понад 90-95 %, а у високомінералізованих – понад 99 % усіх розчинених речовин);
- органічні речовини, представлені комплексами істинно розчинених і колоїдних речовин органічних сполук;
- гази, розчинені в рідині і представлені переважно киснем O_2, азотом N_2 і двоокисом вуглецю CO_2;
- частки глини і інших мінералів, які потрапляють в промивальну рідину в процесі руйнування і наступного переподрібнення гірських порід на забої свердловини.

Також у складі промивальної рідини, використовуваної при бурінні свердловин різного призначення, можуть бути присутні різні хімічні добавки реагентів, привнесені до неї спеціально у вигляді кислот, лугів, неорганічних електролітів, органічних реагентів і поверхнево-активних речовин (ПАР).

Дослідження впливу основних видів домішок при проведенні електрохімічної обробки промивальної рідини дозволили виявити наступні закономірності.

В результаті катодної електрохімічної обробки промивальна рідина набуває лужну реакцію за рахунок перетворення деякої частини розчинених солей на гідрооксиди і присутності надлишкових гідроксильних груп OH^{-}, при цьому рівень pH відповідно збільшується. Окислювально-відновний потенціал (ОВП) рідини, який є мірою хімічної активності елементів, пов'язаних з приєднанням або передачею електронів, різко знижується. Величина ОВП, залежна від температури і рівня pH, досягає значення 950 мВ і нижче.

Щодо поверхневого натягу, то в результаті катодної електрохімічної обробки він зменшується. Величини значення поверхневого натягу рідини (при температурі 20 °С) залежно від рівня pH після проведення електрохімічної обробки представлені в табл. 1.

Таблиця 1. **Значення поверхневого натягу рідини залежно від рівня pH**

	Кислотна фракція води					Нейтральна вода	Лужна фракція води				
Рівень pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Поверхневий натяг, мН/м	74	73,5	73	73	73	72,5	70	67	64,5	63	62

Також відзначимо, що при додаванні у воду каустичної соди (NaOH) для отримання лужного розчину з високим значенням pH поверхневий натяг, навпаки, збільшується, причому, це відбувається прямо пропорційно збільшенню концентрації лугу. При вмісті реагенту NaOH в розчині 5, 10 і 20 % по масі величини поверхневого натягу відповідно рівні 74,6; 77,3 і 85,8 мН/м.

Щодо хімічного складу, то відбувається зниження вмісту розчинених кисню, азоту, зростає концентрація водню, вільних гідроксильних груп, при цьому змінюється структура не лише оболонок гідратів іонів, але і вільного об'єму води. В результаті утворення легкорозчинних гідроксидів натрію і калію і підвищення внаслідок цього pH, відбувається зрушення вуглекислотної рівноваги з утворенням важкорозчинних карбонатів кальцію і магнію з тих, що знаходяться зазвичай в початковій промивальній рідині розчинних сполук цих металів. Іони важких металів і заліза практично повністю перетворюються на нерозчинні гідроксиди.

Також у лужної фракції електрохімічно обробленої промивальної рідини зменшується електропровідність.

При анодній електрохімічній обробці кислотність води збільшується, рівень значень pH відповідно зменшується. Окислювально-відновний потенціал зростає за рахунок утворення

стійких і нестабільних кислот (сірчаної, соляної, гіпохлоритної, надсірчаних), а також пероксиду водню, пероксосульфатів, киснеутримуючих з'єднань хлору. Значення ОВП коливаються від +300 до +1200 мВ відповідно до значень pH і рівня температури.

В результаті такої електрохімічної обробки збільшується електропровідність. Механізм зміни електропровідності полягає в наступному. Надлишкові протони водню H^+, наявні в кислотній фракції електрохімічно обробленої рідини, не закріплені за певними молекулами води, з якими вони утворюють іони H_3O^+, а постійно переміщаються від однієї молекули до іншої. Іони гідроксонію H_3O^+ в розчині оточені молекулами води. Струм переноситься стрибкоподібним переходом протона від іона H_3O^+ до сусідньої молекули води. При цьому протон кожного разу потрапляє всередину однієї з двох незайнятих протонами електронних орбіт молекули води – в один з двох її негативних полюсів. На основі наявних даних про структуру молекули води було підраховано, що від іона H_3O^+ до молекули H_2O протон повинен пройти відстань $0{,}86 \cdot 10^{-8}$см, а позитивний заряд в результаті такого переходу переміщається на $3{,}1 \cdot 10^{-8}$см (в результаті подальшої перебудови комплексу). У такому разі електропровідність збільшуватиметься.

Оскільки надлишкові протони переміщаються по усіх молекулах води розчину, вони надають цим молекулам деякий позитивний заряд ε. Очевидно, що ε росте із зростанням концентрації протонів H^+ і, відповідно, зниженням значення pH. Величина ε є середнім зарядом молекули води за досить великий проміжок часу, тільки невелику частину якого надлишковий протон перебуває в кожній з молекул.

Аналогічним переходом протона від молекули H_2O до OH^- іону пояснюється уявний рух гідроксильних іонів у зворотному напрямі. Але оскільки відрив протона від молекули води відбувається з більшими труднощами, чим перехід протона від іона H_3O^+, рухливість гидроксила менша, ніж рухливість H^+ і H_3O^+. Що у свою чергу виражається в зменшенні електропровідності лужної складової електрохімічно обробленої води.

Електропровідність водних розчинів і інших рідин також визначається складом розчинених в них речовин. Останні, у свою чергу, визначають час збереження активованого стану рідини при електрохімічній обробці.

Також при анодній електрохімічній обробці відбувається збільшення вмісту розчиненого хлору, кисню, зменшується концентрація водню, азоту, змінюється структура води.

Вирішальним чинником в управлінні процесом руйнування гірських порід (особливо механічним способом) є ефект впливу середовища, а саме його вид і компонентний склад; причому останній, як було показано, часто не піддається прямому регулюванню і визначається об'єктивними причинами.

Показано, що середовище, в якому відбувається руйнування гірських порід, найактивнішим чином впливає на хід і спрямованість забійних процесів. Вказане є явищем адсорбційних властивостей робочого середовища, які цілком залежать від хімічного і іонного складу останнього, а також визначається електрофізичними і кристалохімічними особливостями руйнованих гірських порід.

Розгляд аспектів фізико-хімічних процесів на межі розділу фаз доцільно провести на прикладі кварцу SiO_2 – це обумовлено тим, що він є істотною складовою частиною багатьох гірських порід, а також родовищ корисних копалин найрізноманітнішого генезису.

У кварці кожен атом кремнію пов'язаний з чотирма атомами кисню, а кожен атом останнього – з двома атомами кремнію, що схематично можна зображувати таким чином:

$[SiO_2]_m \equiv Si - O - Si \equiv [SiO_2]_n$,

де три зв'язки при Si означають, що атом кремнію, який знаходиться на поверхні, пов'язаний з трьома атомами кисню в гратках кварцу, позначених символами $[SiO_2]_m$ і $[SiO_2]_n$.

При руйнуванні кристалів кварцу на їх поверхні оголюються атоми кремнію і кисню з непорушеним зв'язком, що утворюють так звані силоксанові групи Si – O – Si, і розриваються зв'язки між кремнієм і киснем з утворенням ненасичених зв'язків при кожному атомі, а саме $[SiO_2]_m \equiv Si – O –$ та $– Si \equiv [SiO_2]_n$.

Якщо руйнування відбувається у воді, то по кожному місцю розриву зв'язків поглинається по одному іону H^+ і одному іону OH^-, і поверхня кварцу покривається силанольними групами ≡ Si – OH:

$[SiO_2]_m \equiv Si – O – +H – – OH+ – Si \equiv [SiO_2]_n \rightarrow [SiO_2]_m \equiv Si – OH + OH – Si \equiv [SiO_2]_n$.

Приблизно можна вважати, що 50 % поверхні розколу кварцу зайнята силаноксановими групами, а 50 % – силанольними, причому сумарна взаємодія дисоційованих і недисоційованих силанольних груп з водою в 1,5 рази більше, ніж молекул води між собою.

Заряд поверхні кварцу буде повністю визначатися значенням pH очисного агента. Наприклад, в кислому середовищі при великій кількості водневих іонів протікатиме реакція

$[SiO_2]_m \equiv Si – OH + H^+ \rightarrow [SiO_2]_m \equiv Si^+ + H_2O$,

внаслідок чого поверхня кварцу виявиться позитивно зарядженою. У лужному середовищі при великій кількості гідроксильних іонів поверхня кварцу зарядиться негативно в результаті протікання наступної реакції:

$[SiO_2]_m \equiv Si – O –H + OH \rightarrow [SiO_2]_m \equiv Si – O^- + H_2O$.

Про характер зміни потенціалу кварцу при різних значеннях pH можна судити по зміні значень його ζ-потенціалу, що визначає механізм і кінетику електрохімічних реакцій, і власне адсорбційні явища (рис. 1).

З графіка, представленого на рис. 1, видно, що енергія взаємодії з молекулами води і гідрофілізація поверхні кварцу зростають із збільшенням міри дисоціації силанольних груп і значень потенціалу поверхні.

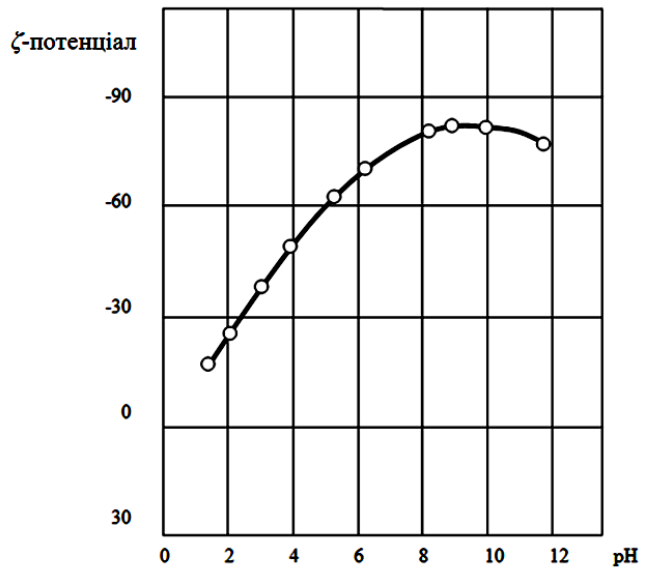


Рис. 1. Вплив pH на значення ζ-потенціала кварцу

Досить поширені також гірські породи карбонатного складу (передусім вапняки і доломіти), поведінку яких у присутності промивальних рідин можна розглянути на прикладі кальциту.

Скол поверхні карбонатної породи представлений катіонами кальцію і карбонатними іонами. Від співвідношення цих потенціаловизначаючих іонів на поверхні залежить її заряд, а отже, і значення вільної поверхневої енергії – основного чинника адсорбційної активності. Змінити кількісне співвідношення потенціаловизначаючих іонів на поверхні можна зміною концентрації їх в очисному агенті. Це можна здійснити шляхом зміни концентрації кальцій- або карбонатутримуючих реагентів, або стану самих реагентів в промивальній рідині, оскільки співвідношення концентрацій кальційвмісних іонів Ca^{2+} і $CaOH^+$, а також молекулярної H_2CO_3 і іонних HCO_3^- і CO_3^{2-} форм вуглекислоти в промивальній рідині визначаються значеннями pH.

Зменшення значень pH призводить до зменшення концентрацій іонів CO_3^{2-} в очисному агенті і на знову утворюваній поверхні, і до негативних значень потенціалу карбонатних

порід. Збільшення pH, навпаки, супроводжується збільшенням іонів CO_3^{2-} промивальної рідини на поверхні, і веде до негативних значень потенціалу даних порід [2].

Таким чином, проведеними дослідженнями доведена провідна роль адсорбційних явищ в забезпеченні підвищення ефективності процесів руйнування гірських порід. На прикладі розгляду елементарного акту руйнування гірської породи визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «активований очисний агент – гірська порода».

Висновки

1. В результаті досліджень процесу електрохімічної обробки промивальних рідин встановлені аспекти їх внутрішньої компонентної взаємодії.
2. Дослідженнями впливу основних видів домішок при проведенні електрохімічної обробки промивальних рідин виявлені закономірності механізму зміни значень поверхневого натягнення рідин залежно від рівня pH і встановлена спрямованість процесу зміни електропровідності.
3. Визначені засадничі принципи теорії взаємодії в системі «активований очисний агент – гірська порода».
4. Експериментально-теоретичні дослідження електрохімічної обробки промивальних рідин повинні продовжуватися у напрямках пошуку ефективних рецептур очисних агентів.

O. M. Davydenko, A. O. Ihnatov, M. O. Naumenko
Dnipro University of Technology

ESTIMATION OF PROPERTIES OF THE ACTIVATED WASHINGS LIQUIDS

Established the fundamental principles of the theory and practice of electrochemical treatment of drilling fluids and their component interaction with destructible rocks in the drilling of wells.

As a result of laboratory and analytical studies of the process of electrochemical treatment of washing liquids, aspects of their internal component interaction were established. Studies of the influence of the main types of impurities during the electrochemical treatment of washing liquids revealed the regularities of the mechanism for changing the values of the surface tension of liquids depending on the pH level and the directionality of the process of changing the conductivity was established. It is proved that the influence of the environment, namely its type and component composition, which is often not amenable to direct adjustment and is determined by objective reasons, is a decisive factor in managing the process of destruction of rocks. Using the example of consideration of an elementary act of rock destruction (quartz), the fundamental principles of the theory of interaction in the "activated cleaning agent - rock" system are determined. The necessity of electrochemical treatment of drilling fluids during drilling operations has been proven.

The physico-chemical properties of the environment in which the destruction of rocks occurs actively influence the course and direction of the downhole processes, the main of which are adsorption, which are completely dependent on the chemical and ionic composition, and are also determined by the electrophysical and crystal chemical characteristics of the rocks being destroyed.

The obtained results of laboratory and analytical studies are basic for the design of operational parameters of the process of electrochemical treatment of drilling fluids in order to achieve acceptable technical and economic indicators during well deepening. Data on the study of the influence of various types of impurities on the performance of the process of electrochemical treatment of washing liquids constitute the basis for further research work on the development of advanced formulations of cleaning agents.

Key words: *washing liquid, electrochemical treatment, impurities, surface tension, electrical conductivity, adsorption.*

Лабораторными и аналитическими приемами исследований установлены основополагающие принципы теории и практики электрохимической обработки промывочных жидкостей и их компонентного взаимодействия с разрушаемыми горными породами при бурении скважин.

В результате проведения лабораторных и аналитических исследований процесса электрохимической обработки промывочных жидкостей установлены аспекты их внутреннего

компонентного взаимодействия. Исследованиями влияния основных видов примесей при проведении электрохимической обработки промывочных жидкостей выявлены закономерности механизма изменения значений поверхностного натяжения жидкостей в зависимости от уровня pH и установлена направленность процесса изменения электропроводности. Доказано, что решающим фактором в управлении процессом разрушения горных пород (особенно механическим способом) является эффект влияния среды, а именно ее вид и компонентный состав, который зачастую не поддается прямой корректировке и определяется объективными причинами. На примере рассмотрения элементарного акта разрушения горной породы (кварца) определены основополагающие принципы теории взаимодействия в системе «активированный очистной агент – горная порода». Доказана необходимость осуществления электрохимической обработки промывочных жидкостей при проведении буровых работ.

Физико-химические свойства среды, в которой происходит разрушение горных пород, активным образом влияют на ход и направленность забойных процессов, причем основными из них являются адсорбционные, которые полностью зависят от химического и ионного состава, а также определяются электрофизическими и кристаллохимическими особенностями разрушаемых пород.

Полученные результаты лабораторных и аналитических исследований являются базовыми для проектирования режимных параметров процесса электрохимической обработки промывочных жидкостей с целью достижения приемлемых технико-экономических показателей при углубке скважины. Данные по изучению влияния различных типов примесей на показатели процесса электрохимической обработки промывочных жидкостей представляют собой основу дальнейших исследовательских работ по разработке прогрессивных рецептур очистных агентов.

Ключевые слова: *промывочная жидкость, электрохимическая обработка, примеси, поверхностное натяжение, электропроводимость, адсорбция.*

Література

1. Калинин А. Г. Разведочное бурение / А. Г. Калинин, О. В. Ошкордин, В. М. Питерский и др. – М.: Недра–Бизнесцентр, 2000. – 748 с.
2. Давиденко А. Н. Транспортировка продуктов разрушения при бурении скважин / А. Н. Давиденко, А. А. Игнатов, П. П. Полищук – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2016. – 116 с.
3. Давиденко А. Н. Прямая и обратная схемы очистки при бурении скважин / А. Н. Давиденко, А. А. Игнатов – Дніпропетровськ: Держ. вищ. навч. закл. «Нац. гірн. ун-т», 2012. – 101 с.

Надійшла 05.07.19

References

1. Kalinin, A. G., Oshkordin, O. V., Piterskij V. M. et al. (2000). *Razvedochnoe burenie* [*Prospecting boring drilling*]. Moscow: Nedra–Biznescentr [in Russian].
2. Davidenko, A. N., Ihnatov, A. A., & Polyshchuk, P. P. (2016). *Transportirovka produktov razrusheniia pri burenii skvazhin [Transporting of products of destruction during well-drilling]*. Dnipropetrovsk: NMU [in Russian]
3. Davidenko, A. N., & Ihnatov, A. A. (2012). *Priamaia i obratnaia skhemy ochistki pri burenii skvazhin [Direct and reverse cleaning charts of well-drilling]*. Dnipropetrovsk: NMU [in Russian].

УДК 622.24 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-164-174

Є. М. Ставичний, канд. техн. наук[1], **А. О. Ігнатов,** канд. техн. наук[2]

[1]Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ «Укрнафта», Північний бульвар, 2, 76019, м. Івано-Франківськ, Україна, e-mail: stavichniy@i.ua
[2]Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», пр. Дмитра Яворницького, 19, 49027, м. Дніпро, Україна, e-mail: A_3000@i.ua

ОСОБЛИВОСТІ КРІПЛЕННЯ СТОВБУРА СВЕРДЛОВИНИ У ХЕМОГЕННИХ ВІДКЛАДАХ

Аналіз та дослідження факторів підвищення надійності кріплення свердловин за наявності хемогенних відкладів на прикладі родовищ Дніпровсько-Донецької западини шляхом розроблення сучасних композиційних тампонажних систем та нових технічних рішень і технологій стосовно пристрою для обробки кавернозних зон.

Лабораторними і аналітичними прийомами досліджено особливості формування структури цементного каменю за умов, характерних для хемогенних відкладів Дніпровсько-Донецької западини, оцінено вплив агресивних середовищ на корозійну стійкість цементного каменю та вивчено процес шламоскупчення в кавернозних інтервалах, виходячи з геолого-технічних умов буріння.

Визначено основні напрямки створення композиційного складу тампонажних матеріалів для кріплення свердловин у складних гірничо-геологічних умовах. Дослідженнями фазового складу продуктів гідратації зразків цементного каменю корозійностійкого розширного тампонажного матеріалу з пониженою водовіддачею зафіксовано наявність високолужних гідросилікатів кальцію, гідрогеленіту, гідроалюмінату кальцію і гідрооксиду кальцію, наявністю яких пояснюється висока корозійна стійкість матеріалу. Вивченням натурних зразків шламових утворень доведено, що в напрямі від їх основи до верхівки йде поступова трансформація характеру взаємного контакту продуктів руйнування – від пластичного, крізь глинистий прошарок, до практично чистого тертя із зачепленням і проявом сил фізико-хімічної природи.

Дотриманню умов надійної експлуатації обсадної колони в умовах хемогенних відкладів сповна відповідають певні технологічні параметри тампонажної суміші та гідродинамічно обґрунтовані заходи процесу очищення стовбура свердловини від кавернозних скупчень.

Отримані результати лабораторних і аналітичних досліджень є базовими для проектування режимних параметрів процесу цементування обсадної колони з гарантованим забезпеченням високих техніко-економічних показників. Дані по вивченню процесу шламоскупчення хемогенних відкладень є базовими для обґрунтування конструктивних і технологічних параметрів пристрою для створення осьового руху промивальної рідини в кавернозній зоні стовбура свердловини.

Ключові слова: *промивальна рідина, хемогенні відклади, каверна, цементний камінь, кріплення свердловин, умови буріння.*

Складні термобаричні умови залягання вуглеводнів, зокрема наявність близькорозташованих різнонапірних та різнонасичених горизонтів, а також присутність двох поверхів соленосних товщ хемогенних відкладів із чергуванням кам’яної солі з пластами аргілітів, доломітів, ангідритів і глинистих карбонатів, а також каліймагнієвих сольових порід, окрім іншого, схильних до каверноутворення, тобто порушення цілісності стовбура свердловини, та руйнування системи кріплення, що значно ускладнює споруджування свердловин на родовищах Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ).

Перелічені ускладнення негативно впливають на техніко-економічні показники буріння, а роботи з їх ліквідації є здебільшого довготривалими та низькоефективними [1].

Операції кріплення і тампонування органічно пов'язані з усім комплексом бурових робіт і мають найбезпосередніший вплив на їх кінцеві результати.

Кріплення хемогенних відкладів потребує: застосування тампонажних матеріалів, здатних працювати в корозійно-активних середовищах, та проведення належних підготовчих заходів в циклі кріплення. Саме від якості тампонажних матеріалів і досконалості проведення операцій з очищення стовбура свердловини знаходиться в прямій залежності можливість покриття ізоляційною оболонкою обсадних колон, яке здійснюється в результаті нагнітання тампонажної суміші в затрубний простір, і виконує наступні найважливіші функції: відокремлення продуктивних горизонтів і ізоляція їх від водоносних пластів; утворення надійного каналу у свердловині для витягання корисних копалин або подачі закачуваного в пласт агента; захист експлуатаційного каналу від корозії в результаті агресивної дії флюїдів пластів; створення надійної основи для встановлення гирлового устаткування тощо. Відмічене буде забезпечено тільки у тому випадку, коли в процесі нагнітання і тверднення тампонажної суміші не відбудеться яка-небудь зміна її технологічних властивостей. В той же час практика будівництва свердловин показує, що вказана вимога в більшості випадків нездійсненна; основною причиною такого положення виступає виражена кавернозність стовбура свердловини і супутні цій обставині процеси накопичення шламу в ускладнених інтервалах і його наступного активного проникнення в тампонажну суміш [2].

Аналіз тампонажних систем, що застосовуються на родовищах як ПАТ «Укрнафта», так і ДК «Укргазвидобування», показує, що вони за своїми властивостями не завжди відповідають гірничо-геологічним умовам: у більшості випадків їх не обробляють додатково для створення седиментаційно-стабільних систем, зниження водовіддачі, покращення реологічних властивостей, зниження проникності каменю, та не ставлять додаткових вимог до фізико-механічних і теплофізичних властивостей [2].

Підвищення надійності ізоляційного кільця з цементного каменю можна досягнути, насамперед, за рахунок:

– застосування сучасних композиційних матеріалів, стійких до агресивних середовищ, здатних, при необхідності, до «самозаліковування» порушеної мікроструктури цементного каменю;

– обмеження водовідділення і водовіддачі тампонажної суспензії;

– забезпечення умов для формування однорідної, щільної, низькопористої та малопроникної структури каменю;

– видалення із стовбура свердловини агентів, здатних змішуватися з тампонажним розчином.

Мета статті полягає в аналізі та дослідженні факторів підвищення надійності кріплення свердловин за наявності хемогенних відкладів на прикладі родовищ ДДЗ шляхом розроблення сучасних композиційних тампонажних систем та нових технічних рішень і технологій стосовно пристрою для обробки кавернозних зон.

Дослідження особливостей споруджування свердловин у хемогенних відкладах родовищ ДДЗ, зокрема їх кріплення, виконано із застосуванням сучасних методів аналітичного аналізу та експериментальних досліджень із використанням методів математичного моделювання, методик досліджень, приладів і матеріалів.

Формування зразків цементного каменю проведено з використанням приладів ПЦК–1 та КЦ–3. Максимальний робочий тиск становив 100 МПа, а температура – 300 °С. Температурний режим під час формування зразків цементного каменю підтримували електронагрівачами, що працюють в автоматичному режимі, з реєстрацією

потенціометрами. Необхідний тиск задано гідравлічним пресом та нагріванням робочої рідини автоклаву [3].

В результаті протікання циркуляційних процесів на спеціальному лабораторному стенді відбувалася імітація шламоскупчення в кавернозній зоні стовбура свердловини, при цьому з нього відбиралися зразки, що піддавалися детальному вивченню [4].

Забезпечення стійкості цементного каменю у корозійному середовищі є визначальним при оцінюванні його експлуатаційних властивостей. Корозійна стійкість цементного каменю характеризує його здатність витримувати вплив агресивного середовища різного хімічного складу впродовж тривалого часу. Ця властивість цементного каменю, насамперед, залежить від структури, фазового складу, обумовлена хімічними процесами гідролізу та гідратації окремих клінкерних мінералів, кінцевий результат яких залежить від термобаричних умов структуроутворення тампонажного розчину, складу в'яжучих, пластових флюїдів та інших факторів.

Під час цементування хемогенних відкладів найбільш небезпечною є магнезіальна корозія. Відомо, що за вмісту солей магнію більше 4,5-5,0 г/л корозійне руйнування триває до розкладу гідросилікатів та повної деградабельності каменю.

Внаслідок взаємодії іонів магнію з гідрооксидними групами рідкої фази цементного каменю утворюється малорозчинний у воді гідрооксид магнію, який, попри відсутність в'яжучих властивостей, здатний до лінійного розширення. Також за наявності сульфату магнію утворюється малорозчинний гіпс, який, випадаючи у цементному камені, додатково підсилює пошкодження.

Область впливу агресивного середовища може становити до одного сантиметра. При магнезіальній агресії руйнуючі фази, як правило, формуються до одного року.

При концентрації сульфату магнію 0,26 % відбувається повне осадження гідрооксиду магнію, що знаходиться в поровому просторі цементного каменю. За даною схемою відбувається гідроліз високолужних гідросилікатів кальцію з переходом їх у низьколужні. Якщо відбуватиметься подальше надходження іонів магнію, тоді руйнування зазнаватимуть і низьколужні гідросилікати з утворенням кремнегелю, що підтверджено результатами досліджень.

На початкових етапах тужавлення каменю з портландцементу внаслідок процесів гідратації, насамперед, алітової фази відбувається інтенсивний набір його міцності. За певних обставин швидкість набору міцності переважатиме швидкість корозійних процесів.

Досліджено корозійну стійкість зразків цементного каменю у віці 2, 28, 180 та 360 діб. За критерій корозійної стійкості відповідно до [3] прийнято відносну міцність при згині.

Дослідження кінетики процесів гідратації і тужавлення цементів, а також генезису мікроструктури цементного каменю особливо актуальні для прогнозування його властивостей. При тривалому твердненні зростання міцності цементного каменю можливе, насамперед, за рахунок формування при взаємодії з агресивним середовищем гідросилікатних чи алюмінатних фаз. Тому важливим напрямком зростання міцності і корозійної стійкості матеріалу є його оптимальний фазовий склад.

Виконані нами дослідження фазового складу показали, що його стабілізація під час твердніння зразків сповільнює зниження міцнісних характеристик цементного каменю, що є характерним для портландцементів. Якщо ж фазовий склад новоутворень представлений в переважній більшості тоберморитом і його гелем, ксонотлітом, магнієвими гідросилікатами типу сепіоліту, то впродовж 30–180 діб камінь набирає достатньої стійкості до дії типових агресивних середовищ [3].

На основі проведених попередніх досліджень тампонажних матеріалів для цементування свердловин у хемогенних відкладах однією з найагресивніших вважають магнезіально-сульфатну корозію, оскільки в цьому випадку корозійно-активними є як катіонна, так і аніонна складова. У цьому випадку $MgSO_4$ реагує не тільки з $Ca(OH)_2$, але і з гідроалюмінатами, і з гідросилікатами кальцію. Перебігу цих процесів сприяє порівняно низька розчинність $Mg(OH)_2$, а отже, і більш низьке, ніж для $Ca(OH)_2$, значення pH (10,5). При такому pH гідроалюмінати і гідросилікати кальцію починають розкладатися з утворенням $Ca(OH)_2$, який на першій стадії, взаємодіючи з $MgSO_4$, переходить у $Mg(OH)_2$ та гіпс

$$MgSO_4+Ca(OH)_2+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O+Mg(OH)_2$$

У свою чергу, гіпс взаємодіє з алюмінатами кальцію і сприяє утворенню додаткового етрингіту, під час кристалізації якого відбувається збільшення об'єму від 2,2 до 2,8 раза, внаслідок чого відбувається руйнування каменю.

Ще одна небезпечна дія магнезіально-сульфатної корозії полягає в тому, що $MgSO_4$ не тільки реагує з гідроалюмінатами і $Ca(OH)_2$, але і розкладає гідросилікати кальцію

$$CaO\ SiO_2\cdot nH_2O+MgSO_4 \rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O+Mg(OH)_2+SiO_2\cdot nH_2O.$$

З гідроалюмінатами кальцію $MgSO_4$ спочатку реагує з утворенням сульфоалюмінату кальцію з $Mg(OH)_2$. Оскільки останній в присутності $MgSO_4$ є нестійким, за тривалої дії агресивного середовища він у подальшому розкладається з утворенням гіпсу, $Al(OH)_3$ і $Mg(OH)_2$. Це відбувається при пониженому pH насиченого розчину $Ca(OH)_2$, в результаті чого не забезпечується стабілізація сульфоалюмінату кальцію.

Дослідженнями встановлено, що процеси тужавлення тампонажних композицій у термобаричних умовах дещо відрізняються від тужавлення цементу на поверхні. При цьому фазовий склад продуктів гідратації представлений гідратними фазами, не характерними для нормальних умов, зокрема гідрогеленіту C_2ASH_8 (d/n = 2,86), гексагональними гідроалюмінатами кальцію C_4AH_{13} (d/n = 2,45; 7,90), утворенням високолужних гідросилікатів C_3SH_2 (d/n = 2,33; 2,99), $C_2S_3H_2$ (d/n = 9,79; 4,10; 3,31) та гідрогранатів змінного складу (d/n = 2,71; 2,80).

Для зразків каменю з КРТМ-ПВ (корозійностійкий розширний тампонажний матеріал (суміш) з пониженою водовіддачею), які формувались в агресивному сульфатно-магнієвому середовищі, характерною є присутність високолужних гідросилікатів кальцію, гідрогеленіту, гідроалюмінату кальцію і гідрооксиду кальцію. Продуктів корозії цементного каменю не виявлено.

Результати рентгенофазових досліджень зразків КРТМ–ПВ добре корелюють з даними електронної мікроскопії. Підтверджено, що підвищені температура і тиск під час тужавлення створюють передумови для формування щільної структури цементного каменю зі значною кількістю гідратних утворень.

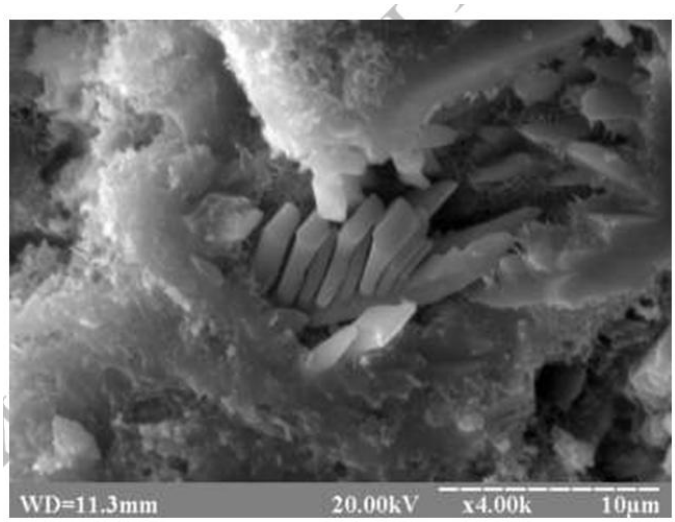


Рис. 1. Мікроструктура каменю КРТМ-ПВ (×4000) у середовищі прісної води

Слід відзначити особливу роль іонів Na^+ МСН, які, завдяки зростанню pH розчину та зменшенню розчинності $Ca(OH)_2$, прискорюють гідратацію силікатних фаз цементу (ефект лужної активації). На мікрофотографіях досліджуваного зразка (рис. 1) спостерігається велика кількість щільно упакованих гексагональних пластин, які можуть бути віднесені до портландиту. Така структура каменю забезпечується зростанням і стабільним існуванням гідросилікатів кальцію і гексагональних AFm-фаз та гідрооксиду кальцію, які кольматують мікропори, сприяючи зміцненню сформованого композиційного конгломерату [2].

У середовищі прісної води (рис. 2) за присутності МСН перебіг гідратації цементної композиції інтенсифікується. Тут мікроструктура, в основній масі, представлена значною кількістю гідратних утворень, причому деякі кристали вже добре оформлені, інші мають вигляд дрібних голчастих або лускоподібних форм, на яких формуються інші новоутворення, що сприяє ступінчатому росту шарів гідратних утворень.

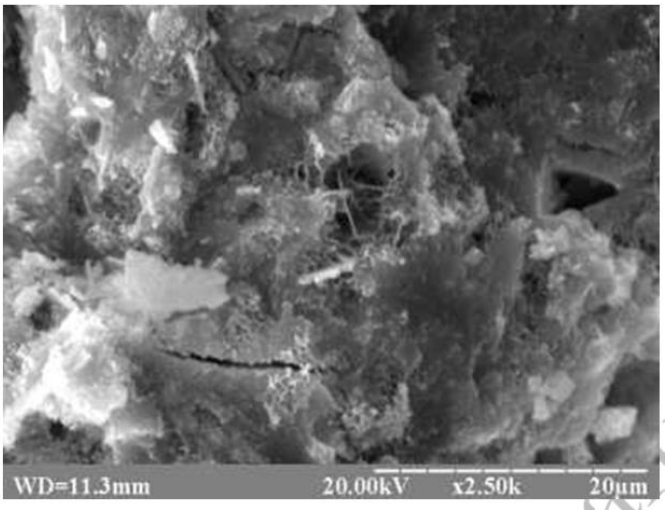
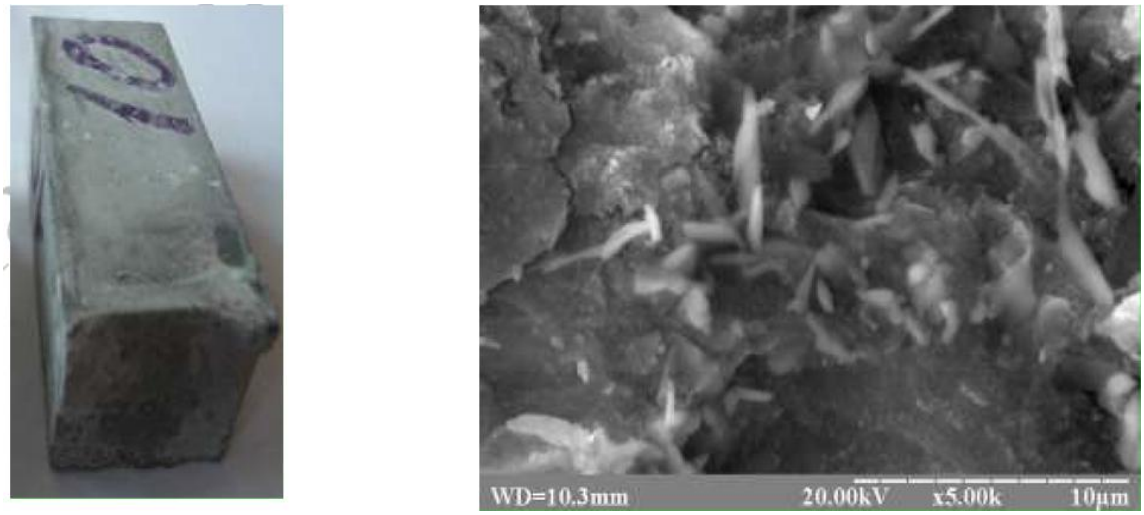


Рис. 2. Мікроструктура каменю КРТМ-ПВ (×2500) у середовищі прісної води

Зразок цементного каменю на основі КРТМ–ПВ є корозійно-стійким у середовищі сірчанокислого магнію (рис. 3, *а*), а структура каменю досить щільна, покрита полідисперсними кристалогідратами у вигляді голчастих або пластинчастих кристалів (рис. 3, *б*). У деяких місцях на фоні великої кількості пластинчастих кристалів $Ca(OH)_2$ та AFm-фаз спостерігають незначні скупчення $Mg(OH)_2$.



а) *б*) ×5000

Рис. 3. Зразок цементного каменю КРТМ-ПВ (а) і його мікроструктура (б) у середовищі $MgSO_4$

Таким чином, враховуючи результати проведених досліджень, встановлено, що тампонажний матеріал КРТМ–ПВ можна вважати найбільш адаптованим для цементування свердловин в умовах залягання хемогенних відкладів.

Загалом, можна досить обґрунтовано стверджувати, що глинисто-шламові скупчення кавернозних інтервалів хемогенних відкладів є особливою проміжною групою, що знаходиться між власне глинами і так званими зернистими ґрунтами, які, в даному випадку, виступають продуктами руйнування порід на забої і в стовбурі свердловини. Експериментально підтверджено [4], що спрямованість і результати процесу шламоскупчення в ускладнених інтервалах повністю визначаються гранулометричним складом продуктів руйнування, фізико-хімічними властивостями глинистої фази, яка в тому або іншому вигляді бере участь у формуванні структур в кавернах, а також просторовим положенням і геометричними параметрами останніх.

Доведено, що умови формування відкладень в кавернозних зонах мають найбезпосередніший вплив на сумарний ефект дії, що реалізовується за допомогою пристрою поінтервального очищення стовбура свердловини. Візуальні спостереження і фотофіксація процесу руйнування глинисто-шламових скупчень дозволили виявити наступні його фізичні особливості: в найбільшій мірі до дії активних струменів схильні частки великих фракцій, що мають взаємний зв'язок між собою, що проявляється майже повністю тільки в механічному контакті. Механізм переміщення часток шламу за контури масиву відбувається за рахунок натікання активного потоку. Ці положення переважно стосуються крупнофракційного складу кавернозних утворень, який характерний для процесу буріння, здійснюваного на форсованих режимах, і, особливо, такого його параметра як подача очисного агента, що виражається в інтенсивному видаленні продуктів руйнування із забою свердловини і, як наслідок, виключенні додаткового їх переподрібнення. Проте позначений тип процесу через об'єктивні причини на практиці реалізується досить рідко, і шламові скупчення представлені в переважній більшості випадків поліфракційними складами [4].

Наявність у складі кавернозних відкладень різнофракційних груп і їх процентне співвідношення мають найпряміший вплив як на механізм руйнування скупчень, так і на їх формування, що повинне в обов'язковому порядку враховуватися вже на етапі проектування режимних параметрів процесу буріння – це, у свою чергу, дозволить у деякій мірі уникнути невиправданого шламоскупчення.

Гранулометричний склад досліджуваних шламів був представлений поліфракційними групами, що відповідають практиці шарошкового буріння в породах середньої твердості за наявності інтервалів, схильних до розширення стовбура свердловини. При тривалості циркуляції очисного агента у рамках 100 хв контакт між великими частками продуктів руйнування здійснювався з наявністю глинистого прошарку і досить високою концентрацією в ньому дрібних часток. Надалі відбувалася трансформація контакту між частками, яка супроводжувалася видаленням дрібніших фракцій і переходом до певного виду механічній взаємодії між частками. На додаток до сказаного слід зазначити, що такі результати дослідів дозволяють цілком ясно говорити про наявність в масиві скупчень досить активних фільтраційних потоків, що сприяють міграції глинистої фази з відповідними наслідками.

Хоча дослідження і показали досить високу міру мінливості характеру протікання процесу формування шламових скупчень, все ж його основна тенденція, що виражається в безперестанному переформатуванні виду контактної взаємодії між частками кавернозних утворень, зберігається практично в усіх випадках моделювання природних умов буріння.

В підтвердження сказаному на рис. 4 наведені фотографії зразків шламових скупчень, отриманих в результаті моделювання на стенді, в умовах максимально наближених до реальних свердловинних.

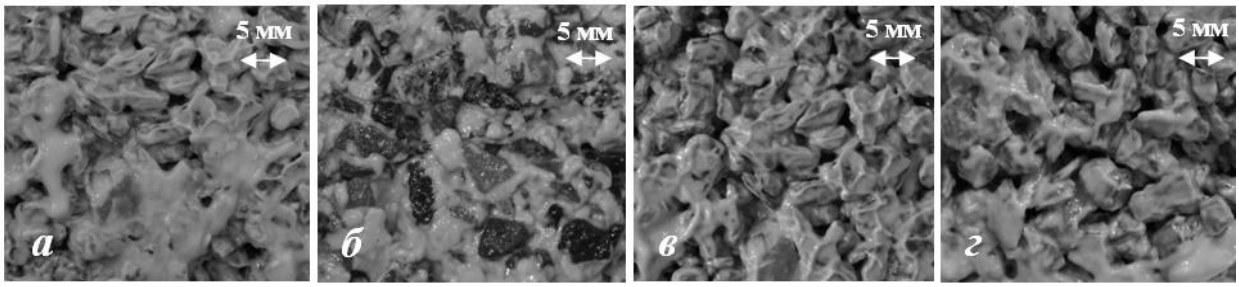


Рис. 4. Зразки шламових скупчень, відібраних з модельної кавернозної зони свердловини після закінчення заданих проміжків часу (з їх збільшенням в напрямі від а до г)

Вивчення представлених на рис. 4 фотографій дозволяє виявити досить виражену зміну характеру взаємодії в товщі шламових скупчень, що формуються; чітко простежується поступове зниження концентрації глинистої фази в порах кавернозних утворень. При варіюванні значень швидкості течії очисного агента вдалося встановити пряму залежність від неї транспортуючої здатності фільтраційних потоків.

З метою розробки адекватних технологічних норм обробки кавернозних скупчень необхідно розглянути завдання про фільтраційний рух розподіленої в рідині глинистої фази (тут вона розглядається в ширшому сенсі і, окрім власне глини, включає також дрібні фракції шламу) крізь поровий простір між великими частками шламу. Візуальне вивчення зразків шламових скупчень дозволило визначити деякі характерні ознаки фільтраційних потоків. Приймемо, що насиченість рідиною простору між частками шламу рівна ε, тоді його насиченість глинистими частками буде 1–ε. Цілком очевидно і

експериментально підтверджено, що глиниста фаза знаходиться між частками, як в осілому, так і в зваженому станах. Крім того, простір насичений глинистою фазою в твердому стані ζ, і в завислому – λ. Насиченість простору осілою глинистою фазою в рихлому стані позначимо через χ. Поровий простір також заповнює рідина, не пов'язана з осілою масою – ψ, і пов'язана з нею – $\gamma\chi$, в даному випадку γ – пористість осілої глинистої фази. Отже, справедливі наступні аналітичні вирази:

$$\varepsilon + \lambda + \zeta = 1, \quad (1)$$

та

$$\psi + \chi + \lambda = 1. \quad (2)$$

$$\zeta = \chi + \gamma\chi = \chi\,(1 - \gamma) \quad (3)$$

або

$$\chi = \frac{\zeta}{1-\gamma}. \quad (4)$$

$$\varepsilon = 1 - \lambda - (1 - \gamma)\chi \quad (5)$$

та

$$\varepsilon = \psi + \gamma\chi. \quad (6)$$

Якщо через δ позначити концентрацію зваженої глинистої фази, то вирази для її визначення матимуть вигляд

$$\delta = \frac{\lambda}{\lambda + \psi} \quad (7)$$

або

$$\delta = \frac{\lambda}{1-\chi}. \quad (8)$$

З результатів дослідів виходить: в процесі фільтраційного руху частина глинистої фази знаходиться в поровому просторі нерухомо, а частина – в завислому стані і рухається спільно з рідиною. Спеціальні дослідження дозволили встановити, що швидкість руху глинистої фази пропорційна швидкості рідини, яка в ній міститься.

Загалом, завдання вивчення фільтраційних потоків полягає в знаходженні зміни об'ємної концентрації і рівня насиченості. З цією метою, як витікає із співвідношень (1) – (8), досить відшукати величини δ і χ у функції від координат і часу.

Таким чином, проведеними дослідженнями експериментально доведений вплив умов формування хемогенних шламових відкладень в кавернозних зонах на сумарний ефект гідравлічної дії, що реалізується за допомогою пристрою поінтервального очищення стовбура свердловини, та виявлений характер і фізична суть процесу руху фільтраційних потоків у масиві хемогенних кавернозних скупчень.

Висновки

За результатами досліджень, комплексного аналізу та тестування вихідних матеріалів і добавок визначено основні напрямки композиційного складу тампонажних матеріалів для кріплення свердловин у складних гірничо-геологічних умовах.

Дослідженнями фазового складу продуктів гідратації зразків цементного каменю КРТМ–ПВ зафіксовано наявність високолужних гідросилікатів кальцію, гідрогеленіту, гідроалюмінату кальцію і гідрооксиду кальцію. Саме цим пояснюється висока корозійна стійкість матеріалу (коефіцієнт корозійної стійкості становить від 1,0 до 1,09).

Вивчення натурних зразків шламових утворень доводить, що в напрямі від їх основи до верхівки йде поступова трансформація характеру взаємного контакту продуктів руйнування – від пластичного через глинистий прошарок до практично чистого тертя із зачепленням і проявом сил фізико-хімічної природи; причому, така зміна досить динамічна в часі; пояснити це можна наявністю у вищерозміщених шарах шламових

накопичень дуже активних фільтраційних потоків рідини, в результаті яких йдуть процеси як часткового видалення глинистої фази з контактної області, так і її перенесення в інтервали, що пролягають нижче, і ущільнення.

Експериментально-теоретичні дослідження властивостей тампонажних матеріалів та гідродинамічних характеристик циркуляційних процесів при роботі пристрою підготовки стовбура свердловини до тампонування повинні продовжуватися у напрямках створення алгоритмів пошуку ефективних тампонажних матеріалів та підготовчих заходів кріплення відповідно до гірничо-геологічних і техніко-технологічних особливостей цементування конкретної свердловини.

Ye. M. Stavychnyi[1], A. O. Ihnatov[2]
[1]Scientific Research and Design Institute of PJSC "Ukrnafta"
[2]Dnipro University of Technology

THE SPECIFICS OF FASTENING OF BARREL OF BORE HOLE IN CHEMOGENIC DEPOSITS

The analysis and research of factors to increase the reliability of well attachment in the presence of chemogenic deposits was carried out on the example of deposits of the Dnieper-Donets Depression by developing modern composite grouting systems and new technical solutions and technologies regarding the device for processing cavernous zones.

The specifics of forming of structure of cement stone are investigational laboratory and analytical receptions at terms characteristic for the chemogenic sedimentations of the Dnepr-Donetsk cavity, influence of aggressive environments is appraised on the inoxidizability of cement stone and the process of clay-slime agglomerates is studied in vuggy intervals coming from the geology-technical terms of the boring drilling.

Basic directions of creation of composition of tamponing materials are certain for fastening of bore holes in the difficult mining and geological conditions. Researches of phase composition of components of hydratation standards cement stone of corrosionfirmness broadening tamponing material with mionectic water-return are fix the presence of high-basic hydrosilicate of calcium, hydrohelenite, hydroaluminate of calcium and hydrooxide of calcium, the presence of that is explain high corrosive firmness of material. It is well-proven the study of model standards of slime agglomerates, that in direction from their basis gradual transformation of character of mutual contact of components of destruction goes to the apex – from plastic through a clay layer to the practically clean friction with hooking and display of forces of physical and chemical nature.

The observance of reliable external of column environments in the conditions of chemogenic sedimentations in full is answered by the certain technological parameters of tamponing mixture and hydrodinamically reasonable measures of process of cleaning of barrel of bore hole from vuggy agglomerates.

The got results of laboratory and analytical researches are base for planning of regime parameters of process of cementation of column with the assured providing of high technical and economic indexes. Data on the study of process of slime vuggy agglomerating of chemogenic sedimentations is base for the ground of structural and technological parameters of device for creation of axial motion of washing liquid in the vuggy zone of barrel of bore hole.

Key words: *washing liquid, chemogenic sedimentations, vuggy, cement stone, fastening of bore holes, condition of the boring drilling*

Проведен анализ и исследование факторов повышения надежности крепления скважин при наличии хемогенных отложений на примере месторождений Днепровско-Донецкой впадины путем разработки современных композиционных тампонажных систем и новых технических решений и технологий касательно устройства для обработки кавернозных зон.

Лабораторными и аналитическими приемами исследованы особенности формирования структуры цементного камня в условиях, характерных для хемогенных отложений Днепровско-Донецкой впадины, оценено влияние агрессивных сред на коррозионную стойкость цементного камня и изучен процесс шламонакопления в кавернозных интервалах, исходя из геолого-технических условий бурения.

Определены основные направления создания композиционного состава тампонажных материалов для крепления скважин в сложных горно-геологических условиях. Исследованиями фазового состава продуктов гидратации образцов цементного камня коррозионностойкого расширяющегося тампонажного материала со сниженной водоотдачей зафиксировано наличие высокоосновного гидросиликата кальция, гидрогеленита, гидроалюмината кальция и гидроксида кальция, наличием которых объясняется высокая коррозийная стойкость материала. Изучением натурных образцов шламовых образований доказано, что в направлении от их основания к верхушке идет постепенная трансформация характера взаимного контакта продуктов разрушения – от пластичного, через глинистую прослойку, к практически чистому трению с зацеплением и проявлением сил физико-химической природы.

Соблюдению условий надежной эксплуатации обсадной колонны в условиях хемогенных отложений сполна отвечают определенные технологические параметры тампонажной смеси и гидродинамически обоснованные мероприятия процесса очистки ствола скважины от кавернозных скоплений.

Полученные результаты лабораторных и аналитических исследований являются базовыми для проектирования режимных параметров процесса цементирования обсадной колонны с гарантированным обеспечением высоких технико-экономических показателей. Данные по изучению процесса шламонакопления хемогенных отложений является базовыми для обоснования конструктивных и технологических параметров устройства для создания осевого движения промывочной жидкости в кавернозной зоне ствола скважины.

Ключевые слова: *промывочная жидкость, хемогенные отложения, каверна, цементный камень, крепление скважин, условия бурения.*

Література

4. Давиденко А. Н. Необходимость обработки кавернозных зон скважин / А. Н. Давиденко, Б. Т. Ратов, А. А. Игнатов и др. // Промышленность Казахстана. – 2016. – Вып. 3 (96). – С. 63-68.
5. Ставычный Е. М. Опыт крепления скважин в хемогенных отложениях, склонных к пластической деформации (на примере нефтегазовых месторождений Днепрово-Донецкой впадины) / Е. М. Ставычный // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2014. – № 12. – С. 32-37.
6. Ставичний Є. М. Оптимізація складів тампонажних систем / Є. М. Ставичний // Sworld. – 2015. – Вып. № 1 (1). – С. 8–12.
7. Игнатов А. А. Исследование параметров процесса удаления глинисто-шламовых образований из кавернозных зон скважин / А. А. Игнатов // Mining of Mineral Deposits. – 2016. – Вып. 1(10). – С. 63–68.

Надійшла 05.07.19

References

8. Davidenko, A. N., Ratov, B. T., Ihnatov, A. A. et al. (2016). Neobkhodimost obrabotki kavernoznyh zon skvazhin [Necessity of treatment of vuggy areas of bore holes]. *Promyshlennost Kazahstana. – Industry of Kazakhstan, 3, 96,* 63-68 [in Russian].
9. Stavychny E. M. (2014) Opyt krepleniia skvazhin v hemogennyh otlozheniiakh, sklonnykh k plasticheskoi deformacii (na primere neftegazovyh mestorozhdenij Dneprovo-Doneckoi vpadiny) [*Experience of fastening of bore holes in chemogenic sedimentations apt to the flowage (using the example of oil and gas deposits of the*

Dnepr-Donetsk cavity)]. *Building of petroleum and gas bore holes on land and at the seaside, 12*, 32-37 [in Russian].

10. Stavychnyi Ye. M. (2015) *Optimizaciia skladiv tamponazhnyh system* [*Optimization of compositions of the tamponing systems*]. *Sworld, 1, 1*, 8-12 [in Ukrainian].
11. Ihnatov, A. A. *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].

Раздел 2

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ, КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-175-187

О. И. Запорожец, канд. физ.-мат. наук[1]; **И. А. Петруша, С. Н. Дуб,** доктора технических наук[2]; **В. А.Михайловский,** канд. физ.-мат. наук[1]; **Н. А. Дордиенко, А. А. Галкина,** инженеры[1]; **В. Н. Бушля[3], А. С. Осипов[2], Ю. А. Мельнийчук[2], Т. И. Смирнова[2],** кандидаты технических наук

[1]Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, б-р Академика Вернадского, 36, 02000, г. Киев, e-mail: zapus.ua@gmail.com
[2]Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: dialab@ism.kiev.ua
[3]Люндский университет, ул. Уле Рёмерса 1, 22100, Люнд, Швеция, e-mail: volodymyr.bushlya@iprod.lth.se

УПРУГИЕ СВОЙСТВА И ПЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И РЕЖУЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Работа направлена на изучение и обобщенный анализ результатов исследований упругих свойств и характеристик пластичности ряда коммерчески доступных режущих композитов и поликристаллов кубического нитрида бора (cBN), полученных различными способами в условиях высоких давлений и температур. В общей сложности изучено 15 различных материалов на основе cBN, отличающихся составом и особенностями структурного состояния. Характеризация исследуемых образцов базировались на использовании методов ультразвукового импульсного тестирования при определении модулей сдвига (G), Юнга (E), объемной упругости (B) и коэффициента Пуассона (η). Значения η и твердости по Виккерсу (H_V) для всех изученных материалов использованы для оценки характеристик пластичности (δ_H) в рамках концепции, предложенной Ю. В. Мильманом с соавторами. Установлено, что массив полученных данных по взаимосвязи η с параметром G/B отвечает теоретической закономерности для случая пространственно однородных изотропных твердых тел. В координатах δ_H от $(1–\eta–2\eta^2)\cdot H_V/E$ результаты демонстрируют линейную зависимость, в которой поликристаллы cBN расположены в области сравнительно низкой пластичности, а область повышенной пластичности характерна для композиционных материалов на основе cBN. Применительно к cBN оценки δ_H выполнены впервые и могут представлять определенный практический интерес, в частности для специалистов в сфере разработки, исследования и применения инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора.

***Ключевые слова**: кубический нитрид бора, поликристаллы, композиты, упругие свойства, пластичность.*

Ведение

Кубический нитрид бора (cBN) – сверхтвердое алмазоподобное соединение с полярной ковалентной связью между атомами, организованными в кристаллическую структуру по типу цинковой обманки (сфалерита). Межатомное взаимодействие носит преимущественно ковалентный характер. Доля ионной составляющей по Полингу составляет 22 %, а эффективный заряд на атомах по Сцигетти, исходя из оптических измерений резонансных свойств в области остаточных лучей, равен 1,14 заряда электрона [1]. Как и в случае с алмазом, cBN является стабильной фазой высокого давления. При нормальном давлении метастабильное состояние проявляет значительную устойчивость вплоть до температур полиморфного превращения в стабильную графитоподобную модификацию BN при температурах около 1300 °C, что предопределяет возможность практического использования этого важнейшего алмазоподобного соединения и сверхтвердых материалов (СТМ) на его основе.

Практическое материаловедение при безусловных достижениях в области синтеза cBN до сих пор не демонстрирует заметных успехов в области технологий выращивания крупных совершенных монокристаллов cBN. Вместе с тем, промышленные технологии, использующие методы спонтанной массовой кристаллизации кубического BN, значительно развиты. Миллионы карат микро- и шлифпорошков cBN, синтезируемых в настоящее время ведущими мировыми производителями, предназначены для изготовления абразивного инструмента, но наиболее активно используются при получении сверхтвердых режущих материалов, в частности в новейших разработках высокоэффективных инструментальных композитов на основе cBN для металлообработки [2].

Режущие композиционные материалы на основе cBN (К-cBN) традиционно получают спеканием порошков со специальными добавками при высоком давлении (p) (метод СВД) [2–4]. Поликристаллы cBN (П-cBN) получают также по технологии СВД, но без использования активирующих спекание добавок и обычно при повышенных температурах (T). Кроме этого, получение П-cBN возможно методами твердофазного превращения (ТФП) и прямого конверсионного спекания (ПКС) графитоподобного нитрида бора (*gr*-BN), применяемого соответственно в виде плотных пластин и порошка [5]. Технологические перспективы получаемых компактных материалов определяются совокупностью их физико-химических и механических свойств, важнейшими из которых являются упругие характеристики. Очевидно, свойства П-cBN и К-cBN должны заметно отличаться, в связи с различием способов и условий их получения, определяющих состав и достигаемую плотность материалов, дисперсность зеренной структуры, совершенство внутренних границ (межзеренных и межфазных), субструктуру зерен и наличие примесей. В настоящей работе исследованы упругие свойства поликристаллов и разнообразных композиционных режущих материалов на основе cBN различного происхождения с использованием методов ультразвукового (УЗ) импульсного тестирования. В компилированном виде представлены результаты определения значений модулей сдвига (G), Юнга (E), всестороннего сжатия (B) и коэффициента Пуассона (η) для всех изученных материалов.

Следующим, не менее важным параметром механического поведения, рассмотренным в работе, является характеристика пластичности материалов. Пластичность обсуждается с точки зрения соотношения упругих модулей, поскольку в качестве критерия хрупко-пластичного перехода часто используют модель [6, 7], в рамках которой материал относят к хрупкому, если отношение $G/B > 0{,}59$ (критерий Pugh). Малые значения параметра G/B означают лучшую пластичность. Кроме этого, недавно обнаружено, что твердость сверхтвердых материалов хорошо коррелирует с величиной G/B [8]. В частности показано, что твердость по Виккерсу $H_V = 2(k^2 \cdot G)^{0{,}585} - 3$, где $k = G/B$ (параметр Pugh).

В рамках представлений Ю. В. Мильмана с соавторами [9] количественную оценку склонности материала к пластической деформации связывают с безразмерным параметром, определяемым долей пластической деформации в общей упругопластической. В случае, когда измерена твердость и известны параметры упругости материала, его характеристику пластичности (δ_H) можно оценить, исходя из предложенного авторами соотношения

$$\delta_H = 1 - 14{,}3(1 - \eta - 2\eta^2) \cdot H_V / E. \qquad (1)$$

Указанный подход позволяет определять и сравнивать между собой пластичность различных материалов, хрупких при испытании на растяжение (ОЦК металлы ниже температуры хладноломкости, керамика, аморфные металлические сплавы, наноматериалы, квазикристаллы, фуллериты и различные композиты). В данной работе впервые оценку δ_H осуществили применительно к СТМ на основе cBN (П-cBN и К-cBN).

Следует отметить, что ультразвуковое тестирование является методом неразрушающего контроля, охватывающего протяженные области в структуре исследуемого образца, и, по сути, характеризует объемные свойства материала. Напротив, индентирование неизбежно приводит к нарушениям структуры в локальных зонах сосредоточенного нагружения вследствие упругопластической деформации материала в тонких приповерхностных слоях образца. Таким образом, исследование упругих и пластических характеристик СТМ в рамках единого подхода представляется важным не только для понимания зависимостей свойств материалов от их структуры и состава, но и с точки зрения прогнозных оценок при разработках новых материалов.

Изученные материалы и методы их исследования

Изученные материалы. В работе исследованы 15 различных материалов cBN, полученных по известным технологиям с применением высоких давлений и температур (p = 5–9 ГПа; T = 1800–2500 °C). Монофазные структуры характерны для 5 поликристаллов – П-cBN(1–5), где в скобках приведена нумерация образцов в соответствии с табл. 1. Оставшиеся 10 образцов относятся к гетерофазным режущим композитам К-cBN(6–15) с различным содержанием cBN, среди которых 8 являются коммерчески доступными инструментальными материалами на основе cBN, выпускаемыми зарубежными компаниями Seco Tools AB, CeramTec GmbH и Kyocera Precision Tools, Inc.

Таблица 1**. Перечень исследованных материалов и значения основных измеряемых характеристик (№ – номер образца)**

№	Обозначение и краткие сведения о материале	Плотность, г/см^3	Твердость H_V, ГПа (F = 4,9 Н)	Скорость распространения УЗ колебаний, м/с	
				Продольная (v_l)	Поперечная (v_t)
Материалы ИСМ НАН Украины: поликристаллы (П-cBN) и режущие композиты (К-cBN)					
1	П-cBN (0,1–0,4 мкм), ТФП	3,476	66,1 ± 2,9	17037	10584
2	П-cBN (1–4 мкм), ТФП	3,473	51,3 ± 3,2	16091	10490
3	П-cBN (~20 мкм), ТФП	3,492	44,8 ± 3,8	15549	9917,9
4	П-cBN (метод ПКС)	3,462	41 ± 2,4	14232,8	9140,3
5	П-cBN (метод СВД)	3,395	32,8 ± 8,0	13083,7	8770,0
6	К-cBN (BSN®, группа *BH*)	3,405	29,5 ± 1,7	14179,0	9372,2
7	К-cBN (BSN®, группа *BH*)	3,469	35,3 ± 2,3	16373,1	10273,1
Материалы Seco Tools AB: режущие композиты на основе cBN марок CBN™					
8	CBN 100 (группа *BL*)	4,120	29,4 ± 0,4	12087,6	7750,0
9	CBN 300 (группа *BH*)	3,387	32,3 ± 5,9	13995,0	9232,2
10	CBN 350 (группа *BH*)	3,397	31,2 ± 3,4	13933,3	9232,0
11	CBN 500 (группа *BH*)	3,536	32,5 ± 1,4	14097,5	9208,4
Материалы CeramTec GmbH: режущие композиты на основе cBN марок WBN™					
12	WBN 100 (группа *BH*)	3,378	29,6 ± 0,8	14853,9	9554,2
13	WBN 101 (группа *BH*)	3,611	30,7 ± 3,1	14403,7	9560,1
14	WBN 565 (группа *BL*)	3,875	27,3 ± 0,6	13238,2	8364,7
Материал Kyocera Precision Tools, Inc.: режущий композит на основе cBN марки KBN™					
15	KBN900 (группа *BH*)	3,371	29,9 ± 1,0	13953,5	9162,5

Образцы К-cBN(8 и 14), соответственно CBN™ 100 и WBN™ 565, известны как режущие композиты группы *BL*, которые в соответствии с *ISO* 513: 2004 (*E*) должны содержать 45–65 об. % cBN в виде однородно распределенных микрочастиц в керамической матрице. Обычно матрица сформирована на основе тугоплавких соединений титана (TiB_2, TiC, Ti(C,N) или TiN [2]), что обусловлено как их жаропрочностью, так и стойкостью к трибохимическим взаимодействиям в контактной зоне инструмент-деталь. Как правило, порошки матричного компонента используют в значительно более дисперсном состоянии, в сравнении с порошками кубического BN, чтобы в максимальной степени реализовать эффект «защитного обволакивания» частиц cBN в композите.

Образцы К-cBN(9–13 и 15) относятся к композитам группы *BH* с повышенным содержанием микрочастиц cBN (70–95 об. %), наполняющих металлическую матрицу, как правило на основе кобальта и никеля [2]. Широко распространен также синтетический связывающий компонент, состоящий из боридов и нитрида алюминия, образующихся в процессе реакционного спекания микропорошка cBN в присутствии расплава Al, как, например, в случае KBN 900 – К-cBN(15) группы *BH* (табл. 1). К инструментальным материалам группы *BH* относят также и К-cBN(6 и 7) – композиты системы cBN–Si_3N_4 (Борсинит, BSN®) с содержанием cBN 97,6 об. % [4]. Технология СВД композитов К-cBN(6–15) предполагает во всех случаях использование гомогенизированных смесей, содержащих микропорошки cBN с различными функциональными добавками.

В основе способов получения монофазных продуктов (П-cBN) лежат методы СВД с некоторыми особенностями. П-cBN(5) спекали без применения каких-либо активирующих добавок, аналогично как об этом сообщалось в [10]. В нашей работе использовали исходный микропорошок cBN с размером частиц 12–15 мкм марки Grade 9 PCABNCRUSH компании Element Six. Структуре поликристаллов подобного рода свойственны значительные микроискажения и морфологическое несовершенство межзеренных границ, образованных на основе межчастичных контактов, хотя некоторая доля локальных объемов материала с высокой степенью пластической деформации может быть охвачена процессами первичной рекристаллизации [11]. В спеченных поликристаллах также могут наблюдаться включения «сжатого» низкомодульного *gr*-BN, сосредоточенного в областях щелевидных микропор.

Образец П-cBN(4) получен методом ПКС, осуществляемого в условиях высоких давлений и температур, при использовании высококристаллического порошка на основе гексагональной графитоподобной модификаций нитрида бора (hBN) [5]. На стадии завершения фазового превращения hBN→cBN формируется также поликристалл cBN с довольно высоким уровнем микроискажений структуры, фиксируемых методом рентгеновского дифракционного анализа. Кроме того, для П-cBN(4) характерно наличие микропримесей, унаследованных от исходного высокодисперсного продукта hBN.

Образцы П-cBN(1–3) являются высокочистыми монофазными материалами, обладающими истинно поликристаллической структурой с совершенными межзеренными границами рекристаллизационного происхождения. Поликристаллы получены в рамках единой технологии по методу прямого ТФП, реализуемого в массивном пиролитическом материале *gr*-BN. Известно [5], что на этапе завершеного превращения неустойчивая квазиаморфная структура cBN трансформируется в более стабильную субмикрокристаллическую. Далее, при более высоких температурах *p,T*-воздействия, образуется мелко- и грубозернистая структуры вследствие интенсификации процессов собирательной рекристаллизации. Для исследуемых П-cBN(1–3) характерно структурное состояние с размерами зерен соответственно 0,1–0,4; 1–4 и ~ 20 мкм (табл. 1).

Методы исследования. Образцы имели форму круглых пластин толщиной от 1,2 до

4,76 мм и диаметром от 6,35 до 12,7 мм, масса которых составляла 0,5–2 г. Измерение массы осуществляли с помощью весов модели ВЛР-20 с допускаемой погрешностью взвешивания ± 0,025 мг. При определении плотности образцов ρ использовали дифференциальный метод гидростатического взвешивания с применением кварцевого эталона [12], что позволяло минимизировать возможные систематические ошибки.

Подготовка образцов для измерений твердости включала полирование одной из шлифованных плоских поверхностей исходных пластин с использованием специальных алмазных паст. Индентор с пирамидой Виккерса внедряли в материал со стороны полированной поверхности при нагрузке 4,9 Н, осуществляя на каждом образце по 3–4 индентирования в центральной зоне круглой пластины (вблизи выхода оси образца). Измерение размеров полученных отпечатков и расчет H_V выполняли по общепринятой методике, используя соотношение $H_V = 0{,}4636 \cdot F / a^2$, где F – нагрузка на индентор, $2a$ – длина диагонали отпечатка. Результаты измерений подвергались статистической обработке.

УЗ измерения проводились на частотах 10–30 МГц при комнатной температуре с помощью автоматизированной импульсной установки [13, 14]. Для возбуждения и приема продольных и поперечных УЗ волн использовались пъезодатчики из соответственно ориентированных пластин монокристаллического ниобата лития. Скорость УЗ измерялась в осевом направлении по временному интервалу между прохождениями через нулевое значение идентичных периодов выбранной пары эхо-радиоимпульсов с одновременным измерением толщины образца на его прозвучиваемом участке. При измерениях поперечной скорости УЗ для каждого из образцов исследовались угловые зависимости $v_t(\varphi)$ путем вращения вектора поляризации на угол φ = 0–360 ° и определялись ее минимальное и максимальное значения. Такие измерения позволяли выявлять пространственную упругую неоднородность образцов и их возможную текстурованность. Однако, указанные эффекты для исследованных образцов не превышали 0,5–1 %. Как и в случае с индентированием, ультразвуковые измерения осуществляли преимущественно в центральной зоне круглой пластины материала. Инструментальная погрешность измерений абсолютных значений скорости УЗ на базе 1 мкс оценивалась значением ~10 м/с. Значения параметров упругости рассчитывали в предположении изотропии и однородности упругих свойств материалов. Характеристику пластичности (δ_H) оценивали по соотношению (1).

Основные характеристики и анализ погрешностей измерений

В табл. 1, кроме перечня исследованных материалов, приведены также значения основных измеряемых характеристик.

Таблица 2**. Основные и производные характеристики с погрешностями их определения на примере образца № 2 (см. табл. 1)**

№ п/п	Методы измерения (основные характеристики) и определяющие соотношения (производные величины)	Значение величины (x), абсолютная (Δx) и относительная (α) погрешности определения (образец № 2 – П-cBN)*		
		x	Δx (±)	$\alpha=\Delta x / x$, %
1	2	3	4	5
1	ρ – гидростатическое взвешивание	3,473 г/см^3	0,0097 г/см^3	0,28
2	ν_l – импульсное УЗ тестирование	16091 м/с	~10 м/с	0,06
3	ν_t – импульсное УЗ тестирование	10490 м/с	~10 м/с	0,01
4	$a = \nu_l / \nu_t$	1,534	0,0024	0,16
5	$A = (3a^2 - 4) / (a^2 - 1)$	2,261	0,0041	0,18

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
6	$G = \rho \cdot v_t^2$	382,2 ГПа	1,1 ГПа	0,28
7	$E = G \cdot A$	864,1 ГПа	2,4 ГПа	0,28
8	$B = G \cdot A/3(3–A)$	389,6 ГПа	3,9 ГПа	1,01
9	$\eta = E/2G–1=(a^2–2) / 2(a^2– 1)$	0,130	0,006	4,86
10	H_V – индентирование (усилие 4,9 Н)	51,3 ГПа	3,2 ГПа	6,24
11	$\delta_H=1–14,3(1–\eta–2\eta^2) \cdot H_V / E$	0,29	0,05	17,3

* значения погрешностей типичны для всех изученных образцов

Указанная абсолютная погрешность H_V является среднеквадратичным отклонением. Расчет значений производных величин выполняли по известным формулам (табл. 2). Поскольку инструментальные погрешности измерений основных характеристик известны, абсолютную погрешность производных величин находили как полный дифференциал соответствующих функций нескольких переменных. В качестве конкретного примера в табл. 2 приведены данные для одного из поликристаллов cBN (образец № 2 в табл. 1).

Абсолютные погрешности определения значений упругих модулей G, E, B, коэффициента Пуассона η и характеристики пластичности δ_H установлены для каждого из изученных 15 образцов и индивидуальны для каждого из них. Усредненные данные (арифметические средние значения) по всей совокупности из 15 образцов в целом характеризуют точность, с которой установлены конечные результаты, в частности для относительной погрешности $\alpha(x)=\Delta x/x$: $\overline{\alpha}_{15}(G) = 0,28$ %; $\overline{\alpha}_{15}(E) = 0,28$ %; $\overline{\alpha}_{15}(B) = 1,09$ %; $\overline{\alpha}_{15}(\eta) = 4,79$ %; $\overline{\alpha}_{15}(\delta_H) = 15,6$ %.

Полученные результаты и их обсуждение

Результаты расчетов производных величин (параметров упругости и пластичности) приведены в табл. 3, в которой перечень материалов и нумерация образцов находятся в полном соответствии с табл.1.

Таблица 3. **Упругие свойства и пластичность поликристаллов и композиционных режущих материалов на основе cBN**

№	Материал (см. табл. 1)	Модуль Юнга E, ГПа	Модуль сдвига G, ГПа	Модуль объемной упругости B, ГПа	Коэффициент Пуассона η	Характеристика пластичности δ_H
1	2	3	4	5	6	7
1	П-cBN (~250 нм)*	923,3	389,3	489,8	0,186	0,238
2	П-cBN (~2,5 мкм)	864,1	382,2	389,6	0,130	0,290
3	П-cBN (~20 мкм)	794,9	343,5	386,3	0,157	0,360
4	П-cBN, ПКС	664,7	289,2	315,7	0,149	0,289
5	П-cBN, СВД	570,3	261,1	233,0	0,092	0,267
6	К-cBN, BSN® **	665,2	299,1	285,9	0,112	0,453

Окончание табл. 3

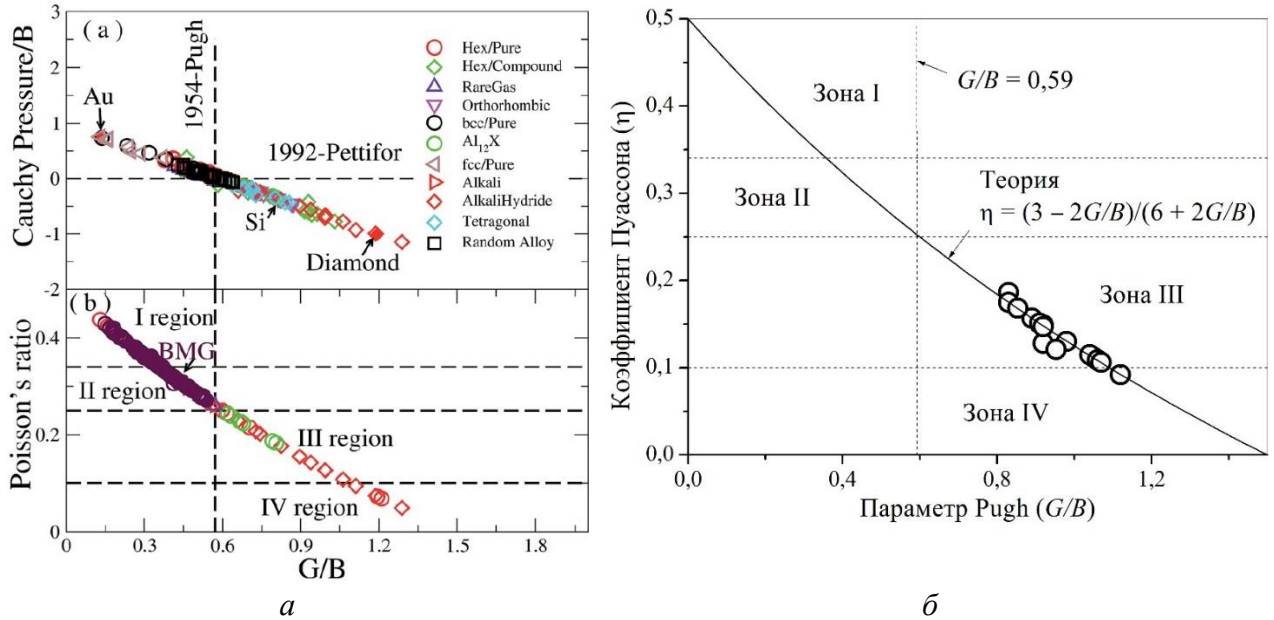
1	2	3	4	5	6	7
7	K-cBN, BSN® **	860,6	366,1	441,8	0,175	0,552
8	CBN 100	569,6	247,5	272,0	0,151	0,407
9	CBN 300	643,6	288,7	278,5	0,115	0,384
10	CBN 350	642,0	289,5	273,4	0,109	0,397
11	CBN 500	676,4	299,8	303,0	0,128	0,423
12	WBN 100	707,5	308,4	334,2	0,147	0,516
13	WBN 101	730,2	330,0	309,1	0,106	0,476
14	WBN 565	633,2	271,1	317,6	0,168	0,522
15	KBN900	635	283	279	0,121	0,428

* В скобках указан средний размер зерен в поликристаллической структуре cBN
** Образцы отличаются плотностью (см. табл. 1)

Предполагая пространственную однородность и изотропность структур исследуемых материалов, сравнительный анализ приведенных данных можно выполнить в рамках общих положений теории упругости, одним из выражений которой является зависимость коэффициента Пуассона от параметра Pugh *G*/*B*, полученная из известных соотношений для изотропного твердого тела

$$\eta = (3 - 2G/B) / (6 + 2G/B). \quad (2)$$

Вначале целесообразно сопоставить свойства П-cBN и К-cBN в общем контексте с другими материалами различной физико-химической природы, в связи с чем ниже приведены недавние обобщенные результаты по имеющимся литературным данным, собранным X. Wang с соавторами [7] (рис. 1, *а*).



а *б*

Рис. 1. Зависимости упругих характеристик от параметра Pugh (G/B): а – давление Коши $(C_{12} – C_{44})/B$ и η как функции от G/B для гексагональных, кубических, тетрагональных и орторомбических структур, а также металлического стекла [7]; б – коэффициенты Пуассона для П-cBN и К-cBN на фоне теоретической зависимости η от G/B

Авторы [7] проанализировали более семисот наборов данных по упругим свойствам металлов, интерметаллидов, сплавов и твердых растворов с различной симметрией кристаллических решеток. Рассмотрены также аморфные структуры, ковалентные соединения, включая кремний и алмаз. По ссылке [7] в открытом доступе имеется электронный дополнительный ресурс (ESI for The Royal Society of Chemistry Advances. (2016)), содержащий полный перечень всех материалов с их свойствами. Анализ представленных зависимостей показывает, что область выше нулевой линии давления Коши (слева) характерна для металлов (рис. 1 *а*). Типично ковалентные материалы (Si, алмаз) локализованы в отрицательной нижней правой области, а типично ионные материалы (щелочные галоиды) расположены в переходной зоне.

При описании зависимости коэффициента Пуассона от параметра G/B полагают, что значения $\eta = 0{,}1$ и $0{,}25$ характерны соответственно для соединений с ковалентной и ионной химической связью, а материалы с $\eta > 0{,}34$ переходят в область высокой пластичности. Условно всю зависимость η от G/B делят на 4 зоны по типам межатомной связи (рис. 1 *а* и *б*): I – металлическая (область пластичности); II – ионно-металлическая; III – ионно-ковалентная; IV – ковалентная (хрупкая область). Таким образом, параметр G/B можно рассматривать в качестве индикатора типа химической связи, в том числе использовать для описания хрупко-пластического перехода в материалах различной физико-химической природы.

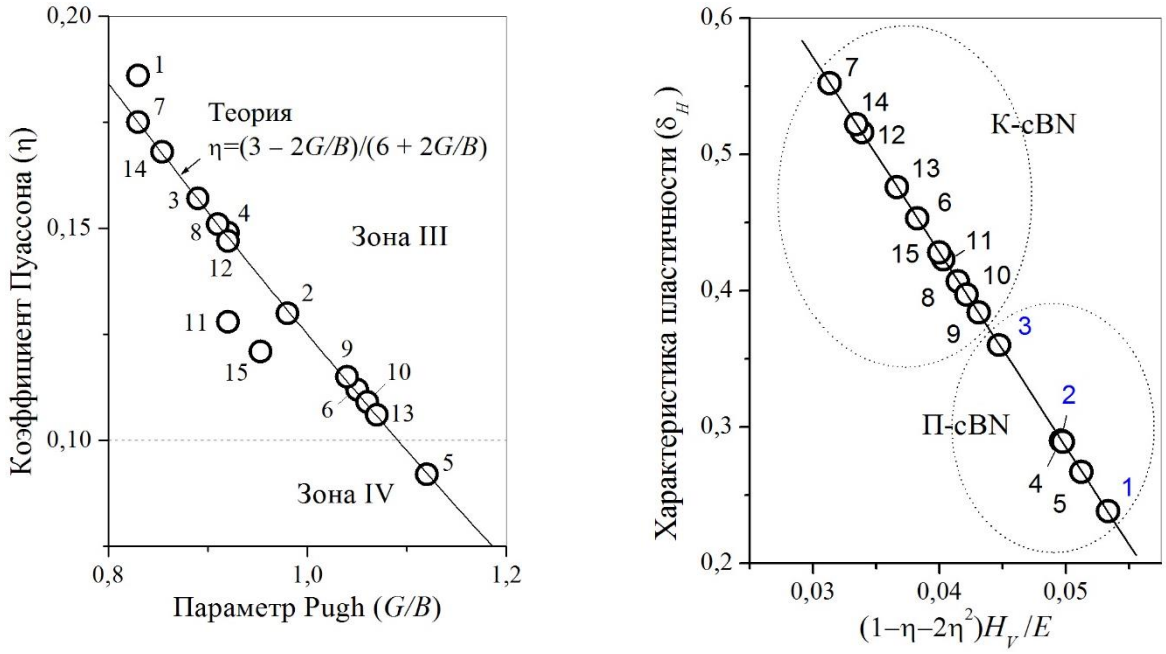
Набор многочисленных данных в координатах η от G/B образует квазилинейную зависимость (рис. 1 *а*). Наиболее точной аппроксимацией этого массива точек, как показали наши расчеты, является полином $y = 0{,}49913 - 0{,}491 \cdot x + 0{,}14127 \cdot x^2 - 0{,}02389 \cdot x^3$, который практически сливается с теоретической кривой (2). X. Wang с соавторами отмечают, что кроме известных расчетных значений упругих констант, использовались экспериментальные результаты, компилированные из данных для монокристаллов. Поэтому линейная зависимость $(C_{12} - C_{44})/B$ от G/B может не работать для мультифазных материалов, в особенности с различными кристаллическими структурами, как это имеет место в случае композиционных материалов. Таким образом, возможны отклонения и от зависимости (2).

Вместе с тем, как видно из рис. 1, *б* и рис. 2, *а* (в увеличенном масштабе) коэффициенты Пуассона, рассчитанные для П-cBN и К-cBN, в целом хорошо соответствуют теоретической зависимости, за исключением образцов 1, 11 и 15.

Наблюдаемые отклонения для этих образцов могут быть связаны с неоднородностью материала, его неучтенной анизотропией, гетерофазностью или неверным усреднением при измерениях или расчетах изотропных упругих параметров.

Как ожидалось, изученные материалы попадают в зону III соединений с ионно-ковалентной связью, примыкая к зоне ковалентности. Хотя по величине коэффициента Пуассона образцы П-cBN и К-cBN располагаются в довольно широком интервале значений, точка хрупко-пластичного перехода при $G/B = 0{,}59$ не достигается, что в целом означает хрупкость как поликристаллов cBN, так и режущих композиционных материалов на его основе. Вместе с тем, характеристика пластичности может быть конкретизирована для каждого из исследованных материалов в рамках подхода Ю. В. Мильмана с соавторами (1) [9], поскольку известны и значения твердости, и коэффициенты Пуассона соответствующих образцов (табл. 1 и табл. 2).

Зависимость δ_H от параметра $(1–\eta–2\eta^2) \cdot H_V / E$ оказалась линейной (рис. 2 *б*) для всего массива образцов, причем она распадается на две области. Первая область образцов с относительно низкой пластичностью объединяет только поликристаллы cBN и во вторую область с повышенными значениями δ_H входят все композиционные материалы на основе cBN.



а *б*

Рис. 2. Графические изображения результатов расчетов для П-cBN и К-cBN (нумерация образцов в соответствии с табл. 1 и табл. 2): а – зависимость η от G/B на фоне теоретической зависимости (2); б – характеристика пластичности δ_H в рамках подхода Ю. В. Мильмана (1)[9]

Как видно, в случае поликристаллов П-cBN(1–3), полученных в рамках единой технологии, можно говорить о повышении пластичности δ_H с увеличением размера зерна *d* в структуре при практически одинаковой (предельной) плотности (табл. 1). Изменение *d* от 0,1–0,4 до ~20 мкм приводит к увеличению δ_H в полтора раза. С другой стороны, это сопровождается одновременным уменьшением твердости П-cBN(1–3) (рис. 3).

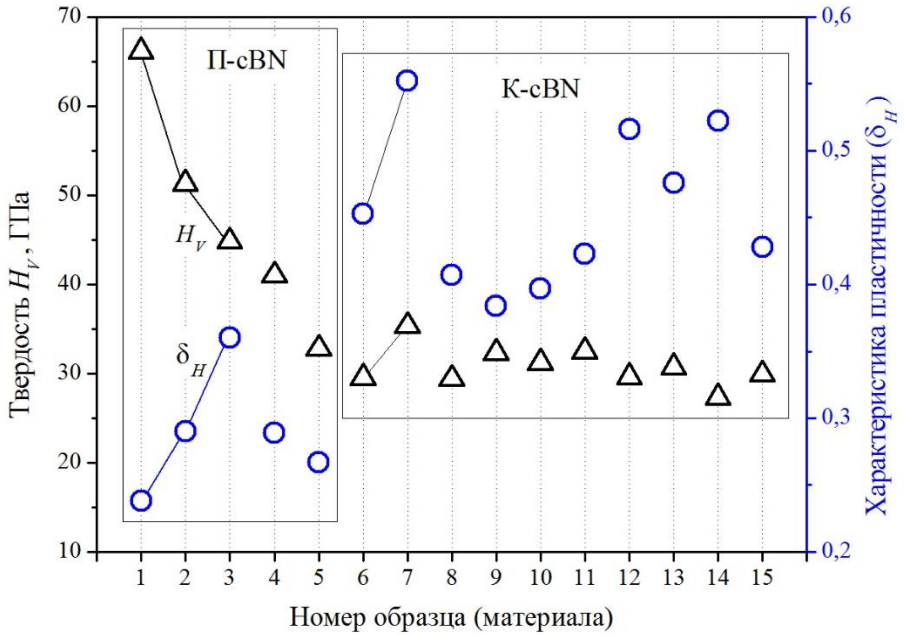


Рис. 3. Компиляция результатов по значениям твердости H_V и пластичности δ_H для всех исследованных материалов (нумерация образцов соответствует табл. 1 и табл. 2)

В случае спекания порошков cBN увеличение твердости П-cBN наблюдается при уменьшении исходного размера спекаемых частиц [10], что очевидно, указывает на общую природу взаимосвязи структура-свойство с образцами типа П-cBN(1–3), дисперсность структуры которых связана с процессами собирательной рекристаллизации [15]. Для диапазона размеров зерен, наблюдаемых в структурах П-cBN(1–3), экспериментальные результаты по H_V находятся в хорошем соответствии с законом Холла-Петча. Аппроксимированное выражение, полученное с использованием усредненных данных по размерам зерен, имеет вид $H_V = 43{,}0 + 11{,}7 / d^{1/2}$, где d необходимо подставлять в мкм при значениях твердости в ГПа. Как известно [16], нормальный закон работает до $d \sim 40$ нм, после чего дальнейшее уменьшение размера зерна приводит к резкому падению твердости, что обусловлено сменой физических механизмов деформации (обратный эффект Холла-Петча).

Дополнительно отметим, что уменьшение пластичности можно интерпретировать как увеличение прочности материала, учитывая модель твердости хрупких материалов [17], определяющей механизмы процессов разрушения при контактном нагружении и деформацию в различных зонах контакта.

Для материалов из второй области (К-cBN группы *BL* и *BH*) характерна примерно одинаковая и относительно невысокая твердость $H_V \approx 31$ ГПа, что существенно меньше твердости высокочистых тонкозернистых поликристаллов cBN(1–3). Вместе с тем, композитам свойственны более высокие значения δ_H (по средним значениям в 1,6 раза выше, чем у поликристаллов П-cBN(1–5)). На примере образцов К-cBN(6 и 7) соответственно с $\rho = 3{,}405$ и 3,469 г/см^3, полученных в пределах единой технологии, видна зависимость свойств от плотности спеченного композита, причем повышение плотности приводит одновременно к увеличению как твердости, так и пластичности δ_H материала. Безусловно, на упругие свойства, твердость и пластичность К-cBN влияют не только дисперсность их структурного состояния, но также совершенство межзеренных и межфазных границ, их прочность, содержание и характер распределения связующих фаз.

Выводы

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что упругие свойства и пластичность поликристаллов и режущих композиционных материалов на основе cBN существенно зависят от их структурного состояния, наличия связующих фаз и их содержания. Коэффициенты Пуассона, рассчитанные для П-cBN и К-cBN, в целом хорошо соответствуют теоретической зависимости для однородных изотропных твердых тел $\eta = (3 - 2G/B) / (6 + 2G/B)$. Оценка характеристик пластичности в рамках концепции Ю. В. Мильмана показала, что поликристаллы характеризуются относительно низкой пластичностью ($\delta_H = 0{,}24$–$0{,}36$). При этом, твердость П-cBN подчиняется закону Холла-Петча $H_V = 43{,}0 + 11{,}7 / d^{1/2}$, где d в мкм и H_V в ГПа. Режущим композиционным материалам на основе cBN свойственны более высокие показатели $\delta_H = 0{,}38$–$0{,}55$. Оценки δ_H для СТМ на основе cBN выполнены впервые и могут представлять определенный практический интерес, в частности для специалистов, работающих в сфере разработки, исследования и применения инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора.

Очевидно, что при создании высокопрочных износостойких режущих материалов конкретного назначения необходим поиск оптимальных соотношений прочности, пластичности и твердости. При этом необходимо учитывать, что обычно для хрупких материалов повышение пластичности может приводить к снижению прочности материала.

Работа выполнена при финансовом содействии НАН Украины в рамках научно-исследовательской тематики Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины в соответствии с научной работой №: III-1-17 (тема 0135) «Закономерности формирования структуры и свойств термостабильных износостойких материалов кубического BN при конверсионном спекании и спекании с многокомпонентными однофазными связками»

Робота спрямована на вивчення і узагальнений аналіз результатів досліджень пружних властивостей і характеристик пластичності ряду комерційно доступних ріжучих композитів і полікристалів кубічного нітриду бору (cBN), отриманих різними способами в умовах високих тисків і температур. Загалом вивчено 15 різних матеріалів на основі cBN, що відрізняються складом та особливостями структурного стану. Характеризація зразків, що досліджувалися, базувалася на використанні методів ультразвукового імпульсного тестування при визначенні модулів зсуву (G), Юнга (E), об'ємної пружності (B) та коефіцієнта Пуассона (η). Значення η і твердості по Віккерсу (H_V) для всіх вивчених матеріалів використані для оцінки характеристик пластичності (δ_H) в рамках концепції, що запропонована Ю. В. Мільманом з співавторами. Встановлено, що масив одержаних даних по взаємозв'язку між η і параметром G/B відповідає теоретичній закономірності для просторово однорідних ізотропних твердих тіл. У координатах δ_H від $(1–\eta–2\eta^2)\cdot H_V/E$ результати демонструють лінійну залежність, у якої полікристали cBN розташовані в області порівняно низької пластичності, а діапазон підвищених значень δ_H характерний для композиційних матеріалів на основі cBN. В разі cBN оцінки δ_H виконані вперше і можуть мати певний практичний інтерес, зокрема для фахівців у сфері розробки, дослідження і застосування інструментальних матеріалів на основі кубічного нітриду бору.

***Ключові слова**: кубічний нітрид бору, полікристали, композити, пружні модулі, пластичність*

O. I. Zaporozhets[1], I. A. Petrusha[2], S. N. Dub[2], V. A. Mykhailovskyi[1], N. A. Dordienko[1], A. A. Halkina[1], V. N. Bushlya[3], A. S. Osipov[2], Yu. A. Melniichuk[2], T. I. Smirnova[2]

[1]G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine

[2]V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

[3]Lund University, Lund, Sweden

ELASTIC PROPERTIES AND PLASTICITY OF THE POLYCRYSTALS AND CUTTING COMPOSITE MATERIALS ON A BASE OF CUBIC BORON NITRIDE

The work is aimed at studying and summarizing of the results on investigations of the elastic properties and plasticity characteristics of a number of commercially available cubic boron nitride cutting composites and polycrystals produced by various methods at high pressures and temperatures. A total of 15 different cBN base materials which differ by compound and features of the structural state have been studied. A characterization of the samples under investigations was based on the use of ultrasonic pulse testing methods in determining the shear moduli (G), Young (E), bulk elasticity (B), and Poisson's ratio (η). The values of η and Vickers hardness (H_V) for all the materials studied were used to evaluate the plasticity characteristics of (δ_H) within the framework of the concept proposed by Yu. V. Milman et al. It has been established that an array of data obtained on interrelation between η and G/B parameter corresponds to the theoretical regularity for spatially homogeneous isotropic solids. In coordinates of δH vs $(1–\eta–2\eta2)\cdot HV/E$ the results demonstrate a linear dependence for which cBN polycrystals are located in a region of relatively low plasticity and a region of increased plasticity is relevant for composite materials on cBN base. As for cBN the estimates of δ_H were performed for the first time and may be of definite practical interest, in particular for specialists in area of development, research and application of tool materials on cubic boron nitride base.

***Key words:** cubic boron nitride, polycrystals, composites, elastic properties, plasticity*

Литература

1. Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide / P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendle, et al. // Phys. Rev. – 1967. – 155. – 1. – P. 1039–1046.
2. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 / J. P. Costes, Y. Guillet, G. Poulachon, and M. Dessoly // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2007. – V. 47. – P. 1081–1087.

3. Klimczyk P., Figiel P., Petrusha I., Olszyna A. Cubic boron nitride based composites for cutting applications // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – 44. – 2. – P. 198–204.
4. Preventive Action of Silicon Nitride at HT-HP Sintering of Cubic Boron Nitride / I. A. Petrusha, A. S Osipov, M. V Nikishina, et al. // Journal of Superhard Materials. – 2015. – 37. – 4. –P. 222–233.
5. 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.
6. Pugh S. F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1954. – 45. – 7. – P. 823–843.
7. Ductile-to-brittle transition and material's resistance to amorphization by irradiation damage / X. Wang, Y.-T. Zhang, P.-C. Liu, et al. // RSC Adv. – 2016. – 6. – P. 44561–44568.
8. Chen X.-Q., Niu H., Li D., and Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses // Intermetallics. – 2011.– 19. – P. 1275–1281.
9. Milman Yu. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V., and Golubenko A. A. Plasticity of Materials Determined by the in Indentation Method // Prog. Phys. Met. – 2018. – 19. – 3. – P. 271–308.
10. 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. – 14. – 1. – P. 162–169.
11. Petrusha I. A., Oleinik G. S., Danilenko N. V. Mechanisms of primary recrystallization in sintering of materials based on catalytically synthesized cBN powders // J. Superhard Mater. – 2000. – 22. –6. – P. 35–44.
12. Bochko A. V., Zaporozhets O. I. Elastic Constants and Elasticity Moduli of Cubic and Wurcite Boron Nitride // Powder Metall. Met. Ceram. – 1995. – 34. – 7/8. – P. 417–423.
13. Ultrasonic investigation of macro residual stresses in 15Cr2NMFA steel after uniaxial compression / O. I. Zaporozhets, S. A. Kotrechko, N. A. Dordienko, et al. // Problems of Atomic Science and Technology. – 2015. – 2. – 96. – P. 197–203.
14. Ultrasonic studies of texture inhomogeneities in 15Kh2NMFA steel subjected to ultrasonic impact treatment and shock compression / O. I. Zaporozhets, B. N. Mordyuk, N. A. Dordienko, et al. // Surf. Coat. Technol. – 2016. – 307. – part A. – P. 693–701.
15. Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів / М. В. Нікішина, Н. М. Білявина, Т. П. Барсукова та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Вып: 14. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 299–304.
16. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / N. Dubrovinskaia, V. L. Solozhenko, N. Miyajima et al. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – 90. – P. 101912-1–101912-3.
17. Галанов Б. А., Григорьев О. Н. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2006. – 13. – С. 4–42.

Поступила 17.07.19

References

1. Gielisse, P. J., Mitra, S. S., Plendle, J. N., et al. (1967). Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide. *Phys. Rev., Vol. 155, 1,* 1039–1046.

2. Costes, J. P., 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 & Manufacture, Vol. 47,* 1081–1087.
3. Klimczyk, P., Figiel, P., Petrusha, I., & Olszyna, A. (2011). Cubic boron nitride based composites for cutting applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 44, 2,* 198–204.
4. Petrusha, I. A., Osipov, A. S., Nikishina, M. V., et al. (2015). Preventive Action of Silicon Nitride at HT-HP Sintering of Cubic Boron Nitride. *Journal of Superhard Materials, Vol. 37, 4,* 222–233.
5. 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 Russian].
6. Pugh, S. F. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Vol. 45, 7,* 823–843.
7. Wang, X., Zhang, Y.-T., Liu, P.-C., et al. (2016). Ductile-to-brittle transition and material's resistance to amorphization by irradiation damage. *RSC Adv., Vol. 6,* 44561–44568.
8. Chen, X.-Q., Niu, H., Li, D., & Li, Y. (2011). Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics, Vol. 19,* 1275–1281.
9. Milman, Yu. V., Chugunova, S. I., Goncharova, I. V., & Golubenko, A. A. (2018). Plasticity of Materials Determined by the in Indentation Method. *Prog. Phys. Met., Vol. 19, 3,* 271–308.
10. 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., Vol. 14, 1,* 162–169.
11. Petrusha, I. A., Oleinik, G. S., Danilenko, N. V. (2000). Mechanisms of primary recrystallization in sintering of materials based on catalytically synthesized cBN powders // *J. Superhard Mater., Vol. 22, 6,* 35–44.
12. Bochko, A. V., Zaporozhets, O. I. (1995). Elastic Constants and Elasticity Moduli of Cubic and Wurcite Boron Nitride. *Powder Metall. Met. Ceram., Vol. 34, 7/8,* 417–423.
13. Zaporozhets, O. I., Kotrechko, S. A., Dordienko, N. A., et al. (2015). Ultrasonic investigation of macro residual stresses in 15Cr2NMFA steel after uniaxial compression. *Problems of Atomic Science and Technology, Vol. 2, 96,* 197–203.
14. Zaporozhets, O. I., Mordyuk, B. N., Dordienko, N. A., et al. (2016). Ultrasonic studies of texture inhomogeneities in 15Kh2NMFA steel subjected to ultrasonic impact treatment and shock compression. *Surf. Coat. Technol., Vol. 307, Part A,* 693–701.
15. Nikishina, M. V., Belyavina, N. M., Barsukova, T. P., et al. (2011). Zalezhnist tverdosti chistyh polikrystallichnyh materialiv kubichnoho nitrydu boru vid strukturnyh parametriv [Hardness dependence on structural parameters of the pure cubic boron nitride polycrystalline materials]. *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,* 299–304 [in Russian].
16. Dubrovinskaia, N., Solozhenko, V. L., Miyajima, N., et al. (2007). Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / *Appl. Phys. Lett., Vol. 90.*, 101912-1–101912-3.
17. Galanov, B. A., Grigorev, O. N. (2006) Analiticheskaia model indentirovaniia khrupkikh materialov [Analytical model of the indentation of brittle materials]. *Elekronnaia microskopia i prochnost materialov – Electron microscopy and strength of materials, Vol. 13,* 4–42 (in Russian).

УДК 621.921.34 : 666.233 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-188-198

А. Н. Соколов, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: ansok1953@ukr.net

НОВЫЕ СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В статье дается общий обзор сверхтвердых и ультратвердых материалов, которые включают оксиды, бориды, нитриды углерода, кубический нитрид бора (c-BN), алмаз и другие. Эти материалы широко применяются во многих промышленных отраслях, где основными требованиями являются высокая твердость, высокая несжимаемость, химическая инертность, термическая стабильность. Проведен обзор методов теоретических расчетов структуры материала и их экспериментальной проверки. Показано, что в зависимости от поставленных целей при создании новых сверхтвердых материалов необходимо использовать следующие средства управления структурой и свойствами поликристаллов: выбор соединений с трехмерной sp^3-структурой, короткими химическими связями, высокой плотностью электронов и валентных связей и низкой ионностью связей, а также использование при высоких давлениях материалов нанометрического диапазона). В совокупности это позволит получать сверхтвердые и ультратвердые материалы с высоким уровнем термостойкости, прочности и износостойкости, что позволяет использовать его для оснащения различного вида инструментов.

Ключевые слова: *твердость, сверхтвердый материал, ультратвердый материал, высокое давление, квантомеханический расчет*

Синтез новых материалов с твердостью, сопоставимой или даже превышающей твердость алмаза – важная цель, реализации которой в последние годы посвящены исследования ученых разных стран, усилия которых направлены на поиск и развитие новых принципов создания сверхтвердых материалов, что представляет фундаментальный научный интерес и большое практическое значение.

Сверхтвердые материалы (СТМ), определяемые в последние десятилетия как материалы с твердостью по Виккерсу выше 40 ГПа [1], имеют важное значение как в случае промышленного их использования (режущие инструменты в машиностроении, в буровых долотах для добычи нефти и газа, в геологоразведочных коронках и т. д.), так и научного применения, например, при создании аппаратов высокого давления с алмазными наковальнями для исследования материалов при сверхвысоких давлениях.

Типичными представителями этого класса материалов, широко используемыми в различных отраслях промышленности, являются алмаз и кубический нитрид бора (cBN), высокая твердость которых обеспечивается благодаря жестко направленным химическим связям, создаваемым валентными электронами. Тем не менее, бурное развитие современных технологий, сопровождаемое созданием новых конструкционных материалов, требующих особых способов их механической обработки, сохраняет перед материаловедами актуальной задачу поиска новых сверхтвердых материалов, обладающих оптимальным сочетанием высокой твердости, ударной вязкости и термической стабильности.

В одной из первых работ, в которой на основании обобщения накопленных экспериментальных данных по взаимосвязи структуры и свойств материалов, полученных в разных условиях, были очерчены физические и технологические основы создания сверхтвердых материалов и предложена, так называемая пирамида твердости (рис. 1), которая,

по мнению авторов должна способствовать материаловедам выбирать правильное направление при поиске среди неметаллических тугоплавких соединений веществ, обладающих особой твердостью [2]. А одними из первых квантовохимических расчетов электронного строения молекулярных комплексов и фрагментов кристаллических структур, моделирующих свойства сверхтвердых материалов, были расчеты, выполненные Д. А. Жоголевым с коллегами [3–5]. Расчеты основывались на характерной черте электронного строения алмаза, определяющей уникальную его твердость, – это наличие в валентной оболочке каждого атома углерода четырех электронов, способных участвовать в образовании четырех прочных, тетраэдрически направленных ковалентных связей [4]. Следовательно, один из возможных путей создания новых СТМ лежит в синтезе многокомпонентных изоэлектронных алмазу соединений из атомов малых размеров с преимущественно ковалентным типом межатомных (межузельных) связей. Позднее аналогичный вывод на основании анализа полуэмпирических зависимостей между объемным модулем сжатия (величина которого кореллирует с соответствующей величиной твердости) и координационным числом для соединений, имеющих тетрагональную координацию связей атомов в элементарной ячейке был сделан М. Коэном [6].

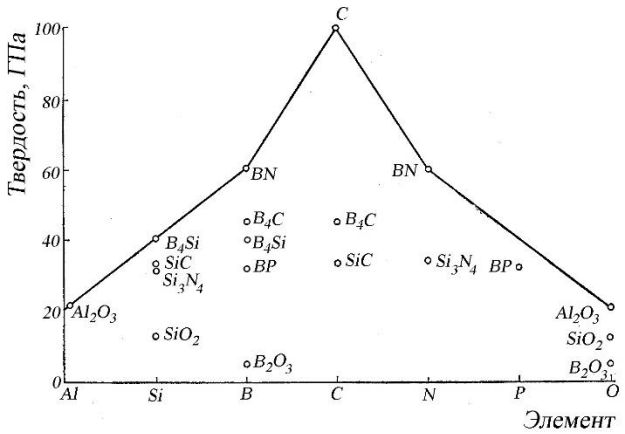


Рис. 1. Пирамида твердости неметаллических тугоплавких соединений [2]

Одним из результатов квантовохимических расчетов Д. А. Жоголева с сотрудниками был прогноз проявления высокой твердости в таких материалах, как, например, C_3N_4, B_9N, B_4C_5, B_5NO_2.

На сегодняшний день в результате изучения особенностей формирования материалов с высокими физико-механическими характеристиками, применения новейших технологий – техники сверхвысоких давлений (> 15 ГПа), использования материалов наноструктурного диапазона, специальных методов воздействия на материал – существенно пополнился перечень сверхтвердых материалов, в том числе были получены материалы, твердость которых превышает твердость монокристаллов природного алмаза (табл. 1).

Таблица 1. **Новое поколение СТМ**

Состав материала	Твердость, HV0.5, ГПа	Разработчик	Способ получения
1	2	3	4
$AlMgB_{14}$ + X [7]	42	Ames Lab (USA)	Горячее прессование
$AlMgB_{14}$ + X [8]	42	ИСМ (Украина)	Высокие давления
$AlB_{40}C_4$ [9]	~ 38 (K_{1C} = 8,5 МПа·м$^{1/2}$/)	ИСМ (Украина)	Высокие давления
B_6O [10]	~ 38		Горячее прессование
$B_6O_xN_y$ [11]	~ 50	ИСМ (Украина)	Высокие давления

Окончание табл. 1

1	2	3	4
SiC-C [12]	42	ИПМ и ИСМ (Украина)	Высокие давления
C_{60} (фулерит) [13]	26–87	В. Бланк и др. Россия	Высокие давления
BC_2N [14]	~ 76 (K_{1C} = 4,5 Мпа·м$^{1/2}$/)	ІНМ (Україна)	Высокие давления
Алмазный наноструктурный композит [15]	65 (K_{1C} = 14,5 МПа·м$^{1/2}$/)	ИСМ (Украина)	Высокие давления
Алмазный наноструктурный поликристалл [16]	100–140	Япония	Высокие давления
Композит B_4C+SiC +$C_{алм.}$ [17]	41 (K_{1C} = 8,1 Мпа·м$^{1/2}$/)	ИСМ (Украина)	Высокие давления
γ-B_{28} [18]	50	В. Соложенко и др. (Франция, США, Італия, Китай)	Высокие давления
Гибридный ультратвердый поликристаллический композиционный материал [19]	140 (CVD-алмаз*) 50 (оболочка**)	ИСМ (Украина) ИОФ (Россия)	Высокие давления
Износостойкий сверхтвердый алмазный поликристаллический материал с добавкой n-слойных графенов [21]	не менее 50	ИСМ (Украина) The Institute of Advanced Manufacturing Technology (Polska)	Высокие давления

* – поликристаллическая пластина
** – поликристаллическая алмазная оболочка вокруг CVD-алмаза

На основе обобщения накопленных экспериментальных данных по взаимосвязи структуры и свойств материалов, полученных в разных условиях, в том числе в условиях высоких давлений и температур нами была предложена концепция [22], позволяющая определять перспективные направления создания новых сверхтвердых материалов инструментального назначения с уникальным сочетанием физико-механических свойств (табл. 2).

Экспериментальным результатом, предложенной концепции стало получение с использованием техники высоких давлений нового сверхтвердого материала на основе $AlB_{40}C_4$ [9], алмазных наноструктурных композитов различного функционального назначения [15, 17, 21], гибридных алмазных поликристаллических материалов [19, 20]. Более подробно результаты экспериментов и свойства полученных материалов приведены в обзорах [23, 24].

Таблица 2. **Концепция получения новых сверхтвердых материалов**

<table>
<tr><td>Правило образования соединений с тетраэдрической координацией, являющихся кристаллографическими аналогами элементарных полупроводников четвертой группы)
Элементы должны принадлежать к группам, равноотстоящим от четвертой группы; среднее число валентных электронов на атом соединения должно равняться четырем</td><td colspan="2">BN
BP</td></tr>
<tr><td>Нанопорошки
Использование алмазных нанопорошков и других источников углерода нанометрическую диапазона</td><td colspan="2">Соотношение Хола-Петча (для прироста твердости):
$\Delta H_v = \psi \cdot k_y \cdot d^{-1/2}$,
$\psi = H_v/\sigma_s$ (H_v – твердость деф. материала; σ_s – предел текучести); k_y – постоянная Хола-Петча
Добавки n-слойных графенов</td></tr>
<tr><td>Алмазы различного генезиса</td><td colspan="2">Гибридные алмазные материалы</td></tr>
<tr><td>Твердые растворы</td><td colspan="2">$B\text{-}C_x\text{-}N$
$B\text{-}O_x\text{-}N$
$B\text{-}P_x\text{-}N$
SiC-C</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Объемный модуль сжатия
(Вещества с большим модулем объемного сжатия (величина которого коррелирует с соответствующей величиной твердости) образованы небольшими атомами с достаточным для формирования ковалентных связей в трех направлениях количеством электронов</td><td>C_3N_4 (куб., расч. зн.)</td><td>496 ГПа</td></tr>
<tr><td>C (алмаз)</td><td>450 ГПа</td></tr>
<tr><td>BC_2N</td><td>404 ГПа</td></tr>
<tr><td>cBN</td><td>380 ГПа</td></tr>
<tr><td>Влияние высоких давлений</td><td colspan="2">SiC-C:
HV = 23 ГПа (горячее прессование).
HV = 42 ГПа (p = 7,7 ГПа)</td></tr>
</table>

В последнее десятилетие благодаря активному развитию математических и квантомеханических методов моделирования различных структур с химическими связями C–C; B–C; B–B; C–N, B–N–O и их комбинаций, а также таких соединений, как, например, W, Cr, Re с бором и углеродом, был теоретически предсказан ряд сверхтвердых материалов [25–31]. Следует, однако, отметить, что значительная часть предсказанных материалов еще ожидает экспериментального подтверждения, а высокие значения твердости некоторых из них, таких, как например, ReB_2, WB_4, вызывают сомнения [32]. С достигнутыми на сегодняшний день результатами квантомеханических расчетов, позволяющих предсказать высокую твердость моделируемых материалов, а также с их экспериментальной проверкой можно подробно ознакомиться в работах [32–34]. Следует особо отметить, что наиболее активно работы в области моделирования новых материалов и, в частности, сверхтвердых материалов начали проводиться с появлением новых алгоритмов, позволяющих значительно упростить и ускорить вычисления.

Одним из таких эффективных алгоритмов стал метод USPEX, разработанный профессор А. Р. Огановым с коллегами [35, 36]. Этот метод является методом компьютерного предсказания кристаллических структур при произвольных *p,T* условиях, исходя из знания

только химического состава материала. На сегодняшний день USPEX используют несколько тысяч исследователей по всему миру. Такая популярность объясняется высокой эффективностью и надёжностью этого метода. Вместо того чтобы «в лоб» перебирать все возможные варианты, эволюционный алгоритм проводит предварительные расчеты, отбирает наиболее перспективные варианты, а затем уточняет их в длинной серии итераций «от простого к сложному» – пока наконец не получит самые стабильные структуры с минимальной энергией, для которых затем можно рассчитать свойства.

Например, как вспоминал в одном из своих интервью А. Р. Оганов, была, поставлена задача найти вещество с максимальной твердостью. Был задан диапазон химических составов, – от чистого углерода до чистого азота, – и все, что посередине, все возможные нитриды углерода включены в расчет, и сделана попытка найти все более и более твердые составы и структуры. В результате самым твердым веществом в этой системе оказался тот же алмаз, и добавка азота к углероду ничего не улучшала в этой системе. Таким образом, гипотезу о нитридах углерода как веществах тверже алмаза можно было похоронить [37].

В то же время при моделировании структур на основе элементарного бора была открыта новая сверхтвердая модификация бора – ромбоэдрический бор (γ-B_{28}) [24], высокая твердость которого, около 50 ГПа, была подтверждена экспериментально [18].

Также с помощью метода USPEX был предсказан ряд других сверхтвердых фаз, таких как фазы в системе вольфрам – бор, хром – бор и так далее. Все эти фазы являются сверхтвердыми, но их твердости все же принадлежат к нижней части этого диапазона. Они ближе к отметке в 40 ГПа. Большим достижением данного метода является также открытие сверхтвердой моноклинной модификации углерода (*M-carbon*), расчетная твердость которой составляет 83 ГПа [25].

Создание широкого круга материалов с высокой твердостью требует нового подхода к классификации этих материалов. Чаще всего [1, 32] предлагают разделение материалов на три класса по твердости – твердые (ниже 40 ГПа), сверхтвердые (40–80 ГПа) и ультратвердые(выше 80 ГПа) (рис. 2).

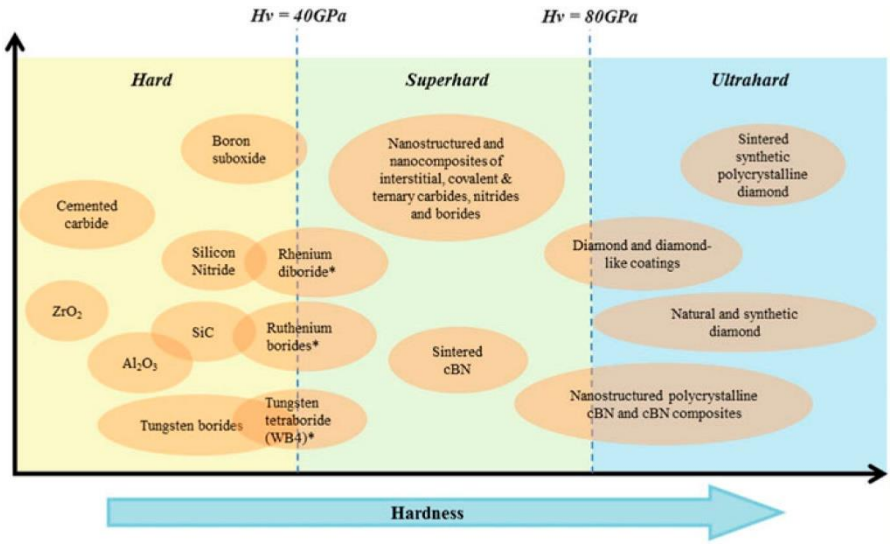


Рис. 2. Классификация материалов по твердости [32]

Однако, как нами уже ранее отмечалось [19], такое разделение является в значительной степени искусственным. Во-первых, при таком подходе из разряда сверхтвердых инструментальных материалов выпадает ряд поликристаллических композиционных

материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора, например, амборит или киборит, которые традиционно относятся к сверхтвердым. Во-вторых, на сегодняшний день нет единой физические теории, в рамках которой с единых позиций можно описать твердость различных материалов из-за неопределенного многообразия факторов, от которых она зависит. Поэтому понятие «твердость» без указания метода и условий измерения является неопределенным. Говоря о твердости, подразумевают не физическую постоянную, характеризующую материал, а одну из величин, измеренную по одному из методов и зависящую не только от материала, но и от условий и метода измерения [38]. Поэтому при создании классификации шкалы материалов по твердости представляется естественным основываться на подходе, показавшем свою эффективность при создании в 1812 г. и актуальной до настоящего времени минералогической шкалы твёрдости – шкалы Мооса [39], предлагающем в качестве эталонов твердости выбирать величины твердости определенных минералов. В соответствии с таким подходом представляется естественным, как нижний предел для сверхтвердых материалов установить величину твердости в 20 ГПа [2], соответствующую твердости природного корунда, а верхний предел – 120 ГПа [19], соответствующий твердости грани (111) монокристаллов природного алмаза. Соответственно, материалы с твердостью выше 120 ГПа будут относиться к ультратвердым. Причем указанные значения должны быть получены при измерении твердости пирамидой Виккерса при нагрузке на индентор 9,8 Н [19].

Таким образом, в зависимости от поставленных целей при создании новых сверхтвердых материалов необходимо использовать следующие средства управления структурой и свойствами поликристаллов: выбор соединений с трехмерной sp^3-структурой, короткими химическими связями, высокой плотностью электронов и валентных связей и низкой ионностью связей, а также использование при высоких давлениях материалов нанометрического диапазона); введение нетрадиционных активирующих процесс спекания добавок; использование нетрадиционных наноразмерных добавок углерода (например, n-слойных графенов); использование при спекании компонентов алмаза различного генезиса, позволяющих максимально использовать преимущества техники высоких давлений и CVD-метода (гибридные материалы – гибридайт, гибридная АТП). В совокупности это позволит получать сверхтвердые и ультратвердые материалы с высоким уровнем термостойкости, прочности и износостойкости, что позволяет использовать его для оснащения различного вида инструментов.

У статті дається загальний огляд надтвердих і ультратвердих матеріалів, які включають оксиди, бориди, нітриди вуглецю, кубічний нітрид бору (c-BN), алмаз і інші. Ці матеріали широко застосовуються в багатьох промислових застосуваннях, де основними вимогами є висока твердість, висока нестисливість, а іноді і хімічна інертність і термічна стабільність. Проведено огляд методів теоретичних розрахунків структури матеріалу і їх експериментальної перевірки. Показано, що в залежності від поставлених цілей при створенні нових надтвердих матеріалів необхідно використовувати такі засоби управління структурою і властивостями полікристалів: вибір сполук з тривимірною sp^3-структурою, короткими хімічними зв'язками, високою щільністю електронів і валентних зв'язків і низькою ионністю зв'язків, а також використання при високому тиску матеріалів нанометричного діапазону.

***Ключові слова**: твердість, надтвердий матеріал, ультратвердий матеріал, високий тиск, квантомеханічний розрахунок*

A. N. Sokolov

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

NEW SUPERHARD MATERIALS: THEORY AND EXPERIMENT

This article gives general overview of superhard and ultrahard materials, which include oxides, borides, nitrides carbon nitrides, cubic boron nitride (c-BN), diamond, et al. These materials are widely adopted in many industrial applications where high hardness, high incompressibility and sometimes chemical inertness and thermal stability are primary requirements. A review of the methods of theoretical calculations

of the structure of the material and their experimental verification. It is concluded that, depending on the goals, when creating new superhard materials, it is necessary to use the following means for controlling the structure and properties of polycrystals: choosing compounds with a three-dimensional sp3 structure, short chemical bonds, high electron and valence bond density, and low ionicity of bonds, as well as using at high pressures of materials in the nanometric range). Together, this will make it possible to obtain superhard and ultrahard materials with a high level of heat resistance, strength and wear resistance, which allows it to be used to equip various types of tools.

***Key words**: hardness, superhard material, ultrahard material, high pressure, quantum mechanical calculation*

Литература

1. Karvankova P., Veprek S. Different Approaches to Extrinsically Superhard Materials // Proceeding of 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials. 10-12 December 2003 / Villetaneuse, France. 2003. CD-ROM. Copyright 2003 LPMTM-CNRS [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www-lpmtm.univ-paris13.fr.
2. Новиков Н. В., Кислый П. С., Андреев В. Д., Ивахненко С. А. Физические и технические основы создания сверхтвердых материалов // Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Редкол. Н. В. Новиков (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1986. –С. 10–36.
3. Жоголев Д. А. Определение состава многокомпонентных твердых растворов, изоэлектронных одноатомным материалам из элементов III–IV групп Периодической таблицы: Тезисы докладов Третьей Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. Львов: Вища школа, 1978. – С. 55–56.
4. Zhogolev D. A., Bugaets O. P., Marushko I. A. Compounds isoelectronic with diamond as a basis for the creation of new hard and super-hard materials // Journal of Structural Chemistry. – 1981. – 22. – N 1. – P. 33–38.
5. Марушко И. А., Жоголев Д. А. Вычисление силовой матрицы кристалла в зонной теории // УФЖ. – 1981. – 26. – № 1. – С. 90–94.
6. Cohen M. L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // Phys. Rew. – 1985. – B32. – N 12. – P. 7988–7991.
7. Пат. 6099605 США, МКИ C04B 035/58; C09K 003/14. Superabrasive boride and a method of preparing the same by mechanical alloying and hot pressing / Cook Bruce A., Harringa Joel L., Russell Alan M. – Опубл. 08.08.2000.
8. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Новый сверхтвердый материал на основе бора, полученный при высоких давлении и температуре. // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 4. – С. 74–75.
9. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Соединение $AlB_{40}C_4$ – новый сверхтвердый материал // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Материалы V международной конференции, 21–27 сентября 2002 г. Крым, п. Морское Судакского р-на. – К.: ИСМ НАН Украины, 2002. – С. 124–127.
10. High-pressure, high-temperature Superhard Material Comparable in Hardness to Diamond synthesis and characterization of boron suboxide (B_6O) / H. Hubert, L. Garvie, B. Devouard, et al. // J. Chem. Mater. – 1998. – 10. – P. 1530–1537.
11. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Дуб С. Н., Белявина Н. Н. Кристаллическая структура и свойства сверхтвердых фаз, образующихся в системе $B–B_2O_3–BN_г$ в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 30–35.

12. SHS of new superhard material based on nonstoichiometric β-SiC / M. Gadzyra, G. Gnesin, O. Mikhailyk, et al. // International Journal of Self-Propagaing High-Temperature Synthesis. – 2000. – 9. – N 1. – P. 85–96.
13. Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C60 by high-pressure-high-temperature treatment / V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya, et al. // Appl. Phys. – 1997. – A64. – P. 247–250.
14. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC2N, a new superhard phase // Diamond and Related Materials. – 2001. – 10. – N 12. – P. 2228–2231.
15. Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – 50. – № 1. – С. 50–53.
16. Hitoshi S., Irifune T. Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering // J. Jap. Soc. of Powder and Powder Metallurgy. – 2006. – 53. – N 5. – P. 452–458.
17. Шульженко А. А., Стратийчук Д. А., Гаргин В. Г., Белявина Н. Н. Получение и физико-механические свойства кермета на основе B–C–Si // Сверхтв. материалы. – 2003. – № 5. – С. 82–84.
18. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Оганов А. Р. О твердости новой фазы бора – ромбоэдрического γ-бора // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 6. – С. 84–85.
19. Новый гибридный ультратвердый материал / А. А. Шульженко, Е. Е. Ашкинази, А. Н. Соколов и др. // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
20. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, Л. И. Александрова и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 17. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – С. 232–240.
21. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал / А. А. Шульженко, Л. Яворска, А. Н. Соколов и др. // Сверхтвердые материалы. – 2018. – № 1. – С. 3–11.
22. Соколов А. Н., Шульженко А. А. Стратегия создания новых сверхтвердых материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 6. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2003. С. 167–172.
23. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Новые сверхтвердые материалы на основе алмаза: получение, свойства. Обзор // Сверхтвердые матер. – 2018. – № 5. – С. 10–24.
24. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Новые ультратвердые поликристаллические композиционные материалы // Наука про матеріали: досягнення та перспективи. У 2-х т. Т. 1 / Редкол.: Л. М. Лобанов (голова) та ін.; НАН України. – К.: Академперіодика, 2018. – С. 572–591.
25. Ionic high-pressure form of elemental boron / A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, et al. // Nature. – 2009. – Vol. 457. – P. 863–867.
26. Superhard monoclinic polymorph of carbon. / Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov, et al. // Physical Review Letters. — 2009. – Vol. 102. – N 17. – P. 175506.
27. Dong H., Oganov A. R., Zhu Q., Qian G.-R. The phase diagram and hardness of carbon nitrides // Scientific Reports. – 2015. – 5. N 1. doi:10.1038/srep09870.
28. Novel superhard B–C–O phases predicted from first principles / S. Wang, A. R. Oganov, G. Qian, et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – 18. – N 3. – P. 1859–1863.
29. Superhard orthorhombic phase of B_2CO compound / C. Liu, Z. Zhao, K. Luo, et al. // Diamond and Related Materials. – 2017. – 73. – P. 87–92.
30. Tetragonal Structure BC_4 as a Superhard Material / L. Liu, Z. Zhao, S. Zhang, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – 121. – N 18. – P. 10119–10123.

31. A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search / K. Xia, H. Gao, C. Liu, et al. // Science Bulletin. – 2018. doi: https:// doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.027.
32. Microstructure Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials / V. Kanyanta (Ed.). – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 244 p.
33. Comprehensive hard materials. V. 3. Super hard materials / C. E. Nebel (Ed.); V. K. Sarin (Editor-in-chief). – Elsevier, 2014. – 653 p.
34. Lowther J. E. The Role Played by Computation in Understanding Hard Materials // Materials. – 2011. – 4. – 1104–1116.
35. C. W. Glassa, A. R. Oganov, N. Hansen. USPEX – Evolutionary crystal structure prediction // Computer Physics Communications. – 2006. – 175. – N 11-12. – P. 713–720.
36. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://uspex-team.org/en/uspex/overview.
37. Оганов А. Можно ли создать материал тверже алмаза? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://postnauka.ru/video/31682.
38. Асланян Э. Г. Метрологическое обеспечение измерений твердости // Измерительная техника. – 2005 – № 1
39. Mohs scale of mineral hardness [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Mohs_scale_of_mineral_hardness.

Поступила 06.08.19

References

1. Karvankova, P., Veprek, S. (2003). Different Approaches to Extrinsically Superhard Materials. *Proceeding of 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials.* Villetaneuse, France. Retrieved from www-lpmtm.univ-paris13.fr.
2. Novikov, N. V., kislyi, P. S., Andreev, V. D., & Ivakhnenko, S. A. (1986). Physical and technical fundamentals of creating superhard materials. *Superhard Materials* V.I. N. V. Novikov (Ed.). (Vols. 1–3; Vol. 1). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
3. Zhoholev, D. A. (1978). Opredelenie sostava mnohokomponentnykh tverdykh rastvorov, izoelektronnykh odnoatomnym materialam iz elementov III–IV hrupp Periodicheskoi tablizy [Determination of the composition of multicomponent solid solutions, isoelectronic monatomic materials from elements of groups III – IV of the Periodic table]. Abstracts from Crystal chemistry of intermetallic compounds'78: *III Vsesoiuznaia konferentsiia – 3nd All-Union Conference (1978 hod).* (pp. 55–56). Lvov: Vyshcha shkola [in Russian].
4. Zhogolev, D. A., Bugaets, O. P., & Marushko, I. A. (1981). Compounds isoelectronic with diamond as a basis for the creation of new hard and super-hard materials. *Journal of Structural Chemistry, 22, 1,* 33–38.
5. Marushko, I. A., & Zhoholev, D. A. (1981). Vychislenie silovoi matritsy kristalla v zonnoi teorii [Calculation of the crystal power matrix in band theory]. *Ukrainskii fizicheskii zhurnal – Ukrainian physical journal. 26, 1,* 90–94 [in Russian].
6. Cohen, M. L. (1985). Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys. Rew., B32, 12,* 7988–7991.
7. Cook, B. A., Harringa, J. L., & Russell, A. M. (2000). Patent of USA 6099605.
8. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N. (2001). Novyi sverkhtverdyi material na osnove bora, poluchennyi pri vysokikh davlenii I temperature [The new superhard material based on boron produced at high pressure and temperature]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 4,* 74–75 [in Russian].

9. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N. (2002). Soedinenie $AlB_{40}C_4$ – novyi sverkhtverdyi material [$AlB_{40}C_4$ Compound – New Superhard Material]. Proceedings from Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications'02: *V Mezhdunarodnaia konferentsiia (21–27 sentiabria 2002 hoda) – 5nd International Conference.* (pp. 124–127). Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
10. Hubert, H., Garvie, L., Devouard, B., et al. (1998). High-pressure, high-temperature Superhard Material Comparable in Hardness to Diamond synthesis and characterization of boron suboxide (B_6O). *J. Chem. Mater, 10,* 1530–1537.
11. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., Dub, S. N., & Beliavina, N. N. (2000). Kristallicheskaia struktura I svoistva sverkhtverdykh faz, obrasuiushchikhsia v sisteme $B–B_2O_3–BN_h$ v usloviiakh vysokikh davlenii I temperature [Crystal structure and properties of superhard phases formed in the $B–B_2O_3–BN_h$ system at high pressures and temperatures]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 2,* 30–35 [in Russian].
12. Gadzyra, M., Gnesin, G., Mikhailyk, O., et al. (2000). SHS of new superhard material based on nonstoichiometric β-SiC. *International Journal of Self-Propagaing High-Temperature Synthesis, 9, 1,* 85–96.
13. Blank, V. D., Buga, S. G., Serebryanaya, N. R., et al. (1997). Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C60 by high-pressure-high-temperature treatment. *Appl. Phys., A64,* 247–250.
14. Solozhenko V. L., Dub S. N., & Novikov N. V. (2001). Mechanical properties of cubic BC2N, a new superhard phase. *Diamond and Related Materials, 10, 12,* 2228–2231.
15. Sokolov, A. N., Shulzhenko, A. A., & Harhin, V. H. (2006). Sverkhtverdyi nanoalmaznyi kompozit instrumentalnoho naznacheniia [Nanodiamond composite superhard instrumental purpose]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian chemical journal, 50, 1,* 50–53 [in Russian].
16. Hitoshi, S., Irifune, T. (2006). Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering. *J. Jap. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, 53, 5,* 452–458.
17. Shulzhenko, A. A., Stratiichuk, D. A., Harhin, V. H., & Beliavina, N. N. (2003). Poluchenie i fiziko-mekhanicheskie svoistva kermeta na osnove B–C–Si [Obtaining and physicomechanical properties of cermet on B – C – Si based]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 5,* 82–84 [in Russian].
18. Solozhenko, V. L., Kurakevich, A. A., & Ohanov, A. R. (2008). O tverdosti novoi fazy bora – romboedricheskoho γ-bora [On the hardness of a new phase of boron - rhombohedral γ-boron]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 6,* 84–85 [in Russian].
19. Shulzhenko, A. A., Ashkinazi, E. E., Sokolov, A. N., et al. (2010). Novyi hibridnyi ultratverdyi material [New hybrid ultrahard material]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 5,* 3–14 [in Russian].
20. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., Aleksandrova, L. I., et al. (2014). Hibridnaia almazno-tverdosplavnaia plastina [Hybrid Carbide Diamond Plate]. *Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 17,* 232–240. Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
21. Shulzhenko, A. A., Iavorska, L., Sokolov, A. N., et al. (2018). Novyi iznosostoikii sverkhtverdyi almaznyi kompozitsionnyi material [New wear-resistant superhard diamond composite polycrystalline material]. / *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 1,* 3–11 [in Russian].
22. Sokolov, A., N., & Shulzhenko A. A. (2003). Stratehiia sozdaniia novykh svertverdykh materialov [The strategy of creating new superhard materials. *Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 6,* C. 167–172. Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].

23. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Harhin, V. H. (2018). Novye sverkhtverdye materialy na osnove almaza: poluchenie, svoistva. Obzor [New superhard materials based on diamond: production, properties. Overview]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials, 5,* 10–24 [in Russian].
24. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Harhin, V. H. (2018). New Ultrahard Polycrystalline Composite Materials. *Materials Science: Achievements and Prospects*. V. 1. L. M. Lobanov (Ed.); NAN Ukraine. (Vols 1–2; Vol. 1). Kyiv: Akademperiodyka [in Russian].
25. Oganov, A. R., Chen, J., Gatti, C., et al. (2009). Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature, 457,* 863–867.
26. Li, Q., Ma, Y., Oganov, A. R., et al. (2009). Superhard monoclinic polymorph of carbon. *Physical Review Letters, 102, 17,* 175506.
27. Dong, H., Oganov, A. R., Zhu, Q., & Qian, G.-R. (2015). The phase diagram and hardness of carbon nitrides. *Scientific Reports, 5, 1. doi:10.1038/srep09870*.
28. Wang, S., Oganov, A. R., Qian, G., et al. (2016). Novel superhard B–C–O phases predicted from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 3,* 1859–1863.
29. Liu, C., Zhao, Z., Luo, K., et al. (2017). Superhard orthorhombic phase of B_2CO compound. *Diamond and Related Materials, 73,* 87–92.
30. Liu, L., Zhao, Z., Zhang, S., et al. (2017). Tetragonal Structure BC_4 as a Superhard Material. *The Journal of Physical Chemistry C, 121, 18,* 10119–10123.
31. Xia, K., Gao, H., Liu, C., et al. (2018). A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search. *Science Bulletin, doi: https:// doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.027*.
32. *Microstructure Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*. (2016). V. Kanyanta (Ed.). Switzerland: Springer International Publishing.
33. Comprehensive hard materials. V.III. *Super hard materials*. (2014). C. E. Nebel (Ed.); V. K. Sarin (Editor-in-chief). Elsevier.
34. Lowther, J. E. (2011). The Role Played by Computation in Understanding Hard Materials. *Materials, 4,* 1104–1116.
35. Glassa, C. W., Oganov, A. R., & Hansen N. (2006). USPEX – Evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications, 175, 11-12,* 713–720.
36. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. (n.d.). *uspex-team.org.* Retrieved from https://uspex-team.org/en/uspex/overview.
37. Oganov, A. (2014). Mozhno li sozdat material tverzhe almaza? [Is it possible to create a material harder than diamond?]. *postnauka.ru*. Retrieved from https://postnauka.ru/video/31682.
38. Aslanian E. H. (2005). Асланян Э. Г. Metrolohicheskoe obespechenie izmerenii tverdosti [Metrological support for hardness measurements]. *Izmeritelnaia tekhnika – Measuring technique, 1*. Retrieved from http://www.tverdomer.ru/about/scientific-publications/izmeritelnaya-tehnika-2005-1.
39. Mohs scale of mineral hardness. *en.wikipedia.org.* Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Mohs_scale_of_mineral_hardness.

УДК 534.222 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-199-206

В. Ю. Долматов, д-р техн. наук[1]; **А. О. Дорохов**, глав. инж[2]; **В. Мюллюмаки**, PhD[3]; **А. Веханен**, PhD[3]; **В. А. Марчуков**, канд. хим. наук[1]

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», Советский пр., д. 33-а, 192076 г. Санкт-Петербург, Россия, e-mail: diamondcentre@mail.ru
[2]Акционерное Общество «Завод «Пластмасс», пос. Советов, Челябинская обл., 456604 г. Копейск, Россия, e-mail: zavod-plastmass@mail.ru
[3]Carbodeon Ltd. Oy, Паккаланкуджа 5, 01510 Ваанта, Финляндия, e-mail: info@carbodeon.com

ЗОНА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ СИНТЕЗЕ НАНОАЛМАЗОВ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УГЛЕРОДА

Цель настоящей работы заключается в определении оптимальной температуры и давления за фронтом детонационной волны для получения наноалмазов с выходом более 6 % мас. Заряд получали преимущественно прессованием, подрыв осуществляли в камере сохранения емкостью 2,14 м^3. Анализировали температуру и давление в плоскости Чепмена-Жуге, кислородный баланс и плотность зарядов. Уточнена оптимальная зона получения детонационных наноалмазов (ДНА) на фазовой диаграмме углерода (p,T-условия). Необходимая температура взрыва - 3800-4300 К, давление в зоне химических реакций - 24-30 ГПа, оптимальный кислородный баланс от -42 до -53 %, плотность заряда ≥1,6 г/см^3. Результаты исследований следует использовать при оценке возможности получения ДНА из ВВ при известных давлении и температуре взрыва, рассчитанного кислородного баланса и рекомендуемой плотности заряда. Ценность данной работы заключается в крайней простоте расчетов необходимых параметров.

Ключевые слова: *фазовая диаграмма углерода, детонационный наноалмаз, кислородный баланс, плотность заряда, взрывчатые вещества*

Известно, что подрыв мощных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом (КБ) позволяет получать в условиях взрыва такие температуры и давления, которые на фазовой диаграмме углерода отвечают области термодинамической стабильности алмаза.

На процесс синтеза ДНА влияет значительное число управляющих факторов: состав заряда ВВ и его удельная мощность, его кислородный баланс, плотность заряда, мощность инициирующего импульса, место инициирования, форма заряда, состав и теплоемкость газовой среды во взрывной камере (ВК), соотношение массы заряда и объема камеры; бронировка (оболочка) заряда ВВ и ее состав.

Однако, на выход ДНА влияют и «внутренние» управляющие параметры: давление и температура в зоне химических реакций (ЗХР), являющихся следствием процесса детонационного разложения ВВ. При прочих равных условиях температура и давление в ЗХР зависят от состава ВВ и плотности заряда.

Обычно указывают очень «размытую» зону *p,T*-условий на фазовой диаграмме углерода (ФДУ), выраженную давлением от 10-40 ГПа и температурой 2000-5000 К. Но на самом деле это не так.

Если наложить на ФДУ известные и полученные данные по p,T-условиям ВВ, выходу ДНА, учесть необходимый для максимального выхода ДНА кислородный баланс [1] и плотность зарядов, то будет получена иная картина.

Экспериментальная часть

Заряды смеси тротила и гексогена (ТГ) получали плавлением (~750 г) или прессованием (500 г); а гексогена, тетрила, триаминотринитробензол (ТАТБ) [2], 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота, ПК), гексанитроазобензола (ГНАБ), Z-такота (тетранитробензотриазолобензотриазол) [3] только прессованием.

Подрыв производили (заряды ТНТ, гексогена, их сплавов, тетрила, ПК) во взрывной камере «Альфа-2М», емкости 2,14 м^3, в водной бронировке (оболочке) в газовой атмосфере продуктов предыдущих подрывов.

Полученную после подрыва алмазную шихту (АШ) обрабатывали 57 %-ной HNO_3 при температуре ~230ºС и давлении 8–10 МПа по методу, описанному в [4].

Обсуждение результатов

В таблице приведены экспериментальные и расчетные данные по температуре и давлению в ЗХР для исследованных индивидуальных и смесевых ВВ. Указан также выход ДНА, плотность заряда и его КБ.

Параметры детонации ВВ [2-6]

№ пп	Название ВВ или смеси	КБ, %	Плотность заряда, ρ, г/см^3	Скорость детонации, м/сек	Давление, *p*, ГПа	Температура, *T*, К	Выход ДНА, % мас.	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Тротил, ТНТ	-74,0	1,64	6940	19,0	3600	0,7	Водная бронировка заряда
2	ТГ 70/30	-58,3	1,71	7420	27,6	3988	3,53 [7]	Без бронировки заряда
3	ТГ 60/40	-53,0	1,64	7510	29,4	3930	8,2	Водная бронировка заряда
4	ТГ 50/50	- 47,8	1,67	7650	24,6	3820	7,0	Водная бронировка заряда
5	ТГ 40/60	- 42,6	1,68	7850	28,0	3910	5,99 [7]	Без бронировки заряда
6	ТГ 30/70	- 37,3	1,64		21,4	3210	3,56 [7]	Без бронировки заряда
7	Гексоген	-21,6	1,80	8670	34,7	3700	0,9	Водная бронировка заряда
8	Тетрил	-47,4	1,64	7500	28,3	4300	7,0	Водная бронировка заряда

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	ТАТБ	- 55,8	1,8	7650	31,5	3270	2,08 [8]	Заряд без бронировки в атмосфере N_2, давление 9 атм.
10	Пикриновая к-та	- 45,4	1,6	7480	26,5	3200	1,2	Водная бронировка заряда
11	ГНАБ	- 49,6	1,77	7650	24,6	3820	6,63 [9]	Без бронировки заряда
12	БТФ	-38,1	1,859	8610	36,0	4700		Выход ДНА в статьях не приведен
13	Z-ТАКОТ	-74,2	1,850	7250	26,3	3810	3,34 [9]	Без бронировки заряда

Однако, по множеству табличных данных очень сложно представить реальную картину оптимальной области получения ДНА на ФДУ, поэтому основные данные перенесены на диаграмму (рис. 1).

При нанесении точек пересечения *p* и *T* отчетливо видно две области образования ДНА – «большую», ограниченную давлением 19-36 ГПа и температурой 3200-4700 К, где ДНА получаются в принципе с любым выходом, и «малую» – экономически приемлемую область, ограниченную давлением от 24 до 30 ГПа и температурой 3800-4300 К, с выходом ДНА, как правило, 6-8 % мас. (при наличии у ВВ КБ =-35 ÷-55 % [1].

На рис. 1–5 приведено изображение структуры кристаллитов ДНА, полученных из различных ВВ: ТНТ [10], ТГ 50/50, БТФ и ТАТБ [11], определенной методом просвечивающей электронной микроскопии. *p,T*-условия подрыва сильно влияют на размеры кристаллитов ДНА и их форму.

В случае использования БТФ мы видим шарообразную форму поликристаллов, спеченных и спрессованных комбинационным воздействием высокой температуры и давления.

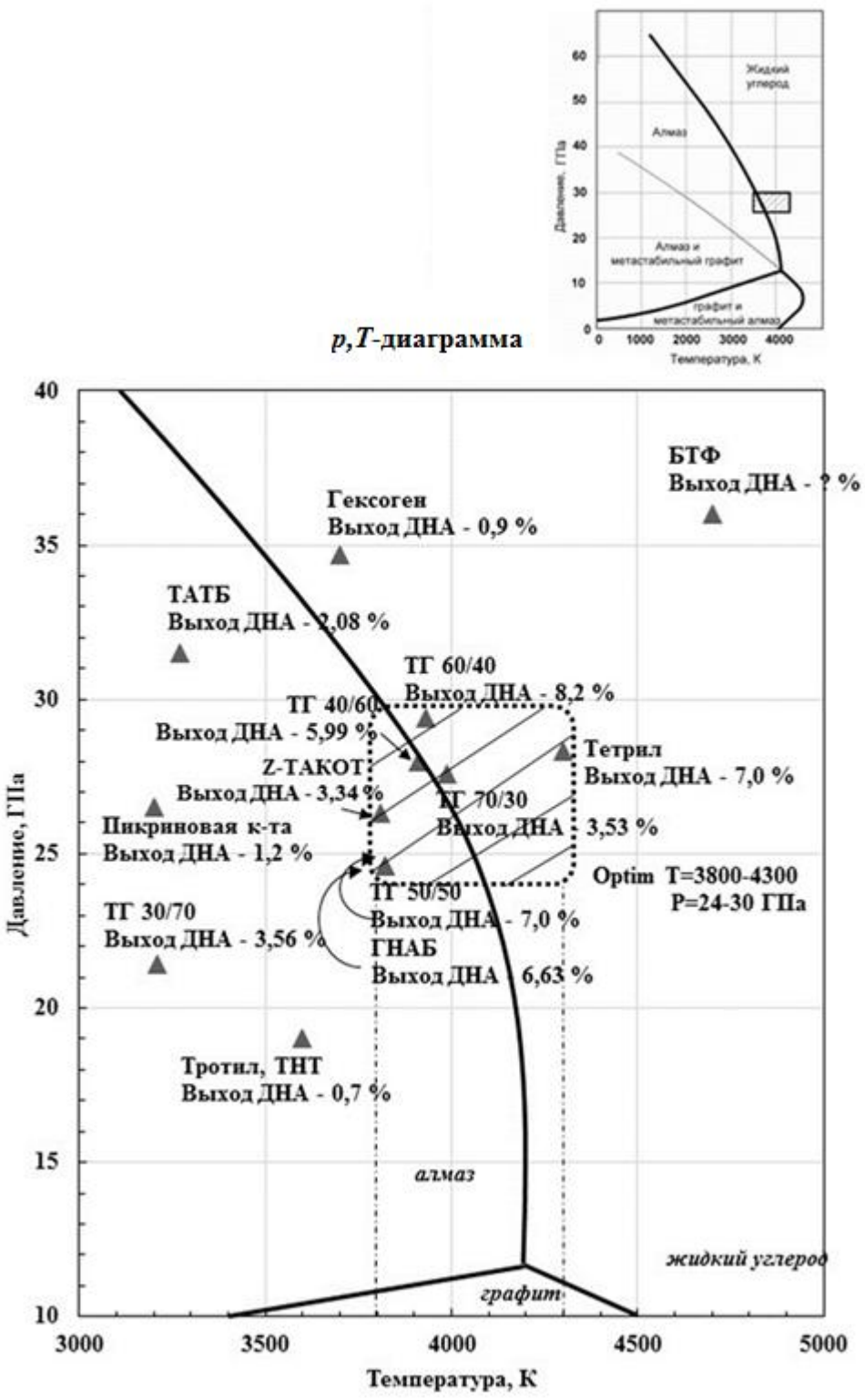


Рис. 1 Зависимость выхода ДНА от p,T -условий на фазовой диаграмме углерода

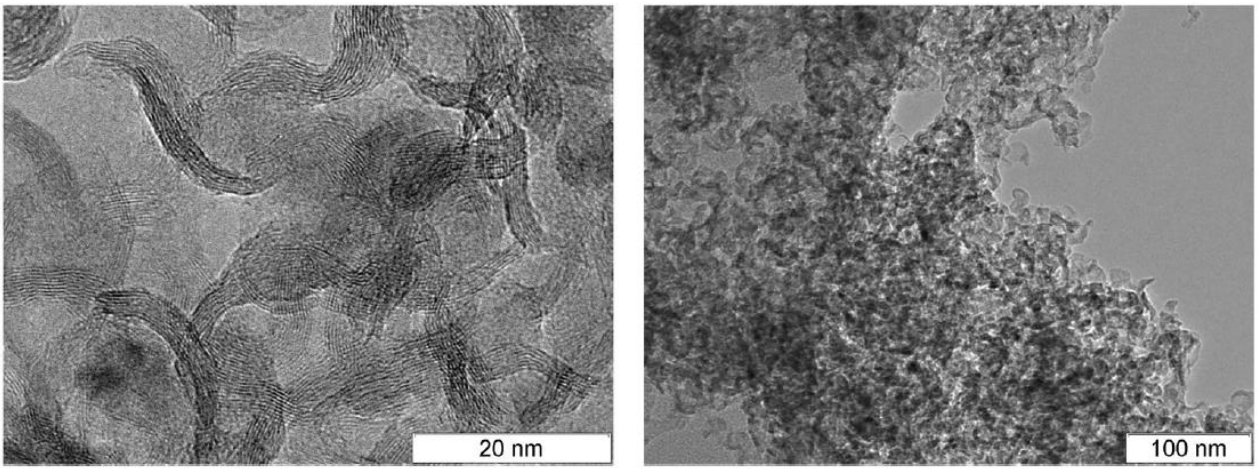


Рис. 2. Углеродный остаток детонации ТАТБ

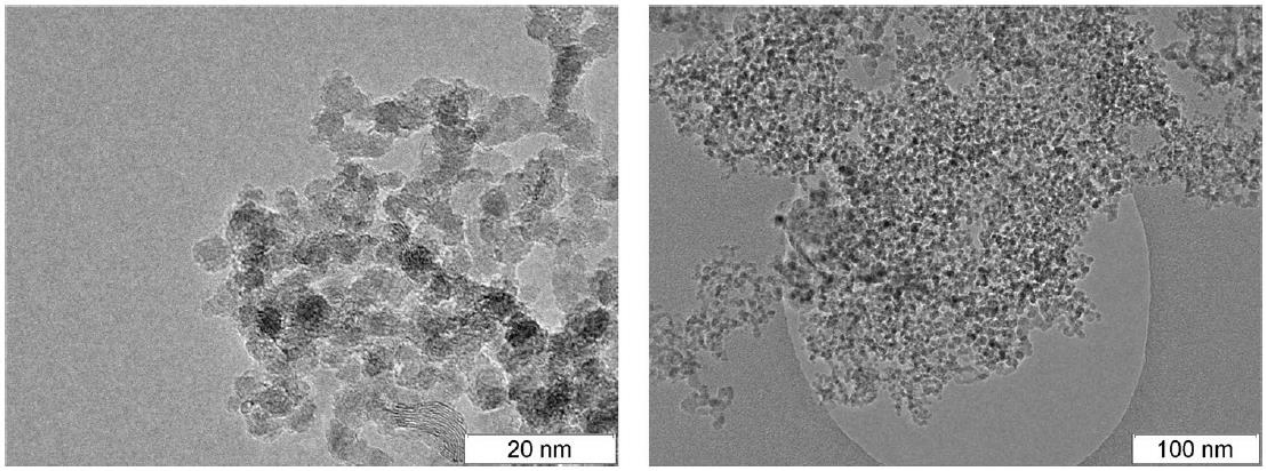


Рис. 3. Углеродный остаток детонации ТНТ / ГГ 50/50

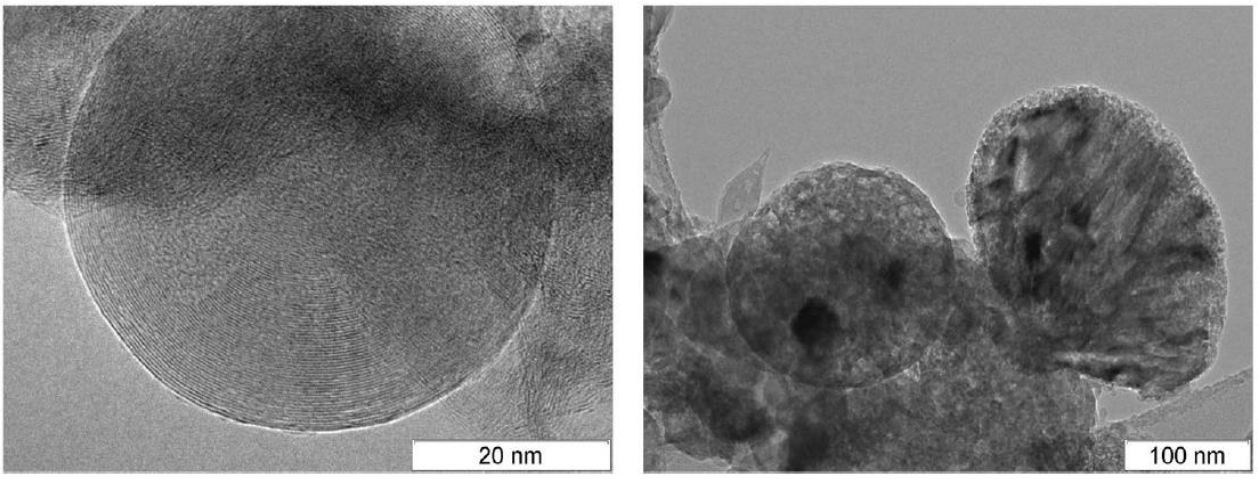


Рис. 4. Углеродный остаток детонации БТФ

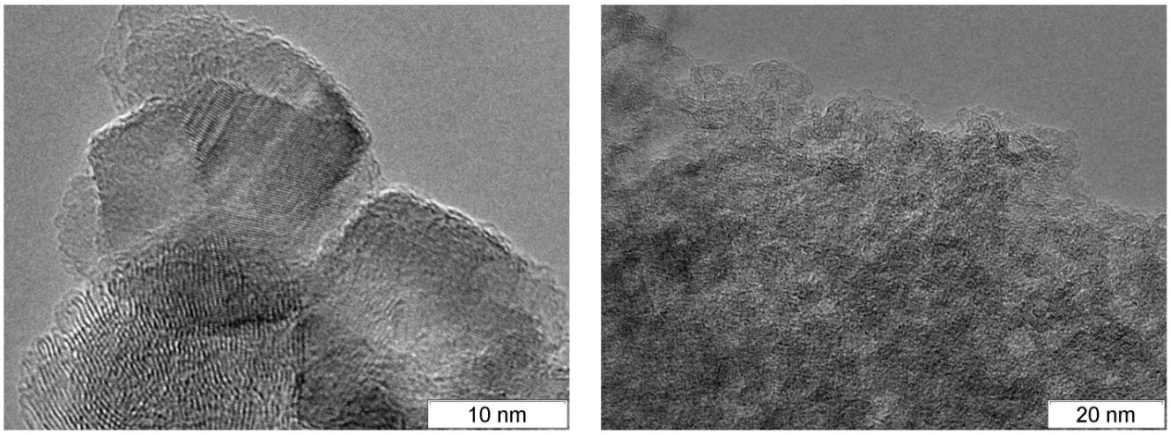


Рис. 5. Углеродный остаток детонации ТНТ.

Таким образом, для получения ДНА с рентабельным выходом 6-8 % мас. необходимо, чтобы ВВ обладало температурой взрыва 3800-4300 К и давлением в зоне химических реакций 24-30 ГПа. Кроме того, заряд должен быть подорван в водной бронировке, оптимальный кислородный баланс составляет -42 ÷ -53 %.

Мета цієї роботи полягає у визначенні оптимальної температури і тиску за фронтом детонаційної хвилі для отримання наноалмазів з виходом більше 6% мас. Заряд отримували переважно пресуванням, підрив здійснювали в камері збереження ємністю 2,14 м^3. Аналізували температуру і тиск в площині Чепмена-Жуге, кисневий баланс і щільність зарядів. Уточнено оптимальну зону отримання детонаційних наноалмазів (ДНА) на фазовій діаграмі вуглецю (р,Т-умови). Необхідна температура вибуху становить 3800-4300 К, тиск в зоні хімічних реакцій – 24-30 ГПа, оптимальний кисневий баланс складає від -42 до -53%, щільність заряду ≥1,6 г/см^3. Результати досліджень слід використовувати при оцінці можливості отримання ДНА з ВВ при відомих тиску і температурі вибуху, розрахованого кисневого балансу і рекомендованої щільності заряду. Цінність даної роботи полягає в крайній простоті розрахунків необхідних параметрів.

***Ключові слова**: фазова діаграма вуглецю, детонаційні наноалмази, кисневий баланс, щільність заряду, вибухові речовини*

V. Yu. Dolmatov[1], A. O. Dorokhov[2], V. Myllymaki[3], A. Vehanen[3], V. A. Marchukov[1]
[1]Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technology Bureau "Technolog", Russia
[2]Joint Stock Company "Plastmass "Plant, Russia
[3]Carbodeon Ltd. Oy, Finland

CHEMICAL REACTIONS ZONE AT NANODIAMONDS DETONATION SYNTHESIS ON PHASE DIAGRAM OF CARBON

The purpose of this work is to determine the optimal temperature and pressure behind the detonation wave front to obtain nanodiamonds with more than 6% wt. yield. The charge was obtained mainly by pressing, the explosion was carried out in a conservation chamber with a capacity of 2.14 m^3. The temperature and pressure in the Chapman-Jouguet plane, oxygen balance and charge density were analyzed. The optimal zone for the production of detonation nanodiamonds (DNDs) in the carbon phase diagram (P, T-conditions) has been refined. The required explosion temperature is 3800-4300 K, the pressure in the zone of chemical reactions is 24-30 GPa, the optimum oxygen balance is from -42 to -53%, the charge density is ≥1.6 g / cm^3. The research results should be used in assessing the possibility of obtaining DNDs from explosives at known pressures and temperatures of the explosion, the calculated oxygen balance and the recommended charge density. The value of this work lies in the extreme simplicity of the calculations of the required parameters.

***Key words:** carbon phase diagram, detonation nanodiamond, oxygen balance, charge density, explosives*

Литература

1. Dolmatov V. Yu. The Influence of Detonation Synthesis Conditions on the Yield of Condensed Carbon and Detonation Nanodiamond Through the Example of Using TNT-RDX Explosive Mixture // Journal of Superhard Materials. – 2018. – 40. – N 4. – P. 290–294.
2. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. – 1990. – 26. – № 3. – С. 123–125.
3. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
4. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
5. Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 784 с.
6. Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н. Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // ФГВ. – 2000. – 36. –№ 6. – С. 45–64.
7. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
8. Петров Е. А., Барабошкин К. С., Бычин Н. В., Ларионов Б. В., Байрамян И. В. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы / VI Ставеровские чтения, Бийск, 9–12 сент. 2012 г.: Труды научно-технической конференции с международным участием. – Сиб. федер. ун-т, 2012. – С. 14–15.
9. Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Сагдиев Ф. А. Синтез алмаза при детонации ароматических нитросоединений / V Всесоюз. совещ. по детонации, Красноярск, 5–12 авг. 1991 г.: Сб. докл. – Красноярск, 1991. – Т. 1. – С. 27-30.
10. Кашкаров А. О., Прууэл Э. Р., Тен К. А., Зубков П. И. Микроскопия детонационного углерода. Альбом фотографий / ФГБУН Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения РАН . – 2016. – 49 с.
11. Satonkina N., Ershov A., Kashkarov A., Mikhaylov A., Pruuel E., Rubtsov I., Spirin I., Titova V. Electrical Conductivity Distribution in Detonating Benzotrifuroxane // Scientific Reports. – 2018. – 8. – N 1 (9635).

Поступила 10.06.19

References

1. Dolmatov, V. Yu. (2018). The Influence of Detonation Synthesis Conditions on the Yield of Condensed Carbon and Detonation Nanodiamond Through the Example of Using TNT-RDX Explosive Mixture. *J. of Superhard Materials., 40, 4*, 290–294.
2. Volkov, K. V., Danilenko, V. V. & Elin, V. I. (1990). Sintez almaza iz ugleroda produktov detonatsii VV [Synthesis of diamond from carbon of explosive detonation products]. *Combustion and explosion physics, 26, 3,* 123–125 [in Russian].
3. Meider, Ch. (1985). *Chislennoe modelirovanie detonatsyi [Numerical simulation of detonation]*. Moscow: Mir [in Russian].
4. Dolmatov, V. Yu. (2011). *Detonatsionnye nanoalmazy. Polychenie, svoistva, primenenie [Detonation nanodiamonds. Preparation, properties, application]*. St. Petersburg: NPO Professional [in Russian].
5. Danilenko, V. V. (2010). *Vzryv: fizika, tekhnika, tekhnologia [Explosion: physics, technology, technology]*. Moscow: Energoatomizdat [in Russian].
6. Loboiko, B. G. & Lyubiatinskyi, S. N. (2000) Zony reaktsii detoniruyushikh tverdykh vzryvchatykh veshestv [Reaction zones of detonating solid explosives]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves, 36, 6*, 45–64 [in Russian].
7. Dolmatov, V. Yu. (2003). *Ultradispersnye nanoalmazy detonatsionnoho sinteza [Ultradispersed diamonds of detonation synthesis]*. St. Petersburg: SPbGPU [in Russian].

8. Petrov, E. A., Baraboshkin, K. S., Bychin, N. V., Larionov, B. V. & Bairamian, I. V. Ultradispersnye poroshki, nanostruktury, materialy [Ultradispersed powders, nanostructures, materials]. Proceedings of the scientific and technical conference with international participation: *VI Staverovskie chteniia (9–12 sentiabria 2012 hoda). – 6th Staver's Readings* (pp. 14–15). Biysk [in Russian].
9. Anisichkin, V. F., Malkov, I. Yu. & Sagdiev, F.A. Sintez almaza pri detonatsii aromaticheskikh nitrosoedinenii [Synthesis of diamond in the detonation of aromatic nitrocompounds]. Proceedings'91: *V Vsesoiuznoe soveshchanie po detonatsii (5–12 avhusta 1991 hoda). –5th All-Union Conference on Detonation*. (pp. 27–30). Krasnoiarsk [in Russian].
10. Kashkarov, A. O., Pruuel, E. R., Ten, K. A. & Zubkov, P. I. *Mikroskopiia detonatsionnoho ugleroda [Microscopy of carbon detonation]*. Album of photos. (2016). FGBUN M. A. Lavrentiev's Institute of hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences [in Russian].
11. Satonkina, N., Ershov, A., Kashkarov, A., Mikhaylov, A. Pruuel, E., Rubtsov I., et. al. (2018). *Electrical Conductivity Distribution in Detonating Benzotrifuroxane. Scientific Reports, 8, 1* (9635).

УДК 621.921:661.65 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-206-212

И. А. Боримский, инж.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2, 04074, г. Киев, e-mail: iborimsky@gmail.com

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ $BN_{СФ}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЗАТРАВОК МИКРОПОРОШКОВ $BN_{СФ}$ И $BN_{В}$

Изучено влияние затравок-микропорошков из сфалеритного и вюрцитного нитрида бора зернистостью от 0,5/0 до 5/3 мкм, которые вводили в количестве от 0,3 до 4% (по массе) в реакционную шихту при синтезе кубического нитрида бора, на зерновой состав получаемых порошков. Показана возможность в широком диапазоне изменять зерновой состав получаемых при синтезе порошках $BN_{сф}$ в зависимости от зернистости и содержания затравок в реакционной шихте.

***Ключевые слова**: микропорошок, затравка, кубический нитрид бора ($BN_{сф}$), вюрцитный нитрид бора ($BN_{в}$), гексагональный нитрид бора ($BN_{г}$), высокое давление, высокая температура, аппарат высокого давления*

В последнее время повышается спрос на микропорошки кубического нитрида бора ($BN_{сф}$), которые широко используются для спекания при высоком давлении и высокой температуре поликристаллов инструментального и конструкционного назначения [1].

Микропорошки $BN_{сф}$ в условиях промышленного производства получают по традиционным технологиям методом спонтанной кристаллизации, используя для синтеза различные составы реакционной шихты, компонентами которой являются гексагональный нитрид бора ($BN_{г}$), который является источником бора и азота, и различные модификаторы и инициаторы фазового превращения $BN_{г} \rightarrow BN_{сф}$ [2]. Синтез $BN_{сф}$ осуществляют в области его термодинамической стабильности [3], используя специальные технологические аппараты высокого давления (АВД) различных конструкций [4].

Отметим, что в процессе синтеза одновременно получают порошки $BN_{сф}$ широкого диапазона зернистостей – от шлиф- до микропорошков, которые в дальнейшем методами классификации и сортировки разделяют на отдельные стандартные зернистости.

Как показали ранее выполненные работы [5, 6], существенное влияние на зерновой состав получаемых при синтезе порошков $BN_{сф}$ оказывают вводимые в реакционную шихту в качестве затравок (дополнительных центров кристаллизации) зерна $BN_{сф}$ различных, преимущественно крупных, зернистостей.

Влияние затравок-микропорошков из $BN_{сф}$ на зерновой состав получаемых при синтезе порошков $BN_{сф}$ ранее не изучали. Не исследовали ранее и влияние затравок-микропорошков из вюрцитного нитрида бора ($BN_{в}$) на процесс синтеза $BN_{сф}$.

С учетом изложенного, целью настоящей работы являлось исследовать влияния затравок-микропорошков из $BN_{сф}$ и $BN_{в}$ различных зернистостей, вводимых в реакционную шихту, на зерновой состав синтезируемых с их применением порошков $BN_{сф}$ и на возможность увеличить при этом содержание в продукте синтеза микропорошков, что может представлять научный и практический интерес.

Материалы и методика исследования

При синтезе порошков $BN_{сф}$ применяли реакционную шихту двух составов – *А* и *Б*, каждый из которых состоял из гомогенной смеси компонентов-порошков – порошка $BN_{г}$ марки Г производства ЗАК (г. Запорожье) и инициатора превращения. В качестве инициатора превращения шихта *А* содержала порошок Mg, покрытый слоем $Mg(OH)_2$ [7], а шихта *Б* – порошок Mg_3N_2. Инициаторы превращения изготавливали по технологии ИСМ им. В. Н. Бакуля. Количество инициатора превращения в шихте состава *А* составляло 25, а в шихте состава *Б* – 15% (по массе). В качестве затравок применяли микропорошки $BN_{сф}$ и $BN_{в}$ различных зернистостей.

При проведении исследований проводили также контрольные эксперименты без применения затравок.

Синтез $BN_{сф}$ осуществляли в АВД типа «наковальни с углублениями» с реакционным объемом 22 $см^3$, которые оснащались стальными матрицами со специальной формой углублений [8] диаметром 55 мм. Давление при синтезе $BN_{сф}$ составляло 4,5–5,0 ГПа, температура – 1350–1500 ^oC, а время синтеза – 240 с.

Из полученного в результате синтеза продукта выделяли порошки $BN_{сф}$, которые затем разделяли на отдельные зернистости с применением стандартных методов классификации.

Результаты исследования и обсуждение

Результаты экспериментов, полученные при синтезе $BN_{сф}$ с использованием в качестве затравок микропорошков КМ 0,5/0; КМ 3/1 и КМ 5/3, представлены на рис. 1–3.

Как видно из полученных результатов (см. рис. 1–3), увеличение содержания затравок в реакционной шихте в исследованном диапазоне значений сопровождается повышением содержания микропорошков в продукте синтеза, которое при повышении содержания затравок до 3–4% (по массе) увеличивается от ~55 до ~77% (по массе), что существенно.

Во всех экспериментах обеспечивалась высокая степень превращения $BN_{г} \rightarrow BN_{сф}$, которая достигала 55–60% (по массе).

Использование при синтезе $BN_{сф}$ наиболее мелкозернистых затравок (микропорошок КМ 0,5/0) с низкой концентрацией в реакционной шихте не оказывало существенного влияния на зерновой состав продукта синтеза (см. рис. 1).

Как видно из полученных результатов, масса затравок, необходимая для увеличения на сравнимую величину содержания микропорошков в продукте синтеза $BN_{сф}$, с увеличением зернистости затравок уменьшается.

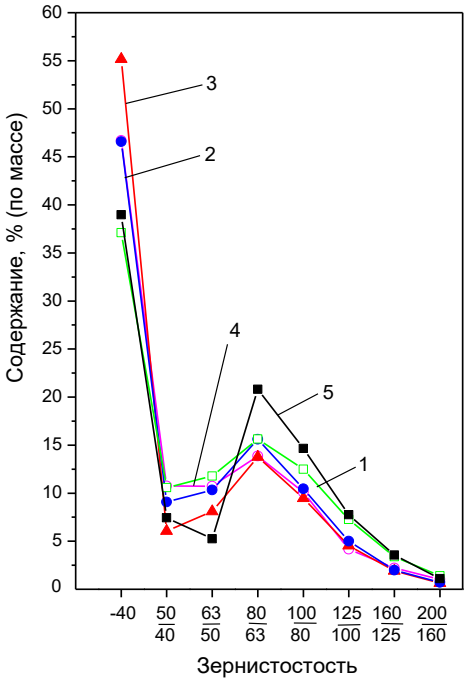


Рис. 1. Зерновой состав партий порошка $BN_{сф}$, полученных с применением в качестве затравок микропорошка КМ 0,5/0 в количестве 0,5 (1), 1,0 (2), 2,0 (3) и 4,0 (4)% от массы реакционной шихты, и без применения затравок (5)

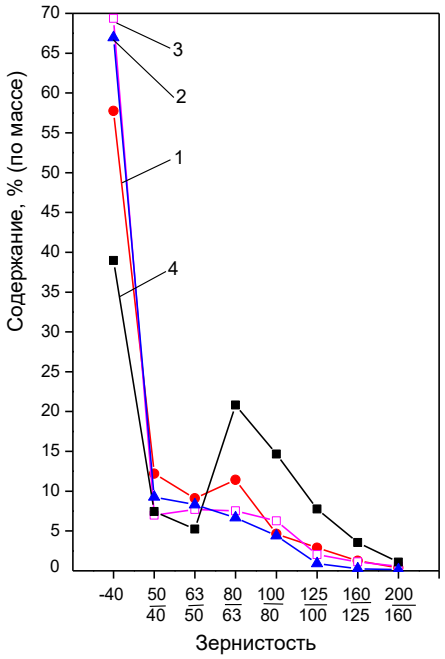


Рис. 2. Зерновой состав партий порошка $BN_{сф}$, полученных с применением в качестве затравок микропорошка КМ 3/1 в количестве 0,3 (1), 2,0 (2) и 4,0 (3)% от массы реакционной шихты, и без применения затравок (4)

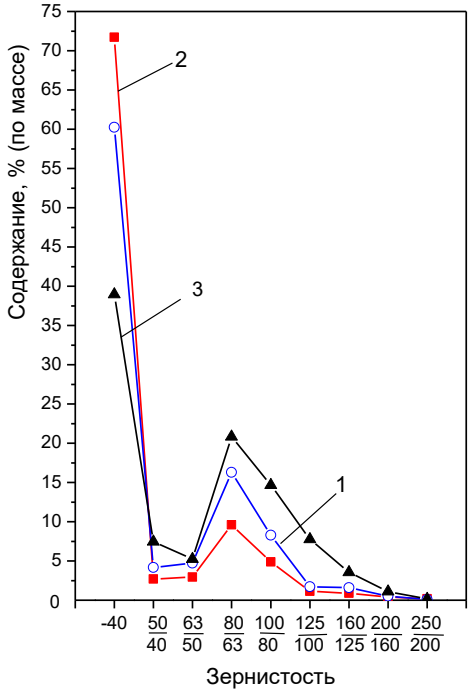


Рис. 3. Зерновой состав партий порошка $BN_{сф}$, полученных с применением в качестве затравок микропорошка КМ 5/3 в количестве 0,3 (1) и 3,0 (2) % от массы реакционной шихты, и без применения затравок (3)

Следует отметить, что использование при синтезе $BN_{сф}$ в качестве затравок микропорошка КМ 0,5/0 (см. рис. 1), при прочих равных условиях, оказывает меньшее влияние на зерновой состав получаемого продукта синтеза по сравнению с применением затравок более крупных зернистостей (см. рис. 2, 3). По нашему мнению, это обусловлено растворением части мелкодисперсных затравок микропорошка КМ 0,5/0 в реакционной шихте в процессе синтеза.

Отметим, что применение при синтезе $BN_{сф}$ затравок-микропорошков не приводило к существенному изменению показателя прочности при статическом сжатии получаемых шлифпорошков.

Исследования показали, что степень превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$ в большинстве экспериментов с использованием затравок превышала аналогичный показатель в экспериментах без их применения тем на большую величину, чем ниже была степень превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$ в экспериментах без применения затравок.

Так, в случаях, когда при синтезе $BN_{сф}$ без применения затравок достигалась сравнительно высокая степень превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$, применение затравок в меньшей степени повышало ее величину. В то же время при сравнительно низкой степени превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$ применение затравок приводило к ее более существенному увеличению.

На рис. 4 в качестве примера представлена зависимость между величиной $\Delta\alpha$, на которую повышалась степень превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$ при использовании в качестве затравок микропорошка КМ 3/1, от степени превращения α, которая имела место без применения затравок. Величину $\Delta\alpha$ определяли по формуле: $\Delta\alpha = (\alpha - \alpha_д) : \alpha$, где α и $\alpha_д$ – степень превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$ без применения затравок и с их применением соответственно.

Отметим, что в наших экспериментах снижение степени превращения $BN_г \rightarrow BN_{сф}$ в большинстве случаев было обусловлено физическим износом матриц АВД, в результате чего снижалось давление, создаваемое в АВД при его сжатии прессом, что, в свою очередь, приводило к уменьшению количества спонтанно образующихся центров кристаллизации $BN_{сф}$.

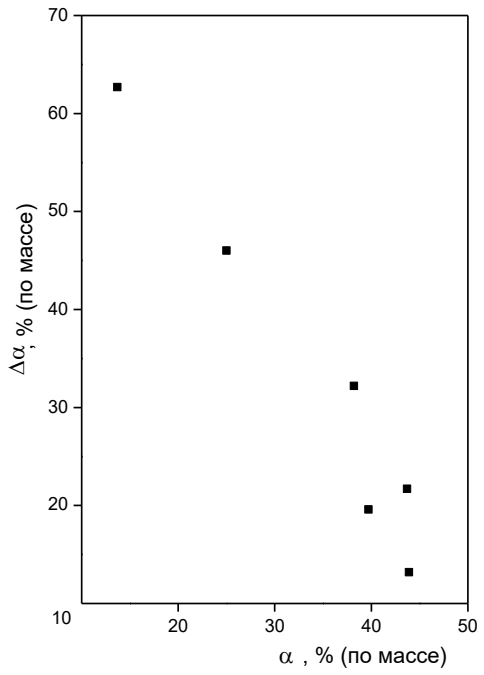


Рис. 4. Зависимость между величинами Δα и α при синтезе $BN_{сф}$

Рассмотрим результаты, полученные при использовании в качестве затравок зерен $BN_в$ с зернистостью 3/1.

Установлено, что зерна $BN_в$ в зависимости от состава исходной реакционной шихты могут как увеличивать, так и уменьшать содержание в продукте синтеза микропорошков $BN_{сф}$, что необходимо учитывать при проведении экспериментов.

Так, при использовании в качестве исходной реакционной шихты, при которой обеспечивается сравнительно низкое содержание микропорошков в продукте синтеза, например, при использовании реакционной шихты состава *А*, введение в шихту порошка $BN_в$ увеличивает содержание микропорошков в продукте синтеза, как показано на рис. 5. В случае же применения в качестве исходной реакционной шихты, которая обеспечивает сравнительно высокое содержание микропорошков в продукте синтеза, например, при использовании реакционной шихты состава *Б*, введение в шихту порошка $BN_в$ уменьшает содержание микропорошков в продукте синтеза, как показано на рис. 6.

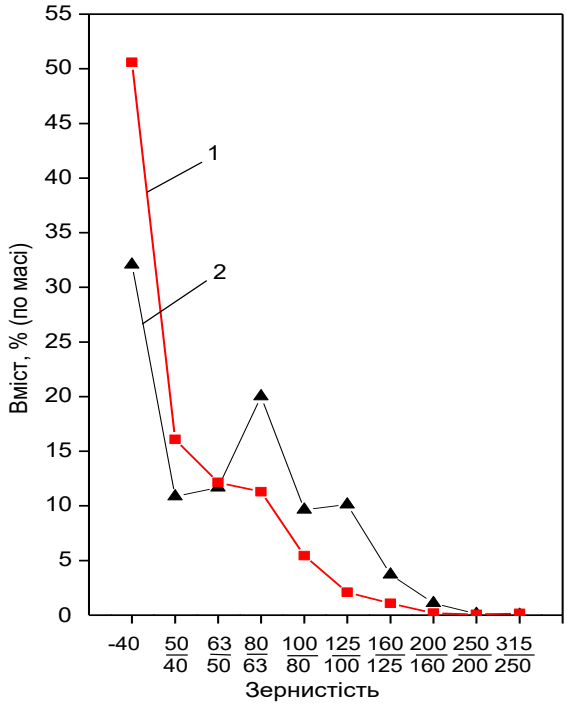


Рис. 5. Зерновой состав партий порошка $BN_{сф}$, полученных при использовании шихты состава А, которая содержала в качестве затравок $BN_в$ в количестве 2% (по массе) (1), и которая не содержит затравок (2)

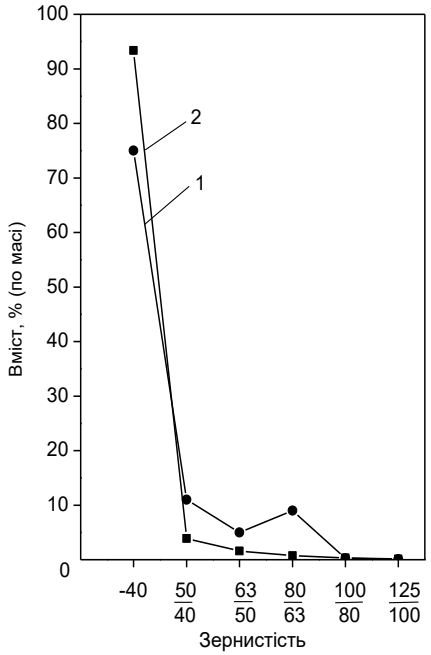


Рис. 6. Зерновой состав партий порошков $BN_{сф}$, полученных при использовании шихты состава Б, которая содержала в качества затравок $BN_в$ в количестве 2% (по массе) (1), и которая не содержит затравок (2)

Показано, что увеличение содержания зерен-затравок $BN_в$ в реакционной шихте состава *А* сопровождается увеличением интенсивности образования $BN_{сф}$, в результате чего зерна инициатора превращения покрываются плотными слоем из $BN_{сф}$ (рис. 7), который препятствует дальнейшему образованию и росту кристаллов $BN_{сф}$.

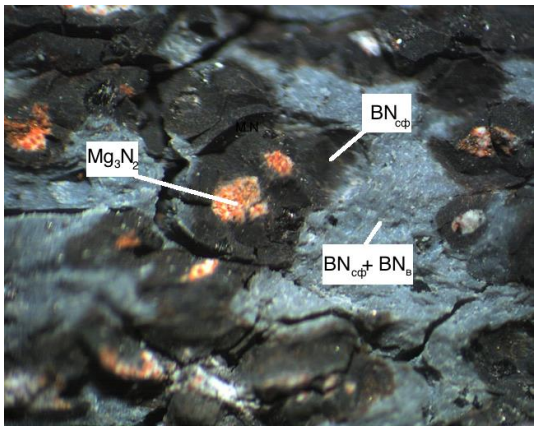


Рис. 7. Фотография излома продукта синтеза $BN_{сф}$, полученного при содержании в реакционной шихте затравок-зерен $BN_в$ в количестве 10% (по массе)

Выводы

Установлено влияние затравок-микропорошков из сфалеритного и вюрцитного нитрида бора зернистостью от 0,5/0 до 5/3 мкм, которые вводили в количестве от 0,3 до 4% (по массе) в реакционную шихту при синтезе $BN_{сф}$, на зерновой состав получаемых порошков.

Показана возможность в широком диапазоне изменять зерновой состав получаемых при синтезе порошков $BN_{сф}$ в зависимости от зернистости и содержания затравок в реакционной шихте.

Вивчено вплив затравок-мікропорошків із сфалеритного і вюрцитного нітриду бору зернистістю від 0,5/0 до 5/3 мкм, які вводили у кількості від 0,3 до 4% (по масі) в реакційну шихту при синтезі кубічного нітриду бору, на зерновий склад одержуваних порошків. Показана можливість у широкому діапазоні змінювати зерновий склад одержуваних при синтезі порошків $BN_{сф}$ в залежності від зернистості і вмісту затравок у реакційній шихті.

***Ключові слова**: мікропорошок, затравка, кубічний нітрид бору($BN_{сф}$), вюрцитний нітрид бору($BN_в$), гексагональний нітрид бору($BN_г$), високий тиск, висока температура, апарат високого тиску*

I. O. Borymskyi

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine

SYNTHESIS OF *c*BN CRYSTALS WITH APPLICATION OF *h*BN AND *w*BN MICROPOWDERS AS FUSES

The effect of seed micropowders made of sphalerite and wurtzite boron nitride with a grain size of 0.5/0 to 5/3 μm, which were added in an amount of from 0.3 to 4% (bymass) to the reaction mixture during the synthesis of cubic boron nitride on composition of the obtained powders was studied. The possibility of varying the grain composition of the cBN powders obtained in the synthesis depending on the grain size and seed content in the reaction mixture is shown in a wide range.

***Key words**: micropowder, seed, cubic boron nitride (cBN), wurtzite boron nitride (wBN), hexagonal boron nitride (hBN), high pressure, high temperature, high pressure apparatus*

Литература

1. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженарь и др. // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 2. – С. 40–51.
2. Механізм утворення щільних модифікацій нітриду бору при високому тиску і високій температурі (огляд) / І.О. Боримський // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 17-го Международного научно-технического семинара, 20–24 февраля 2017 г., Свалява. – К.: АТМ Украины, 2017. – С. 51–55.
3. Wentorf R. H. Synthesis of the cubic form of boron nitride // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 4, N 3. – P. 809–812.
4. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – 320 с.
5. Пат. 65367 А Україна, МПК7 С10В21/06, С01В31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – № 2003076808; Заявл. 18.07.03; Опубл. 15.03.04. Бюл. № 3. – 3 стор.
6. Синтез кристаллов кубического нитрида бора с применением затравок / И. А. Боримский // VI Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2013), Минск, 15–18 октября 2016 г.: Сб. докл. – Минск: Вараксин А. Н., 2016. – С. 29–31.
7. Пат. 4580 Україна, МПК5 С 01 В 21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Заявл. 16.01.90; Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7-1. (№ 94230280).

8. А. с. 674277 СССР. Устройство для создания высокого давления и высокой температуры / А. И. Прихна, А. И. Боримский, П. А. Нагорный. – Зарег. 22.03.79.

Поступила 10.07.19

References

1. Novikov, N. V., Shul'zhenko, A. A., Bezhenar, N. P., et al. (2001). *Kiborit: polucheniye, struktura, svoystva, primeneniye [Cyborite: obtaining, structure, properties, application]*. Sverkhtverdye materialy – Superhard Materials, 2, 40–51 [in Russian].
2. Borimskii, I. O. Mekhanizm utvorennya shchil′nykh modyfikatsiy nitrydu boru pry vysokomu tysku i vysokiy temperaturi (ohlyad) [Mechanism of formation of dense modifications of boron nitride at high pressure and high temperature (review)]. Proceedings from The Modern problems of production and repair in industry and transport: *Materyaly 17-ho Mezhdunarodnoho nauchno-tekhnycheskoho semynara (20–24 fevralya 2017 hoda) – Materials of the 17th International Scientific and Technical Seminar.* (pp. 51–55). Kyiv: ATM of Ukraine [in Ukrainian].
3. Wentorf R. H. (1961). Synthesis of the cubic form of boron nitride. *J. Chem. Phys. 4, 3*, 809–812.
4. Novikov, N. V. (Eds.) (2003). Sverkhtverdyye materialy. *Polucheniye i primeneniye. [Superhard materials. Receipt and application]*. Monografiya v 6 tomakh. Kiyv: ISM im. V. N. Bakulya, IPTS “ALKON” NANU, 2003. – Tom : Sintez almaza i podobnykh materialov / Otv. red. A. A. Shul'zhenko. – 320 s [in Russian].
5. Borims′kii, O. I., Novikov, M. V. & Borims′kii, I. O. (2004). Patent of Ukraine 65367.
6. Borims′kii, I. A. Sintez kristallov kubicheskogo nitrida bora s primeneniyem zatravok [Synthesis of cubic boron nitride crystals using seed]. *VI Mezhdunar. nauch. konf. «Aktual'nyye problemy fiziki tverdogo tela» (FTT-2013) (15–18 oktyabrya 2016 goda). – VI International scientific conf. “Actual problems of solid state physics” (FTT-2013).* (pp. 29–31). Minsk: Varaksin A. N. [in Russian].
7. Borims′kii, O. I., Davidenko, V. M., Lysanov, V. S., et al. Patent of Ukraine 4580.
8. Prikhna, A. I., Borimskii, A. I. & Nagornyy, P. A. Certificate of authorship of SSSR 674277 [in Russian].

УДК 621.921.34-492.2 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-212-220

Г. А. Петасюк, В. І. Лавріненко, доктори технічних наук, **Ю. В. Сирота,** канд. техн. наук

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

КІЛЬКІСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕОМЕТРИЧНОЇ ФОРМОПОДІБНОСТІ ПРОЕКЦІЇ ЗЕРЕН ШЛІФПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ШИРОКОГО ДІАПАЗОНУ МАРОК

Обговорюється значимість 3D моделі зерна як невід’ємного методологічного атрибуту опосередковано-аналітичного діагностування технологічних властивостей шліфпорошків синтетичного алмазу. Відзначається важливість проекції зерен як найбільш адекватного виразника їхньої 3D форми. Виконано кількісний аналіз тенденції зміни статичної міцності і її взаємозв’язку із геометричною формою проекції зерен стандартних шліфпорошків синтетичного алмазу в широкому

діапазоні їх марок. На підставі проведених досліджень обґрунтовано доцільність та запропоновано критерії правомірного застосування кубооктаедра і октаедра як 3D моделей зерна.

***Ключові слова**: синтетичний алмаз, шліфувальний порошок, марка, статична міцність, проекція зерна, формоподібність*

Вступ

3D форма зерен шліфпорошків синтетичного алмазу (СА) є важливим методичним елементом при опосередкованому діагностуванні їхніх технологічних властивостей, морфометричних характеристик та характеристик різальних кромок. Відомо, що зерна високоміцних шліфпорошків СА мають 3D форму переважно кубооктаедрів, рідше октаедрів [1]. Проте умови синтезу можуть вносити певні відхилення від таких ідеальних 3D форм зерен (кристалів). Іншим, значно впливовішим джерелом відхилення і кардинальної зміни 3D форми зерен є також технологічні операції виготовлення шліфпорошків СА із продукту синтезу, зокрема це стосується процедури подрібнення.

Враховуючи можливість такого різноманіття 3D форм зерен шліфпорошків СА, їхню відмінність в багатьох випадках від відомих класичних просторово-геометричних тіл правильної форми і труднощі ідентифікації фактичних 3D форм зерен, при діагностуванні згадуваних вище технологічних властивостей і характеристик фактичну 3D форму зерен заміняють певною їхньою 3D моделлю. Зокрема, найчастіше вдаються до використання таких відомих однопараметричних просторово-геометричних тіл як куля та куб, рідше еліпсоїд, який є трьохпараметричним тілом.

Звичайно, такий перехід не може не вносити похибки у визначення об’єму та площі поверхні зерен, а з ними і показників таких технологічних властивостей шліфпорошку як зовнішня питома поверхня, число зерен в одному караті, товщина покриву зерен при металізації, зерновий склад та характеристика різальних кромок. Але позитивною в цьому сенсі є та обставина, що чим адекватніша 3D модель зерна, тим ця похибка менша. Тому пошук таких адекватних 3D моделей зерна має великий науково-методичний і прикладний інтерес.

У цьому зв’язку зауважимо, що незадіяними на сьогодні для цієї мети залишаються ще такі однопараметричні просторово-геометричні тіла як кубооктаедр та октаедр. Зазначені тіла дещо складніші для геометричного аналізу їхньої проекції, проте досить близькі до фактичної 3D форми зерен шліфпорошків СА значного діапазону їх марок. Кубооктаедр належить до напівправильних багатогранників і має 14 граней (8 із яких є правильними трикутниками і 6 – квадратами). В кубооктаедра 12 однакових вершин, в яких сходяться два трикутники і два квадрати, а також 24 однакових ребра, кожне з яких розділяє між собою трикутник і квадрат [2]. Геометричний аналіз показує, що проекцією кубооктаедра на площину, паралельну тій грані, на якій він лежить (розміщується), буде правильний шестикутник або ж квадрат. Коли ця грань має форму правильного трикутника, то проекцією буде правильний шестикутник. Якщо ж її форма квадрат, то і проекцією також буде квадрат. Октаедр належить до правильних багатогранників і складається із 8 граней, які є правильними трикутниками. В октаедрі 6 однакових вершин а також 12 однакових ребер. Геометричний аналіз показує, що проекцією октаедра на площину, паралельну грані, на якій він лежить (розміщується), завжди буде правильний шестикутник.

Якщо попередньо встановлено, що фактична 3D форма зерен того чи іншого шліфпорошку СА близька до кубооктаедра чи октаедра, то з великим ступенем достовірності такі просторово-геометричні тіла можуть бути використані як 3D моделі зерна при діагностуванні розглядуваних тут технологічних властивостей, характеристик різальних кромок та фактичних розмірних характеристик зерна як 3D об’єкта. Однак, цьому має передувати, по-перше, встановлення взаємозв’язку між геометричними параметрами проекції (2D зображенням) зерна та параметрами кубооктаедра чи то октаедра як фактичної 3D форми зерна. Якщо шліфпорошок діагностується приладом DiaInspect.OSM [3], як це має місце у нашому випадку, то необхідними для цього основними геометричними параметрами проекції зерен

будуть максимальний (F_{max}) та мінімальний (F_{min}) її діаметри Фере. На підставі цих параметрів можна буде подати довжину ребра кубооктаедра та октаедра, через яку виражаються об'єм та площа поверхні цих багатогранників. Також можна встановити просторові аналоги максимального та мінімального діаметрів Фере та висоти зерна як 3D тіла. Допоміжними корисними геометричними параметрами проекції може бути також периметр і площа проекції та відносна доля світлої частини проекції в загальній її площі. По-друге, слід бути в змозі (вміти) ідентифікувати форму проекції зерен. Якщо ж не буде виявлено домінантної формоподібності проекції зерен до правильного шестикутника чи квадрата, то як просторово-геометричний аналог зерна можна використати його екстраполяційно-афінну 3D модель [4].

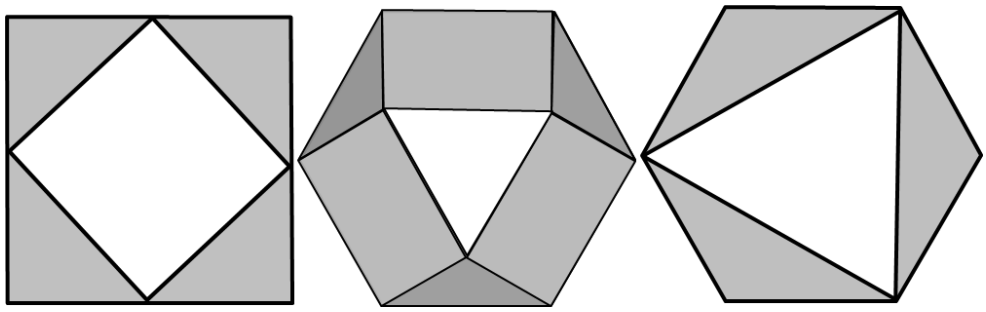
Позитивною в цьому сенсі є та обставина, що форма проекції зерен в автоматизованому режимі може бути ідентифікована методом, описаним в роботі [5]. Необхідними початковими даними для цього є результати діагностування 2D морфометричних характеристик (тобто, характеристик проекції зерен) шліфпорошку приладом DiaInspect.OSM. Перед початком ідентифікації форми проекції зерен доцільно провести візуальний аналіз DiaInspect-фотографії проби зерен, продіагностованої цим приладом. Для прикладу на рис. 1 подаються фотографії окремих зерен шліфпорошку високоміцних марок.



а *б* *в*

Рис. 1. DiaInspect-фотографії зерен шліфпорошків АС200 630/500 (а), АС400 500/400 (б) та АС200 250/200 (в)

Ці фотографії виконані у напрямку, перпендикулярному до предметного скла, на якому зерна проби шліфпорошку розташовані перед об'єктивом мікроскопу. Тому вони фактично є проекцією зерна і можуть слугувати її зразками. А отримані вони у нашій багаторічній практиці оцінювання якості шліфпорошків СА на приладі DiaInspect.OSM. Для порівняння на рис. 2 подаються проекції кубооктаедра та октаедра як 3D тіл із характерним зображенням видимих граней.



а *б* *в*

Рис. 2. Проекції кубооктаедра (а, б) та октаедра (в) як 3D тіл із характерним зображенням видимих граней

У зв'язку з вище викладеним значний прикладний інтерес складає вивчення тенденції зміни форми проекції зерен шліфпорошків СА у широкому діапазоні їх марок. Результати подібних досліджень є важливими у тому сенсі, що дозволять виявити певну межову марку шліфпорошка, починаючи із якої можна буде обґрунтовано як 3D модель зерна використовувати кубооктаедр чи октаедр.

Шліфпорошки СА, які застосовуть на операціях абразивної обробки, характеризуються широким діапазоном показників їхньої статичної міцності. При цьому менш міцні зерна (шліфпорошки марок АС6–АС20) застосовують в алмазних кругах для процесів шліфування виробів машинобудування, більш міцні зерна (шліфпорошки АС32–АС160) – для відрізних кругів і кругів, які використовують для обробки каменю та бетону. Зерна наступного діапазону статичної міцності (шліфпорошки АС100–АС300) характерні для породоруйнуючого (геологорозвідувального) інструменту і, нарешті, високоміцні шліфпорошки марок АС200–АС400 застосовують в прецизійному правлячому інструменті.

У цій роботі вперше зроблено спробу дослідити тенденцію зміни геометричної формоподібності проекції зерен, яка є досить інформативним виразником абразивності шліфпорошків СА. Об'єктом дослідження є шліфпорошки СА широкого діапазону безперервного ряду їхніх марок і зернистостей. Слід зазначити, що аналогічні за метою дослідження, але для морфометричних характеристик таких абразивних порошків, були виконані в роботі [6].

Технічні і методичні засоби та результати досліджень

Дослідженнями, що виконувались в рамках цієї роботи, було охоплено три групи кондиційних за стандартом [7] шліфпорошків СА. Першу групу склали шліфпорошки зернистості 250/200 марок від АС6 до АС200 (область А). Друга група – шліфпорошки зернистості 500/400 марок АС100, АС200, АС300, АС400 (область Б). В третю групу були включені шліфпорошки марки АС200 зернистостей від 250/200 до 800/630 (область В). При цьому числовим виразником марки у відповідності до стандарту [7] приймався показник статичної міцності. Для зернистості таким числовим показником слугував мінімальний діаметр Фере [3], який є найбільш близьким аналогом ширини проекції зерна [8].

Автоматизовану діагностику морфометричних характеристик зерен шліфпорошків СА із зазначених трьох областей здійснювали за допомогою приладу DiaInspect.OSM [3]. Випробування на статичну міцність проводили на приладах ДА-2, ДА-2М та ДДА-33 [9], зважаючи на широкий діапазон марок досліджуваних шліфпорошків.

Особливістю цього дослідження формоподібності проекції зерен було те, що розглядався укрупнений перелік базових фігур аналогів (БФА) фактичної проекції зерен [5]. В цей перелік входило десять БФА з наступною нумерацією: 1 – овалоподібні фігури (коло та еліпс); 2 – прямокутник; 3 – ромб; 4 – рівнобедрена трапеція; 5 – квадрат, 6 – правильний п'ятикутник, 7 – правильний шестикутник; 8 – правильний восьмикутник; 9 – трикутник; 10 – паралелограм.

За результатами виконаних нами досліджень побудовано (рис. 3) графік взаємозв'язку формоподібності за диференціальним показником ($f_k^{(d)}$) фактичної проекції зерен до деяких найбільш визначальних її БФА і статичної міцності шліфпорошків в області А.

В табл. 1 подаються всі показники диференціальної формоподібності проекції зерен до БФА для шліфпорошків марок АС6–АС200 зернистості 250/200 (область А). Така ж інформація, але для шліфпорошків марок АС100, АС200 – АС400 зернистості 500/400 (область Б) і марки АС200 неперервного ряду зернистостей від 250/200 до 800/630 (область В) відображена в табл. 2.

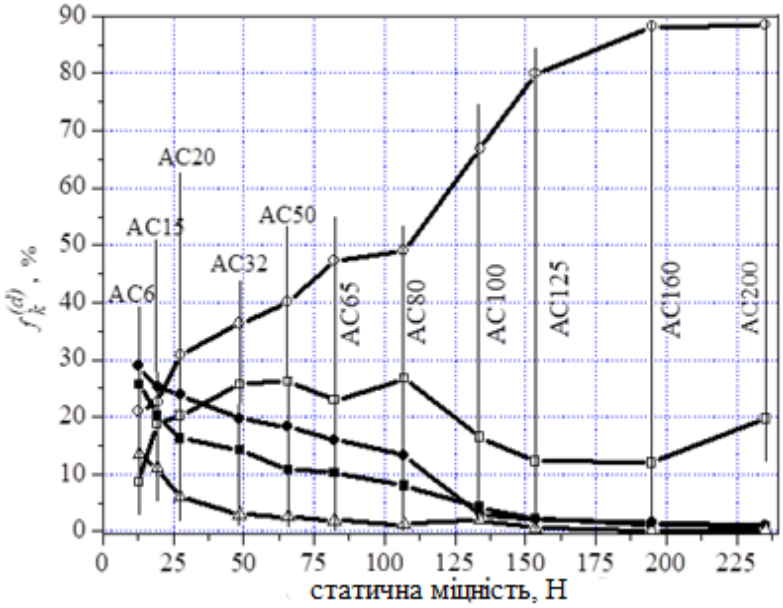


Рис. 3. Графіки взаємозв'язку формоподібності за диференціальним показником, ($f_k^{(d)}$) до деяких найбільш визначальних її БФА (○ – правильний шестикутник, □ – квадрат, Δ – трикутник, ■ – прямокутник, ● – рівнобедрена трапеція) і статичної міцності шліфпорошків в області А.

Таблиця 1. **Показники диференціальної формоподібності ($f_k^{(d)}$, %) проекції зерен шліфпорошків марок АС6–АС200 зернистості 250/200 (область А) до БФА**

№ БФА	АС6	АС15	АС20	АС32	АС50	АС65	АС80	АС100	АС125	АС160	АС200
1	0,56	0,62	0,62	0,44	0,44	0,00	0,21	0,69	0,64	0,65	0,29
2	22,13	31,04	21,69	8,74	15,33	20,15	10,71	1,21	1,18	,32	2,13
3	0,19	0,10	0,21	0,00	0,66	0,99	0,43	0,43	0,36	0,00	0,00
4	6,59	7,50	7,95	4,20	7,01	11,17	6,85	1,38	1,36	0,48	1,36
5	**19,11**	**17,06**	**22,42**	**24,00**	**26,62**	**31,33**	**24,41**	**10,54**	**10,56**	**5,08**	**11,06**
6	0,28	0,00	0,21	0,44	0,33	0,11	0,64	1,99	2,09	1,94	3,59
7	**49,25**	**38,34**	**45,04**	**61,73**	**48,85**	**35,05**	**56,42**	**83,58**	**83,62**	**91,44**	**81,18**
8	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,22	0,11	0,17	0,18	0,08	0,39
9	1,88	5,34	1,55	0,33	0,55	0,99	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,21	0,11	0,22	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
5+7	**68,36**	**55,4**	**67,46**	**85,73**	**75,47**	**66,38**	**80,83**	**94,02**	**94,08**	**96,52**	**92,24**
P, H	12,74	19,33	27,39	48,56	65,66	79,19	96,95	133,81	153,59	194,96	235,39

Таблиця 2. **Показники диференціальної формоподібності ($f_k^{(d)}$, %) проекції зерен шліфпорошків марок АС100, АС200–АС400 зернистості 500/400 (область Б) і марки АС200 неперервного ряду зернистостей від 250/200 до 800/630 (область В) до БФА**

№	область Б				область В					
БФА	АС100	АС200	АС300	АС400	250/200	315/250	400/315	500/400	630/500	800/630
1	0,00	3,38	0,00	0,00	0,80	0,76	10,21	0,37	0,30	1,12
2	1,65	0,00	0,00	0,00	1,96	0,30	0,00	0,73	0,30	0,00
3	0,83	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00
4	7,44	0,00	0,00	1,63	0,98	0,00	1,21	1,10	0,30	1,12
5	**30,58**	**12,84**	**9,94**	**9,80**	**9,55**	**4,54**	**12,50**	**10,62**	**3,95**	**15,73**
6	0,00	1,35	1,17	0,82	2,23	1,97	2,02	0,73	0,30	2,25
7	**59,50**	**82,43**	**88,89**	**87,76**	**84,11**	**91,83**	**82,66**	**85,71**	**94,83**	**78,65**
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,61	0,00	0,00	0,00	1,12
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,37	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00
5+7	**90,08**	**95,27**	**98,87**	**97,56**	**89,66**	**96,37**	**95,16**	**96,33**	**98,78**	**94,38**
P, H	218,0	371,0	671,0	878,20	252,5	292,5	350,0	402,5	495,0	590,5

Обговорення результати досліджень

Для шліфпорошків високоміцних марок (область А) разом зі збільшенням статичної міцності має місце тенденція до зростання показника формоподібності до деяких БФА проекції зерна. Зокрема, для зерен із проекцією у формі правильного шестикутника має місце тенденція до швидкого зростання при переході від низькоміцних до середньоміцних марок з наступним заповільненням росту на фоні високого її значення в області більш високих марок АС125–АС200 (див. рис.3). На підставі цього можна зробити висновок про те, що наявність у складі шліфпорошка більшої кількості зерен із проекцією такої форми є ознакою високої статичної міцності. Менш яскраво в області А виражена тенденція зміни проекції зерен у формі квадрата. До марки АС50 спостерігається збільшення відносної частки зерен з такою проекцією. Для більш високих марок має місце нестабільний характер зміни – збільшення чергується зі зменшенням. Проте така поведінка не вносить жодного дисонансу, оскільки обидві ці форми проекції є ознаками подібності 3D форми зерен до кубоктаедра. У той же час для низькоміцних (АС6–АС20) шліфпорошків характерна підвищена кількість зерен з формою проекції у вигляді прямокутника, рівнобедреної трапеції та трикутника (див. рис. 3). На цій підставі можна говорити про те, що підвищений вміст у шліфпорошку зерен з такою формою проекції веде до зменшення статичної міцності. Для інших БФА проекції зерен (овалоподібні фігури, ромб, паралелограм) зробити однозначні висновки щодо такого взаємозв'язку неможливо. Це обумовлено тим, що відносна частка зерен із проекцією такої форми (див. табл. 1) значно менша в порівнянні з іншими базовими аналогами. До того ж немає сталої тенденції зміни взаємозв'язку відносної їхньої кількості зі статичною міцністю.

В області Б (табл. 2) відбувається подальше домінуюче збільшення показників формоподібності до БФА у формі правильного шестикутника на тлі зменшення цього показника для інших БФА проекції. При цьому подібна поляризація показників досить істотна і може бути пояснена подальшим переходом в цій області до шліфпорошків високоміцних марок.

Для області В (див. табл. 2), тобто при послідовному переході від менших зернистостей до більших в межах однієї марки, для жодної з можливих форм проекції зерен не спостерігається стабільності в характері зміни показника диференціальної формоподібності (табл. 2). Проте на тлі інших знову ж таки виділяються форми у вигляді правильного шестикутника і квадрата з більш високими значеннями показників формоподібності. При цьому за рівнем вони більші, ніж аналогічні показники цих БФА в області А. Для кожної зернистості спостерігається аналогічна картина розподілу зерен (з незначними відхиленнями) за диференціальним показником формоподібності до укрупнених БФА проекції, а також співвідношення між показниками формоподібності (табл. 2). На підставі цього можна зробити висновок про те, що форма проекції зерен більше пов'язана з міцністю шліфпорошка, чим з його зернистістю.

Проведений аналіз отриманої кількісної інформації дозволяє зробити наступні висновки.

1. Серед виявлених форм проекції зерен шліфпорошків синтетичного алмазу марок АС100 і вище переважають правильний шестикутник та квадрат. При цьому проекцію у формі квадрата дає кубоктаедр, який лежить на грані у формі квадрата, на площину, паралельну цій грані. Якщо ж кристал у формі кубооктаедра лежить на грані у формі правильного трикутника, то проекцією буде правильний шестикутник. Таку ж форму проекції завжди дає октаедр.

2. Для шліфпорошків синтетичного алмазу марок АС100 і вищих сумарна кількість зерен із проекцією у формі правильного шестикутника та квадрата складає 94,12 %. Для наступних за АС100 марок такий сумарний показник залишається стабільно високим у межах 92 – 96 відсотків. Оскільки проекцію у формі зазначених 2D фігур дають кристали у формі кубооктаедра та октаедра, то це дає підстави зробити висновок про те, що саме така 3D форма зерен характерна для високоміцних шліфпорошків синтетичного алмазу. Проведені дослідження показали, що таке припущення справедливо для шліфпорошків синтетичного алмазу, починаючи із марки АС100 і вищих марок.

3. Проведені дослідження показали, що для шліфпорошків синтетичного алмазу, починаючи із марки АС100 і вищих, як 3D модель зерна з великою достовірністю можна прийняти кубооктаедр.

Обсуждается значимость 3D модели зерна как неотъемлемого методологического атрибута опосредовано-аналитического диагностирования технологических свойств шлифпорошков синтетического алмаза. Отмечается важность проекции зерен как наиболее адекватного выразителя их 3D формы. Выполнен количественный анализ тенденции изменения статической прочности и ее взаимосвязи с геометрической формой проекции зерен стандартных шлифпорошков синтетического алмаза в широком диапазоне их марок. На основании проведенных исследований обоснована целесообразность и предложены критерии правомерного применения кубооктаэдра и октаэдра как 3D моделей зерна.

***Ключевые слова**: синтетический алмаз, шлифовальный порошок, марка, статическая прочность, проекция зерна, формоподобие*

G. A. Petasyuk, V. I. Lavrinenko, Sirota Yu.V.
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

QUANTITATIVE STUDIES OF GEOMETRIC SHAPE-SIMILARITY OF PROJECTION OF GRAINS OF GRINDING POWDERS OF SYNTHETIC DIAMOND FOR WIDE RANGE OF MARKS

The significance of the 3D-model grain as an integral methodological attribute of indirectly-analytical diagnostics of technological properties of grinding powders of synthetic diamond is discussed. The importance of projection of grains as the most adequate 3D expression of their shape is noted. A quantitative analysis of the trends in the change of static strength and its correlation with the geometric form of the projection of grain of grinding

powders of synthetic diamond in a wide range of their marks. Based on the research carried out, the feasibility and the criteria for the legitimate use of the coboktaedra and octahedra as 3D-model of grain proposed.

***Keywords**: synthetic diamond, grinding powder, mark, static strength, grain projection, shape-similarity*

Література

1. Физические свойства алмаза / Под ред. Н. В. Новикова Киев: Наук. думка, 1987. – 187 с.
2. Гордєєва Є.П., Величко В.Л. Нарисна геометрія. Багатогранники (правильні, напівправильні та зірчасті). Частина І. Навчальний посібник. Луцьк: Редакційно-видавничий відділ Луцького державного технічного університету, 2007. – 198 с.
3. List E., Frenzel J, Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders // Industrial diamond review. – 2006. – N 1. – P. 42–47.
4. Петасюк Г.А. Экстраполяционно–аффинная 3D модель зерна порошков сверхтвердых материалов и ее инженерия // Современные проблемы естественных наук.– 2014.– Т. 1(2).– С. 57–62.
5. Petasyuk G.A. System–Analogue Method of Identification of Geometric Shape of the Abrasive Grain Projection // Journal of Superhard Materials. – 2016. – 38. – N 4. – P. 277–287.
6. Petasyuk, G.A., Lavrinenko, V.I., Syrota Yu.V., Muzichka D.G. A Study of the Tendency and Extent of Variation of Morphometric Characteristics of Standard Synthetic Diamond Grits in a Continuous Series of Their Grades and Sizes Journal of Superhard Materials. – 2018. – 40. – N 6. – P. 414–423.
7. ДСТУ 3292–95 «Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови» – Введ. 01.01.96. Держстандарт України.
8. Novikov, N.V., Nikitin, Y.I., Petasyuk, G.A. Computer-based diagnostic sieve for identification of grit size and grit size distribution in microscopic samples of diamond grits // Journal of Superhard Materials. – 2003. – 25. – N 3. – P. 68–78.
9. Лошак М., Александрова Л., Косенчук Т., Міцність кристалів алмазу за статичного навантаження // Метрологія та прилади.– 2013.– №2 (40).– С. 11–15.

Надійшла 09.04.2019

References

1. Novikov N.V. (Eds). (1987). *Fizicheskiye svoystva almaza [Physical properties of diamond]* / Pod red. N. V. Novikova. Kiev: Nauk. dumka [in Russian].
2. Hordyeyeva YE.P., Velychko V.L. (2007). *Narysna heometriya. Bahatohrannyky (pravylni, napivpravylni ta zirchasti). Chastyna I. Navchalnyy posibnyk. [Descriptive geometry. Polygons (right, half-right and stellar). Part I. Tutorial]*. Luts'k: Redaktsiyno-vydavnychyy viddil Luts'koho derzhavno-tekhnichnoho universytetu– Lutsk: Editorial-publishing department of Lutsk State Technical University, [in Russian].
3. List, E., Frenzel, J., Vollstadt, H. (2006). A new system for single particle strength testing of grinding powders. *Industrial diamond review*. *1*, 42–47.
4. Petasyuk G.A. (2014). Ekstrapolyatsionno-affinnaya 3D model' zerna poroshkov sverkhtverdykh materialov i yeye inzheneriya [Extrapolation-affine 3D model of grain of powders of superhard materials and its engineering] *Sovremennyye problemy yestestvennykh nauk– Modern problems of natural sciences*. *1(2),* 57–62 . [in Russian].
5. Petasyuk G.A. (2016). System-Analogue Method of Identification of Geometric Shape of the Abrasive Grain Projection. *Journal of Superhard Materials*. *38, 4*, 277–287.
6. Petasyuk, G.A., Lavrinenko, V.I., Syrota Yu.V., Muzichka D.G. (2018). A Study of the Tendency and Extent of Variation of Morphometric Characteristics of Standard Synthetic

Diamond Grits in a Continuous Series of Their Grades and Sizes. *Journal of Superhard Materials*. *40, 6,* 414–423.
7. Poroshky almazni syntetychni. Zahalni tekhnichni umovy. [Synthetic Diamond Powders. General Technical Specifications] 1995. DSTU 3292–95. Kiev: Derzhstandart Ukrayiny. [in Russian].
8. Novikov, N.V., Nikitin, Y.I., Petasyuk, G.A. (2003). Computer-based diagnostic sieve for identification of grit size and grit size distribution in microscopic samples of diamond grits. *Journal of Superhard Materials*. *25, 3,* 68–78.
9. Loshak M., Aleksandrova L., Kosenchuk T. (2013). Mitsnist' krystaliv almazu za statychnoho navantazhennya [Density of diamond crystals for static loading]. *Metrolohiya ta prylady.– Metrology and devices*. *2(40,* 11–15. [in Russian].

УДК 621.921.34 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-220-226

А. В. Ножкина, д-р техн. наук[1,2], **В. И. Костиков**, член-корр. РАН[2]

[1]Акционерное общество «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва, улица Гиляровского, дом 65, строение 1, E-mail: vniialmaz@list.ru
[2]Национальный исследовательский технический университет «МИСиС», г. Москва, Ленинский проспект, дом 4, E-mail: personal@misis.ru

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований термостойкости алмазосодержащих композиционных материалов, в том числе алмазов с покрытиями, то есть влияния температуры на физико-механические свойства композита. Показано, что эти свойства зависит от процессов взаимодействия алмазов с химически активными по отношению к углероду компонентами композита. Известно, что алмаз является метастабильной фазой углерода, а химически активные по отношению к углероду металлы являются катализаторами процесса графитизации алмаза на межфазной поверхности. Проведен анализ литературных и полученных авторами данных о влиянии температуры на фазовое превращение алмаза в графит. Показано, что в инертной к углероду среде алмаз сохраняется как фаза вплоть до температуры плавления алмаза в области метастабильности, указанной на p,T-фазовой диаграмме углерода. Проведен анализ графитизации алмазов на межфазной поверхности в контакте с металлами и кислородом при различных температурах. Экспериментально установлено влияние толщины покрытий на термостойкость алмазов при термообработке в химически активной к углероду газовой среде. Представлены результаты исследования и разработки термостойкого покрытия на алмазах, обладающего высокой адгезией и не образующей графита на межфазной поверхности.

Ключевые слова: *алмаз, графит, термообработка, композиционный материал, фазовое превращение, алмазы с покрытием*

Термостойкость алмазосодержащих композиционных материалов, в том числе алмазов с покрытиями, зависит от графитизации алмаза в процессе их изготовления или эксплуатации. Известно, что алмаз является метастабильной формой углерода и сохраняет структуру при температурах до 500 °С в любой химически активной по отношению к углероду среде, хотя фазовое превращение алмаза в графит при нормальных условиях должно протекать мгновенно.

Однако, из-за высокой энергии связи С–С в алмазе прямое фазовое превращение алмаза в графит в химически инертной к углероду среде происходит только при Т >3700 К, как показали результаты экспериментальных исследований выполненных Банди [1].

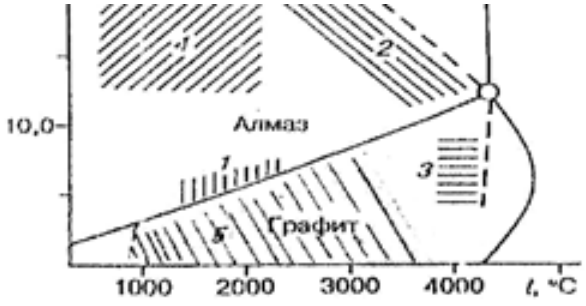


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода

Эксперименты Банди [1], представленные на *p,T*-фазовой диаграмме, при температуре 3700 К и поверхностной энергии, равной 3750 мдж/м^2, процесс фазового превращения происходит мгновенно путем плавления метасбильного алмаза с последующей кристаллизацией в термодинамически стабильную модификацию – графит (рис. 1, линия 3).

Расчеты температурной зависимости величины свободной поверхностной энергии, являющейся результатом уменьшения энергии связи атомов углерода в алмазе из-за увеличения параметров алмазной решетки и, как следствие, увеличения коэффициента линейного расширения алмаза, подтверждаются экспериментальными данными измерения параметров кристаллической решетки природного алмаза при различных температурах, полученными методом рентгеноструктурного анализа [3] (рис. 2).

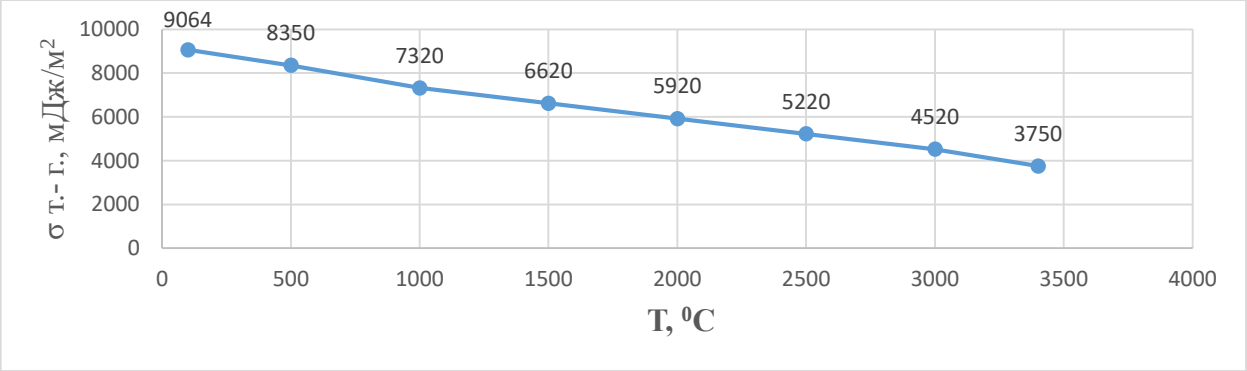


Рис. 2. Зависимость свободной поверхностной энергии алмаза плоскости {100} от температуры

Авторы показали (рис. 3), что при нагреве до 973К коэффициент линейного термического расширения природных алмазов в разных температурных интервалах (от 25 до 700°С) возрастает от 1,46·10^{-6} до 3,88·10^{-6}, то есть в 2,5 раза. При этом, согласно нашим расчетам, свободная поверхностная энергия алмаза в отсутствии катализатора графитизации уменьшается с 9100 до 8000 мДж/м^2 для {100}, в присутствии кислорода [2] свободная поверхностная энергия алмаза уменьшается в 2,43 раза с 9100 мДж/м^2 до менее 3750 мДж/м^2.

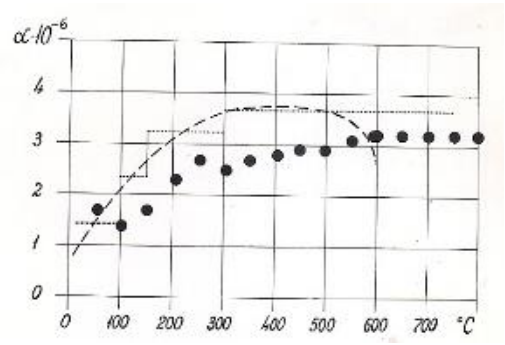


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного термического расширения синтетического алмаза от температуры

Аналогичные результаты получены для изменения параметров решетки алмаза от температуры, что связано с уменьшением энергии связи атомов углерода при увеличении расстояния между ними (рис. 4).

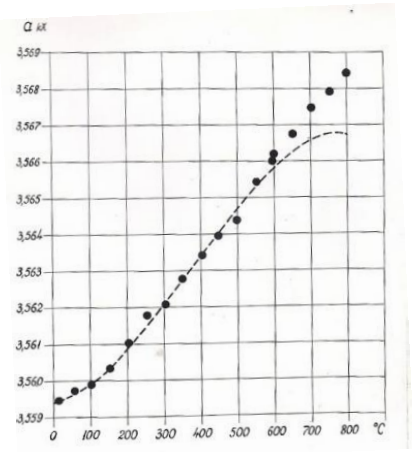


Рис. 4. Зависимость периода решетки синтетического алмаза от температуры

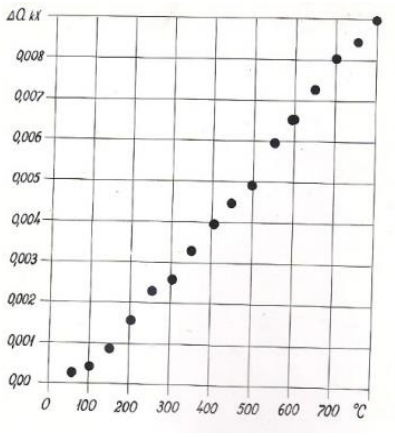


Рис. 5. Зависимость абсолютного приращения периода решетки синтетического алмаза от температуры. Экспериментальные точки получены с хромель алюмелевой термопарой

Точки на рис. 5 – экспериментальные данные, полученные с хромель-алюмелевой термопары. Штриховая линия – изображение аналитической функции.

Термостойкость алмазов, алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытиями зависит не только от температуры обработки, но и от химически активной к углероду среды, в которой проводится термообработка [4, 6], так как химически активная к углероду среда и, прежде всего, кислород и карбидообразующие металлы, влияет на изменение величины поверхностной энергии алмаза на границе с этой средой ($\sigma_{т\text{-}ж}$) следовательно, на энергию связи углерода на межфазной поверхности увеличивая скорость каталитического фазового превращения алмаза в графит.

Изменение поверхностной энергии алмаза на границе с металлами (межфазной энергии), рассчитанное по формуле Дюпре [4] по величине краевых углов смачивания показывает (табл. 1), что межфазная энергия ($\sigma_{т\text{-}ж}$) при взаимодействии с жидкими металлами уменьшается, но превышает величину $\sigma_{т\text{-}г}$ исходного алмаза, при которой происходит прямое фазовое превращения алмаза в графит [1] (рис. 2). При T = 3700 К $\sigma_{т\text{-}г}$ = 3750 мдж/м^2 для плоскости (100) и 2460 мдж/м^2 для плоскости (111). Однако следует отметить, что в процессе взаимодействия алмаза с металлами величина динамической поверхностной энергии на границе с металлом ($\sigma_{т\text{-}г}^{д}$), рассчитанная по формуле Костикова–Митина [4] уменьшается и тем больше, чем интенсивнее химическое взаимодействие металла с углеродом и фазовый переход алмаза в графит, как показывают расчеты, представленные в табл. 3, может проходить при меньших температурах термообработки, что подтверждается многочисленными экспериментами [2, 4, 6] Интересно отметить, что все карбидообразующие металлы, исследованные нами, кроме кремния (3360 мДж/м^2), согласно выполненным расчетам, являются катализаторами графитизации алмаза, так как величины межфазной поверхностной энергии алмаза плоскости(111) в контакте с этими металлам (от 1075 мДж/м^2 для марганца до 1680 мДж/м^2 для железа) меньше величины свободной поверхностной энергии этой плоскости алмаза при T = 3700 К, при которой происходит его плавление с фазовым переходом в графит.

Это позволяет по изменению величины межфазной энергии на границе с различными металлами оценить влияние металлов и других химически-активных сред на термостойкость

алмаза при различных температурах, вследствие различия температур начала фазового перехода алмаза в графит и определить энергии активации этих процессов.

Таблица 1. **Межфазной поверхностной энергии алмаза на границе с металлами**

Ме-талл-ы	$\sigma_{т-г}^{д}$, мДж/м^2 (111)	Температура плавления Ме,^{o}С	ΔG, ккал/моль	$\sigma_{т-ж}$ (100), мДж/м^2	Краевой угол смачивания алмаза, θ (100)	$\Delta\sigma_{т-ж}$ при Т пл Ме, мДж/м^2	$\Delta\sigma_{т-г}$ (100)при Т пл металла, мДж/м^2	Δσ общ, мДж/м^2	$\sigma_{т-ж}$ при Т пл Ме, мДж/м^2	$\Delta\sigma_{т-ж}^{д}$ мДж/м^2	$\sigma_{т-г}^{д}$, мДж/м^2 (100)
Ti	1330	1660	- 43,24	7700	0	1400	2500	3900	5200	1070	4130
Si	2960	1415	- 12,27	8380	0	720	2500	3220	5880	400	5480
V	1562	1887	- 25,43	7310	0	1790	3180	4970	4130	400	3730
Cr	1560	1857	- 26,45	7510	0	1590	3180	4770	4330	500	3830
Mn	1075	1244	- 21,40	8070	0	1030	3100	4130	4970	2180	2790
Fe	1680	1539	- 7,55	7721	43	1379	2480	3859	5241	941	4300
Co	1620	1492	- 7,27	8155	54	945	2500	3445	5655	1335	4320
Ni	1652	1452	- 7,0	8377	58	723	2500	3223	5877	1702	4175

В исследованиях, выполненных нами ранее [4–6], установлено, что каталитическое действие металлов резко возрастает в присутствии кислорода, причем потери массы алмаза вследствие графитизации зависят от толщины слоя металла, находящегося на поверхности алмаза и заметно превышают массу углерода, необходимую для достижения предельной растворимости углерода в исследуемом металле [6] (рис. 6). Скорость графитизации лимитируется скоростью поступления кислорода к межфазной поверхности алмаза с покрытием.

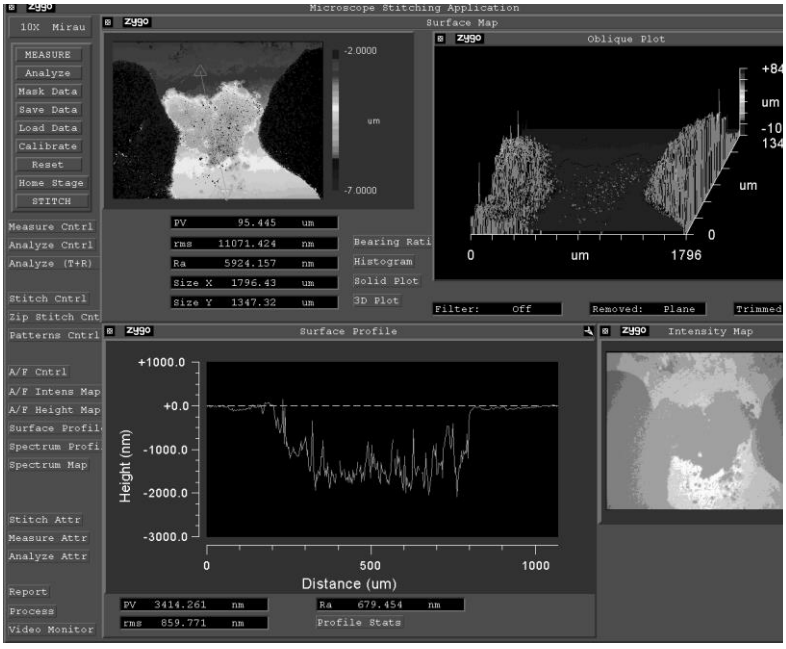


Рис. 6. Кратер на поверхности алмазной пластины после нагрева в контакте с Ni плёнкой толщиной 300 нм в течении 2-х часов при Т=1100 ℃

На рис. 6 представлены результаты измерения глубины кратера, образованного на CVD алмазной поликристаллической пластине в результате нанесения никелевых контактов на его поверхность, последующей термообработки пластины при температуре 1100 °С в вакууме 10^{-4} мм. рт. ст. в течении 2-х часов и удаления пленки металла путем

химического травления. Спектр комбинационного рассеяния алмаза после удаления никеля показал наличие графита на дне кратера алмазной пластины. Глубина кратера в алмазе составила 150 мкм при толщине пленки никеля 300 нм. Металлическое покрытие оставалось на алмазе, масса графита уменьшалась из-за окисления и удаления газовой фазы оксидов углерода [6]. Аналогические результаты получены нами для систем алмазов с наноразмерными покрытиями кобальта, железа, хрома [6]. Однако на монокристаллах природных алмазов с покрытиями толщиной 2 мм, полученными методом плазменного осаждения W, Mo, Ta и Nb после термообработки в течение часа при T = 1500 °С в вакууме 10^{-4} мм. рт. ст., наличия графита, по данным рентгенофазового анализа, на межфазной поверхности алмаза и убыли массы алмаза после растворения покрытия не обнаружено.

В табл. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа алмазных порошков с различными покрытиями до и после термообработки. В процессе термообработки в вакууме происходит диффузия кислорода в металлическое покрытие с образованием оксидов. Если в составе покрытия присутствует металлы, образующие прочные в термодинамическом отношении карбиды или оксиды, термостойкость композиционного материала не уменьшается. При термообработке при T = 1100 °С алмаза с хромовым покрытием образуется графит и происходит незначительная убыль массы. В алмазе с покрытием из сплава хрома с кремнием, графита нет, так как Si образовал прочные в термодинамическом отношении соединения SiC и SiO_2.

Таблица 2. **Фазовый состав алмазных порошков с покрытиями**

Металличес-кое покрытие	Фазовый состав		Температура термообработки, ℃	Потери массы
	До термо-обработки	После термообработки		
Ni	Ni, $C_{алм}$	$C_{алм}$, $C_{гр}$, Ni, NiC, NiO, Ni_2O аморфный углерод, графит	1100	+
Ni–Si	Ni, $C_{алм}$	$C_{алм}$, SiC, Ni_3Si_2 , SiO_2 Ni	1150	0
Cr	Cr, $C_{алм}$	$C_{алм}$, Cr_3C_2, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, CrO_3, Cr_2N_4 Cr. графит	1150	+
Cr–Si	Cr,Si,$C_{алм}$	$C_{алм}$, SiC, $CrSi_2$, SiO_2, Cr.	1150	0

Теоретические расчеты и результаты экспериментальных исследований, представленные в работе, показывают, что описанное в работе Банди [1] плавление и прямое фазовое превращение алмаза в графит происходит при температуре 3700 К и определяет термостойкость алмаза в отсутствии химически-активной среды в процессе термообработки.

Выполненные нами исследования [4–6] показали, что термостойкость алмазов, алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытиями:

- зависит не только от температуры обработки, но и от химически активной к углероду среды, в которой проводится обработка;
- определяется наличием и скоростью графитизации алмаза в процессе термообработки;
- для алмазов с покрытием существенно зависит не только от наличия в составе покрытия химически активных по отношению к углероду элементов, но и от толщины покрытия;
- покрытия наноразмерной толщины, содержащие химически активные по отношению к углероду металлы, приводят к потере массы алмаза при термообработке в присутствии кислорода, на 1–2 порядка превышающим предел растворимости углерода в этом покрытии [6].

Выводы

Графитизация алмаза в процессе термообработки в области его термодинамической метастабильности при температуре ниже температуры плавления метастабильного алмаза (3700 К) – это результат влияния различных химически-активных по отношению к углероду твердых, жидких и газообразных сред на процесс каталитического фазового превращения алмаза в графит на межфазной поверхности и, как следствие, на термостойкость композиционного алмазосодержащего материала, так как вне зоны контакта алмаза с химически-активной по отношению к углероду средой алмазная фаза и ее свойства сохраняются [4–6].

При создании алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытием , необходимо введение в их состав карбидообразующих металлов с высокой адгезией к алмазу и образующих термодинамически прочные карбиды и оксиды для защиты межфазной поверхности алмаза с металлом от кислорода и обеспечения высокой термостойкости алмазных композитов.

В роботі представлені результати теоретичних і експериментальних досліджень термостійкості алмазовміщуючих композиційних матеріалів, в тому числі алмазів з покриттями, тобто впливу температури на фізико-механічні властивості композиту. Показано, що ці властивості залежать від процесів взаємодії алмазів з хімічно активними по відношенню до вуглецю компонентами композиту. Відомо, що алмаз є метастабільною фазою вуглецю, а хімічно активні по відношенню до вуглецю метали є каталізаторами процесу графітизації алмаза на міжфазної поверхні. Проведено аналіз літературних і отриманих авторами даних про вплив температури на фазове перетворення алмазу в графіт. Показано, що в інертному до вуглецю середовищі алмаз зберігається як фаза аж до температури плавлення алмазу в області метастабільності, зазначеної на p,T-фазовій діаграмі вуглецю. Проведено аналіз графітизації алмазів на міжфазній поверхні в контакті з металами і киснем при різних температурах. Експериментально встановлено вплив товщини покриттів на термостійкість алмазів при термообробці в хімічно активному до вуглецю газовому середовищі. Представлені результати дослідження і розробки термостійкого покриття на алмазах, що має високу адгезію і не утворює графіту на міжфазній поверхні.

***Ключові слова**: алмаз, графіт, термообробка, композиційний матеріал, фазове перетворення, алмази з покриттям*

A. V. Nozhkina[1, 2], **V. I. Kostikov**[2],
[1]*JSC Research Institute of Natural, Synthetic Diamonds and Instrument VNIIALMAZ*
[2]*National University of Science and Technology MIS&S*

INFLUENCE OF CHEMICALLY ACTIVE CARBON ELEMENTS FOR THERMAL RESISTANCE OF DIAMOND CONTAINERS COMPOSITION MATERIALS

The paper presents the results of theoretical and experimental studies of the heat resistance of diamond-containing composite materials, including diamonds with coatings that is the influence of temperature on the physical and mechanical properties of the composite. It is shown that these properties depend on the interaction of diamonds with chemically active with respect to carbon components of the composite. It is known that diamond is a metastable phase of carbon, and metals that are chemically active with respect to carbon are catalysts for the process of graphitization of diamond on an interfacial surface. The analysis of literature data and data obtained by the authors on the effect of temperature on the phase transformation of diamond into graphite is carried out. It is shown that in an inert medium to carbon, diamond is preserved as a phase up to the melting point of diamond in the metastability region indicated in the p,T-phase diagram of carbon. An analysis of graphitization of diamonds on the interfacial surface in contact with metals and oxygen at various temperatures was carried out. The effect of the thickness of the coatings on the thermal stability of diamonds during heat treatment in a gaseous medium chemically active to carbon was experimentally established. The results of research and development of heat-resistant coatings on diamonds with high adhesion and not forming graphite on the interfacial surface are presented.

***Key words:** diamond, graphite, composite material, heat treatment, phase transformation coated diamonds.*

Литература

1. Bandy F. P., Bovekerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond // J. Chem. Phis. – 1961. – 35. – N 2. – P. 383–391.
2. Evans T., Phaal C. Imperfections in type I and type II diamonds. Proc. R. Soc. Lond. A. – 1962. – 270. – N 1343. – P. 538–552; DOI: 10.1098/rspa.1962.0243.
3. Сохор М. И., Витор В. Д, Баранов М. А. Рентгенографическое исследование термического расширения порошков природных и синтетических алмазов // Труды ВНИИАШ. – Л.: ВНИИАШ, 1965. – С. 26–34.
4. Ножкина А. В. Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами // Вячеслав Петрович Елютин (1907–1993): ученый, педагог, гос. деятель / под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСиС: Руда и металлы, 2005. – С. 165–173.
5. Nojkina A. V., Shulzhenko A. A., Gargin V. G., Bochechka A. A. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co // High Pressure Research. – 2000. V. 18. N 1–6. – P. 325–330.
6. Аллотропные превращения на поверхности алмаза под действием наноразмерных катализаторов / А. В. Ножкина, В. И. Костиков, А. И. Лаптев и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 18. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2015. – С. 167–171.

Поступила 02.08.19

Referenses

1. Bandy, F. P., Bovekerk, H. P., Strong, H. M., & Wentorf, R. H. (1961). Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. *J. Chem. Phis., 35, 2,* 383–391.
2. Evans, T., & Phaal, C. (1962). Imperfections in type I and type II diamonds. *Proc. R. Soc. Lond. A, 270, 1343,* 538–552.
3. Sokhor, M.I., Vitor, V. D., Baranov, M. A. (1965). Renthenohraficheskoe issledovanie termicheskoho rasshireniia poroshkov prirodnykh I sinteticheskikh almazov [X-ray study of thermal expansion of powders of natural and synthetic diamonds]. *Trudy VNIIASh – Proceedings of the All-Union Scientific Research Institute of Abrasives and Grinding*. Leninhrad: VNIIASh [in Russian].
4. Nozhkina, A. V. (2005). Vzaimodeistvie almazas metallami I splavami [Engagement diamond with metals and alloys]. *Viacheslav Petrovich Eliutin (1907–1993): uchenyi, pedahoh, ujc. Deiatel – Vyacheslav Petrovich Elyutin (1907–1993): scientist, teacher, statesman.* Yu. S. Rarabasov (Ed.) Moscow: MISIS: Ruda I metally [in Russian].
5. Nojkina, A. V., Shulzhenko, A. A., Gargin, V. G., & Bochechka, A. A. (2000). The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co. *High Pressure Research. 18, 1–6,* 325–330.
6. Nozhkina, A. V., Kostikov, V. I., Laptev, A. I., et al. (2015). Allotropnye prevrashcheniia na poverkhnosti almaza pod deistviem nanorazmernykh katalizatorov [Allotropic transformations on the surface of diamond under the action of nanoscale catalysts]. *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, 18,* 167–171 [in Russian].

УДК 621.9:621.928.4 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-227-237

Г. Д. Ильницкая, А. Н. Соколов, кандидаты технических наук; **В. И. Лавриненко,** д-р техн. наук; **И. Н. Зайцева, В. В. Смоквина, О. О. Пасичный,** кандидаты технических наук; **Т. Н. Беляева, Ю. П. Ущаповский**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, 04074, г. Киев, e-mail: gil-ism@ukr.net

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ-РАСТВОРИТЕЛЕЙ УГЛЕРОДА Ni–Mn И Fe–Si

В статье рассматриваются физико-механические и эксплуатационные характеристики порошков синтетического алмаза марки АС6, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C. Проведенные исследования показали, что алмазные порошки, синтезированные в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C, различаются между собой магнитными свойствами, механическими характеристиками, а также по содержанию в зернах алмаза примесей и внутрикристаллических включений. Установлена взаимосвязь этих характеристик с износостойкостью шлифовального инструмента при алмазном шлифовании.

Ключевые слова: *физико-механические характеристики, порошки синтетического алмаза, магнитные свойства, износостойкость*

В инструментальном производстве порошки синтетического алмаза низкопрочных марок АС4 и АС6 широко применяются при обработке труднообрабатываемых материалов. Алмаз, благодаря своим уникальным физическим свойствам, в частности, высочайшей среди минералов твердости (и в то же время хрупкости), и наиболее высокой теплопроводности среди всех твердых тел, с давних времен широко используется, а порой является единственно возможным рабочим элементом инструментов для обработки широкого круга труднообрабатываемых материалов.

В настоящее время синтез алмаза осуществляется в присутствии различных по составу металлических расплавов. В состав металлического расплава должно входить один или несколько элементов. Наиболее часто используют Ni, Fe, Mn, Co, а также двойные и тройные системы: Fe–C, Ni–C, Mn–C и Fe–Ni–C, Mn–Ni–C. Применение сплавов способствует увеличению степени превращения графита в алмаз. Достигнутый эффект объясняется только снижением температуры плавления сплава по сравнению с чистым металлом [1–3].

К металлам-растворителям предъявляются следующие требования – они должны образовывать твердый раствор с углеродом и растворять углерод в условиях высоких давлений и температур в количествах, достаточных для пересыщения расплава. В относительно широком диапазоне температур должно осуществляться равновесие жидкость–алмаз. Для каждого растворителя характерна определенная *p,T*-область образования алмаза [3].

Предельно важное практическое значение имеет поиск ростовых систем, обеспечивающих эффективное промышленное производство алмазных порошков при минимальных *p,T*-параметрах процесса. Использование таких систем в имеющихся конструкциях АВД позволяет значительно расширить возможности получения порошков с заданными функциональными характеристиками (повышенная абразивная способность, регулируемое количество включений ростовой среды и др.).

Установлено, что среди наиболее часто применяемых ростовых систем указанные параметры снижаются в ряду Co–Fe–C, Ni–Fe–C, Ni–Mn–C от ~5,7 ГПа и 1400 °С до ~5,0 ГПа и 1250 °С. Поэтому разработки технологий синтеза с использованием системы Ni–Mn–C

является перспективными и экономически оправданными. Следует отметить, что сплав Ni–Mn, используемый в качестве среды кристаллизации, в исходном состоянии имеет удельную магнитную восприимчивость ($\chi = 1\times10^{-7}$ м^3/кг), которая после воздействия давления и особенно температуры повышается на два-три порядка [3, 4].

Результатом этих работ стало создание целой гаммы шлифпорошков (АС2–АС50, АС50Т–АС132Т) и микропорошков (АСМ, АСН, АСМК) синтетического алмаза с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств [1].

Промышленное производство порошков синтетического алмаза чаще всего осуществляется в присутствии никеля, кобальта, стоимость которых на порядок выше стоимости железа. Поэтому большой интерес представляет исследование возможности использования в качестве растворителей углерода сплавов железа и, в частности, сплава Fe–Si. Как было показано в [5], при применении сплава железо–кремний влияние кремния в этом сплаве подобно влиянию никеля в сплавах Ni–Mn и Fe–Ni, а именно, цементитный ликвидус выклинивается и появляется аустенитно-углеродная эвтектика, что позволяет снизить термодинамические параметры процесса получения алмаза. Синтез алмаза в системе Fe–Si–C осуществляется при давлении 5 ГПа и температуре 1200–1300 °С. При этом степень превращения углерода в алмаз в системе Fe–Si–C находится в пределах 30–36 %. Удельная магнитная восприимчивость сплава Fe–Si, используемого в качестве сплава растворителя углерода, составляет около $\chi = 1\times10^{-4}$ м^3/кг [4].

В процессе синтеза при содержании в сплаве Fe–Si кремния от 2 до 17 % получают порошки алмаза марок АС6-АС32 зернистостей от 250/200 до 50/40.

Однако до сих пор не известны все закономерности кинетики увеличения размеров кристаллов алмаза, приводящие к образованию совершенных по строению бездефектных кристаллов [6]. Исследованиями установлено [7, 8], что размеры кристаллов алмаза, количество включений в них и прочность во многом зависят от скорости увеличения размеров кристаллов. Как правило, в рабочем объеме аппарата высокого давления (АВД) невозможно обеспечить одинаковые условия для увеличения размеров всех кристаллов вследствие неоднородности температуры и давления, что приводит к различным свойствам зерен алмаза. В силу этого синтезированные алмазные порошки являются сырьем, из которого с помощью классификации и сортировки можно получить шлифпорошки необходимой зернистости и прочности.

Целью данной работы было исследование физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик порошков синтетического алмаза низкопрочных марок, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C.

Исследования проводили на порошках алмаза, синтезированных с использованием в качестве сплавов-растворителей углерода Ni–Mn и Fe–Si при содержании в сплаве Fe–Si кремния 7 %.

При синтезе образуются кристаллы алмаза разного размера, формы и качества, поэтому полученное при синтезе алмазное сырье подвергали ряду операций для изготовления порошков алмаза необходимой марки и зернистости. Сначала применяли дробление для устранения двойников, друз, слабых дефектных зерен. Дробленное алмазное сырье химически обрабатывали для растворения металлических примесей и остатков графита, после чего тщательно отмывали от остатков химических реагентов и высушивали в воздушной среде.

Затем алмазное сырье классифицировали по величине размеров зерен (на отдельные зернистости) на вибросите с применением стандартного набора сит от 630 мкм до 40 мкм и поддона. Каждую зернистость разделяли по форме зерен на вибростоле на несколько продуктов сортировки и с отделением пластинчатых и вытянутых зерен. В полученных порошках по ДСТУ 3292-95 контролировали зерновой состав.

На рис. 1 приведена гистограмма распределения алмазных порошков по зернистостям.

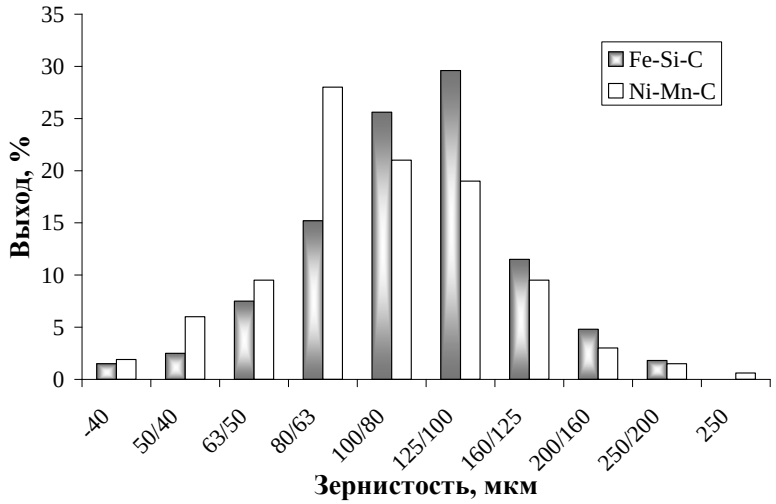


Рис. 1. Распределение алмазных порошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C, по зернистостям

Из рис. 1 следует, что зерна алмаза, синтезированные в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C, в основном, концентрируются в порошках зернистостей 160/125 – 63/50. При этом состав зерен алмаза, синтезированных на сплаве-растворителя углерода Ni–Mn, более замельчен. Максимальный выход зерен алмаза в этой системе составляет зернистость 80/63. В то же время в системе Fe–Si–C наибольший выход составляет 125/100.

В полученных порошках обеих ростовых систем для каждой зернистости определяли прочность в виде разрушающей нагрузки при статическом разрушении зерен алмаза (*P*, Н) и устанавливали марку порошка, коэффициент формы ($К_f$) по методикам ДСТУ 3292-95 [9], удельную магнитную восприимчивость [4]. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. **Физико-механические характеристики порошков алмаза, синтезированных в системе Ni–Mn–C**

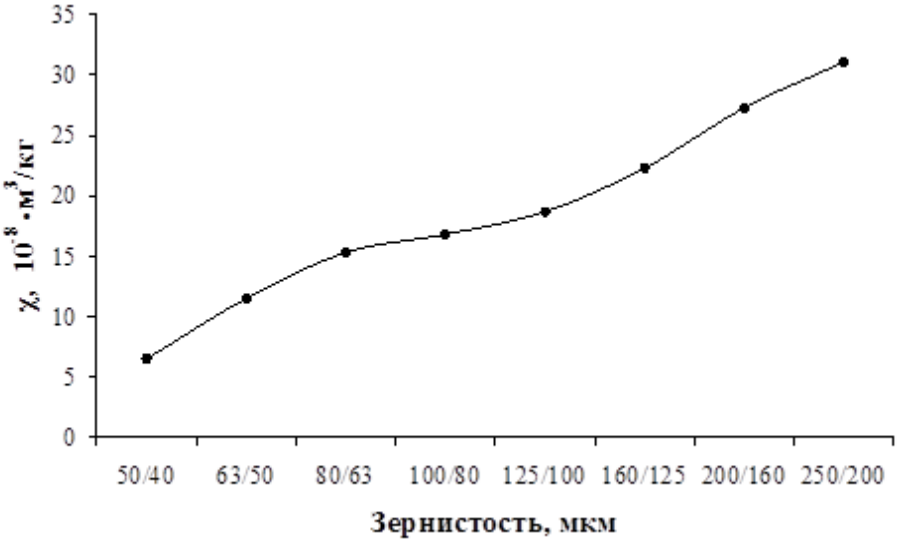
Зернистость	Выход, %	Прочность, Н	Коэффициент формы, $К_f$, у.е.	Удельная магнитная восприимчивость, χ, $10^{-8}\times м^3/кг$
+250	0,6	–	–	–
250/200	1,5	9,41	1,85	31,1
200/160	3,0	8,72	1,79	27,3
160/125	9,5	7,83	1,75	22,3
125/100	19,0	7,32	1,68	18,7
100/80	21,0	6,07	1,67	16,8
80/63	28,0	5,63	1,77	15,3
63/50	9,5	5,207	1,69	11,5
50/40	6,0	4,83	1,64	6,5
–40	1,9	–	–	–
Всего	100,0			

Таблица 2. **Физико-механические характеристики порошков алмаза, синтезированных в системе Fe–Si–C**

Зернистость	Выход, %	Прочность, Н	Коэффициент формы, K_f, у.е.	Удельная магнитная восприимчивость, χ, $10^{-8}\times м^3/кг$
+250	0,6	–	–	–
250/200	2,3	9,81	1,75	630
200/160	6,3	9,22	1,76	418
160/125	10,6	8,83	1,75	342
125/100	29,6	8,54	1,72	268
100/80	23,9	7,01	1,71	244
80/63	15,1	5,93	1,77	187
63/50	7,6	5,12	1,79	125
50/40	2,4	4,43	1,74	89
–40	1,6	–	–	–
Всего	100,0			

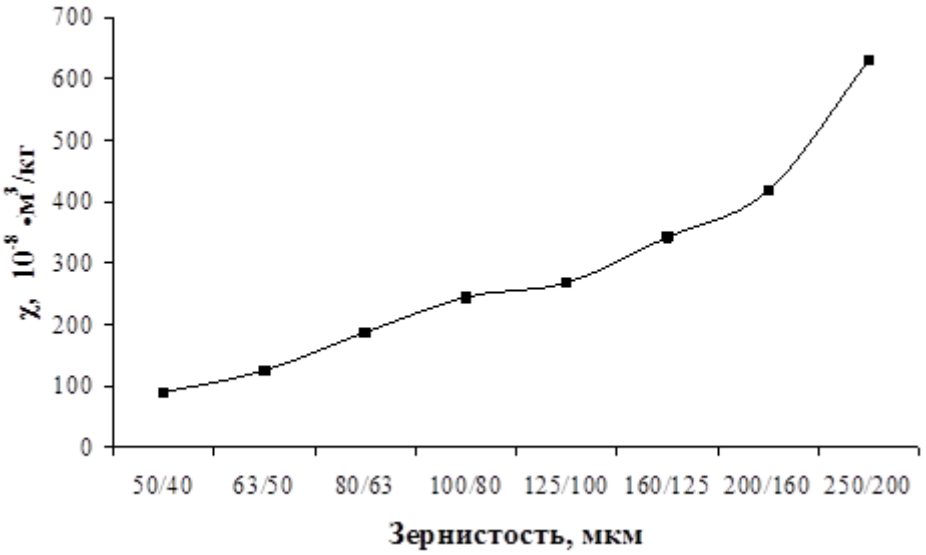
Как видно из табл. 1 и 2, зерна алмаза обеих систем разных зернистостей по прочности относятся к марке АС6 согласно ДСТУ 3292-95 [9].

Зерна алмаза, синтезированные с использованием сплава-растворителя углерода Fe–Si, обладают более высокими магнитными свойствами. Иллюстративно на рис. 2 *а* и *б* показана зависимость удельной магнитной восприимчивости алмазных порошков от крупности зерен. Характер кривых на графиках является монотонно возрастающим и обусловлен тем, что с увеличением скорости роста кристаллов возрастает содержание внутрикристаллических металлических включений, захватываемых растущими кристаллами из среды кристаллизации.



а

Рис. 2. Удельная магнитная восприимчивость алмазных порошков, синтезированных с применением разных сплавов растворителя углерода: а - Ni–Mn и б - Fe–Si.



б

Окончание рис. 2.

Кривые на рис. 2: *а* – для алмазных порошков системы Fe–Si–C и *б* – для алмазных порошков системы Ni–Mn–C показывают устойчивую тенденцию повышения удельной магнитной восприимчивости с увеличением зернистости алмазных порошков для обеих систем.

Для проведения дальнейших исследований выбраны шлифпорошки алмаза зернистости 125/100, синтезированные в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C.

Шлифпорошки алмаза разделяли в магнитном поле разной напряженности с получением четырех фракций, различающиеся между собой по величине удельной магнитной восприимчивости. В порошках после разделения в магнитном поле измеряли удельную магнитную восприимчивость (χ) [10], прочность (P) [9], дефектность поверхности по коэффициенту поверхностной активности ($К_а$) [11]. Результаты измерений представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. **Физико-механические характеристики алмазных порошков, синтезированных в системе Ni–Mn–C после разделения в магнитном поле**

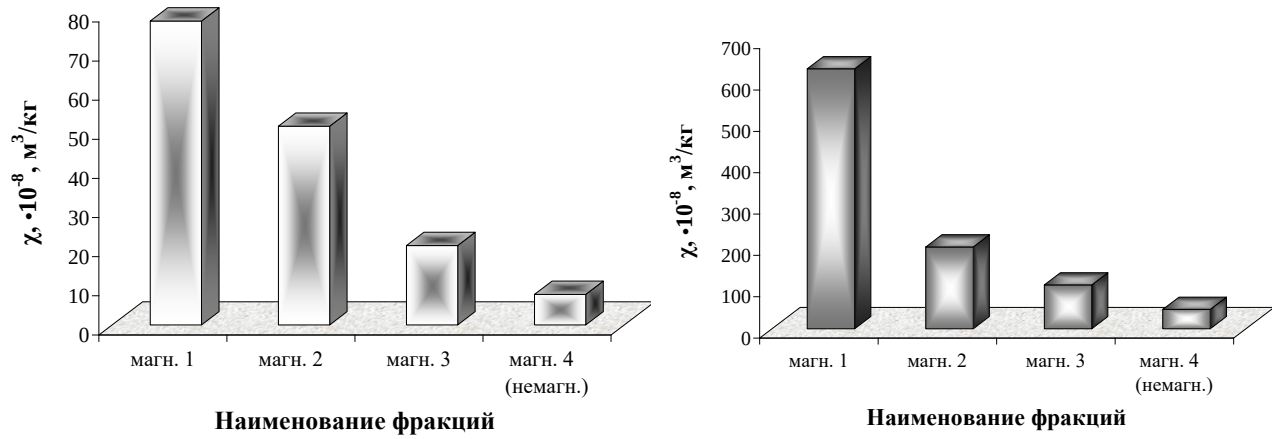
Напряженность магнитного поля, H, кА/м^2	Наименование фракций разделения	Характеристики			
		выход, %	χ, $10^{-8}\times м^3/кг$	$К_а$, %	P, Н
1	магнитная 1	4,2	77,7	1,92	7,91
5	магнитная 2	8,1	50,8	1,78	7,25
10	магнитная 3	33,4	20,3	1,65	6,95
20	магнитная 4 (немагнитная)	54,3	7,8	1,12	6,33
	Исходная	100,0	18,7	–	7,32

Таблица 4. **Физико-механические характеристики алмазных порошков, синтезированных в системе Fe–Si–C после разделения в магнитном поле**

Напряженность магнитного поля, *H*, кА/м^2	Наименование фракций разделения	Характеристики			
		выход, %	χ, $10^{-8}\times м^3/кг$	$К_а$, %	*P*, Н
1	магнитная 1	165,0	629	2,12	11,51
5	магнитная 2	29,1	198	1,88	9,25
10	магнитная 3	37,4	106	1,65	8,45
20	магнитная 4 (немагнитная)	17,5	47	1,32	6,13
	Исходная	100,0	268	–	8,54

Как следует из данных табл. 3 и 4, порошки зернистости 125/100 магнитных и немагнитных фракций, синтезированные как в системе Ni–Mn–C, так и в системе Fe–Si–C различаются между собой по магнитным свойствам. Алмазные порошки магнитных фракций обеих систем (магнитная 1) и немагнитных (немагнитная 4) отличаются между собой по величине удельной магнитной восприимчивости примерно в 10 раз, по дефектности поверхности – в 1,6 раза. Прочность магнитных фракций обеих систем за счет большего содержания металлических включений несколько выше по сравнению с прочностью немагнитных фракций: для порошков, синтезированных в системе Ni–Mn–C, возрастает в 1,25 раза, а в системе Fe–Si–C – в 1,9 раза.

На рис. 3 *а* и *б* показано изменение удельной магнитной восприимчивости алмазных порошков обеих систем после разделения в магнитном поле.



а *б*

Рис. 3. Удельная магнитная восприимчивость алмазного поршка зернистости 125/100 разных продуктов разделения, синтезированные в системах: а - Ni–Mn–C, б - Fe–Si–C

Элементный состав включений и примесей в порошках алмаза зернистости 125/100 марки АС6, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C, после их разделения в магнитном поле измеряли методом рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с использованием растрового электронного микроскопа "BS-340" и энергодисперсионного анализатора рентгеновских линий спектра "Link-860". Для определения элементного состава

включений и примесей использовалась переработанная программа количественного анализа ZAF–4FLS, разработанная фирмой Link (Англия) [12].

Результаты исследований приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. **Общий и элементный состав включений и примесей алмазных порошков марки АС6 зернистостью 125/100, синтезированных с применением сплава-растворителя Ni–Mn после их разделения в магнитном поле**

Наименование фракции разделения	Содержание включений и примесей, масс. %			
	всего	магнитных фракций		немагнитной фракции всего
		всего	Ni–Mn	
магнитная 1	3,2715	2,9792	2,9086	0,2923
магнитная 2	2,9136	2,4943	2,4500	0,4193
магнитная 3	2,5950	2,0538	2,0427	0,5412
магнитная 4 (немагнитная)	2,5714	1,7399	1,7399	0,7005
Исходная	2,4985	1,9752	1,9643	0,5233

Таблица 6. **Общий и элементный состав включений и примесей алмазных порошков марки АС6 зернистостью 125/100, синтезированных с применением сплава-растворителя Fe–Si после их разделения в магнитном поле**

Наименование фракции разделения	Содержание включений и примесей, масс. %				
	всего	магнитных фракций		немагнитной фракции	
		всего	Fe	всего	Si
магнитная 1	6,4451	5,8841	6,0584	0,561	0,186
магнитная 2	5,5237	5,2017	5,1370	0,322	0,175
магнитная 3	3,496	3,2450	3,2163	0,251	0,209
магнитная 4 (немагнитная)	2,850	2,5400	2,5080	0,310	0,278
Исходная	3,563	3,1260	3,0286	0,437	0,192

Из табл. 5 и 6 следует, что для алмазных порошков обеих ростовых систем во включениях преобладают элементы сплава-растворителя: 67–89 % от общего количества имеющихся включений магнитных фракций для алмазных порошков системы Ni–Mn–C и 90–93 % – Fe–Si–C.

Для получения более широкой информации при изучении включений и примесей широко применяются магнитные методы. Как правило, чистый беспримесный кристалл алмаза является диэлектриком с практически постоянной удельной магнитной восприимчивостью ($\chi = -0{,}62\times10^{-8}$ м^3/кг), а применяемые при синтезе сплавы-растворители углерода имеют сильно выраженные магнитные свойства, поэтому все разнообразие магнитных свойств кристаллов алмаза связано с количеством и магнитным состоянием

металла или сплава металлов, присутствующих в кристалле алмаза в виде включений и примесей.

Сумма всех выявленных элементов соответствует общему содержанию включений и примесей в кристалле алмаза, а сумма элементов сплава-растворителя дает возможность оценить их содержание в порошке алмаза. По разработанной ранее методике сделан расчет магнитной восприимчивости включений и примесей ($\chi_{вкл}$) для алмазных порошков зернистости 125/100 магнитных и немагнитных фракций, синтезированных с применением сплавов-растворителя углерода Ni–Mn и Fe–Si. Выполненные измерения $\chi_{исх}$ и определение элементного состава включений и примесей ($\beta_{вкл}$) позволяют рассчитать удельную магнитную восприимчивость включений ($\chi_{вкл}$) [4]. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7. **Характеристики магнитных свойств шлифпорошков алмаза марки АС6 зернистостью 125/100, синтезированных в системах: Ni–Mn–C и Fe–Si–C**

Наименование фракции разделения	Общий состав включений и примесей, масс. %	Удельная магнитная восприимчивость χ, 10^{-8} ×м^3/кг	
		кристалла алмаза	включений
Ni–Mn–C			
магнитная 1	3,2715	77,7	2393,1
магнитная 2	2,9136	50,8	1764,2
магнитная 3	2,5950	20,3	805,5
магнитная 4 (немагнитная)	2,5714	7,8	326,8
Исходная	2,4985	18,7	748
Fe–Si–C			
магнитная 1	6,4451	629	10706
магнитная 2	5,5237	198	3585
магнитная 3	3,496	106	3032
магнитная 4 (немагнитная)	2,850	47	1649
Исходная	3,563	268	7522

Как следует из данных, представленных в табл. 7, под влиянием магнитного поля шлифпорошки алмаза, синтезированные с применением сплава-растворителя углерода, как Ni–Mn, так и Fe–Si, в основном разделяются по содержанию в них включений сплава-растворителя.

Из полученных шлифпорошков алмаза магнитной и немагнитной фракций, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C, были изготовлены шлифовальные круги формы 12А2-45 100х5х3х32 на металлической связке М1-10. Производительность обработки составляла 200 мм^3/мин. Испытания проводили на базе модернизированного универсально-заточного станка модели 3В642. Шлифовали образцы из твердого сплава ВК8 размером 63х15х7. Оценку износостойкости инструмента производили по относительному расходу зерен алмаза круга q_P, мг/г.

Результаты испытаний показаны на рис. 4.

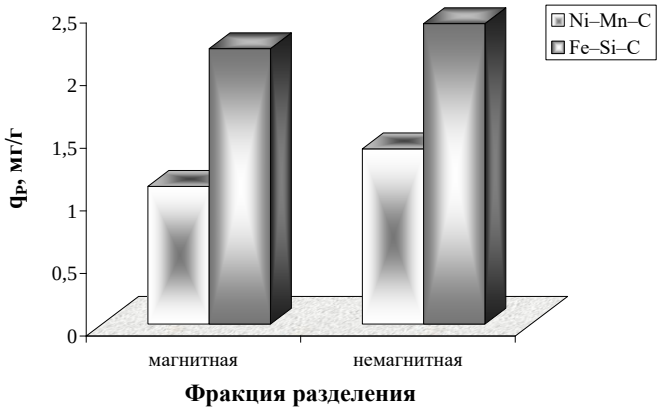


Рис. 4. Износостойкость кругов с кристаллами алмаза, синтезированными в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C

Результаты испытаний показали, что износостойкость кругов с кристаллами алмаза магнитной фракции, синтезированных в системе Fe–Si–C в 1,3 раза больше по сравнению с кристаллами алмаза немагнитной фракции этой же системы, и в 2 раза больше по сравнению с кристаллами алмаза, синтезированными в системе Ni–Mn–C. Широкий диапазон значений удельной магнитной восприимчивости кристаллав алмаза, синтезированных в ростовых системах Fe–Si–C и Ni–Mn–C, дает возможность исследовать износостойкость шлифовальных кругов при разной производительности процесса обработки.

Выводы

Установлено, что алмазные порошки магнитных и немагнитных фракций, синтезированные в системах Ni–Mn–C и Fe–Si–C, различаются между собой по магнитным свойствам. Алмазные порошки магнитной и немагнитной фракции обеих систем отличаются по величине удельной магнитной восприимчивости примерно в 10 раз.

Показано для кристаллов алмаза обеих систем, что элементы сплава-растворителя во включениях преобладают и составляют 89–67 % от общего количества имеющихся включений в порошках алмаза немагнитной фракции, а в магнитной фракции несколько выше и составляют 93–90 %.

Установлено, что прочность при статическом разрушении зерен синтетического алмаза магнитных фракций, содержащих большее количество внутрикристаллических примесей и включений, выше по сравнению с этими характеристиками немагнитных фракций.

Установлено, что износостойкость кругов с кристаллами алмаза магнитной фракции, синтезированными в системе Fe–Si–C, в 1,3 раза больше по сравнению с кристаллами алмаза немагнитной фракции этой же системы, и в 2 раза больше по сравнению с кристаллами алмаза, синтезированными в системе Ni–Mn–C.

У статті розглядаються фізико-механічні та експлуатаційні характеристики порошків синтетичного алмазу марки АС6, синтезованих в системах Ni-Mn-C і Fe-Si-C. Проведені дослідження показали, що порошки алмазу, синтезовані в системах Ni-Mn-C і Fe-Si-C, розрізняються між собою магнітними властивостями, механічними характеристиками, а також за вмістом в зернах алмазу домішок і внутрішньокристалічних включень. Встановлено взаємозв'язок цих характеристик зі зносостійкістю шліфувального інструменту при алмазному шліфуванні.

Ключові слова: *фізико-механічні характеристики, порошки синтетичного алмазу, магнітні властивості, зносостійкість.*

G. D. Ilnytska, A. N. Sokolov, V. I. Lavrinenko, I. N. Zaitseva, V. V. Smokvina, O. O. Pasichny, T. N. Beliaeva, Yu. P. Uschapovsky
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

PHYSICO-MECHANICAL AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC DIAMOND POWDERS, SYNTHESIZED WITH THE USE OF Ni–Mn AND Fe–Si CARBON SOLVENTS

The physicomechanical and operational characteristics of AC6 mark synthetic diamond powders synthesized in systems Ni–Mn–C and Fe–Si–C are considered in article. The lead researches have shown that the diamond powders synthesized in systems Ni–Mn–C and Fe–Si–C have different magnetic properties, mechanical characteristics and also different content of impurity and intracrystal inclusions in grains of diamond. The interrelation of these characteristics with wear resistance of the grinding tool is established at diamond grinding.

***Key words**: The physicomechanical characteristics, synthetic diamond powders, magnetic properties, the specific magnetic characteristic, wear resistance*

Литература

1. Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А. и др. Синтез алмазов; под ред. Новикова Н. В. – К.: Наукова думка, 1987. – 160 с.
2. Синтез сверхтвердых материалов // Синтетические сверхтвердые материалы: [в 3-х т.] Т. 1. / Редкол.: Новиков Н. В. (отв. ред.) и др. – К.: Наукова думка, 1986. – 280 с.
3. Shul'zhenko A. A. Synthesis of diamond crystals at high static pressures // Proceedings 1: 5th International Symposium High Purity Materials in Science and Technology: Dresden: Zentralinst für Festktrperphysik und Werkstofforschung (May 5–9, 1980). – Dresden, GDR, 1980. – P. 122–128.
4. Физические свойства алмаза. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – С. 85–89.
5. Боримский А. И., Делеви В. Г., Нагорный П. А. Кинетика образования и роста алмазов в системе Fe–Si–C // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 3. – С. 9–14.
6. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А., Налетов А. М., Непша В. И. Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1986. – 222 с.
7. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. – Новосибирск: Из-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. – 196 с.
8. Богатырева Г. П., Олейник Н. А., Базалий Г. А. и др. Извлечение алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общей редакцией Н. В. Новикова. Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля. ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – С. 298–309.
9. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – Киев: Госстандарт Украины, 1995. – 71 с.
10. М88 Украины 90.256–2004. Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – 9 с.
11. М88 Украины 90.258-2004. Методика определения коэффициента поверхностной активности порошков сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – 10 с.
12. List E., Frenzel J., Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders // Industrial diamond review. – 2006. – №1. – P. 42–47.
13. Лавріненко В. І., Новіков М. В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопедичний довідник. К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2013. – 456 с.

Поступила 03.06.19

References

1. Novikov, N. V., Fedoseev, D. V., Shul'zhenko, A. A., et al. (1987). *Sintez almazov [Synthesis of diamonds]*. Novikov, N. V. (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
2. Novikov, N. V. (Ed.). et. al. (1986). Sintez sverhtverdyh materialov. *Synthetic superhard materials.* (Vols. 1–3; Vol. 1). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
3. Shul'zhenko, A. A. (1980). Synthesis of diamond crystals at high static pressures // Proceedings 1: 5th International Symposium High Purity Materials in Science and Technology (May 5–9, 1980) (pp. 122–128). Dresden, GDR.
4. *Physical properties of diamond* (1987) (pp. 85–89). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
5. Borimskii, A. I., Delevi, V. G., Nagornyi, P. A (1999). Kinetika obrazovaniya i rosta almazov v sisteme Fe–Si–C [Kinetics of formation and growth of diamonds in the Fe–Si–C system]. *Sverhtverdye materialy – Superhard materials,* 3, 9–14 [in Russian].
6. Bokii, G. B., Bezrukov, G. N., Kliuev, Yu. A., Naletov, A. M., Nepsha, V. I. (1986). *Prirodnye i sinteticheskie almazy [Natural and synthetic diamonds]*. Moscow: Nauka [in Russian].
7. Chepurov, A. I., Fedorov, I. I., Sonin, V. M. (1997). *Eksperimental'noe modelirovanie processov almazoobrazovaniia [Experimental modeling of diamond formation processes]*. – Novosibirsk: Iz-vo SO RAN, NIC OIGGM [in Russian].
8. Bogatyreva, G. P., Oleinik, N. A., Bazalii, G. A. et al. (2003). *Izvlechenie almazov iz produktov sinteza [Extraction of diamonds from synthesis products]*. Sverhtverdye materialy. Poluchenie i primenenie. [Superhard materials. Receipt and application]. N. V. Novikov (Ed); Vol. 1. Sintez almaza i podobnyh materialov [Synthesis of diamond and similar materials]. A. A. Shul'zhenko (Ed); (Vols. 1–6; Vol. 1) (pp. 298–309). Kiev: ISM im. V. N. Bakulia. IPC «ALKON» NANU [in Russian].
9. Poroshki almaznye sinteticheskie. Obshchie tekhnicheskie usloviia [Synthetic diamond powders. General specifications]. (1995). DSTU 3292–95. Kiev: Hosstandart Ukrainy [in Russian].
10. 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 im. V. N. Bakulia NAN Ukrainy [in Russian].
11. Metodika opredeleniia koefficienta poverhnostnoi aktivnosti poroshkov sverhtverdyh materialov [Method for determining the coefficient of surface activity of powders of superhard materials]. (2004). M88 Ukrainy 90.258-2004. – Kiev: ISM im. V.N. Bakulia NAN Ukrainy [in Russian].
12. List, E., Frenzel, J., & Vollstadt, H. (2006). A new system for single particle strength testing of grinding powders. *Industrial diamond review, 1*, 42–47.
13. Lavrinenko, V. I., & Novikov, M. V. (2013). *Nadtverdi abrazyvni materialy v mekhanoobrobtsi [Superhard abrasive materials in machining]*. Kiev: INM im. V. M. Bakulia NAN Ukrainy [in Ukrainian].

УДК 620.22-419:621.921.34:661.657.5 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-238-245

В. Г. Полторацкий, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
Украина, 04074, Киев, ул. Автозаводская, 2, E-mail: vg.poltoratsky@gmail.com

СОВМЕСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИТЕВИДНОГО И ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА АЛМАЗЕ И cBN ПРИ СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ АБРАЗИВНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОРОШКОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ШЛИФОВАЛЬНОГО ИНСТРУМЕНТА

Исследованы особенности совместной кристаллизации нитевидного и глобулярного углерода в смеси порошков сверхтвердых материалов (микропорошок кубонита, шлифпорошок синтетического алмаза), приводящей к формированию композиционного абразивного материала в условиях физико-химического газофазного синтеза при давлении ниже атмосферного. Установлено, что при формировании углеродной связки из углеродсодержащего газа (метана) на поверхности частиц алмаза и кубического нитрида бора происходит последовательное образование нитевидных и глобулярных углеродных структур, связывающих частицы сверхтвердых материалов. Показана возможность модифицирования полученных композиционных порошков термостойкими покрытиями на основе неорганических веществ (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов).

***Ключевые слова**: алмаз, кубический нитрид бора, нитевидный углерод, глобулярный углерод, скорость роста, массовая скорость, модификация.*

Введение

Использование абразивных поликристаллических композиционных порошков, зерна которых состоят из мелких частиц СТМ, связанных в единый прочный материал, как с практической, так и теоретической точки зрения, представляется перспективным направлением создания шлифовального инструмента.

Поверхность такого композиционного зерна имеет несколько режущих кромок, задаваемых отдельными частицами. В процессе работы происходит постепенное микроразрушение поверхности зерна, удаление отдельных частиц и воссоздание исходного рельефа и структуры поверхности. Кроме того, при получении композитов могут быть использованы более мелкие, «неходовые» зернистости и даже неклассифицированные порошки алмаза и КНБ, а продуктом являются более ценные крупные зерна и шлифпорошки [1]. Перспективным также является также модифицирование таких композициионных порошков термостойкими покрытиями на основе неорганических веществ (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов) [2].

Однако использование сверхтвердых поликристаллических зерен в настоящее время не распространено широко, прежде всего, из-за сложности получения композитов на основе СТМ и дорогой оснастки [3].

Синтез таких материалов технологически сложен, поэтому представляют интерес работы, посвященные получению композиционных материалов на основе СТМ, структурированных углеродной связкой – нитевидным и глобулярным углеродом, при низких давлениях [4].

Новым направлением изготовления материалов со свойствами поликристаллов и композитов является целенаправленное формирование структурирующей углеродной связки – нитевидного и глобулярного углерода – для получения сверхтвердых композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора (cBN, КНБ) при низких давлениях

углеродсодержащих газов. По сравнению с материалами статического синтеза материалы, синтезированные при низких *p, T* - параметрах, имеют такой размер зерен, который делает возможным дальнейшее изготовление из них крупнозернистых порошков с улучшенными свойствами, такими как термостабильность. Также важным является модифицирование таких крупнозернистых композиционных порошков термостойкими покрытиями на основе неорганических веществ (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов) для создания диффузионного барьера, препятствующего проникновению кислорода при изготовлении и работе шлифовального инструмента из таких абразивных материалов.

Цель данной работы – определение массы углеродной связки – нитевидного и глобулярного углерода, образовавшейся на алмазе и cBN при создании композиционных абразивных термостойких порошков, предназначенных для шлифовального инструмента.

Материалы, оборудование, методы исследования

Компонентами абразивных композиционных материалов, образующихся методом физико-химического синтеза на Mo катализаторе в реакторе установки физико-химического синтеза (ИСМ НАНУ) [4, 5], являются микропорошки кубонита: КМ 3/2, КМ 3/0 и шлифпорошок синтетического алмаза: АС6 125/100.

Для синтеза углеродной связки – нитевидного и глобулярного углерода – использовали углеродсодержащий газ метан (CH_4).

Полученные композиционные материалы были исследованы методами электронной микроскопии.

Высокий уровень механических свойств композиционных материалов обусловлен образованием зон контакта между зернами и армированием пор нитевидным и глобулярным углеродом. Так, при изменении диаметра от 2 мкм до 1 мкм предел прочности нитевидного углерода возрастает от 7,85 ГПа до 18,63 ГПа [6].

Совместная кристаллизация углеродных нитевидных кристаллов и глобулярного углерода приводит к постепенному уменьшению массовой скорости роста нитевидных кристаллов [7, 8] (рис. 1–3).

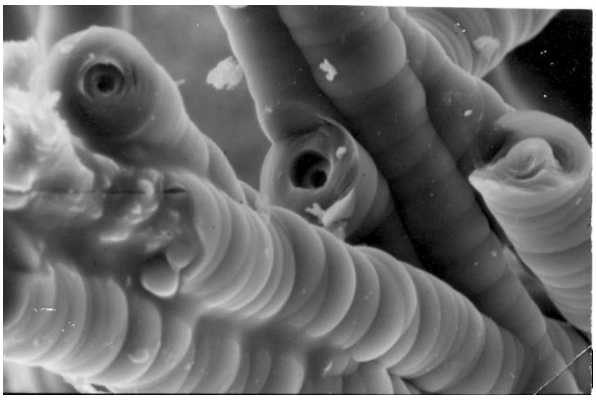


Рис. 1. Нитевидные углеродные кристаллы в композите на основе КМ 3/2 (1500×)

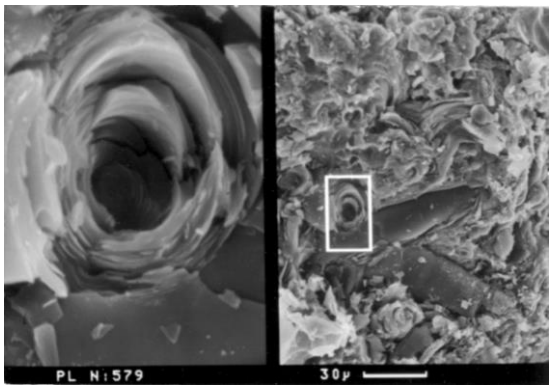


Рис. 2. Нитевидный и глобулярный углерод в композите на основе КМ 3/2

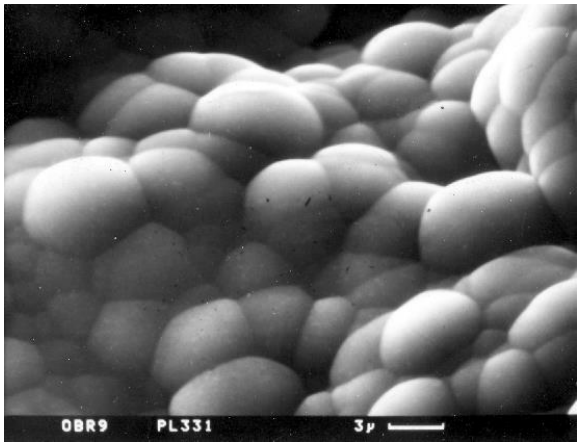


Рис. 3. Глобулярный углерод в композите на основе КМ 3/2

Действительно, углеродные нитевидные кристаллы могут образовываться лишь на свободной поверхности частиц дисперсного материала благодаря поверхностной энергии. Зарождение нитевидного углерода происходит в зоне выхода дислокаций. Свободная поверхность с течением времени уменьшается. Очевидно, что при равнодоступной поверхности зерна (как и всех прочих зерен порошка) свободная поверхность зерна (алмаза или кубического нитрида бора), постепенно занимаемая нитевидными кристаллами, S_{fc}, будет уменьшаться. Обозначим V_{gc} скорость зарастания поверхности зерна глобулярным углеродом (массовая скорость). Тогда изменение (уменьшение) поверхности зерна, занимаемой нитевидными кристаллами, (S_{fc}) будет происходить со скоростью

$$\frac{dS_{fc}}{dt} = -V_{gc} \cdot S_{fc} \tag{1}$$

и будет зависеть от времени согласно формуле

$$S_{fc} = S \cdot e^{-V_{gc}t} \ , \tag{2}$$

где S – полная исходная поверхность зерна.

Скорость роста углеродных нитевидных кристаллов также снижается:

$$\frac{dM_{fc}}{dt} = S_{fc} \cdot v_{fc} = S \cdot v_{fc} \cdot e^{-V_{gc}t} \ , \tag{3}$$

здесь v_{fc} – удельная скорость роста нитевидных кристаллов, M_{fc} – приращение массы нитевидных кристаллов.

Для глобулярного углерода соответствующее уравнение имеет вид:

$$\frac{dM_{gc}}{dt} = S \cdot \left(1 - e^{-V_{gc}t}\right) \cdot v_{gc} \ , \tag{4}$$

где v_{gc} – удельная скорость роста глобулярного углерода на поверхности алмаза и/или cBN, M_{gc} – масса выделившегося глобулярного углерода. Приращение массы углеродных нитевидных кристаллов к моменту времени t составит

$$M_{fc} = \frac{v_{fc} \cdot S}{V} \cdot \left(1 - e^{-V_{gc}t}\right), \tag{5}$$

а масса выделившегося глобулярного углерода

$$M_{gc} = S \cdot v_{gc} \cdot t - \frac{v_{gc} \cdot S}{V} \cdot \left(1 - e^{-V_{gc}t}\right). \tag{6}$$

При $t \to \infty$ скорость роста нитевидных кристаллов $\frac{dM_{fc}}{dt} \to 0$ и количество наросшего нитевидного углерода не превышает величину

$$M_{fc} = \frac{v_{fc} \cdot S}{V_{gc}} \ . \qquad (7)$$

При этом же условии $\frac{dM_{gc}}{dt} \to S \cdot v_{gc}$, т.е. количество выделившегося глобулярного углерода неуклонно увеличивается.

Величины v_{fc}, v_{gc}, V_{gc} связаны между собой и изменить их независимо друг от друга невозможно. Для достижения большего прироста массы нитевидного углерода следует увеличить время процесса наращивания, при этом длительность процесса не должна быть слишком большой.

Суммарный прирост массы за время t определяется как

$$M = M_{нс} + M_{gc} = \frac{S}{V_{gc}} \cdot \left(1 - e^{-V_{gc}t}\right) \cdot \left(v_{fc} - v_{gc}\right) + S \cdot v_{gc} \cdot t \ . \qquad (8)$$

Проведенные нами исследования [5] показали, что нитевидный углерод образуется при температуре 1273–1523 K, давлении газа $2{,}5 \cdot 10^4$–$5{,}1 \cdot 10^4$ Па и расходе газа $3{,}1 \cdot 10^{-5}$–$4{,}7 \cdot 10^{-5}$ м^3/с.

Скорость синтеза глобулярного слоя V_{gc} в широком диапазоне температур и давлений описывается соотношением (1) [7]. При T = 1523 K, p = $2{,}5 \cdot 10^4$ Па величина V_{gc} = $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ моль/(м^2·с) [9].

На примере композита на основе микропорошка кубического нитрида бора КМ 3/2 и шлифпорошка синтетического алмаза АС 6 125/100 мы определили экспериментально, что при формировании в порах композита нитевидного углерода наблюдается линейная скорость роста $v_{fc} \approx 25 \cdot 10^{-3}$ м/ч (при T = 1523 K, p = $2{,}5 \cdot 10^4$ Па). Массовая скорость образования нитевидного углерода V_{fc} определяется как [10]

$$V_{fc} = v_{fc} \cdot \rho_{fc} \ , \qquad (9)$$

где $\rho_{fc} = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3 – удельная плотность нитевидного углерода.

При $v_{fc} \approx 25 \cdot 10^{-3}$ м/ч и с учетом того, что молярная масса углерода равна $12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, получаем V_{fc} = 1,2 моль/(м^2·с) [9].

Поскольку скорость роста углеродных нитевидных кристаллов снижается (3), на всей поверхности композита начинает образовываться глобулярный углерод (4), хотя аналогично вычисленная скорость роста глобулярного углерода V_{gc} = $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ моль/(м^2·с) значительно меньше скорости роста нитевидного углерода V_{fc} = 1,2 моль/(м^2·с) [5]. Например, в композите на основе порошка cBN КМ 3/2 при указанных выше режимах формирования углеродной связки за 47 мин. образуется 5.1 % нитевидного углерода и 7.3 % глобулярного углерода.

Установлено, что при формировании углеродной связки из углеродсодержащего газа (CH_4) на поверхности частиц алмаза и кубического нитрида бора происходит очередное образование нитевидных и глобулярных углеродных структур, связывающих частицы сверхтвердых материалов, при следующих условиях: температура – 1273–1523 K; давление газа – $2{,}5 \cdot 10^4$–$5{,}1 \cdot 10^4$ Па; расход газа – $3{,}1 \cdot 10^{-5}$–$4{,}7 \cdot 10^{-5}$ м^3/с.

Процесс образования глобулярного углерода на поверхности зерен сверхтвердых материалов исследуется, но до настоящего времени еще нет четкой картины процесса гетерогенной реакции углеродной поверхности с углеводородами. Тем более это относится к росту углеродных нитевидных кристаллов и глобулярного углерода на поверхности зерен СТМ.

Поскольку в наших исследованиях нитевидный и глобулярный углерод образуются на поверхности зерен дисперсного сверхтвердого материала (алмаз и/или кубический нитрид бора), то удельная поверхность образовавшегося композиционного материала возрастает

в 1.5 – 2 раза (после дробления и классификации на соответствующем оборудовании) по сравнению с порошками алмаза и/или кубонита такой же зернистости. Это, в свою очередь, способствует улучшению процесса нанесения термостойких покрытий на основе неорганических веществ (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов, и смесей: B_2O_3, CrO_3, $CaCl_2$, NaCl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$, KC1, B_2O_3+$CaCl_2$, B_2O_3+NaCl) на поверхность зерен шлифпорошков синтетического алмаза и шлифпорошков из компактов на основе микропорошков cBN, связанных нитевидным и глобулярным углеродом, используемых в производстве алмазного инструмента.

На рис. 4 показаны зерна шлифпорошков синтетического алмаза и шлифпорошков из компактов на основе микропорошков cBN, связанные нитевидным и глобулярным углеродом, покрытые борным ангидридом (B_2O_3). В зависимости от участка изображения (1 – 7) количество бора (B) в осажденном покрытии изменяется от 17.25 до 48.38 % (среднее значение – 36.17), кислорода (O) от 16.78 до 65.11 % (среднее значение – 36.89), остальное – C, Na, Si, K, Cr, Fe.

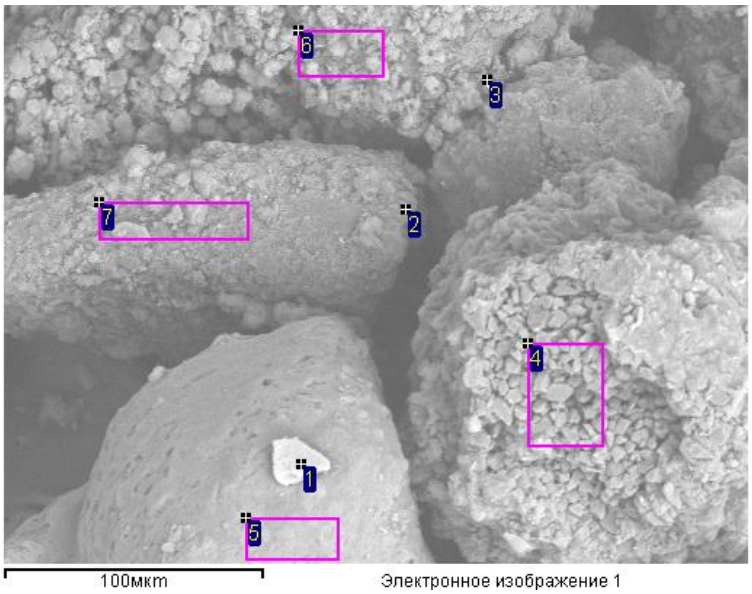


Рис. 4. Зерна шлифпорошков синтетического алмаза и шлифпорошков из компактов на основе микропорошков cBN, связанные нитевидным и глобулярным углеродом, покрытые B_2O_3

На основании анализа проведенных серий экспериментов можно констатировать, что нанесение покрытия из неорганических веществ (некоторых оксидов и хлоридов металлов и неметаллов) на композиционные порошки с углеродной связкой повышает термостойкость композиционных порошков. Лучший эффект получен при обработке материала борным ангидридом (B_2O_3).

Представляет интерес использование шлифпорошков из компактов с нанесенными термостойкими покрытиями в шлифовальном инструменте.

Выводы

1. Определены режимы формирования углеродной связки из углеродсодержащего газа (метана) на поверхности частиц в компактах из порошков алмаза и кубического нитрида бора, при которых происходит образование нитевидных и глобулярных углеродных структур, связывающих частицы сверхтвердого материала: температура – 1273–1523 K; давление газа – $2{,}5\cdot10^4$–$5{,}1\cdot10^4$ Па; расход газа – $3{,}1\cdot10^{-5}$–$4{,}7\cdot10^{-5}$ м^3/с.

2. Определено оптимальное приращение массы композита за счет образования нитевидного и глобулярного углерода.

3. Показана возможность модифицирования полученных композиционных порошков термостойкими покрытиями на основе неорганических веществ (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов). Лучший эффект получен при обработке материала борным ангидридом (B_2O_3).

4. Представляет интерес использование шлифпорошков из компактов с нанесенными термостойкими покрытиями в шлифовальном инструменте.

Досліджено особливості сумісної кристалізації ниткоподібного та глобулярного вуглецю в суміші порошків надтвердих матеріалів (мікропорошок кубоніту, шліфпорошок синтетичного алмазу), що приводить до формування композиційного абразивного матеріалу в умовах фізико-хімічного газофазного синтезу при тиску нижче за атмосферний. Встановлено, що під час формування вуглецевої зв'язки з вуглецевмісного газу (метану) на поверхні частинок алмазу і кубічного нітриду бору відбувається поступове утворення ниткоподібних та глобулярних вуглецевих структур, що зв'язують частинки надтвердих матеріалів. Показано можливість модифікування отриманих композиційних порошків термостійкими покриттями на основі неорганічних речовин (оксидів і хлоридів металів і неметалів).

***Ключові слова**: алмаз, кубічний нітрид бору, ниткоподібний вуглець, глобулярний вуглець, швидкість росту, масова швидкість, модифікація*

V. G. Poltoratskiy

V. Bakul Institute of Superhard Materials of NAS Ukraine

CO-CRYSTALLIZATION OF FILAMENTOUS AND GLOBULAR CARBON ON DIAMOND AND cBN DURING PRODUCTION OF COMPOSITE ABRASIVE THERMOSTABLE POWDERS INTENDED FOR GRINDING TOOLS

The features of co-crystallization of filamentous and globular carbon in a mixture of powders of superhard materials (micron powder of cubic boron nitride, grinding powder of synthetic diamond), leading to the formation of composite abrasive material under conditions of physical-chemical gas-phase synthesis at a pressure below atmospheric, are studied. It has been established that during the formation of a carbon binder from carbon-containing gas (methane) on the surface of diamond and cubic boron nitride particles, successive formation of filamentous and globular carbon structures linking the particles of superhard materials occurs. The possibility of modifying the produced composite powders by heat-resistant coatings based on inorganic substances (oxides and chlorides of metals and non-metals) is shown.

***Key words:** diamond, cubic boron nitride, filamentous carbon, globular carbon, growth rate, mass rate, modification.*

Литература

1. Poltoratskiy V. G., Lavrinenko V. I., Safonova M. N., Petasyuk G. A. A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it. // Diamond and Related Materials. – 2016. –Vol. 68, September. – p. 66–70.
2. Богатырева Г. П., Никитин Ю. И., Панова А. Н., Полторацкий В. Г. Влияние модифицирования поверхности на термостойкость и термопрочность шлиф-порошков из синтетических алмазов. / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб.науч.тр. – Вып. 9. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2006. – С. 293–297.
3. Прихна А. И. Перспективы совершенствования производства сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 5. – С. 35–42.
4. Полторацкий В. Г. Сверхтвердые композиционные порошки абразивного назначения на основе алмаза и кубического нитрида бора, структурированные углеродной связкой. / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и

технология его изготовления и применения. Сб.науч.тр. – Вып. 20. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2017. – С. 227–242.
5. Полторацкий В. Г. Сверхтвердые композиционные порошки абразивного назначения на основе алмаза и кубического нитрида бора с углеродной связкой. // Порошкова металургія. – 2018. – № 11/12. – С. 40–52.
6. Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. – М.: Наука. – 1969. – 158 с.
7. Физико-химический синтез алмаза из газа / Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, В. Н. Бакуль и др. – Киев: Техника. – 1971. – 45 с.
8. Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г. Исследования в области эпитаксиального синтеза алмаза. / Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб.науч.тр. / Отв.ред. А. А. Шульженко; НАН Украины. ИСМ им. В. Н. Бакуля. – К:. – 2000. – С. 186–196.
9. Новиков Н. В., Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г., Гордеев С. К. Нитевидные углеродные кристаллы. // Сверхтвердые материалы. – 1995. – № 2. – С. 40–46.
10. Целенаправленное получение композиционных алмазных материалов с углеродной связкой и дифференцированными свойствами. / Н. В. Новиков, Ю. И. Никитин, В. Г. Полторацкий и др. // Сверхтвердые материалы. – 1995. – № 3. – С. 13–19.

Поступила 04.04.19

References

1. Poltoratskiy, V. G., Lavrinenko, V. I., Safonova, M. N., & Petasyuk, G. A. (2016). A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it. *Diamond and Related Materials. Vol. 68, 9,* 66–70.
2. Bogatyreva, G. P., Nikitin, Yu. I., Panova, A. N., Poltoratskiy, V. G. (2006). Vliianiie modifitsirovaniia poverhnosti na termostoikost i termoprochnost shlif-poroshkov iz sinteticheskih almazov [The effect of surface modification on the thermal resistance and thermal strength of synthetic diamond grinding powders]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehno-logiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application, 9,* 293–297 [in Russian].
3. Prihna, A. I. (1999). Perspektivy sovershenstvovaniia proizvodstva sverhtviordyh materialov [Prospects for improving the production of superhard materials]. *Sverhtviordyie materialy – Superhard materials, 5,* 35–42 [in Russian].
4. Poltoratskiy, V. G. (2017). Sverhtviordyie kompozitsionnyie poroshki abrazivnogo naznacheniia na osnove almaza i kubicheskogo nitrida bora, strukturirovannyie uglerodnoi sviazkoi [Superhard composite powders of abrasive purposes based on diamond and cubic boron nitride structured by carbon binder]. *Porodorazru-shaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application, 20,* 227–242 [in Russian].
5. Poltoratskiy, V. G. (2019). Sverhtviordye kompozitsionnye poroshki abrazivnogo naznacheniia na osnove almaza i kubicheskoho nitrida bora s uhlerodnoi sviazkoi [Abrasive superhard composite powders based on diamond and cubic boron nitride with a carbon binder]. *Poroshkova metalurgiia – Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 57, 11/12,* 40–52 [in Russian].
6. Berezhkova, G.V. (1969). *Nitevidnyie kristally [Filamentous crystals]*. Moscow: Nauka. [in Russian].

7. Deriagin, B. V., Fedoseiev, D. V., Bakul, V. N., Riabov, et al. (1971). *Fiziko-himicheskii sintez almaza iz gaza [Physical-chemical synthesis of diamond from gas]*. Kiev: Tehnika. [in Russian].
8. Nikitin, Yu. I., Poltoratskiy, V. G. (2000). Issledovaniia v oblasti epitaksialnogo sin-teza almaza [Research in the epitaxial synthesis of diamond]. Shulzhenko, A. A. (Ed.). *Sintez, spekaniie i svoistva sverhtviordyh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials*, 186–196 [in Russian].
9. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., Poltoratskii, V. G., Gordeiev, S. K. (1995). Nitevidnyie uglerodnyie kristally [Filamentous carbon crystals]. *Sverhtviordyie materialy – Superhard materials, 2*, 40–46 [in Russian].
10. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., Poltoratskiy, V. G., et al. (1995). Tselenapravlennoie polucheniie kompozitsionnyh almaznyh materialov s uglerodnoi sviazkoi i differentsirovannymi svoistvami [Purposeful production of carbon-bonded composite materials with differentiated properties]. *Sverhtviordyie materialy – Superhard materials, 3, 13–19* [in Russian].

УДК 621.921.34.620.179.4:622.24.004.69 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-245-254

А. С. Осипов, **А. М. Исонкин**[1], **А. И. Быков**[2], кандидаты технических наук;
Н. А. Бондаренко, д-р техн. наук[1]; **Ю. А. Мельнийчук**, канд. техн. наук[1];
И. А. Петруша, д-р техн. наук[1]; **Д.А. Стратийчук**, **Е. В. Слипченко**[1], **О. И. Запорожец**[3], **Т. И. Смирнова**[1], кандидаты технических наук

[1]*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: mega-osipov@ukr.net*
[2] *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, 02142, г. Киев, e-mail: abykov@ipms.kiev.ua*
[3]*Институт металлофизики им. В.Г. Курдюмова НАН Украины, бул. Академика Вернадского 36, 03680, г.Киев, e-mail: zapus@imp.kiev.ua*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АЛМАЗ-$CaMg(CO_3)_2$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

В условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 2100°С были получены образцы композита в системе алмаз-$CaMg(CO_3)_2$. В интервале температур 700-1200°С была проведена термообработка образцов композита на воздухе. Установлено, что при температурах отжига более 900°С составляющая компакта $CaMg(CO_3)_2$ полностью разлагается и в структуре спеченного материала наблюдаются фазы CaO и MgO. Графитизации фазы алмаза в структуре композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ после отжига на воздухе до температуры 1200°С не обнаружено. Процесс разложения сложного карбоната $CaMg(CO_3)_2$ в структуре композита при отжиге образцов на воздухе приводит к снижению модуля Юнга от 940 ГПа при 700°С до 740 ГПа при 1200°С. Испытания пластин композита при точении гранита показывают, что их показатель износостойкости остается неизменным в пределах всего исследуемого температурного интервала отжига.

***Ключевые слова**: алмаз, $CaMg(CO_3)_2$, высокое давление, отжиг, модуль Юнга, точение, износостойкость.*

Термостойкость композиционных материалов на основе алмаза, предназначенных для оснащения буровых долот и коронок, является одним из основных эксплуатационных свойств, которые определяет высокую эффективность инструмента. В процессе изготовления бурового инструмента используют высокотемпературные припои для крепления алмазосодержащих

компактов к лопастям долот, при высоких скоростях бурения, которые необходимы для высокой производительности оборудования, в зоне резания породы также возникают высокие температуры. Таким образом, композиты на основе алмаза должны сохранять свои высокие физико-механические характеристики, такие как твердость, износостойкость, прочность не только после высокого теплового воздействия, но и в условиях высокой температуры в процессе резания горной породы. Широко применяемые в буровом инструменте алмазно-твердосплавные пластины (АТП), которые получают методом спекания системы алмаз-WC/Co в условиях высоких давлений 5,5–8,0 ГПа и высоких температур 1450-1750ºС, сохраняют свои высокие режущие свойства в процессе их эксплуатации на воздухе до температур не более 650–700ºС [1, 2]. Процессы изменения, деградации структуры сверхтвердого режущего слоя АТП при термообработке до 1000ºС в вакууме, в инертной среде, на воздухе всесторонне и систематически изучены в работах [3–6]. Термостойкость, как свойство для таких видов материалов на основе алмаза, спекаемых в условиях высоких давлений и высоких температур, определяется максимальной температурой, при которой еще сохраняются высокие значения твердости и износостойкости. Структура образцов после термообработки при такой температуре не должна претерпевать значительных изменений. При анализе результатов исследований термостойкости образцов АТП установлено, что основными процессами деградации структуры алмазосодержащего режущего слоя при нагреве является образование микротрещин на границе зерен алмаза и кобальта вследствие значительной разницы в значениях коэффициента термического расширения ($1\cdot10^{-6}$ K^{-1} и $12{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1}), окисление кобальта и алмаза при наличии кислорода, а также процесс графитизации алмазных зерен в структуре спеченного компакта. Показано, что термостойкость промышленно выпускаемых АТП не превосходит 700ºС [7]. Большие надежды возлагались на разработку композита алмаз-SiC, получаемого методом пропитки алмазных микропорошков жидким кремнием в условиях высоких давлений 5,5–8,0 ГПа и высоких температур 1400–1800ºС. Термостойкость такого компакта на основе алмаза равна 1200ºС [8]. Однако из-за его низкой прочности и износостойкости по сравнению с АТП не произошло широкого применения данного термостойкого алмазосодержащего материала. В последние годы наблюдается развитие в разработках метода спекания в условиях высоких давлений и температур композита на основе алмаза и карбоната магния. В основу положены результаты исследований под руководством М. Акаиши, в которых показана возможность получения термостойкого композита методом инфильтрации алмазных микропорошков расплавом $MgCO_3$ в условиях высокого давления 7,7 ГПа и высоких температур 2000–2300ºС [9–11]. Установлено, что твердость такого композита не снижается до температуры 1100ºС после термообработки в вакууме при давлении 1,0–$1{,}5\cdot10^{-3}$ Па. До температуры отжига 1400ºС не наблюдалось процесса графитизации алмазных зерен в структуре композита. И только при температуре отжига 1500ºС было зафиксировано наличие графита в образцах композита алмаз-$MgCO_3$. В процессе исследований стойкости образцов композита алмаз-$MgCO_3$ к химическому воздействию было установлено, что при обработке соляной кислотой в течение 15,5 часов компонента $MgCO_3$ удаляется на глубину 50 μm. В работе [12] проведены исследования по получению композита алмаз-$CaCO_3$ аналогичным методом инфильтрации алмазных микропорошков расплавом $CaCO_3$ в условиях высокого давления 8,0 ГПа и высоких температур 2000–2200ºС. Показано, что износостойкость такого композита не снижается после отжига при температуре 1200ºС в течение 30 мин в вакууме при давлении $5\cdot10^{-3}$ Па. В настоящее время термостойкий композиционный материал алмаз-$MgCO_3$ применяется в оснащении буровых долот режущего типа ведущими компаниями США [13, 14].

В ИСМ НАН Украины ведется комплекс научно-исследовательских работ в направлении создания термостойких композиционных материалов на основе алмаза и карбонатов. В работе [15] представлены результаты испытаний пластин компактов алмаз-$SrCO_3$ и алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ (доломит) при точении твердого сплава марки ВК15 и гранита. Максимальную износостойкость показали образцы композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$, полученные в условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 2100°С. Показатель износостойкости при точении гранита образцов такого компакта в 1,4 раза превосходит показатель износостойкости образцов стандартных АТП, предназначенных для оснащения буровых долот.

Данные исследования направлены на установление особенностей изменения структуры, показателя износостойкости, модуля Юнга и плотности композиционного материала алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ после отжига на воздухе до 1200°С с целью определения влияния тепловых воздействий на композит, которые могут возникать в процессе изготовления и эксплуатации бурового инструмента на его основе.

Все образцы композита алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ были получены методом термобарического спекания на установке высокого давления ДО 043 с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа тороид с диаметром лунки 30 мм (рис. 1).



а *б* *в*

Рис. 1. АВД типа тороид с диаметром лунки 30 мм: а – блок-матрицы с твердосплавной вставкой из ВК6; б – сборка контейнера и тороидальное кольцо до сжатия и спекания; в – сборка контейнера и тороидальное кольцо после термобарического спекания

Калибровку АВД по давлению проводили по известной методике фиксации полиморфных превращений в висмуте и селениде свинца. Температуру в зоне спекания композита устанавливали по результатам измерения термо-э.д.с. с использованием термопары марки ВР 5/20 на основе вольфрама и рения. Давление в процессе спекания фиксировали по калибровочной зависимости величины давления в реакционном объеме спекания от давления в гидросистеме пресса, а температуру спекания определяли по линейной зависимости температуры в зоне спекания композиционного материала от мощности тока нагрева графитового нагревателя. Методика определения давления и температуры спекания описана в статье [16]. На рис. 2 схематически представлена сборка ячейки высокого давления для спекания композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$, контейнер АВД и тороидальное кольцо из кальцита.

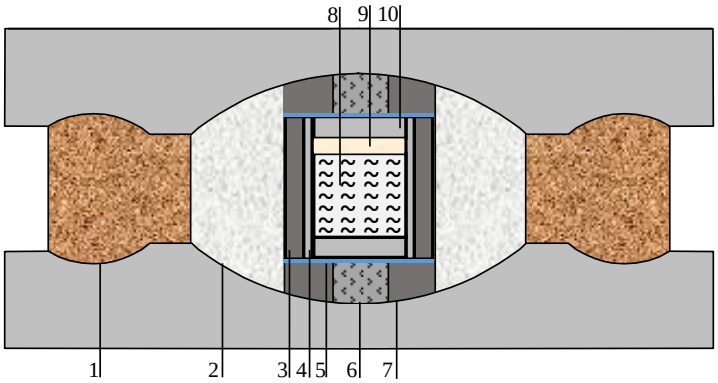


Рис. 2. Схематическое изображение участка пространства АВД между двумя твердосплавными тороидальными матрицами: 1 – тороидальное кольцо из прессованного кальцита; 2 – контейнер из блочного кальцита; 3 – втулка на основе хлорида цезия и графита; 4 – графитовый нагреватель; 5 – молибденовый диск; 6 – токоподвод на основе графита и диоксида циркония; 7 – торцевое кольцо на основе хлорида цезия и графита; 8 – алмазный микропорошок; 9 – диск на основе порошка $CaMg(CO_3)_2$ и графита; 10 – графитовый диск

Исходным материалом спекания был алмазный микропорок марки АСМ 40/28 со средним размером зерна 35 μm. Порошок сложного карбоната доломит $CaMg(CO_3)_2$ производства компании «Донецкий завод химических реактивов» располагался сверху на насыпке алмазного микропорошка в ячейке высокого давления. Микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ исходного порошка $CaMg(CO_3)_2$, предназначенного для термобарического спекания композита, свидетельствует о его высокой чистоте с минимальными примесями соединений на основе калия и железа менее 1 мас.%.

Параметры спекания композита были выбраны в соответствии с результатами предыдущих исследований [15] и имели следующие значения: давление 8,0±0,3 ГПа, температура спекания 2100±50ºС, продолжительность нагрева 3 мин. При термобарическом спекании доломит плавился, пропитывал алмазный микропорошок, после чего в результате осаждения на поверхность алмазных частиц новой алмазной фазы из пересыщенного раствора по отношению к алмазу при данных *p,T*-параметрах формировался алмазный каркас с прочной межзеренной связью. На рис. 3 представлены образцы полученного композита алмаз–$CaMg(CO_3)_2$.



а *б*

Рис. 3. Образцы композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ после термобарического спекания (а) и пластины композита после обработки поверхности образцов алмазными кругами и свободным алмазным абразивом

Термообработку образцов полученного композита проводили на воздухе до температуры 1200ºС с использованием лабораторной электропечи СНОЛ 7,2/1300 (TermoLab). Образцы помещали в зону нагрева с определенной температурой, выдерживали на протяжении 3 минут, после чего удаляли их из электропечи и охлаждали до комнатной температуры на графитовых подставках.

Изменение фазового состава образцов после отжига определяли методом рентгенофазового анализа с использованием установки ДРОН-3М в CuK_α излучении при идентификации кристаллических фаз по значениям межплоскостных расстояний d(hkl) и интенсивностей линий I(hkl) рентгеновского спектра.

Показатель износостойкости композита до и после отжига на воздухе при определенной температуре определяли по величине линейного размера площадки износа на боковой поверхности пластины после точения керна мелкозернистого серого гранита Коростышевского месторождения 9-й категории буримости. Точение цилиндрического керна гранита проводили при средней скорости резания 80 м/мин. Поперечная подача была равна 1,25 мм/об., глубина резания – 0,1 мм, объем разрушенной породы гранита составлял 20,5±2,5 $см^3$, средний путь резания – 1770±210 м.

Модуль Юнга образцов композита определяли методом импульсной ультразвуковой диагностики, которая описана в работе [17]. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте с абсолютной ошибкой измерения ±0,01 $г/см^3$.

На рис. 4 показаны образцы композита после отжига на воздухе от 700ºС до 1200ºС при продолжительности нагрева 3 мин. Все образцы, которые были подвергнуты отжигу при 700ºС, визуально ничем не отличаются от образцов до отжига. При увеличении термообработки с 800 до 1200ºС на поверхности образцов наблюдается слой серого и белого цвета толщиной до 30 микрон. Для проведения рентгенофазовых исследований этот слой удалялся с поверхности всех отожженных образцов с целью точного определения изменения структуры и состава композита.



Рис. 4. Изображение образцов композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ после отжига на воздухе при температурах 700, 800, 900, 1100 и 1200 ℃ (слева направо)

Анализ полученных дифрактограмм образцов композита до и после отжига на воздухе до 1200 °С свидетельствует о том, что изменение в составе композита наблюдается при температуре отжига 800 °С (рис. 5).

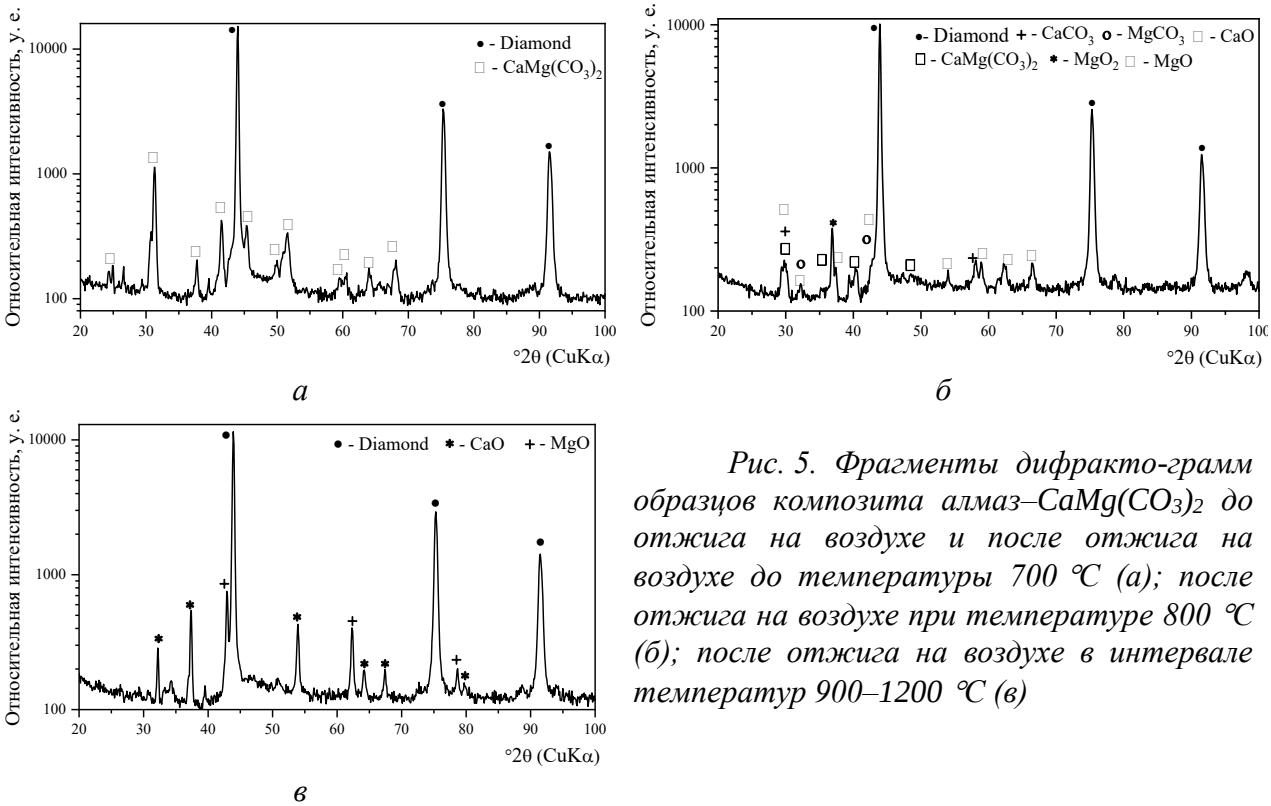


Рис. 5. Фрагменты дифракто-грамм образцов композита алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ до отжига на воздухе и после отжига на воздухе до температуры 700 ℃ (а); после отжига на воздухе при температуре 800 ℃ (б); после отжига на воздухе в интервале температур 900–1200 ℃ (в)

Фиксируются линии небольшой интенсивности соединений CaO и MgO, что подтверждает результат разложения сложного карбоната $CaMg(CO_3)_2$ в структуре композита при температуре 800ºС. Это хорошо согласуется с результатами исследований изменения структуры и состава композита алмаз-$MgCO_3$ при отжиге в вакууме, где было показано разложение составляющей композита $MgCO_3$ при температуре отжига 900ºС [9]. Образцы композита, которые были подвергнуты отжигу на воздухе при температуре 700ºС по составу и структуре практически ничем не отличаются от образцов композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ без термообработки (рис. 5 *а*). В образцах, которые отжигались при 800ºС кроме содержания доломита $CaMg(CO_3)_2$ обнаружены соединения его разложения, а именно $CaCO_3$, $MgCO_3$, MgO_2, MgO, CaO (рис. 5 *б*). Увеличения температуры отжига до 900ºС и выше приводит к полному завершению процесса разложения составляющей композита сложного карбоната, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Содержания фаз в композите после отжига в интервале температур 900-1200ºС можно оценить следующим образом: алмаз – 91,0 об.%, CaO и MgO – 9,0 об.%.

Следует отметить, при анализе всех полученных дифрактограмм образцов композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ после отжига на воздухе в интервале температур 700–1200ºС не обнаружено наличие в его структуре графита, что также согласуется с результатами отсутствия фазы графита в структуре образцов композита алмаз–$MgCO_3$ после их термообработки при 1300ºС в вакууме [9].

Для проведения испытаний образцов композита при точении керна гранита, методом алмазного абразивного шлифования были изготовлены пластины диметром 10,0 мм и толщиной 3,2 мм. На рис.6 представлены участки режущих кромок пластин композита после точения гранита. Характер износа режущей кромки всех испытанных образцов равномерный и однородный без наличия сколов, трещин и выкрашивания сверхтвердого материала.



а *б* *в*

Рис. 6. Микрофотографии участка износа режущей кромки пластин композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$: без отжига на воздухе (а); после отжига на воздухе при температуре 900ºС; после отжига на воздухе при температуре 1200ºС

В таблице представлены значения плотности, модуля Юнга и износа пластин композита алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ до и после отжига на воздухе в интервале температур 700–1200ºС.

Свойства композита алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ в зависимости от температуры отжига на воздухе на протяжении 3 мин

Свойства	Без отжига	700ºС	800ºС	900ºС	1100ºС	1200ºС
Плотность, г/см^3	3,47±0,01	3,47±0,01	3,46±0,02	3,44±0,02	3,43±0,02	3,43±0,02
Модуль Юнга, ГПа	940±30	940±30	850±30	820±30	780±30	740±30
Линейный износ, мм	1,31±0,15	1,28±0,17	1,34±0,12	1,28±0,14	1,25±0,13	1,29±0,15

Процесс разложения сложного карбоната $CaMg(CO_3)_2$ в структуре композита при отжиге образцов на воздухе приводит к снижению модуля Юнга от 940 ГПа при 700ºС до 740 ГПа при 1200ºС. Показатель износостойкости при точении гранита всех образцов до и после отжига на воздухе до 1200ºС остается неизменным. В работе [9] было также показано, что твердость по Кнупу образцов композита алмаз–$MgCO_3$, полученного методом пропитки алмазных микропорошков карбонатом магния, остается постоянной и имеет значение 67 ГПа до температуры 1100ºС отжига в вакууме на протяжении 30 мин.

Таким образом, в результате исследований влияния отжига на состав и свойства композита алмаз–$CaMg(CO_3)_2$ установлено, что полученный сверхтвердый материал обладает термостойкостью не менее или равной 1200ºС. Это предполагает использование разнообразных существующих припоев на основе меди и серебра с температурой плавления, не превышающей 1200ºС, для крепления данного сверхтвердого компакта в буровом инструменте с применением метода индукционного нагрева на воздухе. Также определено, что после отжига на воздухе при температурах более 900ºС составляющая компакта $CaMg(CO_3)_2$ полностью разлагается, состав спеченного материала изменяется и наряду с основной фазой алмаза в структуре образцов есть оксиды кальция и магния в общем количестве не более 9,0 об.%. Графитизации фазы алмаза в структуре композита алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ после отжига на воздухе в интервале температур 700–1200ºС не обнаружено.

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской темой № III-6-17 (0973) ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: «Исследование закономерностей термобарического спекания термостойких алмазосодержащих композитов с добавками многокомпонентных карбонатов и разработка высокоэффективных буровых инструментов на их основе».

В умовах високого тиску 8,0 ГПа та температури 2100°С отримано зразки композиту в системі алмаз-$CaMg(CO_3)_2$. В інтервалі температур 700-1200°С проведено термічну обробку зразків композиту на повітрі. Встановлено, що при температурах відпалу вище 900°С складова компакту $CaMg(CO_3)_2$ повністю розкладається і в структурі спеченого матеріалу спостерігаються фази CaO і MgO. Графітизації фази алмазу в структурі композиту алмаз-$CaMg(CO_3)_2$ після відпалу на повітрі до температури 1200ºС не виявлено. Процес розкладання складного карбонату $CaMg(CO_3)_2$ в структурі композиту при відпалі зразків на повітрі призводить до зниження модуля Юнга від 940 ГПа при 700°С до 740 ГПа при 1200°С. Випробування пластин композиту при точінні граніту показують, що їх показник зносостійкості залишається незмінним в межах усього досліджуваного температурного інтервалу відпалу.

***Ключові слова**: алмаз, $CaMg(CO_3)_2$, високий тиск, відпал, модуль Юнга точіння, зносостійкість*

A. S. Osipov, A. M. Isonkin[1], A. I. Bykov[2], N. A. Bondarenko, Yu. A. Melniichuk, I. A. Petrusha, D. A. Stratiichuk, K. V. Slipchenko[1], O. I. Zaporozhets[3], T.I. Smirnova[1]

[1]Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine

[2]Institute for Problems in Materials Science of NAS of Ukraine

[3]Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine

EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON THE CONTENT AND PROPERTIES OF THE DIAMOND-$CaMg(CO_3)_2$ COMPOSITE OBTAINED BY THERMOBARIC SINTERING

Diamond-$CaMg(CO_3)_2$ composite was sintered at the high pressure of 8.0 GPa and high temperature of 2100°C. Samples of the composite were annealed under ambient air in temperature range of 700-1200°C. It has been established that at annealing temperatures of more than 900°C, the $CaMg(CO_3)_2$ component of composite completely decomposes and the CaO and MgO phases are observed in the structure of the sintered material. The graphitization of the diamond phase in the structure of the diamond-$CaMg(CO_3)_2$ composite after annealing under ambient air ap to temperature of 1200°C was not detected. The process of decomposition of complex carbonate of $CaMg(CO_3)_2$ in the composite structure at annealing under ambient air leads to a decrease in the Young's modulus from 940 GPa at 700°C to 740 GPa at 1200°C. Testing of composite plates

while turning granite shows that their wear resistance index remains unchanged within the entire temperature range of the annealing for this investigation.

***Key words**: diamond, $CaMg(CO_3)_2$, high pressure, annealing, Young's modulus, turning, wear resistance*

Литература

1. Meiss D., Ray G. Fracture toughness and thermal resistance of polycrystalline diamond compacts // Mater. Science and Eng. – 1996. – A 209. – P. 270–276.
2. Jianxin D., Hui Z., Ze W., Aihua L. Friction and behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2011. – 29. – P. 631–638.
3. Westraadt J. E., Sigalas I., Neethling J. H. Characterization of thermally degraded polycrystalline diamond // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2015. – 48. – P. 286–292.
4. Masina B. N., Forbes A., Ndwandwe O. M., et. al. Thermally induced defects in polycrystalline diamond layer on a tungsten carbide substrate // Physica B. – 2005. – 404. – P. 4485–4488.
5. Wang S., Zhang H. T. Study on mechanism of thermal damage on PCD compacts induced by induction heating // Mater. Sci. Tech. – 2005. – 13. – P. 492–495.
6. Bex P. A., Shafto G. R. The influence of temperature and heating time on PCD performance // Ind. Diam. Rev. – 1984. – 44. – P. 128–132.
7. Li J., Yue W., Wang C. Microstructure and thermal damage mechanisms of sintered polycrystalline diamond compact annealing under ambient air and vacuum conditions // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2016. – 54. – P. 138–147.
8. Воронин Г. А., Осипов А. С., Шульженко А. А. Композит на основе алмаза и карбида кремния для оснащения бурового инструмента // Минералогический журнал. – 1995. – № 6. – С. 90–95.
9. Akaishi M., Yamaoka S. Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond –magnesium carbonate system // Mater. Science and Eng. – 1996. – A 209. – P. 54 –59.
10. Uega F., Ohashi T., Akaishi M., Yamaoka S. Cutting performance of sintered diamond with $MgCO_3$ as a sintering agent // Mater. Science and Eng. – 1996. – A 209. – P. 260–263.
11. Akaishi M., Yamaoka S., Uega F., Ohashi T. Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties // Diam. & Rel. Mat. – 1996. – 5. – P. 2–7.
12. Westraadt J.E., Dubrovinskaia N., Neethling J.H., Sigalas I. Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate // Diam. & Rel. Mat. – 2007. – 16. – P. 1929–1935.
13. Pat. 2014/0130418 A1 USA, IC E21B 10/567 B24D 18/00 B24D 3/06. Method of making carbonate PCD and sintering carbonate PCD on carbide substrate / Y. Bao, A. Garan, M. D. France, J. D. Belnap. –Publ. 15.05.14.
14. Pat. 2013/0043078 A1 USA, IC B24D 3/06 B23B 51/00 E21B 10/46 B24D 18/00. Polycrystalline diamond compact including a carbonate –catalyzed polycrystalline diamond table and applications therefor / J. Qian, E. McMurray, D. Mukhopadhyay, et al. – Publ. 21.02.13.
15. Износостойкость композитов алмаз –доломит и алмаз –карбонат стронция, полученных в условиях высоких давлений и температур / Н. А. Бондаренко, А. С. Осипов, А. М. Исонкин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 21. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2018. – С. 171–182.

16. Осіпов О. С., Бондаренко М. О., Колабиліна Т. В., Сороченко Т. А. Дослідження кінетики просочення алмазного шару АТП розплавом Co–WC–C за допомогою системи управління пресом АСУС–4 // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 15. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – С. 337–342.
17. Osipov A. S., Nauoks S., Zerda T. W., Zaporozhets O.I. Rapid sintering of nano –diamond compacts // Diam. & Rel. Mat. – 2009. – 18. – N 9. – P. 1061–1064.

Поступила 16.05.19

References

1. Meiss, D., Ray, G. (1996). Fracture toughness and thermal resistance of polycrystalline diamond compacts. *Mater. Science and Eng., A 209,* 270–276.
2. Jianxin, D., Hui, Z., Ze, W., Aihua, L. (2011). Friction and behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat., 29,* 631–638.
3. Westraadt, J.E., Sigalas I., Neethling J.H. (2015). Characterization of thermally degraded polycrystalline diamond. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat., 48,* 286–292.
4. Masina, B. N., Forbes, A., Ndwandwe, O. M., et. al. (2005). Thermally induced defects in polycrystalline diamond layer on a tungsten carbide substrate. *Physica B, 404,* 4485–4488.
5. Wang, S., Zhang, H.T. (2005). Study on mechanism of thermal damage on PCD compacts induced by induction heating. *Mater. Sci. Tech., Vol. 13,* 492–495.
6. Bex, P.A., Shafto, G. R. (1984). The influence of temperature and heating time on PCD performance. *Ind. Diam. Rev., 44,* 128–132.
7. Li, J., Yue, W., Wang, C. (2016). Microstructure and thermal damage mechanisms of sintered polycrystalline diamond compact annealing under ambient air and vacuum conditions. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat., 54,* 138–147.
8. Voronin, G. A., Osipov, A. S., Shulzhenko, A. A. (1995). Kompozit na osnove almaza i karbida kremniia dlia osnasheniiy burovogo instrumenta [Composite Based on Diamond and Silicon Carbide for Drilling Instrument]. *Mineralogicheskiy jurnal – Mineralogical Journal, 6,* 90–95 [in Russian].
9. Akaishi, M., Yamaoka, S. (1996). Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond–magnesium carbonate system. *Mater. Science and Eng., A 209,* 54 –59.
10. Uega, F., Ohashi, T., Akaishi, M., Yamaoka, S. (1996). Cutting performance of sintered diamond with $MgCO_3$ as a sintering agent. *Mater. Science and Eng., A 209,* 260–263.
11. Akaishi, M., Yamaoka, S., Uega, F., Ohashi, T. (1996). Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties. *Diam. & Rel. Mat., 5,* 2–7.
12. Westraadt, J. E., Dubrovinskaia, N., Neethling, J. H., Sigalas, I. (2007). Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate. *Diam. & Rel. Mat., 16,* 1929–1935.
13. Bao, Y., Garan, A., France M. D., Belnap J.D. (2014). Patent of USA 2014/0130418 A1.
14. Qian J., McMurray, E. , Mukhopadhyay D., et al. (2013). Patent of USA 2013/0043078 A1.
15. Bondarenko, N. A., Osipov, A. S., Isonkin A. M. et al. (2018). Iznosostoikost kompozitov almaz –dolomit i almaz –karbonat strontsiia, poluchennyh v usloviiax vysokih davleniy i temperatur [Wear resistance of diamond –dolomite and diamond –carbonate strontium produced in high pressure and high temperature conditions]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnica i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal –Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Application, 21,* 171–182 [in Russian].

16. Osipov, A. S., Bondarenko, N. A., Kolabylina, T. B., Sorochenko, T. A. (2015). Doslidzhennia kinetiki prosochennia almaznogo sharu ATP rozplavom Co –WC –C za dopomogoiu sistemu upravlinnia presom ASUS–4 [Investigation of infiltration kinetics of Co –WC –C melt in PDC diamond layer with help of the press control system ASUS–4]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnica i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal –Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Application, 15*, 337–342 [in Ukrainian].
17. Osipov, A. S., Nauoks, S., Zerda, T. W., Zaporozhets, O.I. (2009). Rapid sintering of nano –diamond compacts. *Diam. & Rel. Mat., 18, 9*, 1061–1064.

УДК 666.792.3 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-254-260

K.V. Slipchenko[1], V.Z. Turkevich[1], V.M. Bushlya[2], J.-E. Ståhl[2]

[1]V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine, Kyiv 04074, Ukraine, E-mail: kateslipchenko@gmail.com
[2]Lund University, Division of Production and Materials Engineering, Lund 22100, Sweden

cBN BASED MATERIALS WITH TiN-Al BINDER PHASE: SINTERING, STRUCTURE, PROPERTIES

Cubic boron nitride material was produced via high pressure and high temperature sintering with titanium nitride and aluminum as binder phase. Microstructure, phase composition and physical-mechanical properties of the material were subject of current research. Formation of TiB_2 and AlN was established in samples sintered at temperatures above 1750 °C. The highest values of microhardness were found in samples sintered at the temperature range of 1850 – 2000 °C. Fracture toughness of samples practically does not change during thermobaric sintering.

Key words: *high pressure apparatus, superhard ceramics, cBN, phase composition, structure, titanium*

Introduction

Cubic boron nitride (cBN) based materials are well known for their resistance to chemical wear and excellent physical and mechanical properties [1]. Sintering of pure cBN is complicated due to its covalent bounding. Therefore, different types of additives or binder phases are used to promote sintering process and improve mechanical properties. The most common type of binder phase are the elements from groups IV–VI of the Periodic table and their refractory compounds [2–6]. Pure aluminum, cobalt, zirconium and nickel also can be used as a binder phase [7, 8]. Reaction between cBN and Al under a relatively low temperatures is provided by the low melting temperature of Al at ambient pressures [9]. The final microstructure and phase composition are the major determination of the properties of the cBN-based materials.

Comparison of theoretical calculations and experimental results in cBN–TiN and cBN–TiC systems (in molar ratios 1:1 and 2:1), conducted by E. Benko confirmed formation of TiB_2 in cBN-TiN system and TiB_2 with $TiC_{0,8}N_{0,2}$ in cBN-TiC system. It was assumed that reducing the amount of titanium nitride and especially titanium carbide though formation of borides and nitrides in the process of heat treatment ($p = 3 \cdot 10^{-3}$ Pa, $T = 1000$ °C, $T = 1400$ °C, $\tau = 1$ h) leads to increasing of microhardness [10,11]. It was found that in condition of HPHT sintering of cBN–TiN $p = 7{,}5$ GPa, $T = 1400 – 2000$ °C), increasing of cBN content from 38 vol.% to 65 vol.% has positive evidence on Young's modulus and microhardness [12]. An improvement of performance of the cBN–TiN materials

was achieved by addition of a small amount of Al [13]. Spark plasma sintering of materials in cBN–Ti–Al system leads to formation of TiN, TiB_2, and AlN, as a result of interaction between Ti and Al with cBN. Newly formed phases act as additional binder phases, which additionally increase mechanical properties, as well as increasing of sintering temperature up to 1700 °C [14]. cBN-based materials with titanium binders are widely studied and available on the market. Meanwhile improvement of composition and mechanical properties remains relevant from both scientific and commercial points of view.

Experimental procedure

The starting materials used for this work were crushed cBN powders (Element Six), TiN (ABRC) and aluminum flakes (ABRC). HPHT sintering was conducted in a toroidal high-pressure apparatus HPA-TOR 30 under a pressure of 7,7 GPa at temperatures in the range of 1750–2450 °C. Analysis of phase composition of the sintered samples was held using a STOE STADI MP X-ray diffractometer (XRD) in Cu-Kα radiation. Prior to microstructural and indentation studies, the samples were polished with diamond suspension using a Struers Tegramin. In order to obtain mirrorlike surface final polishing of samples was provided using metallographic vibratory polisher Giga-1200 with silica colloidal solution (0.04μm). Scanning electron microscope (SEM) LEO 1560 was used for analysis of the microstructures. Density of samples was measured by direct method. Speed of longitudinal and transverse velocity was estimated with using of Olympus 38D Plus for further calculation of elastic properties of samples. Microhardness and fracture toughness were determined using a THV-30MDX Vickers hardness tester. Leica light optical microscope was used for measurements of indenter imprints.

Results and discussion

Phase analysis of the initial powder mixture for sintering (T = 20 °C) confirmed presence of cBN (space group *F-43m* with lattice constants $a = b = c = 3.6162$ Å), TiN (*Fm3m*, $a = b = c = 4.2397$ Å) and Al (*Fm3m*, $a = b = c = 4.0486$ Å). Application of HPHT conditions promoted interaction between components of the mixture and phase composition of samples sintered at temperatures above 1750 °C complemented by titanium diboride TiB_2 (*P6/mmm*, $a = b = 3.0386$ Å, $c = 3.2311$ Å) and aluminium nitride AlN (*P63mc*, $a = b = 3.1100$ Å, $c = 4.9750$ Å) (Fig. 1). Macroscopic cracking of the sample sintered at 1750 °C occurred during the process of unloading of HPHT apparatus after sintering. That is why this sample was investigated only by using XRD analysis.

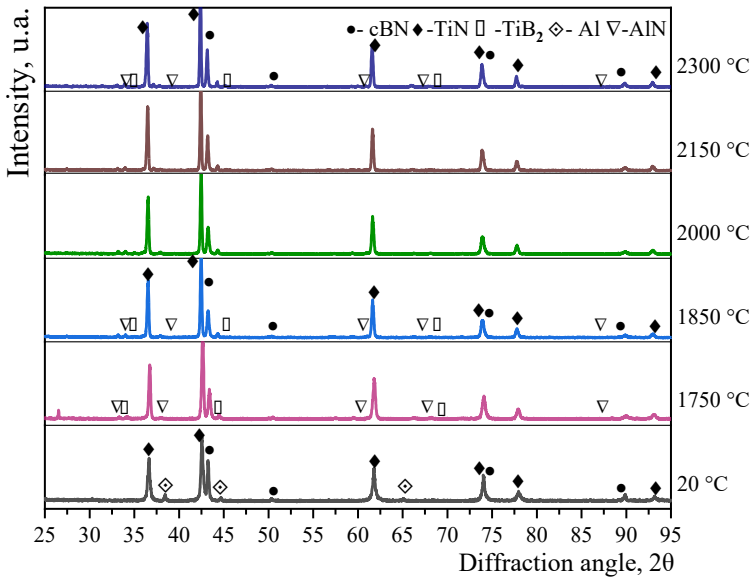


Fig. 1. X-Ray diffraction pattern of initial mixture for sintering (20 °C) and sintered samples in system cBN–TiN–Al, p = 7,7 GPa

On high resolution images (Mag. 60000^x) of the microstructures of samples sintered at the temperature range of 1850–2300 °C the formation of reaction products are clearly visible, especially in the sample sintered at 2300 °C, where completeness of the chemical reaction is the highest (Fig. 2).

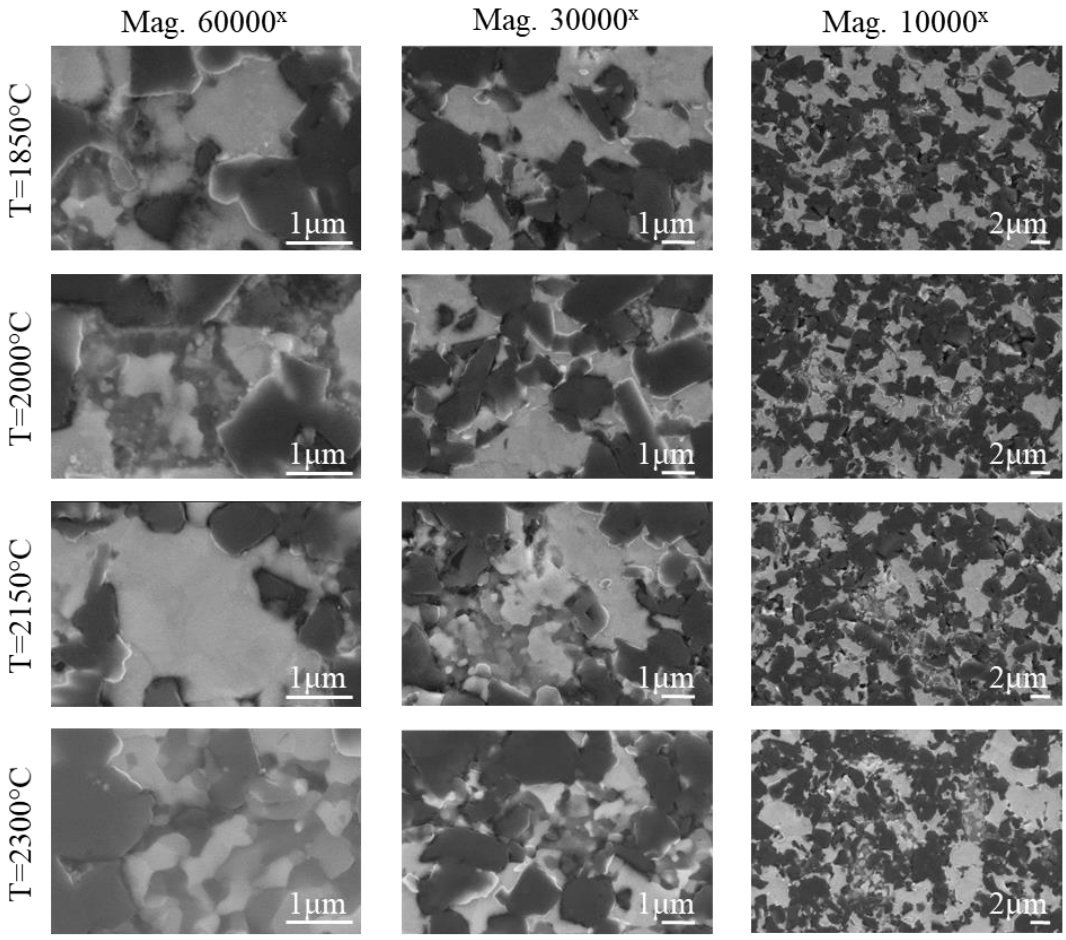


Fig. 2. SEM images of sintered samples from cBN–TiN–Al system

The reaction products can be observed in the intergrain space between the cBN particles, where the original phases of cBN, TiN and Al had been in contact to each other. Images obtained at lower magnification demonstrated that structures are homogeneous and no binder phase agglomerations larger than 4 μm were found in samples sintered at temperature range of 1850–2150 °C. It can be assumed that in samples sintered at 2300 °C a collective recrystallization occurs (Fig. 2).

The density of the green compact under the pressure of 7,7 GPa at temperature 20 °C – 3,2 g/cm^3. The density of the samples essentially increased at temperatures above 1850 °C and reached values above ≈ 4,08 g/cm^3. Further increasing of the sintering temperature showed limited effect on the densification of the compacts and the density dependence has the form of an asymptotic approximation to a certain limit corresponding to the densities of the initial powders and reaction products (Fig. 3). Young's and Shear modulus have similar dependence on sintering temperature (Fig. 4). Firstly, both of parameters slightly decrease at 2000 °C. This can be related to early step in formation of new phases and contamination of the grain boundaries. Secondary, at sintering temperatures above 2150 °C both modulus increase. This correlates with the increasing of amount of high modulus compound TiB_2. Microhardness of sintered samples also increased with application of

sintering temperature and amount of TiB_2, while fracture toughness of samples stayed in the range of mistake during all experiments. Decreasing of microhardness at 2300 °C occurred due to recrystallization process.

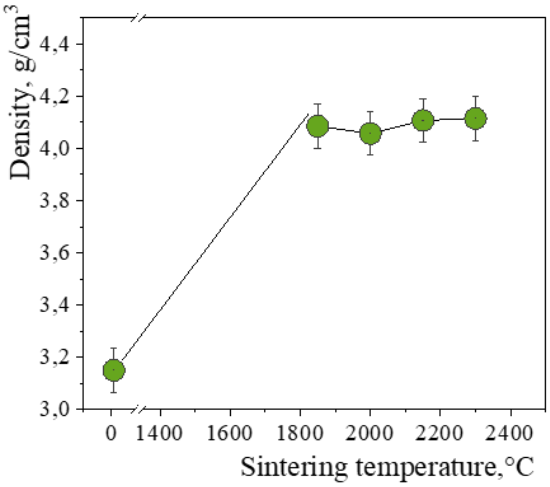
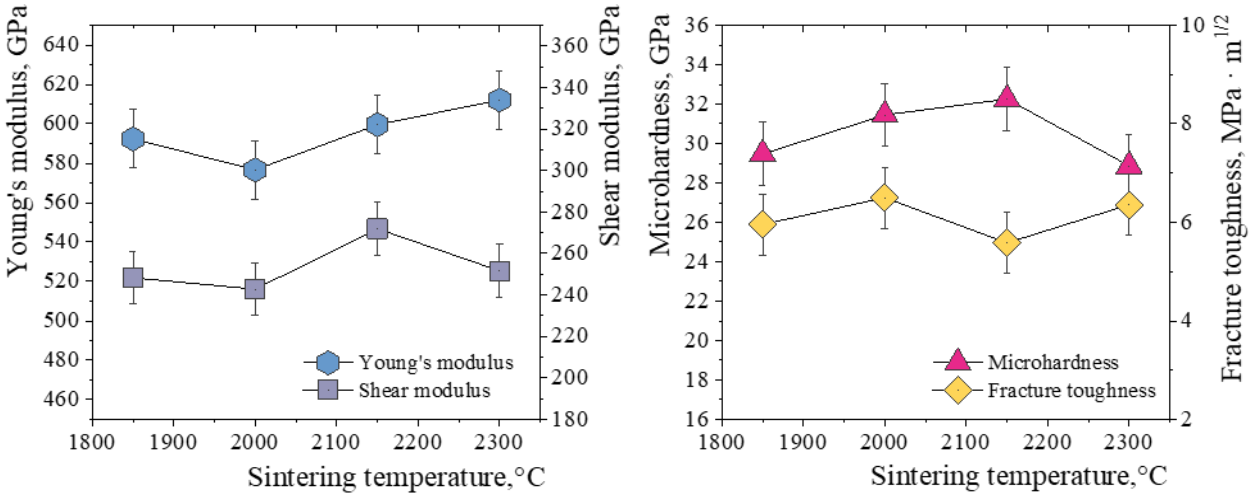


Fig. 3. Influence of sintering temperature on density of sintered samples



a *b*

Fig. 4. Influence of sintering temperature on a – physical and b – mechanical properties of sintered samples

Conclusions

It can be concluded that during HPHT sintering of cBN-based materials with Ti-Al binder the highest level of mechanical properties was achieved in the temperature range of 2000 – 2150 °C. Classical interaction between components of the mixture leads to formation of TiB_2 and Al at temperatures above 1750 °C. The reaction products took place in the intergrain space between the cBN particles.

Acknowledgment

This research was supported by European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme under Flintstone2020 project (grant agreement No. 689279) and Visby Scholarship by the Swedish Institute (grant number02757/2016).

Методом спекания при высоком давлении и высокой температуре изготовлен материал на основе кубического нитрида бора с использованием нитрида титана и алюминия в качестве

связующей фазы. Объект исследования – структура, фазовый состав и физико-механические свойства материала. Установлено, что при температурах спекания выше 1750 °С в результате взаимодействия между компонентами шихты для спекания происходит образование диборида титана TiB_2 и AlN. Наивысшие значения микротвердости демонстрируют образцы, изготовленные в температурном интервале 1850–2000 °С. Трещиностойкость образцов практически не меняется в ходе термобарического спекания. Формирование структуры образцов происходит без укрупнения зерен композита, что свидетельствует об отсутствии собирательной рекристаллизации.

***Ключевые слова**: аппарат высокого давления, сверхтвердая керамика, КНБ, фазовый состав, структура, титан*

К. В. Сліпченко, **В. З. Туркевич**[1], **В.М. Бушля**, **Я.-Е. Штоль**[2]
[1]*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,*
[2]*Лундський Університет, Швеція*

МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КНБ ЗІ ЗВЯЗКОЮ TiN-Al: СПІКАННЯ. СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ

Методом спікання при високому тиску і високій температурі виготовлено матеріал на основі кубічного нітриду бору з використанням нітриду титану та алюмінію як зв'язувальної фази. Об'єкт дослідження — структура, фазовий склад та фізико-механічні властивості матеріалу. Встановлено, що при температурах спікання вище 1750 °С в результаті взаємодії між компонентами шихти для спікання відбувається утворення дибориду титану TiB_2 та AlN. Найвищі значення мікротвердості демонструють зразки, виготовлені в температурному інтервалі 1850 – 2000 °С. Тріщиностійкість зразків практично не змінюється в ході термобаричного спікання. Формування структури зразків відбувається без укрупнення зерен композиту, що свідчить про відсутність збиральної рекристалізації.

***Ключові слова:** апарат високого тиску, надтверда кераміка, КНБ, фазовий склад, структура, титан*

Literature

1. Umer, M. A., Sub, P. H., Lee, D. J., Ryu, H. J., Hong, S. H. Polycrystalline cubic boron nitride sintered compacts prepared from nanocrystalline TiN coated cBN powder // Materials Science and Engineering. – 2012. – Т. 552. – С. 151–156.
2. Slipchenko, K., Turkevich, V., Petrusha, I., Bushlya, V., Ståhl, J.-E. Superhard pcBN materials with chromium compounds as a binder // Procedia Manufacturing. – 2018. – Т. 25. – С.322–329.
3. Sobiyi, K., Sigalas, I., Akdogan, G., & Turan, Y. Performance of mixed ceramics and CBN tools during hard turning of martensitic stainless steel // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2015. – Т. 77, № 5–8. – С. 861–871.
4. Kanyanta, V. Microstructure- Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials, Springer, 2016. – 239 с.
5. Angseryd, J., Coronel, E., Elfwing, M., Olsson, E., Andrén, H. O. The microstructure of the affected zone of a worn PCBN cutting tool characterised with SEM and TEM // Wear. – 2009. – Т. 267, № 5–8. – С. 1031–1040.
6. Benko, E, Klimczyk, P., Mackiewicz, S., Barr, T. L., & Piskorska, E. cBN–Ti3SiC2 composites // Diamond and Related Materials. – 2004. – Т.13, № 3. – С. 521–525.
7. Benko, E, Morgiel, J., Czeppe, T., & Barr, T. Microstructure and Hardness of cBN–Zr Composite // Journal of the European Ceramic Society. – 1998. – Т. 18, № 4. – С 389–393.
8. McKie, A., Winzer, J., Sigalas, I., Herrmann, M., Weiler, L., Rödel, J., Can, N. Mechanical properties of cBN-Al composite materials // Ceramics International. – 2011. – Т. 37, № 1. – С. 1–8.

9. Li, Y., Li, S., Lv, R., Qin, J., Zhang, J., Wang, J., He, D. Study of high-pressure sintering behavior of cBN composites starting with cBN–Al mixtures // Journal of Materials Research. – 2008. – Т. 23, № 9. – С. 2366–2372.
10. XPS study of the cBN-TiC system / E. Benko, T. L. Barr, S. Hardcastle, et al. // Ceramics International. – 2001. –Т. 27, № 6. – С. 637–643.
11. Benko, E., Stanislaw, J. S., Królicka, B., Wyczesany, A., Barr, T. L. CBN-TiN, cBN-TiC composites: Chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations // Diamond and Related Materials. – 1999. – Т. 8, №10. – С. 1838–1846.
12. Klimczyk, P. Mechanical properties and cutting performance of cBN-TiN composites sintered using HPHT technique: Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, June 27 – July 1 2005, Karlsruhe / Germany.
13. Rong, X.-Z. Z., Tsurumi, T., Fukunaga, O., Yano, T. High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application // Diamond and Related Materials. – 2002. – Т. 11, № 2. – С. 280–286.
14. Yuan, Y., Cheng, X., Chang, R., Li, T., Zang, J., Wang, Y., Xu, X.. Reactive sintering cBN-Ti-Al composites by spark plasma sintering // Diamond and Related Materials. – 2016. – Т. 69. – С.138–143.

Received 16.05.19

References

1. Umer, M. A., Sub, P. H., Lee, D. J., Ryu, H. J., & Hong, S. H. (2012). Polycrystalline cubic boron nitride sintered compacts prepared from nanocrystalline TiN coated cBN powder. *Materials Science and Engineering*, *552*, 151–156.
2. Slipchenko, K., Turkevich, V., Petrusha, I., Bushlya, V., & Ståhl, J.-E. (2018). Superhard pcBN materials with chromium compounds as a binder. *Procedia Manufacturing*, *25*, 322–329.
3. Sobiyi, K., Sigalas, I., Akdogan, G., & Turan, Y. (2015). Performance of mixed ceramics and CBN tools during hard turning of martensitic stainless steel. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *77*(5–8), 861–871.
4. Kanyanta, V. (2016). *Microstructure- Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*, *Springer*.
5. Angseryd, J., Coronel, E., Elfwing, M., Olsson, E., & Andrén, H. O. (2009). The microstructure of the affected zone of a worn PCBN cutting tool characterised with SEM and TEM. *Wear*, *267*(5–8), 1031–1040.
6. Benko, E, Klimczyk, P., Mackiewicz, S., Barr, T. L., & Piskorska, E. (2004). cBN–Ti3SiC2 composites. *Diamond and Related Materials*, *13*(3), 521–525.
7. Benko, E, Morgiel, J., Czeppe, T., & Barr, T. (1998). Microstructure and Hardness of cBN–Zr Composite. *Journal of the European Ceramic Society*, *18*(4), 389–393.
8. McKie, A., Winzer, J., Sigalas, I., Herrmann, M., Weiler, L., Rödel, J., & Can, N. (2011). Mechanical properties of cBN-Al composite materials. *Ceramics International*, *37*(1), 1–8.
9. Li, Y., Li, S., Lv, R., Qin, J., Zhang, J., Wang, J., … He, D. (2008). Study of high-pressure sintering behavior of cBN composites starting with cBN–Al mixtures. *Journal of Materials Research*, *23*(9), 2366–2372.
10. Benko, E., Barr, T. L., Hardcastle, S., Hoppe, E., Bernasik, A., & Morgiel, J. (2001). XPS study of the cBN-TiC system. *Ceramics International*, *27*(6), 637–643.
11. Benko, Ewa, Stanislaw, J. S., Królicka, B., Wyczesany, A., & Barr, T. L. (1999). CBN-TiN, cBN-TiC composites: Chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diamond and Related Materials*, *8*(10), 1838–1846.
12. Klimczyk, P., Benko, E., & Gorczyńska-Zawiślan, W. (2005). Mechanical properties and cutting performance of cBN-TiN composites sintered using HPHT technique. In *Joint 20th AIRAPT and 43rd EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*.

13. Rong, X.-Z. Z., Tsurumi, T., Fukunaga, O., & Yano, T. (2002). High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application. *Diamond and Related Materials*, *11*(2), 280–286.
14. Yuan, Y., Cheng, X., Chang, R., Li, T., Zang, J., Wang, Y., & Xu, X. (2016). Reactive sintering cBN-Ti-Al composites by spark plasma sintering. *Diamond and Related Materials*, *69*, 138–143.

УДК 669.018.25 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-260-270

Yu. Yu. Rumiantseva[1], **V. N. Bushlya**[2], **I. A. Petrusha**, **V. Z. Turkevich**[1]

[1]V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine,
2, Avtozavodskaia st., Kyiv, 04074, E-mail: yrumuanceva@gmail.com
[2]Division of Production and Materials Engineering, Lund University, Paradisgatan 2 Box 188,
221 00 Lund, Sweden, E-mail: volodymyr.bushlya@iprod.lth.se

INFLUENCE OF REINFORCEMENT BY THE WHISKERS OF Si_3N_4 AND $Mg_2B_2O_5$ ON THE PROPERTIES OF cBN-BASED COMPOSITES

Three types of cBN-based composites (without whiskers, reinforced with whiskers of Si_3N_4 and reinforced with whiskers of $Mg_2B_2O_5$) have been obtained by High Pressure-High Temperature (HPHT) sintering. Density, Young modulus, hardness, Poisson ratio and fracture toughness have been measured for all samples. cBN-based composites, that were reinforced by the whiskers of Si_3N_4, are characterized by better mechanical properties (hardness, fracture toughness) than non-reinforced cBN-based composites. But reinforcement by $Mg_2B_2O_5$ whiskers was insufficient, because $Mg_2B_2O_5$ whiskers have low thermochemical stability.

***Keywords**: whiskers, reinforcement, cBN, fracture toughness*

Introduction

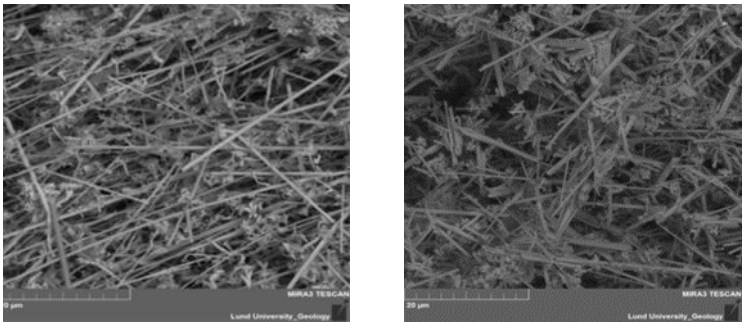
Despite the development of high-performance conventional technology of forming (eg, injection molding, laser machining), cutting materials stay the most universal and popular way of forming machine-building products. It is well-known that during operations the cutting tool is subjected to the influence of temperature and pressure, which causes wear. Therefore, in the perfect case, the material of its cutting part of the tool must meet many requirements: have high hardness, durability, wear resistance, heat resistance, crack resistance (fracture toughness), adhesion resistance and cyclic strength, thermodynamic strength, heat capacity, thermal conductivity, low affinity for machining material, etc. cBN-based materials occupied a special place among the cutting materials due to such characteristics, like high strength, chemical stability over a wide temperature range [1]. HPHT sintering is traditional preparation method of cBN-based materials, which allow to obtain high-density materials with fine microstructure (consequently, these materials have high level of hardness and fracture toughness). Despite on this, the fracture toughness BL group stays unsatisfactory (about 2,5–5 $MPa \cdot m^{1/2}$, which is significantly lower than the fracture toughness of BH group – 9–10 $MPa \cdot m^{1/2}$) and this leads to a reduction in the service life of tools based on them [2–3]. Therefore, the problem of increasing the fracture toughness of this group of materials becomes obvious while maintaining the chemical stability of these materials [4]. One of the well-known ways to solve this problem is whisker reinforcement [5], which was widely used for other groups of cutting materials, but almost never used for this group [6].

Experimental technique

The starting materials were powders of cubic boron nitride (d = 2–6 μm), aluminum (d = 1 μm), tantalum nitride (d = 5–7 μm), and also whiskers of refractory compounds (Si_3N_4 and $Mg_2B_2O_5$) (with a diameter of 1–2 μm and length around 15–20 μm). The grinding and mixing of powders was carried out in a Fritch Pulverisette 7 planetary ball mill in isopropyl alcohol, which allows to intensify the process. First of all, in order to reduce the grain size of tantalum nitride powder, two grinding cycles of 1 min duration at a speed of 1100 rpm were carried out. To prevent tantalum nitride powder from self-igniting, a pause of 10 minutes was made between the grinding cycles. After that, tantalum nitride powder [7, 8] was mixed with powders of boron nitride and aluminum for 20 minutes. The rotation speed was 250 rpm. [8] After grinding and mixing operations, ultrasonic mixing of the obtained mixture of powders with whiskers of refractory compounds was carried out. Thus, mixtures of powders with different contents (0; 5; 10; 15 vol.%) of Si_3N_4 and $Mg_2B_2O_5$ – whiskers were obtained, which were then precompressed and placed in graphite crucibles for vacuum annealing in order to remove undesirable impurities and excess oxygen. After that, the obtained blanks were sintered in a high-pressure "toroid" type apparatus (HPA) [9, 10]. In order to investigate the effect of temperature, sintering of samples was carried out at different temperatures (1600; 1800; 2000; 2150 °C) and pressure of 7,7 GPa. After sintering, the samples were ground to a round plate. Before further research, the surface of the obtained plates was polished with diamond paste (9 μm and 1 μm), as well as with a colloidal solution of silicon oxide (0,04 μm) until a mirror surface was obtained. The elastic constants of the obtained samples (Young's modulus, Poisson's ratio) were measured by measuring the velocities of ultrasonic waves in a material [11] with the help of Olympus 38DL Plus. The microstructure of the obtained samples was studied using a Hittachi SU8010 Cold Field Emission high-resolution scanning electron microscope, and phase analysis was performed using X-ray diffractometry using CuKα – radiation. The Vickers microhardness of the obtained samples was determined as an average value of 4-5 indentations with a load of 9.8N and an exposure of 15 seconds using a Sematic Durometer. Fracture toughness (K_{1C}) was determined by the method of indentation using the Vickers indenter at higher loads – 24,5 and 49,0 N.

The discussion of the results

The results of measurements of relative density showed that increasing of Si_3N_4 whiskers volume content leads to a deterioration of samples compressibility, despite on the less developed morphology of Si_3N_4 whiskers compared to the $Mg_2B_2O_5$ whiskers morphology (Fig. 1): the relative density of the material with the addition of $Mg_2B_2O_5$ whiskers was 47–48% , the relative density of the material with the addition of Si_3N_4 whiskers was 35–45%) (Fig. 2).



a *b*

Fig. 1. Morphology of whiskers of $Mg_2B_2O_5$ (a) and Si_3N_4 (b) before mixing

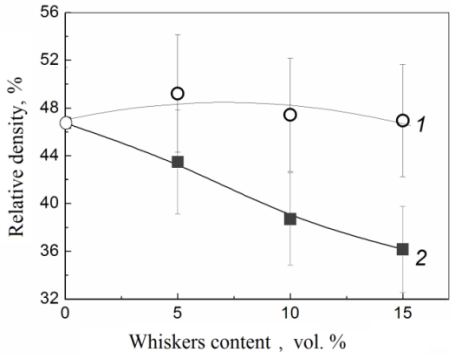
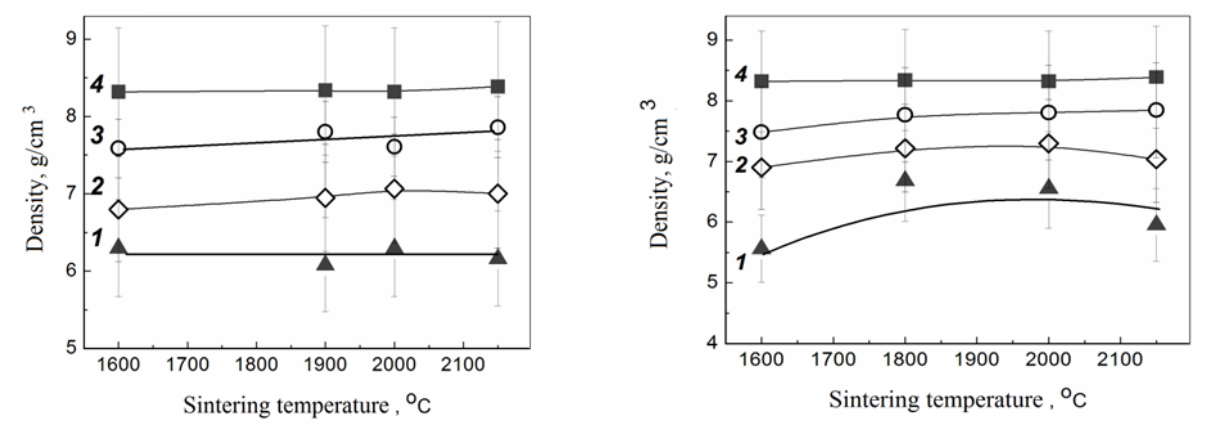


Fig. 2. The dependence of the relative density of green compact samples on the volume content of whiskers of $Mg_2B_2O_5$ (1) and Si_3N_4 (2)

The study of the microstructures of the obtained samples showed that the length of the whiskers in the material was 15–25 microns. This indicates that ultrasonic mixing made it possible to mix whiskers effectively without breaking them, unlike traditional mixing. No significant grain growth up to the sintering temperature of 1900 °C (Fig. 3) was observed.



a *b*

Fig. 3. The dependence of the density of cBN-based sintered materials, reinforced 0; 5; 10 and 15 vol. %, (4, 3, 2, and 1, respectively) whiskers of Si_3N_4 (a) and $Mg_2B_2O_5$ (b) versus sintering temperature

At the maximum sintering temperature of 2150 °C, slight recrystallization is observed (Fig. 3), which leads to a slight decrease in hardness (Table).

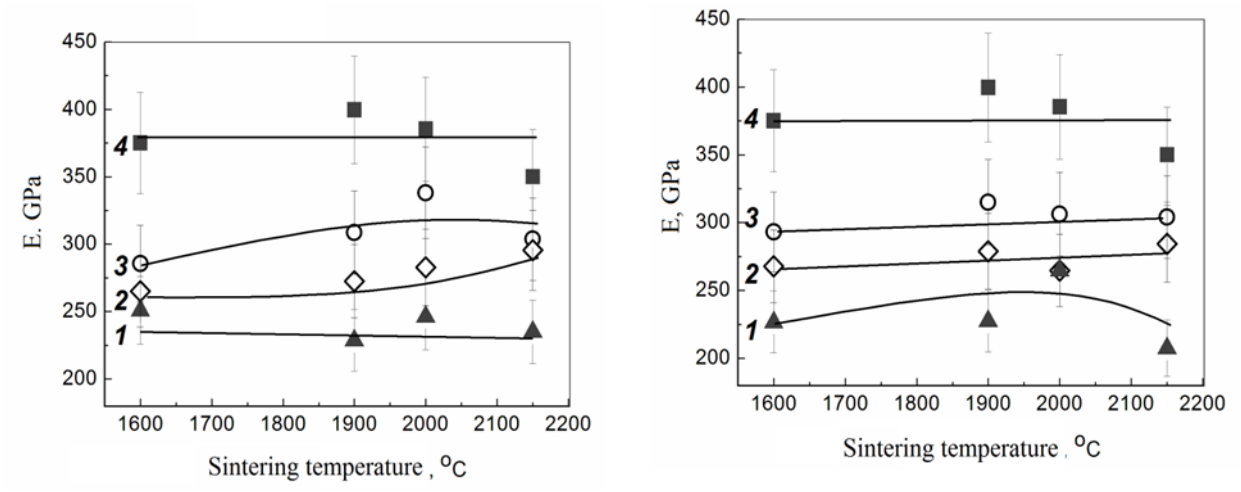
Properties of reinforced and unreinforced cBN-based materials

Chemical composition	*T* sintering, °C	Density, g/cm^3	Poisson ratio, μ	Young's modulus, GPa	Hardness at different indentation load			Fracture toughness at different indentation load , MPa·m$^{-1/2}$	
					$HV_{9,8}$	$HV_{24.5}$	HV_{49}	K_{1C} (24,5H)	K_{1C} (49H)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
50% cBN – 5%Al – 45% TaN	1600	8,32	0,37	319	24,00	23,93	22,69	2,79	2,76
	1800	8,34	0,36	325	28,01	26,06	23,51	2,14	3,35
	2000	8,32	0,35	315	28,80	24,27	29,62	2,25	4,08
	2150	8,38	0,35	-	-	-	-	-	-
50% cBN – 5%Al – **5% Si_3N_4** – 40%TaN	1600	7,59	0,38	303	25,00	26,35	25,96	3,35	6,74
	1800	7,80	0,37	308	24,28	32,24	28,74	2,62	4,86
	2000	7,61	0,37	294	28,62	24,72	28,92	3,28	4,49
	2150	7,86	0,40	304	29,89	23,39	28,27	3,20	4,86

End of the table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
50% cBN-5%Al – **10% Si_3N_4** – 35%TaN	1600	7,59	0,39	302	25,01	20,00	26,00	3,7	4,55
	1800	7,80	0,41	309	30,25	22,31	32,61	3,14	3,86
	2000	7,61	0,40	305	26,18	31,03	32,11	3,79	5,24
	2150	7,86	0,39	331	26,2	29,64	30,51	3,34	6,33
50%cBN-5%Al- **15% Si_3N_4** – 30%TaN	1600	6,80	0,40	271	21,00	23,86	25,24	2,92	5,91
	1800	6,95	0,43	262	30,77	29,84	30,37	2,32	3,84
	2000	7,07	0,40	277	26,98	26,06	28,75	2,83	3,94
	2150	7,00	0,39	268	25,87	25,72	30,13	2,55	4,08
50% cBN-5%Al – **5% $Mg_2B_2O_5$** – 40%TaN	1600	6,92	0,38	287	22,11	20,99	22,50	2,52	2,68
	1800	7,16	0,42	340	22,97	27,99	29,53	3,36	3,89
	2000	7,19	0,38	341	32,34	34,13	33,90	3,13	2,93
	2150	7,25	0,40	344	27,95	30,06	31,16	3,37	3,39
50% cBN-5%Al – **10%$Mg_2B_2O_5$** –35%TaN	1600	6,96	0,38	311		25,5	30,01	3,65	2,5
	1800	7,21	0,41	322		27,58	30,49	2,61	2,84
	2000	7,08	0,41	317		24,13	28,12	2,92	2,59
	2150	7,26	0,41	325		26,33	29,33	2,69	2,49
50% cBN – 5%Al – **15% $Mg_2B_2O_5$** –30%TaN	1600	6,57	0,39	279		21,30	23,50	3,06	2,69
	1800	6,69	0,42	299		26,20	29,90	3,00	2,34
	2000	6,63	0,40	297		20,98	24,85	2,92	3,15
	2150	6,54	0,43	284		24,61	26,62	2,82	2,16

The complexity of whiskers compaction is due to the extremely developed morphology of whiskers – on the one hand (see Fig. 1) and extremely high strength of whiskers – on the other (for instance, the strength of Si_3N_4 whiskers is 11000 MPa, which is significantly higher than the strength of Si_3N_4 in bulk form (344 MPa)) [12].



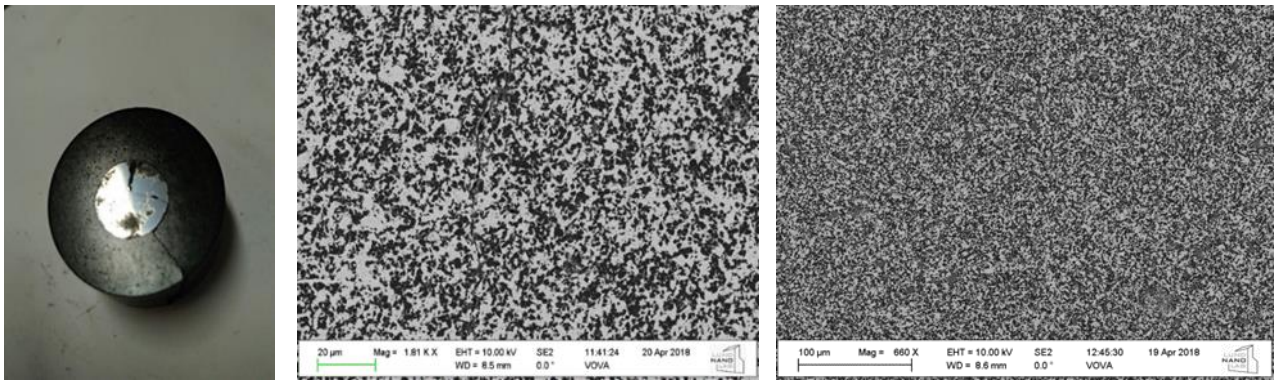
a *b*

Fig. 4. The dependence of the Young's modulus of cBN-based sintered materials, reinforced 0; 5; 10 and 15 vol. %, (4, 3, 2, and 1, respectively) whiskers of Si_3N_4 (a) and $Mg_2B_2O_5$ (b) versus sintering temperature

Young's modulus was determined using an Olympus 38DL Plus ultrasonic thickness gauge using. Young's modulus decreases with the introduction of both whiskers types, which is associated

with both the low density of whiskers and the increase in the effect of the structure of the material due to the developed morphology of whiskers. In addition, it is known that the defectiveness of the material increases with increasing sintering temperature due to a significant difference between the coefficients of thermal expansion of the whiskers and the matrix (CTE of Si_3N_4 = 3,0–3,9·10^{-6}/K, CTE of cBN = 3,7·10^{-6} /K [13] CTE of TaN = 4,9·10^{-6} /C CTE of Al = 22,2–23,1·10^{-6}/K CTE of $Mg_2B_2O_5$ whiskers = 18·10^{-6}/K and 2·10^{-6}/K along axial and radial directions, respectively [14]), which leads to the emergence of microstresses and could also cause a drop in Young's modulus when whiskers are introduced).

The Young's modulus of a sample that was not reinforced with whiskers and sintered at the maximum sintering temperature (2150 °C) was not measured, as this sample was broken. The surface of the broken sample contained cracks over the entire surface (Fig. 5, *a*).



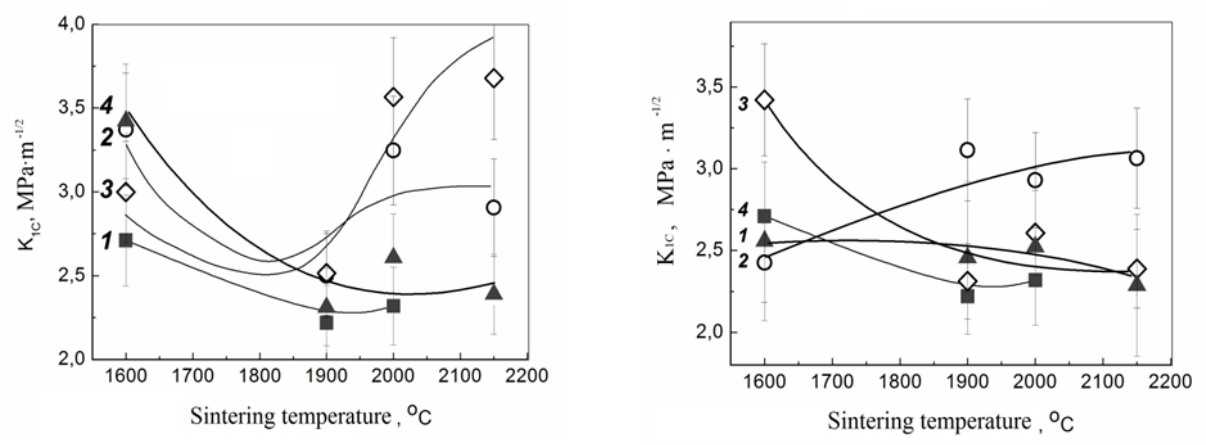
a *b* *c*

Fig. 5. Appearance of a broken sample, that was not reinforced with whiskers (a), sintered at 2150 °C; microstructure of samples, unreinforced (b) and reinforced (c) by 5 vol. % of Si_3N_4whiskers, sintered at 1600 and 2150 °C, respectively

On the microstructure of samples sintered without the addition of whiskers, cracks were observed over the entire surface even at the minimum sintering temperature (Fig. 5, *b*), while on the surface of the samples reinforced with Si_3N_4 whiskers, such cracks were not observed even at the maximum sintering temperature (Fig. 5, *c*), which indicates the feasibility of reinforcement.

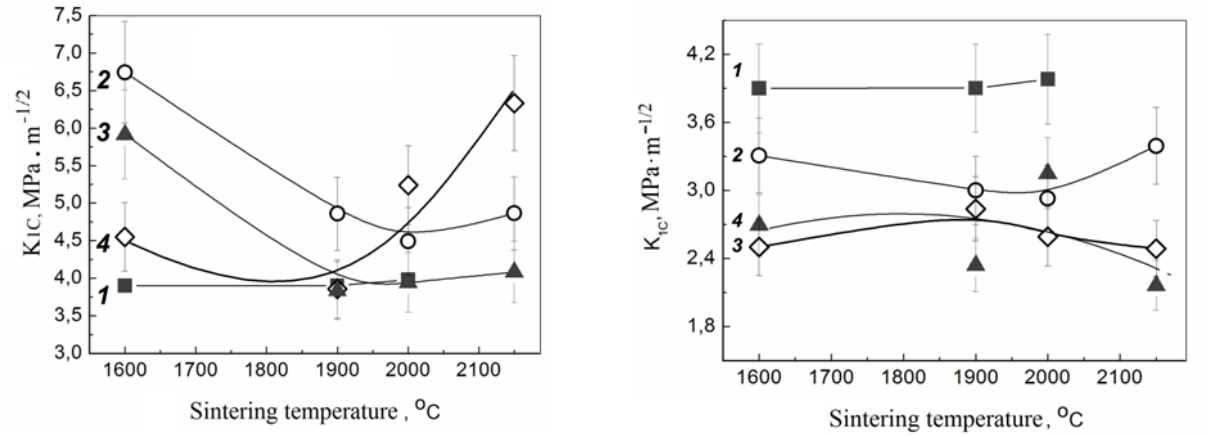
The results of measurement of hardness and crack resistance. Relationship with structure and phase composition

Microhardness was measured using the Vickers indentation pyramid with a 9,8 N load. It increased both with an increase in sintering temperature and with the introduction of Si_3N_4 whiskers (*a*) and $Mg_2B_2O_5$ whiskers (*b*) into the composition of the base material (Table). The fracture toughness of materials was measured at indentation loads of 24,5 and 49 N. Material indentation at different loads allows to evaluate the behavior of the material depending on the loading conditions and the dynamics of behavior in real conditions [15]. As can be seen from the graphs below (Fig. 6, Fig. 7), the fracture toughness most of all specimens increased with increasing indentation load. According to [16], this unusual behavior of materials can be associated with the stress-strain state of the samples, as well as with the brittle destruction of microvolumes, which is characteristic of ceramic materials obtained by the method of HPHT sintering.



a *b*

Fig. 6. The dependence of the fracture toughness of cBN-based materials, measured at 24.5 N indentation load, that reinforced with 0; 5; 10 and 15 vol. %, (1; 2; 3 and 4, respectively) Si_3N_4 (a) and $Mg_2B_2O_5$ (b) whiskers versus sintering temperature

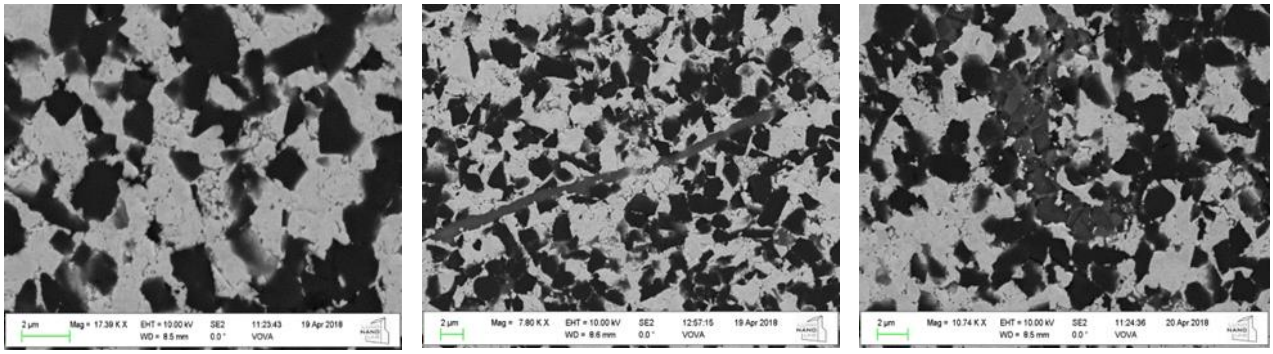


a *b*

Fig. 7. The dependence of the fracture toughness of cBN-based materials, measured at 49,0 N indentation load, that reinforced with 0; 5; 10 and 15 vol. %, (1; 2; 3, and 4, respectively) Si_3N_4 (a) and $Mg_2B_2O_5$ (b) whiskers versus sintering temperature

However, from the point of view of determining the "fracture toughness " as resistance to the initiation of cracks, the results of measuring the fracture toughness under less load (24,5 N) are more correct.

In most cases, the fracture toughness of specimens reinforced with $Mg_2B_2O_5$ whiskers decreases with increasing sintering temperature, and for specimens reinforced with Si_3N_4 whiskers it increases with a load of 24,5 N and is almost independent of the sintering temperature with a higher load (49 N) (Fig.7, *b*). First of all, this may be due to the decomposition of $Mg_2B_2O_5$ whiskers with an increase in sintering temperature, which is confirmed by the results of X-ray phase analysis decoding, as well as by studying the microstructure of the materials obtained (Fig. 8).

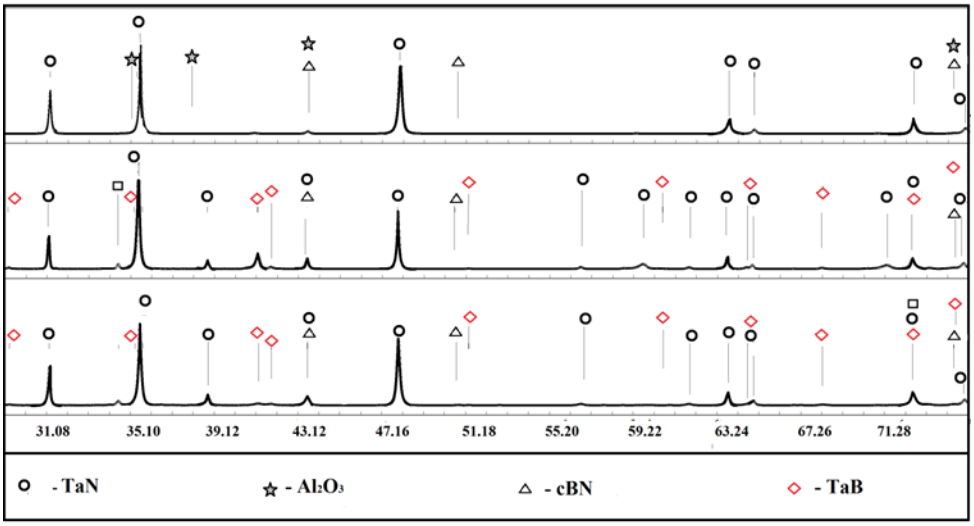


a *b* *c*

Fig. 8. Microstructure of samples, unreinforced (a) and reinforced by 5 vol. % of Si_3N_4 (b) and $Mg_2B_2O_5$ (c) whiskers, sintered 2150 °C

On the other hand, it is known from literature [17] that a brittle oxide layer on the surface of whiskers weakens their connection with the matrix, which leads to the implementation of a mechanism for whiskers pullout and increases energy costs when the material is distributed in the matrix due to friction forces at the whisker-matrix interface. Analysis of the microstructures of the samples with the addition of Si_3N_4 whiskers showed a slight interaction of the Si_3N_4 whiskers with the matrix material at a sintering temperature of 2150 °C (Fig. 8, *b*). As for the samples reinforced with $Mg_2B_2O_5$ whiskers, that sintered at temperature of 2150 C (Fig. 8, *c*). It is already observed that the whiskers of $Mg_2B_2O_5$ recrystallized, which leads to a loss of reinforcement efficiency, a sharp decreasing of fracture toughness, measured on the 49 N load.

The results of X-ray diffraction analysis showed the presence of tantalum boride (TaB), indicating the reaction of the matrix material (cBN) and binder (TaN). (Fig. 9).



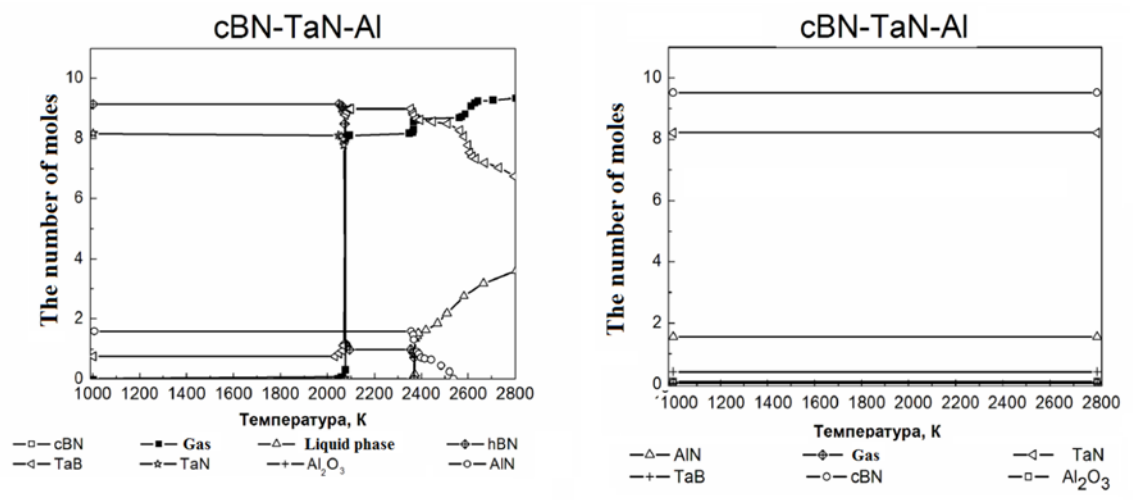
a

b

c

Fig. 9. Results of decoding X-ray phase analysis of samples sintered at 1800 ° C of various composition (a – 50% cBN-45% TaN – 5% Al; b – 50% cBN-45% TaN-5% Al - 10% Si_3N_4; c – 50% cBN-45% TaN-5% Al-10% $Mg_2B_2O_5$)

Thermodynamic calculations in the ThermoCalc program also confirmed the formation of tantalum boride in this system (Fig. 10). From the graphs below, it can be seen that an increase in pressure leads to a decrease in the number of phases that can form in the system – on the one hand, and on the other, the formed phases stabilize over the entire calculated temperature range.



a *b*

Fig. 10. Results of thermodynamic calculations in the HermoCalc program of reaction products formed in the cBN-TaN-Al at atmospheric pressure (a) and under. the action of pressure 7,7 GPA (b)

Conclusions

In this work, in order to increase the fracture toughness, we carried out reinforcement of the cutting material based on cubic boron nitride consisting of 50% cBN, 5% Al and TaN as a binder and whiskers of Si_3N_4-and $Mg_2B_2O_5$ in the amount of 5, 10, 15 vol. %

Samples were obtained with the help of HPHT sintering in the «toroid-type» apparatus. The study of the influence of sintering temperature, volume content, and the type of whiskers on the properties of the samples obtained showed that the properties of the materials obtained essentially depend on the type of whiskers introduced, their morphology and chemical composition:

1. The results of X-ray phase analysis showed that an increase in sintering temperature leads to the formation of tantalum boride, which indicates the passage of a chemical reaction between the matrix (cBN) and the binder (TaN) to form tantalum monoboride (TaB) and is confirmed by the results of thermodynamic calculations in the ThermoCalc program.

2. Compaction of samples reinforced with $Mg_2B_2O_5$ whiskers is easier than compaction of specimens reinforced of Si_3N_4whiskers, despite the more developed morphology of $Mg_2B_2O_5$ whiskers, which is connected.

3. Young's modulus decreases with the introduction of both types of whiskers, which is associated with both the low density of whiskers and the increase in the effect of the structure of the material due to the developed morphology of whiskers. In addition, it is known that the defectiveness of the material increases with increasing sintering temperature due to the difference between the coefficients of thermal expansion of the whiskers and the matrix, which leads to the emergence of microstresses and could also cause a drop in Young's modulus when microfibers are introduced into the base material.

4. The recrystallization of $Mg_2B_2O_5$whiskers takes place already at a sintering temperature of 1800 °C, while a slight chemical interaction of Si_3N_4whiskers with the matrix begins to occur only at 2150 °C.

5. Hardness increases with the introduction of any of the types of whiskers in the composition of the base material – 20–25 GPa for non-reinforced composites to 25–32 for reinforced microfibers.

6. Fracture toughness of the reinforced material with Si_3N_4 whiskersis higher than the fracture toughness of the non-reinforced material with both indentation loads (24, 5 and 49 N), which should lead to an increase in the service life of the cutting tool with the addition of Si_3N_4 whiskers compared to the non-reinforced material.

7. Analysis of the fracture toughness of materials at different indentation loads showed that reinforcement with Si_3N_4 whiskers is more efficient than reinforcement with $Mg_2B_2O_5$ whiskers. The study of the microstructure of the obtained materials showed that the recrystallization of $Mg_2B_2O_5$ whiskers occurs already at a temperature of 1900 °C. This explains the drop in the fracture toughness values when the temperature rises when the indentation load is 24,5 H, and the fact that at the 49,0 N indentation fracture toughness of the reinforced material is lower than the fracture toughness the non-reinforced (K_{1C} of non-reinforced composites at 49,0 N =2,75–4,08 MPa·m$^{-1/2}$, K_{1C} of composites reinforced with $Mg_2B_2O_5$ whiskers at 49,0 N =2,16–3,85 MPa·m$^{-1/2}$). All this indicates the effectiveness of material reinforcement with Si_3N_4 whiskers and the inefficiency of material reinforcement with $Mg_2B_2O_5$ whiskers. The study of cutting ability of sintered samples is needed.

Методом высокотемпературного спекания под высоким давлением (HPHT спекание) было получено три вида композитов на основе cBN (без микроволокон, армированные микроволокнами Si_3N_4 и армированные микроволокнами $Mg_2B_2O_5$). Для всех образцов были измерены плотность, модуль Юнга, коэффициент Пуассона и трещиностойкость. Композиты на основе cBN, армированные микроволокнами Si_3N_4, обладали лучшими механическими свойствами (твердость, трещиностойкость), чем неармированные композиты. Армирование микроволокнами $Mg_2B_2O_5$ оказалось неэффективным вследствие их низкой термохимической стабильности.

***Ключевые слова**: микроволокна, армирование, cBN, трещиностойкость*

Ю. Ю. Румянцева[1], В. М. Бушля[2], І. А Петруша, В. З. Туркевич[1]
[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України
[2]Division of Production and Materials Engineering, Lund University

ВПЛИВ АРМУВАННЯ МІКРОВОЛОКНАМИ Si_3N_4 ТА $Mg_2B_2O_5$ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ cBN НА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

За допомогою методу високотемпературного спікання під високим тиском (HPHT синтезу) було отримано три види композитів на основі cBN (без мікроволокон, армовані мікроволокнами Si_3N_4 і армовані мікроволокнами $Mg_2B_2O_5$). Для усіх композитів були визначені модуль Юнга, коефіцієнт Пуасона та тріщиностійкість. Композити на основі cBN, армовані мікроволокнами Si_3N_4, мали кращі механічні характеристики (твердість, тріщиностійкість), ніж неармовані. Армування мікроволокнами $Mg_2B_2O_5$ виявилось неефективним внаслідок їх низької термохімічної стабільності.

***Ключові слова**: мікроволокна, армування, cBN, тріщиностійкість*

Literature

1. Ashby M. F. Materials selection in mechanical design. Third Edition. – Elsevier, 1994. – 602 p.
2. Costes J. P., Guillet Y., Poulachon G. M. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 // Dessoly International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2007. – V. 47. – N 7-8. – P. 1081–1087.
3. Davis J. R. ASM specialty handbook: tool materials. – ASM international, 1995. – 505 p.
4. Huang Y., Chou Y. K., Liang S Y. CBN tool wear in hard turning: a survey on research progresses // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2007. – V. 35. – N 5-6. – P. 443–453.
5. Xia K., Langdon T. G. The toughening and strengthening of ceramic materials through discontinuous reinforcement // Journal of materials Science. – 1994. – V. 29. – N 20. – P. 5219–5231.
6. Composites of the cBN–Si3N4 system reinforced by SiCw for turning tools / A. S. Osipov, P. Klimczyk,. S. Cygan, et al. // Journal of Superhard Materials. – 2016. – V. 38. – №. 1. – P. 1–7.

7. Grzesik W. Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications. – Elsevier, 2008. – 472 p.
8. El-Eskandarany M. Sherif. Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy. – Elsevier, 2015. – 332 p.
9. High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN / R. Lv, J. Liu, Y Li, et al. // Diamond and related materials. – 2008. –V. 17. – N 12. – P. 2062–2066.
10. Study of high-pressure sintering behavior of cBN composites starting with cBN–Al mixtures / Y. Li, S. Lv, J. Qin, et al. // Journal of Materials Research. – 2008. – V. 23. – N 9. – P. 2366–2372.
11. Schwartz M. M. Composite materials. V. 1: Properties, non-destructive testing, and repair. – NJ: Prentice Hall, 1997. – 432 p.
12. Metal cutting theories and models / J.-E. Ståhl, M. Andersson, V. Bushlya, et al. – Lund: Lund University Press, 2012 – 580 p.
13. National Research Council. Materials for High-Temperature Semiconductor Devices. – Washington, DC: The National Academies Press, 1995. – 132 p.
14. Effect of solution treatment on the texture and tensile properties of $Mg_2B_2O_5W$/2024Al composite / J. Sheng, L. D. Wang, Y. Zhao, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 701. – P. 716–721.
15. Microstructure-property correlations for hard, superhard, and ultrahard materials / V. Kanyanta (ed.). – Springer, 2016. – 239 p.
16. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники / О. Н. Григорьев, Г. А. Фролов, Ю. И. Евдокименко и др. // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – № 8(95). – С. 119–128.
17. Roylance D. Mechanical properties of materials [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://docplayer.net/13161575-Mechanical-properties-of-materials-david-roylance.html.

Received 27.05. 19

References

1. Ashby, M. F. (1994). *Materials selection in mechanical design*. Third Edition. Elsevier.
2. Costes, J. P., 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, 47, 7-8,* 1081–1087.
3. Davis, J. R. (Ed.). (1995). *ASM specialty handbook: tool materials*. ASM international.
4. Huang, Y., Chou, Y. K., & Liang, S. Y. (2007). CBN tool wear in hard turning: a survey on research progresses. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 35, 5-6,* 443–453.
5. Xia, K. & Langdon, T. G. (1994). The toughening and strengthening of ceramic materials through discontinuous reinforcement. *Journal of materials Science, 29, 20,* 5219–5231.
6. Osipov, A. S., Klimczyk, P., Cygan, S., et al. (2016). Composites of the cBN– Si3N4 system reinforced by SiCw for turning tools. *Journal of Superhard Materials, 38, 1,* 1–7.
7. Grzesik, W. (2008). *Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications*. Elsevier.
8. El-Eskandarany, M. S. (2015). *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. Elsevier.
9. Lv, R., Liu, J., Li, Y., et al. (2008). High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN. *Diamond and related materials, 17,12,* 2062–2066.
10. Li, Y., Lv, S., Qin, R., et al. (2008). Study of high-pressure sintering behavior of cBN composites starting with cBN–Al mixtures. *Journal of Materials Research, 23,9,* 2366–2372.

11. Schwartz, M. M. (1997). *Composite materials. Volume 1: Properties, non-destructive testing, and repair*. NJ: Prentice Hall
12. J.-E. Ståhl, M. Andersson, V. Bushlya, et al. (2012). *Metal cutting theories and models*. Lund: Lund University Press.
13. National Research Council. (1995). *Materials for high-temperature semiconductor devices*. Washington, DC: The National Academies Press.
14. Sheng, J., Wang, L. D., Zhao, et al. (2017). Effect of solution treatment on the texture and tensile properties of Mg2B2O5W/2024Al composite. *Journal of Alloys and Compounds, 701*, 716–721.
15. Kanyanta, V. (Ed.). (2016). *Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*. Springer.
16. Grigoriev O. N., Frolov G. A., Evdokimenko Yu. I., et. al. (2012) Ultravysokotemperaturnaia keramika dlia aviatsionnno-kosmicheskoi tekhniki [Ultrahightemperature ceramic for aerospace engineering]. *Aviatsionno-kosmicheskaia tekhnika i tekhnologiia – Aerospace engineering and technology. 95, 8,* 119–128 [in Russian].
17. Roylance D. Mechanical properties of materials. *docplayer.net.* Retrieved from https://docplayer.net/13161575-Mechanical-properties-of-materials-david-roylance.html.

УДК 661.657.5; 621.762.5 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-270-278

М. П. Беженар, д-р техн. наук; **Я. М**. **Романенко**, інж.; **Т. О. Гарбуз,** канд. техн. наук

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ cBN–TiC–Al

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

В роботі представлено результати дослідження структури і властивостей PCBN композитів, отриманих при реакційному спіканні в умовах високого тиску і температури порошків системи cBN-TiC- Al. Використовували апарати високого тиску типу «ковадло з заглибленням». Методом рентгеноструктурного аналізу в композиті ідентифіковано фази cBN, AlN, TiC і твердий розчин $Ti_xAl_{1-x}B_2$. Не було ідентифіковано як окремі фази тверді розчини азоту і кисню в кристалічній ґратці TiC, а також вуглець (графіт). Утворення твердого розчину диборидів титану і алюмінію свідчить про реакційну взаємодію на міжфазних контактах TiC-cBN і TiC-Al, а також про вплив TiC на гальмування структурних перетворень від дибориду до вищих боридів алюмінію при зміні термобаричних параметрів спікання. Відмічено, що під час спільного спікання порошків cBN і TiC твердофазна взаємодія між ними реалізується шляхом дифузії легких елементів (кисню, азоту, вуглецю). Це приводить до створення твердих розчинів на базі кристалічних ґраток карбіду титану Ti(C,O) і сфалеритного нітриду бору B(N,O), при цьому в умовах гетеровалентного заміщення утворюються структурні вакансії в підґратках титану і бору.

***Ключові слова**: кубічний нітрид бору, карбід титану, надтвердий композит, кристалічна структура, тверді розчини, фазовий склад, високий тиск, рентгеноструктурний аналіз, твердість.*

Вступ

Полікристалічні надтверді матеріали на основі кубічного нітриду бору (PCBN) широко відомі у світі як інструментальні матеріали для оснащення лезового інструменту, ефективного при обробленні загартованих сталей, чавунів, спеціальних сплавів, інших важкооброблюваних

матеріалів. Для чистових і напівчистових операцій металооброблення, як правило, у складі шихти cBN використовують одну із тугоплавких сполук – карбід, нітрид або карбонітрид титану [1]. Недоліком композитів, отриманих із двокомпонентної шихти cBN–TiC, є утворення твердого розчину кисню на базі кристалічної ґратки кубічного нітриду бору [2; 3], що призводить до зниження термостійкості інструменту внаслідок формування під дією високих температур різання сполук низької міцності – оксиду бору та графітоподібного нітриду бору. Для уникнення утворення цих сполук у шихту додавали алюміній, який ефективно зв'язує кисень.

Розглянуті в [2-4] експерименти зі спікання двохфазних композитів cBN-TiC, cBN-TiN в умовах існування джерел кисню в робочій зоні АВТ показали, що фізико-хімічна взаємодія між компонентами шихти відбувається шляхом гетеродифузії легких елементів в кристалічних ґратках cBN і тугоплавких сполук. Внаслідок цього, наприклад, під час спікання cBN з TiC утворюються тверді розчини кисню – в кристалічній ґратці cBN, азоту і кисню – в кристалічній ґратці TiC. Останні мають вакансії в металічній підґратці і можуть розпадатися з утворенням окремих фаз карбонітридів і оксикарбонітридів титану з кристалічними ґратками типу NaCl. Формування неперервного каркасу карбіду титану за вмісту в шихті 50% TiC було загальмовано, про що свідчить перевага процесів відпалу дефектів над процесами пластичної деформації TiC в інтервалі температур 1000–1600 К, і саме в цьому інтервалі температур починалося утворення оксикарбідів титану з вакансіями в підґратці титану.

Матеріали і методи досліджень

Для одержання композитів за основу брали шихту для одержання матеріалу киборит-3, що містить cBN, TiC, Al [5, 6]. Вихідні матеріали – мікропорошки cBN виробництва ІНМ НАН України, порошок алюмінію марки АСД, фракція -40 та порошок TiC Донецького заводу хімічних реактивів. Зміною кількісного співвідношення між компонентами шихти досягався різний процентний вміст карбіду титану та тугоплавких сполук алюмінію в зразках після спікання. Спікання здійснювали в апараті високого тиску «ковадло з заглибленням».

Фазовий склад зразків після спікання розраховували за балансом маси в реакціях в припущенні, що TiC не реагує з компонентами шихти (реакція (1)), а також визначали методом аналізу рентгенодифракційних (XRD) спектрів, знятих від робочого шару композиту.

$$Al + 2/3BN + TiC = 1/3\mathbf{AlB_2} + 2/3AlN + TiC \qquad (1)$$

Кількісний вміст cBN, Al, AlN розраховували за інтенсивністю найбільш сильних ліній ідентифікованих фаз з використанням градуювання за еталонами, кількість AlB_2 – за балансом маси в реакції між cBN і Al. Вміст TiC визначали з використанням градуювання за еталонними зразками – двохфазними сумішами cBN –TiC. Вміст TiC в % за інтенсивністю (XRD) рахували, як показано в табл. 1. Дані табл. 1 використовували для перерахунку % за інтенсивністю (XRD) в % за масою. Варіанти шихти і фазового складу зразків після спікання показано в табл. 2.

Таблиця 1. **Склад еталонної суміші (% за мас.) і відношення інтенсивностей відбиттів (111) в XRD–спектрах**

Склад, мас.%	I_{111cBN}	I_{111TiC}	$\frac{I_{111TiC}}{(I_{111cBN}+ I_{111TiC})}$
90cBN –**10**TiC	100	37	0,270
90cBN –**10**TiC	100	40	0,286
72cBN –**28**TiC	100	74	0,425
72cBN –**28**TiC	100	73	0,422
50cBN –**50**TiC	47	100	0,680
50cBN –**50**TiC	39	100	0,719

Таблиця 2. **Фазовий склад шихти і композитів після спікання**

Група	Склад шихти, % (за мас.)			**Склад композитів, % (за об'ємом)**			
	cBN	Al	TiC	cBN	AlN	AlB_2	TiC
I	66	8	26	65	9	6	20
II	48	14	38	43	17	11	29

При виборі дисперсності вихідних порошків cBN виходили з основного призначення композиційного матеріалу – фінішної лезової обробки. В групах шихти одного фазового складу використовували зернистості cBN і TiC, показані в табл. 3

Таблиця 3. **Варіанти шихти за фазовим складом і дисперсністю порошків**

Група шихти	*c*BN	TiC	$D_{med\text{-cBN}}$, / $D_{med\text{-TiC}}$,
Іа	КМ –40	TiC –3	90 (56)
Іб	КМ –40	TiC 7/5	6,9 (4,3)
Ів	КМ 3/2	TiC 7/5	0,33
Іг	КМ 3/2	TiC 5/1	0,95
Ід	КМ 3/1	TiC –3	3,45
Іе	КМ 3/1	TiC 5/1	0,77
II	КМ 3/1	TiC –3	3,45

Результати досліджень

Для отримання композиту з двома взаємопронизуючими каркасами cBN і TiC доцільно було використати дослід реакційного спікання КНБ з алюмінієм з попереднім просоченням під тиском, яке дозволило отримати щільні, практично безпористі композити системи cBN-Al. Можливість використання способу попереднього просочення алюмінієм під тиском шихти, що містила порошки cBN, TiC і Al, базувалася, по-перше, на достатньому об'ємі інформації про температурні залежності кутів змочування алюмінієм тугоплавких сполук в умовах вакууму та захисної атмосфери [7].

В табл. 4 наведено для порівняння деякі дані по змочуванню алюмінієм TiC [7] і cBN [8] без впливу високого тиску.

Таблиця 4. **Змочування алюмінієм TiC і cBN в вакуумі**

Сполука	T, K	t, хв.	$\sigma_{жг}$, мДж·м$^{-2}$	θ, град	W_a, мДж·м$^{-2}$
TiC	1423	5	914	108	630
TiC	1423	10-20	914	92	880
TiC	1473	5	914	60	1370
TiC	1473	15-25	914	44	1570
cBN	1373	5	914	96	816
cBN	1373	20-30	914	66	1283
cBN	1473	5	914	80	1070
cBN	1473	20-30	914	36	1650

Роботу адгезії розраховували за формулою $W_a = \sigma_{жг}(1+\cos\theta)$. Поверхневий натяг розплаву алюмінію в вакуумі $\sigma_{жг}$=914 мДж·м$^{-2}$ [7]. Дані табл. 4 показують, що в умовах вакууму залежність кутів змочування від температури, а також кінетика розтікання алюмінію за температури 1473 К і робота адгезії для TiC і КНБ мало відрізняються.

Загальні закономірності змочування кераміки розплавами в умовах високого тиску, відомі з робіт О.О. Шульженка, Ю.В. Найдича, і наші дослідження з визначення залежності від тиску крайових кутів змочування алюмінієм нітриду бору дозволяють прогнозувати, що в умовах високих тисків просочення розплавом Al шихти, до складу якої входить TiC, буде відбуватися виключно під дією зовнішнього квазігідростатичного тиску.

При подальшому зростанні температури спікання розтікання алюмінію по поверхні TiC настає дещо раніше (див. W_a при T=1473 К, τ=5 хв., табл. 4), тому в шихті *c*BN –Al –TiC створюються кращі умови модифікації (зв'язування адсорбованого кисню) для поверхні TiC, ніж для cBN. Це підтверджує період кристалічної ґратки TiC (табл. 5).

Таблиця 5. **Період і комплектність кристалічної ґратки TiC в шихті і полікристалах після спікання в умовах високого тиску (за даними XRD)**

Шихта	p, ГПа	T, К	a, нм	g_{Ti} *	g_C *	$TiC_xN_yO_z$ **)
Порошок TiC	–	–	0,43274(3)	1,00	1,00	Ні
TiC+cBN	7,7	1700	0,43288 (3)	0,85	1,00	Так [3]
TiC+cBN+Al	4,2	1750	0,43304 (7)	0,98	1,00	Ні

* Коефіцієнти заповнення правильних позицій атомів титану і вуглецю в кристалічній гратці TiC.

** Ідентифікація в фазовому складі зразку, крім TiC, подвійних або потрійних фаз (твердих розчинів) на основі TiC.

На відміну від фазового складу композиту системи cBN-Al, особливості фазового складу композиту системи cBN-TiC-Al полягають в кристалізації з розплаву дибориду алюмінію замість потрійних фаз системи Al-B-C.

Відомо, що в TiC співвідношення між атомним вмістом неметалу і металу X/Me≤1. Некомплектна підґратка титану при спіканні (X/Me>1) означає, що в кристалічній ґратці TiC розчиняється кисень, і це корелює зі зменшенням періоду ґратки [9, 10]. Дані табл. 5 підтверджують, що при реакційному спіканні з алюмінієм дифузія кисню в ґратку TiC і утворення оксикарбіду титану гальмуються, так само, як і утворення фаз карбонітриду титану.

Механізм такого гальмування можна пояснити так. При твердофазовому спіканні cBN з TiC наслідком взаємодифузії легких елементів (O, C і N) було утворення твердих розчинів азоту в TiC, кисню – в TiC і в cBN, а вуглець або входив до складу твердого розчину в cBN (період ґратки зростав), або утворював окрему фазу (графіт) [3]. При реакційному спіканні, по-перше, алюміній утворює з киснем Al_2O_3 – найбільш термодинамічно стабільний з усіх можливих оксидів (TiO_2, B_2O_3), а їх відновлення веде до зменшення хімічного потенціалу кисню в твердих розчинах на базі кристалічних ґраток cBN і TiC. По-друге, азот не транспортується розплавом алюмінію в TiC, а утворює AlN, а вуглець може транспортуватися через розплав [11], при тому утворювати твердий розчин в *c*BN і заповнювати неметалічну підґратку карбіду титану, наближаючи склад останнього до стехіометрії.

Слід відзначити, що наслідком дифузійних процесів в системі cBN –TiC –Al, в порівнянні з системою *c*BN –Al, буде перевага процесів відновлення і наближення до стехіометрії карбіду титану за рахунок деякого гальмування таких самих процесів в cBN. Про це свідчать дещо менші значення періоду кристалічної ґратки cBN –TiC –Al в зразках композиту системи cBN –TiC –Al в порівнянні з композитами системи cBN –Al (киборитом-2).

Ще одну особливість формування фазового складу композитів систем cBN –TiC –Al і cBN –Al можна вважати наслідком впливу карбіду титану на хімічні потенціали вуглецю і бору в розплаві алюмінію. А саме, при спіканні композитів cBN –Al під тиском 4,2 ГПа за температури 1750 К не був ідентифікований AlB_2, що пояснювалося утворенням вищих боридних фаз. В складі композитів cBN–TiC–Al, отриманих при таких самих *p,T*-параметрах спікання, була ідентифікована фаза структурного типу AlB_2, яка за параметрами кристалічної ґратки наближається до дибориду титану.

Періоди кристалічних ґраток (і об'єми елементарних комірок) диборидів титану і алюмінію дуже близькі [12] (табл. 6, 7).

Таблиця 6. **Періоди кристалічних ґраток фаз структурного типу AlB_2 за даними [10, 11]**

Фаза	*a*, нм	*c,* нм	*c/a*	a^2c, нм^3
AlB_2	0,3009±0,0001	0,3262±0,0001	1,0841	0,02953±0,00003
TiB_2	0,30245	0,32326	1,069	0,02957
	0,3028	0,3228	1,066	0,02960
	0,3026	0,3213	1,062	0,02942

Для більш детального структурного аналізу порівнювали інтенсивність відбиттів в XRD–спектрах від зразків К-3-1, К-3-2*, К-3-3* (див. табл. 7).

Таблиця 7. **Періоди кристалічної ґратки * фази структурного типу AlB_2 в XRD–спектрах від дослідних зразків, отриманих спіканням шихти cBN+TiC+Al при *p*=4,2 ГПа, *T*=1750 К**

Шифр	№ зразку	*a*, нм	*c,* нм	a^2c, нм^3	*c/a*
К-3 (серія 1)	1	0,30306(3)	0,32345(4)	0,02971(1)	1,0673(2)
	2	0,30322(6)	0,32343(8)	0,02972(3)	1,0667(5)
	3	0,30298(9)	0,32380(15)	0,02972(3)	1,0687(8)
К-3 (серія 2)	1*	0,30317(7)	0,32309(14)	0,02970(3)	1,0657(7)
	2*	0,30356(9)	0,32358(18)	0,02982(3)	1,0660(9)
	3*	0,30293(3)	0,32378(4)	0,02971(1)	1,0688(2)
	5*	0,30342(9)	0,32343(14)	0,02978(3)	1,0659(8)
	7*	0,30327(7)	0,32291(9)	0,02970(2)	1,0648(5)
Середні значення **	Всі	0,30320 ±0,00008	0,32340 ±0,00010	0,02974 ±0,0002	1,0667 ±0,0005

* В дужках – інструментальна похибка в останній значущій цифрі;
** Дисперсія при довірчій ймовірності 0,68.

Аналіз інтенсивності відбиттів фази структурного типу AlB_2 показав, що в металевій підґратці вміст атомів алюмінію більший, ніж атомів титану (табл. 8). В досліджених зразках об'єм елементарної комірки, головним чином за рахунок зростання періоду "*a*", був значимо більшим в порівнянні з таким в еталонних спектрах обох диборидів. Можливо, внаслідок впливу високого тиску. Але відомо, що і за атмосферного тиску фаза TiB_2 має широку область гомогенності.

Таблиця 8. **Коефіцієнти заповнення правильних позицій в кристалічній ґратці структурного типу AlB_2 (в XRD–спектрах від дослідних зразків, отриманих спіканням шихти 66% *c*BN+26% TiC+8%Al при *p*=4,2 ГПа, *T*=1750 К)**

Зразок	% фази за інтенсивн.	Ti →в 1(*a*)	B → в 2(*d*)	Al→ в 1(*a*)	Al(ат. %)/Ti (ат. %)
К-3-1	11	0,22	2,00	0,78	3,55
К-3-2*	12	0,25	2,00	0,75	3,0
К-3-3*	11	0,40	2,00	0,60	1,5

Отримані результати змінюють уяву про незалежність характеру взаємодії між cBN і Al від присутності в шихті TiC. Ідентифікація TiB_2, поруч з AlB_2, або їх твердого розчину, в продуктах спікання композитів системи cBN–TiC–Al свідчить про реакційну взаємодію на міжфазних контактах cBN–TiC за участю Al. Наприклад, в зразку К-3-2 фаза складу $Al_{0,75}Ti_{0,25}B_2$ (див. табл. 8) створилася внаслідок протікання реакцій – переважно (1), а також (2). Їх суперпозицію, що відповідає співвідношенню атомів Al/Ti в металевій підгратці дибориду, представляє реакція (3).

$$2Al + 2BN + TiC = \mathbf{TiB_2} + 2AlN + C \quad (2)$$

$$2{,}75Al + 2BN + 0{,}25TiC = \mathbf{Al_{0,75}Ti_{0,25}B_2} + 2AlN + 0{,}25C \quad (3)$$

Для подальшого аналізу різних факторів впливу на твердість композитів в табл. 9 співставлені дані табл. 8 з твердістю зразків. Результат показує, що значимого впливу немає, а є деяка тенденція до зростання твердості зі зміною напрямку реакційної взаємодії під час спікання.

Таблиця 9. **Склад фази Al(Ti)B_2 і твердість зразків**

Зразок	Густина, г/см^3	$Al_xTi_yB_2$	*HKN*, ГПа	*HV*, ГПа
К-3-1	3,67	$Al_{0,78}Ti_{0,22}B_2$	26,3±1,0	27±1
К-3-2*	3,67	$Al_{0,75}Ti_{0,25}B_2$	27±2	27±2
К-3-3*	3,68	$Al_{0,6}Ti_{0,4}B_2$	27±1	32±2

Субструктуру основних фаз – розмір ОКР (*L*) і мікроспотворення кристалічної ґратки (Δ*d*/*d*) визначали методами XRD. В табл. 10 і 11 наведено такі характеристики і з їх використанням розраховано щільність дислокацій за формулами Вільямсона і Смолмена:

$$\rho_D = 3n/L^2 \quad (4)$$

$$\rho_Z = (K/F) \cdot [(2\Delta d/d)^2 / \mathbf{b}^2 \quad (5)$$

$$\rho = (\rho_D \cdot \rho_Z)^{1/2} \quad (6)$$

Таблиця 10. **Параметри субструктури і щільність дислокацій в кристалічній ґратці *c*BN в залежності від складу і умов спікання зразків**

Композит, шихта	*p* і *T* спікання	*L*, нм	Δ*d*/*d*, 10^{-3}	ρ_D, 10^{11} см$^{-2}$	ρ_Z, 10^{11} см$^{-2}$	ρ, 10^{11} см$^{-2}$
*c*BN+26% TiC +8% Al *	4,2 ГПа, 1750К	27(2)	0,74(2)	4,1±0,6	0,54±0,03	1,49±0,32
*c*BN+10 –50% TiC**	7,7 ГПа, 2300К	30(4)	0,80(3)	3,3±0,9	0,63±0,05	1,45±0,47
Киборит-2 *c*BN+10%Al***	4,2 ГПа, 1750К	20 (1)	1,5(2)	7,5±0,75	2,2±0.6	4,06±0,67
Amborite	-	21,0	0,84	6,8	0,7	2,2

* Результати експерименту з шихтою Ia (див. табл. 3);
** Середні значення для шихти cBN –TiC різного складу;
*** Середні значення з великого об'єму статистики по киборит-2.

Таблиця 11. **Параметри субструктури і щільність дислокацій в кристалічній ґратці TiC в залежності від складу і умов спікання зразків**

Шихта	*p*, ГПа	***T*, К**	*L*, нм	$\Delta d/d$, 10^{-3}	ρ_D, 10^{11} см$^{-2}$	ρ_Z, 10^{11} см$^{-2}$	ρ, 10^{11} см$^{-2}$
*c*BN+26% TiC +8% Al *	4,2	1750	25±5	1,5±0,2	4.8±1.9	1.6± 0.4	2.7±1.2
*c*BN+10 –50% TiC**	7.7	1600	27±2	0,9±0,1	4.1±0.6	0.56± 0.12	1.5±0.4
*c*BN+10 –50% TiC**	7,7	2300	35±4	1,2±0,1	2.5±0.6	1.05± 0.24	1.6±0.4

*, ** – див. табл. 10.

Коефіцієнти в формулах (4–6) для TiC і cBN однакові; відрізняються значення векторів Бюргерса $\boldsymbol{b}$=½[110]; $|\boldsymbol{b}|_{cBN}$ = 0,255 нм; $|\boldsymbol{b}|_{TiC}$ = 0,306 нм;

Основним механізмом спікання за високого тиску є пластична деформація, яка приводить до зростання щільності дислокацій. Наведені результати показують, що для реалізації механізмів пластичної деформації в кристалічній гратці TiC умови спікання в системі cBN-TiC-Al більш прийнятні в порівнянні з такими без алюмінію. Цьому сприяє модифікація хімічного складу поверхні TiC, що знижує хімічний потенціал домішок кисню і азоту, які гальмують рух дислокацій.

Навпаки, характеристики субструктури cBN і менша щільність дислокацій за спікання шихти cBN –TiC –Al свідчать про кращі умови для реалізації механізмів пластичної деформації за спікання шихти cBN –Al (киборита-2), саме тому, що TiC в шихті гальмує процеси модифікації алюмінієм поверхні *c*BN. Це слід мати на увазі при аналізі впливу дисперсності порошків *c*BN на твердість композитів.

Густина зразків, отриманих реакційним спіканням шихти I (див. табл. 3), складала 3,67 –3,68 г/см^3. За оцінками фазового складу зразків після спікання це відповідає пористості ≤1%. Кореляції з твердістю в таких межах не виявлено.

Висновки

В зразках композитів системи cBN-TiC-Al не було ідентифіковано як окремі фази тверді розчини азоту і кисню в кристалічній ґратці TiC, а також вуглець (графіт). Це свідчить, що в умовах реакційного спікання процес утворення твердих розчинів в кристалічній ґратці TiC гальмується

На відміну від фазового складу композиту системи cBN-Al, особливості фазового складу композиту системи cBN-TiC-Al полягають в кристалізації з розплаву дибориду алюмінію або твердого розчину диборидів титану і алюмінію. Це свідчить про реакційну взаємодію на міжфазних контактах TiC-cBN і TiC-Al, а також про вплив TiC на гальмування структурних перетворень від дибориду до вищих боридів алюмінію при зміні термобаричних параметрів спікання.

Твердість композитів системи cBN-TiC-Al складає 27±1 ГПа, що є близьким до твердості композитів системи cBN-Al. Відносна густина композитів більше 99 %.

В работе представлены результаты исследования структуры и свойств PCBN композитов, полученных при реакционном спекании в условиях высокого давления и температуры порошков системы cBN-TiC-Al. Использовали аппараты высокого давления типа «наковальня с углублением». Методом рентгеноструктурного анализа в композите идентифицированы фазы cBN, AlN, TiC и

твердый раствор $Ti_xAl_{1-x}B_2$. Не были идентифицированы как отдельные фазы твердые растворы азота и кислорода в кристаллической решетке TiC, а также углерод (графит). Образование твердого раствора диборидов титана и алюминия свидетельствует о реакционном взаимодействии на межфазных контактах TiC-cBN и TiC-Al, а также о влиянии TiC на торможение структурных преобразований от диборида до высших боридов алюминия при изменении термобарических параметров спекания. Отмечено, что при совместном спекании порошков cBN и TiC твердофазное взаимодействие между ними реализуется путем диффузии легких элементов (кислорода, азота, углерода). Это приводит к созданию твердых растворов на базе кристаллических решеток карбида титана Ti(C,O) и сфалеритного нитрида бора B(N,O), при этом в условиях гетеровалентного замещения образуются структурные вакансии в подрешетках титана и бора.

***Ключевые слова**: кубический нитрид бора, карбид титана, сверхтвердый композит, кристаллическая структура, твердые растворы, высокое давление, рентгеноструктурный анализ, твердость*

M. P. Bezhenar, Ya. M. Romanenko, T. O. Garbuz
V.Bakul Institute for Superhard materials NASU

FEATURES OF THE FORMATION OF THE COMPOSITE STRUCTURE OF cBN-TIC-Al SYSTEM

The paper presents the results of the study of the structure and properties of PCBN composites obtained by reaction sintering powders of the cBN-TiC-Al system under high pressure and temperature conditions. The high-pressure apparatuses of the "anvil with a recess" were used. As a result of structural analysis in the composite, the phases cBN, AlN, TiC and solid $Ti_xAl_{1-x}B_2$ are identified. No solid-liquid nitrogen and oxygen solutions in the TiC crystal lattice, as well as carbon (graphite), were identified as separate phases. The formation of a solid solution of titanium and aluminium diborides testifies to the reaction interaction on the interphase contacts of TiC-cBN and TiC-Al, as well as the effect of TiC on the inhibition of structural transformations from diboride to higher aluminum borides when changing the thermobaric parameters of sintering. It is noted that during the joint sintering of cBN and TiC powders, the solid-phase interaction between them is realized by diffusion of light elements (oxygen, nitrogen, carbon). This leads to the formation of solid solutions based on the crystalline titanium carbide Ti(C,O) and cubic boron nitride B(N,O) crystalline gratings, while structural vacancies in the sublattices of titanium and boron are formed under heterovalent substitution conditions.

***Key words**: cubic boron nitride, titanium carbide, superhard composite, crystalline structure, solid solutions, high pressure, X-ray diffraction analysis, hardness.*

Література

1. Application areas for PCBN materials / J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et al. // Industrial Diamond Rev. – 2006. – V.66, №3. – P. 46—53.
2. Беженарь Н.П., Божко С.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. Физико-химическое взаимодействие сфалеритного нитрида бора с карбидом титана при спекании в условиях высокого давления // Сверхтвердые материалы. – 1996. – № 6. – С. 54–61.
3. Беженарь Н.П., Божко С.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я Исследование твердофазного взаимодействия при спекании сфалеритного нитрида бора с карбидом и нитридом титана в присутствии кислорода при высоком // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 2. – С. 29–35.
4. Беженар М.П. Дослідження пластичної деформації та утворення твердих розчинів при спіканні кубічного нітриду бору з тугоплавкими сполуками // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 2. – С.24–28.
5. Новиков Н.В., Шульженко А.А., Беженар Н.П. и др. Киборит: получение, структура, свойства, применение // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 2. – С. 40–51.
6. Пат. 28827А, Україна, МКИ С04В35/58. Шихта для композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору / М.В. Новіков, О.О. Шульженко, М.П. Беженар,

С.А. Божко, О.І. Боримський, П.А. Нагорний, М.О. Кузенкова. – Заявл. 02.10.97, опубл. 29.12.99, бюд. №8.
7. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Справочник. – К.: Наук. думка, 1986. – 352 с.
8. Беженар М.П., Логінова О.Б., Божко С.А. Вплив інших фаз в полікристалах BNсф на їх змочування алюмінієм // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 5. – С. 60–61.
9. Storms E. K. The Refractory Carbides.— Academic Press: New York and London (1967).
10. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IV-а и V-а подгрупп. – М.: Наука 1981. – 144 с.
11. Беженар М.П., Божко С.А., Нагорний П.А. та ін. Взаємодія кубічного нітриду бору з алюмінієм в присутності вуглецю // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 4. – С. 36–40.
12. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.

Надійшла 16.07.19

Referens

1. Barry J., Akdogan G., Smyth P., at al. (2006). Application areas for PCBN materials. *Industrial Diamond Rev., Vol. 66, 3*, 46–53.
2. Bezhenar N. P., Bozhko S. A., Belyavina N. N. at al. (1996). Physicochemical interaction of cubic boron nitride with titanium carbide of sintering under high pressure conditions. *Journal of Superhard Materials, 6*, 54–61.
3. Bezhenar N. P., Bozhko S. A., Belyavina N. N. at al. (1998). Studies of solid-phase interaction in high-pressure sintering of cubic boron nitride with titanium carbide and nitride in the presence of oxygen. *Journal of Superhard Materials, 2*, 29–35.
4. Bezhenar M. P. (1999) Study of plastic deformation and the formation of solid solutions in the course of sintering cubic boron nitride with refractory compounds. *Journal of Superhard Materials, 2*, 24–28.
5. Novikov N. V., Shulzhenko A. A., Bezhenar N. P. at al. (2001). Kiborit: production, structure, properties, application. *Journal of Superhard Materials, 2*, 40–51.
6. Novikov N. V., Shulzhenko A. A., Bezhenar N. P. at al. (1997). Patent of Ukraine 28827.
7. Panacyuk A.D., Fomenko V.S., Glebova G.G. (1986). *Stoykost' nemetallicheskikx materialov v rasplavakx/ Spravochnik. [Resistance of nonmetallic materials in melts. Reference book]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
8. Bezhenar M. P., Loginova O. B., and Bozhko S. A. (1998) Effect of other phases in cBN polycrystals on the wettability of the latter with aluminum. *Journal of Superhard Materials, 5*, 62–63.
9. Storms E. K. (1967) The Refractory Carbides. New York and London: Academic Press.
10. Alyamovskiy S.I., Zaynulin Yu.G., Shveykin G.P. (1981). *Oksikarbidy i oksinitridy metallov IV-a i V-a podgrupp [Oxycarbides and oxinitrides of metals of IV-a and V-a subgroups]* Moskou: Nauka [in Russian].
11. Bezhenar M. P., Bozhko S. A., Nagornyi P. A. at al. (2000) Interaction between cubic boron nitride and aluminum in the presence of carbon. *Journal of Superhard Materials, 4*, 36–40.
12. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. (1975). *Boridy [Borides]*. Moskou: Atomizdat [in Russian].

УДК 537.874.7:620.22-419 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-279-285

О.В. Лещенко[1];**В.И. Часнык**[2], канд. техн. наук;
А.А. Бочечка[1], д-р техн. наук; **В.Г. Полторацкий**[1], канд. техн. наук

[1] Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, Киев, ул. Автозаводская, 2; E-mail: vg.poltoratsky@gmail.com; olesh@ism.kiev.ua
[2] Государственное предприятие НИИ «Орион» Украина, 03057, Киев, ул. Э. Потье, 8А

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКОЙ, И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AlN В ПОГЛОТИТЕЛЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Приведены результаты измерения затухания микроволнового излучения в образцах: композиционных материалов на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3 (1) и наноалмаза (2), структурированных углеродной связкой при давлении ниже атмосферного, и керамических материалов на основе нитрида алюминия (AlN). Затухание СВЧ излучения было измерено на частотах 33.4 — 33.6 ГГц в цилиндрическом резонаторе на моде H_{111}. Показана возможность применения композиционных алмазосодержащих материалов в качестве объемных поглотителей СВЧ излучения. Проведено сравнение удельного затухания в композитах на основе АСМ 5/3, наноалмаза и в керамических материалах на основе AlN (АН-38М, АН-50КК, АН-5С). Удельное затухание СВЧ излучения в композите на основе наноалмаза в 1,3 раза меньше, чем в материале АН-50КК, но в 1,4 раза больше, чем в материале АН-38М.

***Ключевые слова**: затухание СВЧ излучения, объемный поглотитель СВЧ излучения, композит, микропорошок алмаза, наноалмаз, наноуглерод, керамика на основе AlN*

Введение

Совершенствование современных электронных приборов направлено не только на улучшение их энергетических характеристик, таких как выходная мощность и усиление СВЧ сигнала, но и одновременно на уменьшение массы и размеров как отдельных приборов СВЧ техники, так и целых комплексов радиоэлектронной аппаратуры, предназначенных для авиакосмической техники и ракет различного назначения. Именно поэтому вся аппаратура – радиоэлектронная, радиотехническая, в том числе для мобильной связи, – постоянно совершенствуется и рабочие частоты смещаются в диапазон все более и более высоких частот (10–40 ГГц). Поэтому уменьшение веса и габаритов как отдельных элементов, частей, деталей, так и аппаратуры в целом является актуальной задачей [1].

Применение керамических материалов на основе нитрида алюминия (AlN) в качестве объемных поглотителей СВЧ излучения рассмотрено в работах [1–4].

К новым материалам, поглощающим СВЧ излучение, относится композиционный алмазосодержащий материал, структурированный углеродной связкой, осажденной из газовой фазы при давлении ниже атмосферного [5–8]. Технологический процесс получения таких композиционных материалов – компактов различных форм и размеров на основе нано- и микропорошков алмаза подробно описан в [8].

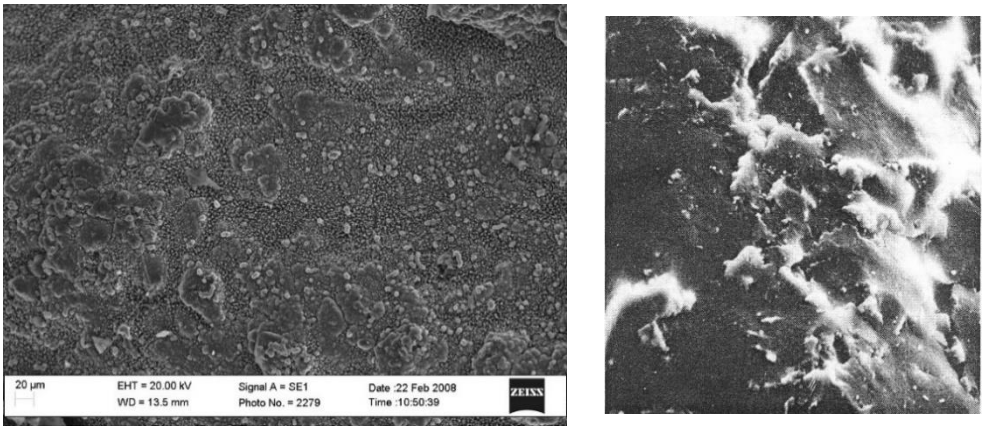
Целью настоящей работы является определение возможности применения композиционных алмазосодержащих материалов в качестве объемных поглотителей СВЧ излучения разных форм и размеров (до 250 мм) – колец, цилиндров, пластин.

Материалы, оборудование, методы исследования

Композит на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3 и композит на основе наноалмаза изготовлены по одной технологии, но различия физических свойств исходных материалов

(плотность, удельная поверхность, объем пор) приводят к тому, что плотность композиционного материала на основе АСМ 5/3 – 1,8 г/см^3, на основе наноалмаза – 0,73–0,82 г/см^3; удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) – 1,93 м^2/г и 259,4 м^2/г, соответственно, [6, 8–10] т.е. $S_{БЭТ}$ АСМ 5/3 и $S_{БЭТ}$ наноалмаза отличаются в 134 раза. В процессе синтеза композита (в среде углеродсодержащего газа) в наноалмазе образуется гораздо большее количество углеродной связки (нитей и глобул), чем в микропорошке алмаза. Это, скорее всего, приводит к большему затуханию микроволнового излучения в наноалмазном композите по сравнению с композитом на основе АСМ 5/3.

Микроструктура поверхности композита на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3, структурированного углеродной связкой, показана на рис. 1 *а*, где крупные образования (темные) представляют собой агломераты частиц синтетического алмаза, средние (светлые) – частицы синтетического алмаза, покрытые наноуглеродом, самые мелкие образования (основной фон) – наноуглеродные глобулы. Электронно-микроскопический снимок поверхности скола композита на основе наноалмаза представлен на рис. 1 *б*. Материал выглядит довольно однородным: это видно по тем областям, где скол прошел по беспористым зонам.



а *б*

Рис. 1. Микроструктура поверхности композита, структурированного наноуглеродной связкой, на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3, (а); морфология поверхности скола образца на основе наноалмаза (б)

Материал АН-38М изготавливается из смеси дисперсных материалов: порошка нитрида алюминия (AlN), порошка молибдена (Mo) и кристаллического оксида иттрия (Y_2O_3): AlN – 59 % (масс.), Mo – 38 % (масс.), Y_2O_3 – 3 % (масс.) Средний размер зерна AlN – 0,5–3,0 мкмс, средний размер частиц Mo – 10,2 мкм, размер кристаллов Y_2O_3 – 1–4 мкм. Компоненты смешиваются в высокоэнергетическом планетарном активаторе в течение 6 – 10 мин, затем из полученной смеси изостатическим прессованием изготавливают компакты. Компакты спекаются в вакуумной печи при температуре 1850–1900 ºС в атмосфере азота при нормальном давлении (0,12 МПа) в течение 60 мин. [2, 3].

Материал АН-50КК изготавливается из смеси дисперсных материалов: порошка нитрида алюминия (AlN), порошка карбида кремния SiC и оксида иттрия (Y_2O_3): AlN – 44 % (масс.), SiC – 50 % (масс.), Y_2O_3 – 6 % (масс.). Компакты спекаются в вакуумной печи при температуре 1800–1850 ºС в атмосфере азота при нормальном давлении (0,12 МПа) в течение 60 мин [4].

Материал АН-5С – это керамический материал, изготовленный из смеси дисперсных материалов: порошка нитрида алюминия (AlN), углерода – ламповой сажи (С) и

кристаллического оксида иттрия (Y_2O_3). Основой смеси является порошок AlN (91 % (масс.)), к которому добавляется углерод – (5 % (масс.)) и Y_2O_3 (4 % (масс.)), средний размер кристаллов Y_2O_3 – 4 мкм. Компоненты смешивают в высокоэнергетическом планетарном активаторе в течение 6 мин, затем из полученной смеси изостатическим прессованием изготавливают компакты. Компакты спекаются в вакуумной печи при температуре 1800–1850 ºС в атмосфере азота при нормальном давлении (0,12 МПа) в течение 60 мин.

Графит – чистый, чешуйки размером ~ 1×1,5 мм, толщина – ~ 0,1–0,2 мм. Из порошкового графита изостатическим прессованием при давлении 40–50 МПа изготавливают компакты в форме диска диаметром 4 мм, толщиной 1 мм.

Исследование затухания СВЧ излучения для всех материалов, кроме графита, проводились на образцах, изготовленных в форме диска: диаметр – 4.2 мм, высота – 1 мм.

Измерение ослабления (затухания) СВЧ излучения в образцах композитов и керамики проводили на панорамном измерителе КСВН* и ослабления Р2-65, работающем в диапазоне частот 25,9–37,5 ГГц, сечение высокочастотного тракта – 7.2 х 3.4 мм. Собственное затухание резонатора (т.е. без измеряемого образца) составляет 2,0 дБ на частоте 33,66 ГГц, вид колебания – H_{111} [11].

Результаты исследования

Результаты измерений и характеристики материалов – поглотителей микроволнового излучения приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Параметры и характеристики материалов – поглотителей микроволнового излучения**

№ п/п	Марка материала (хим.состав)	Плотность, ρ, г/см^3	Пористость, ε, %	Затухание, $L_{обр.}$, дБ	Частота измерения, *f*, ГГц	Коэф-т тепло-проводности, λ, Вт/(м·К)	Удельное электросо-противление, ρ, Ом·м	Удельное затухание, $L_{обр.}$, дБ/(г/см^3)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	АН-38М (AlN, Mo)	4,3	2	10,5	33,40	74 – 78	$1\cdot10^{12}$ [7]	2,40
2	АН-50КК (AlN, SiC)	2,8	8	12,0	33,20	35 – 37	(1,8-5,9) $\cdot 10^5$ [8]	4,30
3	АН-5С (AlN, $C_{сажа}$)	3,14	4 – 6	6,2	34,0	46 – 39	(1 – 1,4) $\cdot 10^{11}$	2,00
4	Композит на основе АСМ 5/3	1,8	30	4,2	33,40	45 [2]	5 – 9 [11]	2,30
5	Композит на основе наноалмаза $C_{алмаз}$	0,76 ± 0,06	73±2	2,5	33,61	1,2 [3]	1.0 – 1.5 [3]	3,30
6	$C_{графит}$	2,28	< 1	6,5	33,28	150 – 200	$10\cdot10^{-6}$ [12]	2,85

* КСВН — коэффициент стоячей волны по напряжению.

Из анализа данных табл. 1 следует, что, если поглощение СВЧ излучения представить в виде удельного поглощения, выраженного в дБ, приходящегося на 1 г массы материала-поглотителя – L, дБ/(г/см^3), то удельное поглощение композита, структурированного углеродной связкой, на основе АСМ 5/3, соответствует уровню лучших материалов – объемных поглотителей СВЧ излучения. По этой величине композит на основе АСМ 5/3 уступает в 1,87 раза материалу АН-50КК на основе нитрида алюминия и карбида кремния (50 % (масс.)) и в 1,24 раза – чистому графиту. Отметим, что удельное затухание композита на основе наноалмаза (№ 5) составляет 3,3 дБ/(г/см^3), что в 1,4 раза выше, чем у композита на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3 и в 1,15 раза выше, чем у чистого графита.

В табл. 2 представлены возможные формы и размеры деталей (изделий) из композиционных материалов на основе нитрида алюминия и на основе алмаза.

Таблица 2. **Формы и размеры деталей (изделий) из композиционных материалов на основе нитрида алюминия и на основе алмаза**

Форма	Размеры, мм	Материал	
		АН-38М / АН-50КК	АСМ 5/3 / Наноалмаз
Пластина	Длина	20 – 60	250
	Ширина	16 – 48	120
	Высота	0 ,5 – 5 ,0	50 – 100
Брусок	Длина	< 100	250
	Ширина	5 – 15	120
	Высота	5 – 10	50 – 100
Цилиндр	Диаметр	4 – 30	< 120
	Высота	1 – 40	< 120
Кольцо	Диаметр наружный	5,5 – 36,0	–
	Диаметр внутренний	3,3 – 24,0	–
	Высота	1,0 – 22,0	–
Шар	Диаметр	< 50	< 120

Из данных табл. 2 видно, что размеры деталей из алмазосодержащих материалов ≈ в 2–5 раз больше, чем размеры изделий из материалов на основе AlN. Большие размеры деталей (изделий) из алмазосодержащих композиционных материалов обусловлены, во-первых, технологией получения таких материалов-композитов при давлении ниже атмосферного, во-вторых, размерами реактора 250×120×120 мм.

Выводы

1. Композиционные алмазосодержащие материалы, структурированные углеродной связкой, как и керамические материалы на основе нитрида алюминия (ALN), можно использовать в качестве объемных поглотителей микроволнового излучения.

2. Проведено сравнение удельного затухания композитов на основе микропорошка АСМ 5/3 и на основе наноалмаза с керамическими материалами на основе AlN: АН-38М, АН-50КК, АН-5С. Удельное затухание СВЧ излучения в композите на основе наноалмаза в 1,3 раза меньше, чем в материале АН-50КК, но в 1,4 раза больше, чем в материале АН-38М.

3. Удельное затухание композита на основе наноалмаза в 1,4 раза выше, чем у композита на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3, и в 1,15 раза выше, чем у чистого графита.

4. Размеры деталей из алмазосодержащих материалов в 2–5 раз больше, чем размеры изделий из керамических материалов на основе AlN, полученных свободным спеканием в атмосфере азота.

5. Достоинством исследованных композиционных алмазосодержащих материалов, структурированных углеродной связкой, как на основе микропорошка алмаза АСМ 5/3, так и на основе наноалмаза, является возможность получения и изготовления из них деталей больших размеров (до 250 мм) и сложных форм, т.к. формирование материала происходит при давлении ниже атмосферного в реакторе достаточно большого объема – 250×120×120 мм [8].

Авторы выражают благодарность д.т.н. Фесенко И.П. за измерение тепло-проводности керамики на основе нитрида алюминия (АН-38М, АН-50КК, АН-5С) и к.т.н. Осипову А.С. за предоставленные образцы графита.

Наведено результати вимірювання затухання мікрохвильового випромінювання в зразках: композиційних матеріалів на основі мікропорошку алмазу АСМ 5/3 (1) та наноалмазу (2), структурованих вуглецевою зв'язкою під тиском нижче за атмосферний, та керамічних матеріалів на основі нітриду алюмінію (AlN). Затухання НВЧ випромінювання було виміряно на частотах 33,4—33,6 ГГц в циліндричному резонаторі на моді H_{111}. Показано можливість застосування композиційних алмазовмістких матеріалів як об'ємних поглиначів НВЧ випромінювання. Проведено порівняння питомого затухання в композитах на основі АСМ 5/3 і на основі наноалмазу та в керамічних матеріалах на основі AlN (АН-38М, АН-50КК, АН-5С). Питоме затухання НВЧ випромінювання в композиті на основі наноалмазу в 1.3 рази менше ніж в матеріалі АН-50КК, але в 1.4 рази більше ніж в матеріалі АН-38М.

***Ключові слова**: затухання НВЧ випромінювання, об'ємний поглинач НВЧ випромінювання, композит, мікропорошок алмазу, наноалмаз, нановуглець, кераміка на основі AlN*

O.V. Leshchenko[1], V.I. Chasnyk[2], O.O. Bochechka, V.G. Poltoratskiy[1]
[1]V.Bakul Institute of Superhard Materials of NAS of Ukraine
[2] State enterprise Scientific Research Institute "Orion"

USING COMPOSITE DIAMOND-CONTAINING MATERIALS STRUCTURED WITH CARBON BINDER AND CERAMIC MATERIALS BASED ON AlN IN MICROWAVE RADIATION ABSORBERS

The results of measuring the attenuation of the microwave radiation in samples: composite materials based on ASM 5/3 diamond micron powder (1) and nanodiamond (2) structured with carbon binder at a subatmospheric pressure and ceramic materials based on aluminum nitride (AlN) are presented. The attenuation of the microwave radiation is measured at frequencies of 33.4–33.6 GHz in a cylindrical resonator at the H_{111} mode. The potential of using composite diamond-containing materials as microwave radiation volume absorbers is demonstrated. Comparison of specific attenuation in ACM 5/3-based and nanodiamond-based composites and in ceramic materials based on AlN (AN-38M, AN-50KK, AN-5C) is carried out. The specific attenuation of the microwave radiation in the composite based on nanodiamond is 1.3 times less than in the material AN-50KK but 1.4 times more than in the material AN-38M.

***Key words:** microwave attenuation, volume absorber of microwave radiation, composite, diamond micron powder, nanodiamond, nanocarbon, AlN based ceramics*

Литература

1. Латыпова А.Ф., Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // Вестник ВГТУ. – 2012. – 8, № 6. – С. 70–76.
2. Часнык В.И. Поглотители СВЧ энергии на основе нитрида алюминия с высоким уровнем поглощения // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2014. – № 4. – С. 8–12.

3. Алюмонітридні функціональні матеріали, одержані з нанодисперсних та мікронних порошків гарячим пресуванням та вільним спіканням / І. П. Фесенко, М. М. Прокопів, В. І. Часник та ін. – Київ. ІВЦ Алкон. – 2015. – 172 с.
4. Вплив добавки Y_2O_3 на структуроутворення та властивості композиційних матеріалів на основі AlN-SiC / Т. Б. Сербенюк, Т. О. Пріхна, В. Б. Свердун та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2018. – № 1. – С. 12–22.
5. Гордеев С. К., Жуков С. Г., Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г. Композиционные материалы ультрадисперсные алмазы–пироуглерод // Неорганические материалы. – 1995. – том 31. – № 4. – С. 470–474.
6. О пористых композитах из ультра-дисперсных алмазов, полученных компактированием при низких давлениях / Н. В. Новиков, Ю. И. Никитин, Г. П. Богатырева и др. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 4. – С. 3–10.
7. Poltoratskiy V. G., Lavrinenko V. I., Safonova M. N., Petasyuk G. A. A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it // Diamond and Related Materials. – 2016. –Vol. 68. – N 9. – P. 66–70.
8. Полторацкий В. Г. Сверхтвердые композиционные порошки абразивного назначения на основе алмаза и кубического нитрида бора с углеродной связкой. // Порошкова металургія. – 2018. – № 11/12. – С. 40–52.
9. Никитин Ю. И., Уман С. М., Коберниченко Л. В., Мартынова Л. М. Порошки и пасты из синтетических алмазов / Отв. ред. П. С. Кислый. АН Украины. ИСМ им. В. Н. Бакуля. – Киев: Наук. думка, 1992. – 284 с.
10. Влияние методов извлечения алмазных нанопорошков на их физико-химические свойства / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. С. Олейник и др. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 3. – С. 85–95.
11. Часнык В. И., Полторацкий В. Г., Лещенко О. В. Затухание СВЧ излучения на частотах 34.09-34.19 ГГц в композиционном материале на основе микропорошка алмаза, структурированном наноуглеродной связкой, осажденной из газовой фазы при давлении ниже атмосферного. // Сверхтвердые материалы. – 2017. – № 6. – С. 33–43.
12. Electrical Conductivity of the elements [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://periodictable.com/Properties/A/ElectricalConductivity.an.html.

Поступила 03.06.19

References

1. Latypova, A. F., & Kalinin, Yu. E. (2012). Analiz perspektivnyh radiopoglo-shchaiushchih materialov [Analysis of promising radio absorbing materials]. *Vestnik VGTU – Vestnik of VSTU, Vol. 8, 6,* 70–76 [in Russian].
2. Chasnyk, V. I. (2014). Poglotiteli SVCh energii na osnove nitrida aliuminiia s vysokim urovnem pogloshcheniia [Microwave energy absorbers based on aluminum nitride with a high absorption level]. *Tehnologiia i konstruirovaniie v elektronnoi apparature – Technology and design in electronic equipment, 4,* 8–12 [in Russian].
3. Fesenko, I.P., Prokopiv, M.M., Chasnyk, et al. (2015). *Aliumonitrydni funktsionalni materialy, oderzhani z nanodyspersnyh ta mikronnyh poroshkiv gariachym presuvanniam ta vilnym spikanniam [Alumonitride functional materials obtained from nanodispersed and micron powders by hot pressing and free sintering]*. Kiev: IVTs ALKON [in Ukrainian].

4. Serbenyuk, T. B., Prikhna, T. O., Sverdun, V. B., et al. (2018). Vplyv dobavky Y_2O_3 na strukturoutvorennia ta vlastyvosti kompozytsiinyh materialiv na osnovi AlN–SiC [Effect of the additive of Y_2O_3 on the structure formation and properties of composite materials based on AlN–SiC]. *Sverhtviordyie materialy – Journal of Superhard Materials, January 2018, Vol. 40, 1,* 8–15.
5. Gordeiev, S. K., Zhukov, S. G., Nikitin, Yu. I., & Poltoratskiy, V. G. (2005). Kompozitsionnyie materialy ultradispersnyie almazy-pirouglerod [Composite materials ultrafine diamonds–pyrocarbon]. *Neorganicheskiie materialy – Inorganic materials, Vol. 31, 4,* 470–474 [in Russian].
6. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., Bogatyreva, G. P., et al. (2005). O poristyh kompozitah iz ultradispersnyh almazov, poluchennyh kompaktirovaniiem pri nizkih davleniiah [About porous composites of ultrafine diamonds obtained by compaction at low pressures]. *Sverhtviordyie materialy – Superhard materials, 4,* 3–10 [in Russian].
7. Poltoratskiy, V. G., Lavrinenko, V. I., Safonova, M. N., & Petasyuk, G. A. (2016). A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it. *Diamond and Related Materials. Vol. 68, 9,* 66–70.
8. Poltoratskiy, V. G. (2019). Sverhtviordyie kompozitsionnyie poroshki abrazivnogo naznacheniia na osnove almaza i kubicheskogo nitrida bora s uglerodnoi sviazkoi [Abrasive superhard composite powders based on diamond and cubic boron nitride with a carbon binder]. *Poroshkova metalurgiia – Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 57, 11/12,* 40–52.
9. Nikitin, Yu. I., Uman, S. M., Kobernichenko, L. V., & Martynova, L. M. (1992). *Poroshki i pasty iz sinteticheskih almazov [Synthetic diamond powders and pastes]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
10. Bogatyreva, G. P., Marinich, M. A., Oleinik, G. S., et al. (2011). Vliianiie metodov izvlecheniia almaznyh nanoporoshkov na ih fiziko-himicheskie svoistva [The effect of the methods of recovering diamond nanopowders on their physicochemical properties]. *Sverhtviordyie materialy – Journal of Superhard Materials, June 2011, Vol. 33, 3,* 208–216.
11. Chasnyk, V. ., Poltoratskiy, V. G., & Leshchenko, O. V. (2017). Zatuhaniie SVCh izlucheniia na chastotah 34.09-34.19 GHz v kompozitsionnom materiale na ocnove mikroporoshka almaza, strukturirovannom nanouglerodnoi sviazkoi, osazhdionnoi iz gazovoi fazy pri davlenii nizhe atmosfernogo [Attenuation of microwave radiation at 34.09–34.19 GHz in a composite material based on diamond micron powder structured by a nanocarbon binder vapor-deposited at subatmospheric pressure]. *Sverhtviordyie materialy – Journal of Superhard Materials, November 2017, Vol. 39, 6,* 397–404.
12. Electrical Conductivity of the elements. *periodictable.com*. Retrieved from https://periodictable.com/Properties/A/ElectricalConductivity.an.html

УДК 621.921.343 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-286-293

В. З. Туркевич, академік НАН України; **Л. П. Стасюк, Д. А. Стратійчук**, кандидати технічних наук; **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук; **А. П. Закора**, **Ю. О. Мельнійчук**, кандидати технічних наук[1]; **Н. М. Білявіна**, канд. фіз.-мат. наук[2];

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, E-mail: stratiichuk@ism.kiev.ua
[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, E-mail: nbelyavina@bigmir.net

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АТП, СПЕЧЕНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ АКТИВУЮЧИХ ДОБАВОК

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

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

Вступ

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

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

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

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

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

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

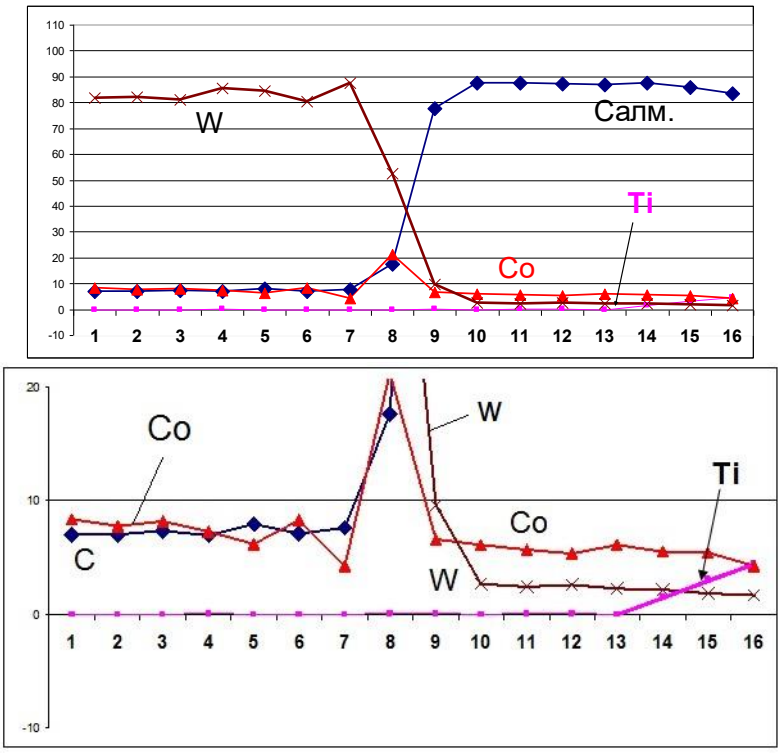
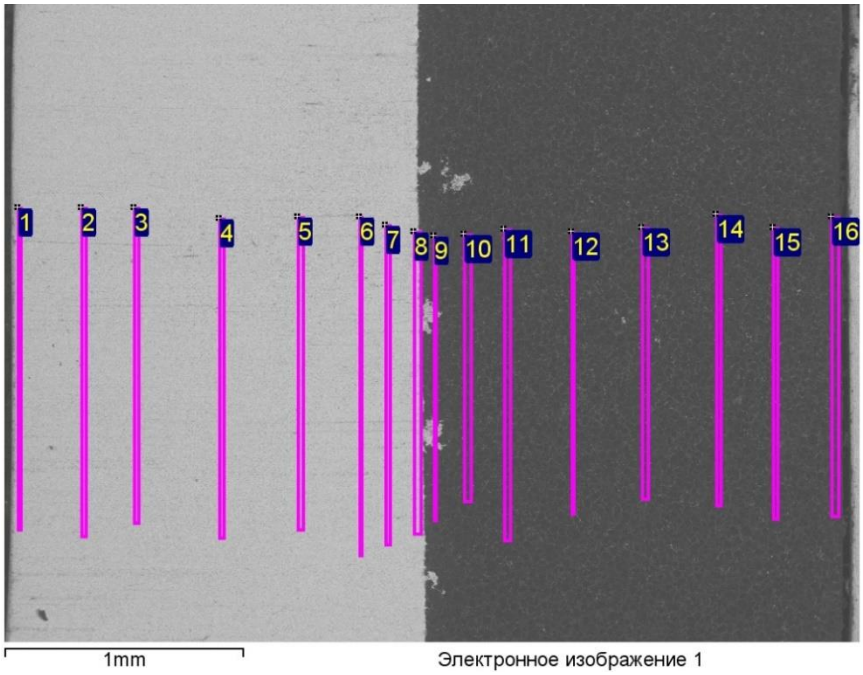


Рис. 1. Розподілення елементів в АТП, спеченій з додаванням 3 % (мас.) Ti



Закінчення рис. 1

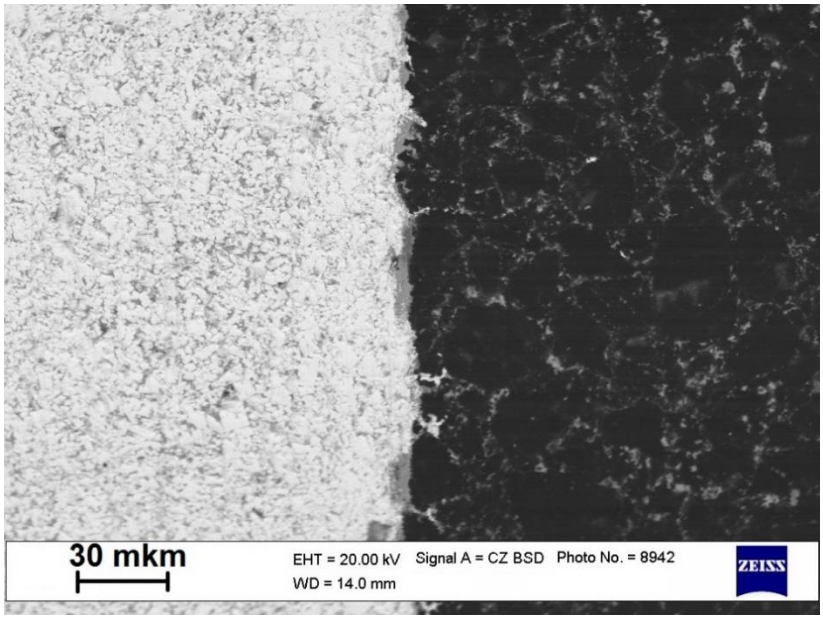


Рис. 2. Мікроструктура перехідної зони підкладка – алмазний шар АТП, спеченої з додаванням 3 % (мас.) Ti

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

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

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

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

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

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

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

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

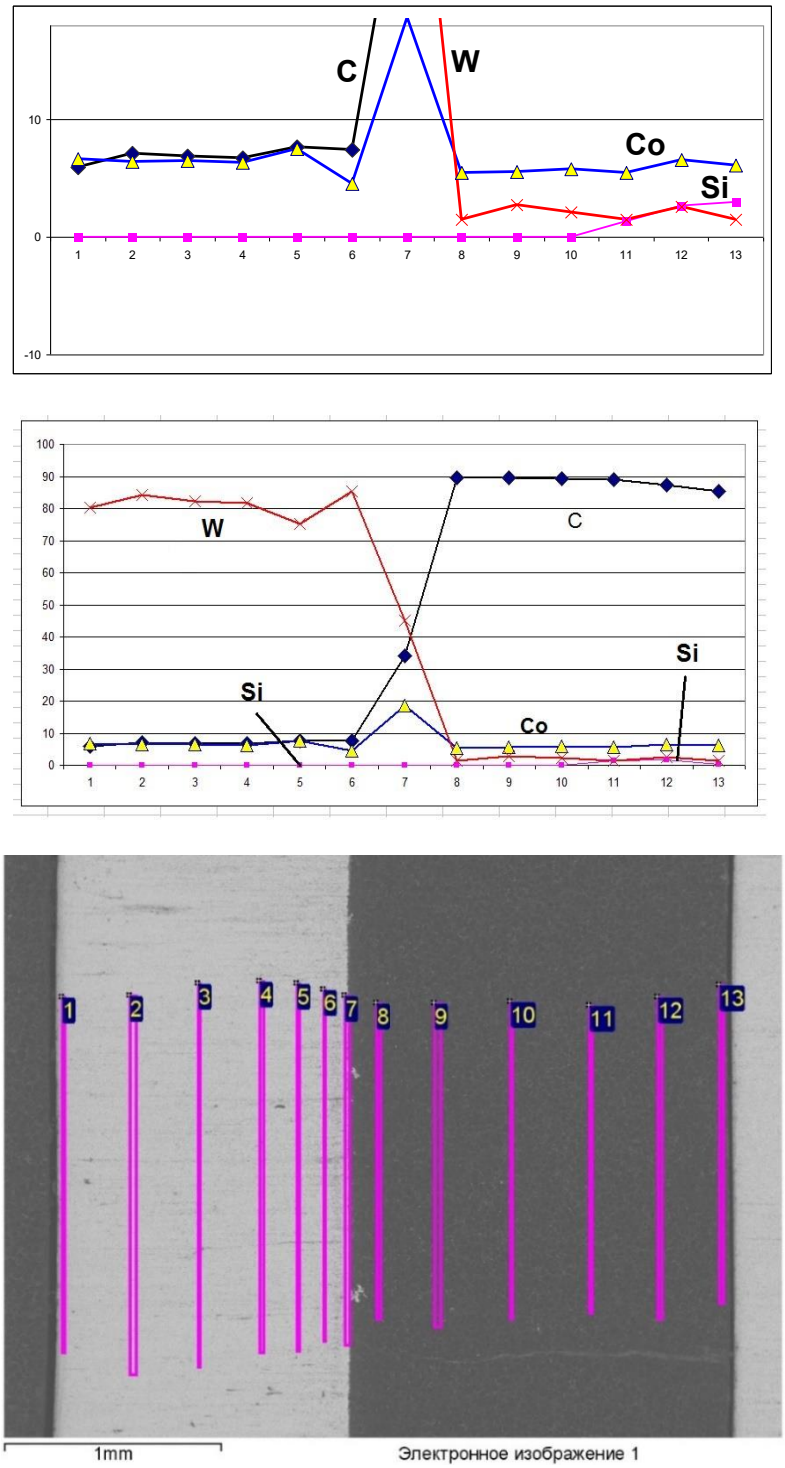


Рис. 3 Розподілення елементів в АТП, спеченій з додавання 2 % (мас.) Si

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

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

В поверхневому шарі алмазного шару на глибині 0,6 мм спостерігається кремній, середня кількість якого приблизно 2 % (мас.) (рис. 3). Як і в попередньому випадку, спостерігається витіснення до поверхні алмазного шару евтектики Co–Si більш в'язкою евтектикою Co-WC, яка інфільтрує з твердосплавної підкладки. Згідно з проведеним рентгенофазовим аналізом, кремній знаходиться в інтерметаліді Co_2Si (табл. 2).

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

I, % exp	2Θ град exp	d, Å exp	Фазовий склад								
			$C_{алм.}$			WC			Co_2Si		
			I, % exp	d, Å	hkl	I, % exp	d, Å	hkl	I, % exp	d, Å	hkl
1.8	31.54	2.83	–	–	–	0.1	2.819	001	–	–	–
1.2	32.71	2.73	–	–	–	–	–	–	0.1	2.743	111
4.5	35.65	2.51	–	–	–	8.0	2.513	010	–	–	–
100	43.88	2.06	100	2.058	111	–	–	–	4.2	2.053	210
7.9	44.23	2.04	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7.4	45.18	2.00	–	–	–	–	–	–	7.4	2.000	013
5.0	45.89	1.97	–	–	–	–	–	–	5.4	1.972	211
2.3	47.25	1.92	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7.8	48.43	1.87	–	–	–	7.8	1.876	011	–	–	–
33.0	75.27	1.26	39.6	1.26	022	–	–	–	0.9	1.259	223
15.3	91.46	1.07	24.8	1.07	113	–	–	–	0.1	1.076	133

Висновки

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

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа исследована структура АТП, спеченных с использованием активирующих спекания добавок: титана и кремния. Показано, что путем добавления порошков этих металлов в алмазный порошок перед спеканием можно создать в поверхностном алмазном слое структуры с включениями

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

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

V. Z. Turkevich, L. P. Stasiuk, D. A. Stratiichuk, V. N. Tkach, A. P. Zakora, Yu. A. Melniichuk[1], N. N. Beliavina[2]
[1]V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine
[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE FORMATION DURING SINTERING PCD IN HPHT CONDITION

Investigation of the structure formation during sintering PCD in HPHT condition with addition to diamond powder Ti or Si for activating sintering using SEM, EDX, XRD methods were made. The addition of Ti leads to formation of TiC, the addition of Si leads to formation of Co_2Si. Thus using such additions helps to decrease Co amount in the upper diamond layer and increase PCD wear-resistance.

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

Література

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

Надійшла 21.06.19

References

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

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

УДК 620.3; 66.08 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-293-299

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

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

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

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

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

Вступ

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

нанорозмірних алмазних порошків з нанорозмірними порошками необхідного металу. Для забезпечення рівномірного розподілу необхідних компонентів було проведено напилення титану та вольфраму на поверхню частинок НАП магнетронним методом. Цей метод полягає в тому, що іони робочого газу (аргону) прискорюються в магнітному полі і з великою силою бомбардують мішень, якою є необхідний для напилення матеріал. За рахунок великої швидкості іони вибивають атоми, або нанорозмірні кластери мішені, які потім потрапляють на порошок алмазу. Такий метод широко використовуть для нанесення плівок на поверхню [2], проте під час напилення матеріалу на нанорозмірні порошки можуть виникати проблеми, пов'язані з напиленням на одну з поверхонь частинок, або з утворенням «панциру» поверх порошку, який буде унеможливлювати проникнення напилювального матеріалу в глибину алмазного шару. Для уникнення цієї проблеми в роботі створювали вібраційні коливання ємності, в якій містився НАП.

Стан поверхні зерен НАП визначається функціональними групами, зосередженими на них (O–H, C=O, C–O, C–O–C, C–H, C–O–O–H, C–C та інші) [3, 4], які мають вплив на його властивості. Залежно від середовища та режиму відпалу можна змінити вміст тих чи інших функціональних груп на поверхні НАП-у. Відомо, що в умовах створення алмазних композитних матеріалів (висока температура) кисень дуже активно приймає участь у фазовому перетворенні вуглецю з алмазної фази у неалмазні структури [5], тому необхідно зменшувати вміст кисню та конденсованої поверхнею води. Відомо, що відпал у середовищі водню знижує кількість адсорбованої води та функціональних груп, що містять кисень [4], і в той же час зростає кількість груп, які містять водень. В даній роботі досліджується зміна функціонального покриву НАП-ів після відпалу у середовищі водню, та, для порівняння, в інертному середовищі, а також морфологія сумішей отриманих НАП-ів з напиленими в них магнетронним методом титаном та вольфрамом.

Методика експерименту

Для досліджень використовували НАП марки АСМ5 0,1/0, основну фракцію якого складають частинки розміром до 0,1 мкм. Відпал НАП-у в середовищі аргону проводили за температури 700 °С та 900 °С шляхом відкачування повітря до тиску залишкових газів 5–10 Па, з наступною подачею аргону до тиску 0,1 МПа та герметизацією. Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. Тривалість витримки за вказаної температури становила 20 хв. Відпал НАП у середовищі водню проводили в проточному реакторі. Температура відпалу становила 700 °С, тривалість – 20 хв., швидкість нагрівання – 10 град./хв.

Дослідження поглинання в інфрачервоній області проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet 7600. Напилення титану та вольфраму здійснювали у вакуумній установці ВУП 4 за тиску залишкових газів $6{,}5\cdot10^{-3}$ Па, тиску аргону – $6{,}5–9{,}0\cdot10^{-2}$ Па. Ємність з порошком піддавали дії ультразвукових коливань.

Дослідження морфології отриманих сумішей проводили на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50XVP, роздільна здатність якого складає 3 нм.

Результати та обговорення

Спектри поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області НАП-ів наведено на рис. 1.

На ІЧ спектрі широка смуга з піком зі значенням 3420 $см^{-1}$ відповідає поглинутій і зв'язаній воді ОН. Після відпалу в аргоні за 700 °С її інтенсивність не змінюється. А після відпалу в аргоні за 900 °С інтенсивність цієї лінії послаблюється приблизно на 50 %. Те, що вона неочікувано висока (очікувалось зникнення) у відпаленому зразку, можна пояснити переабсорбцією пари, що лишилася після відпалу в герметично закритому об'ємі печі, оскільки

порошки діставали після охолодження печі до кімнатної температури. На відміну від відпалу в аргоні, при відпалі у водні за 700 °С ця смуга майже зникає.

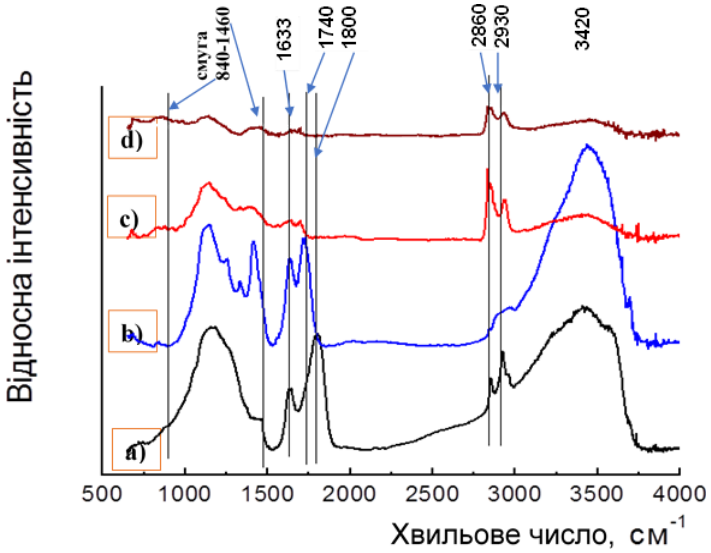


Рис. 1. Спектри поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні вихідним нанорозмірним алмазним порошком (a), після його відпалу у атмосфері аргону за температури 700 °С (b) та 900 °С (c); а також після відпалу у атмосфері водню за температури 700 °С (d)

Піки 2860 та 2930 $см^{-1}$ відповідають СН групам. У зразку, відпаленому в аргоні за 700 °С, ці піки зливаються в одну смугу, а за 900 °С вони стають дещо інтенсивнішими у порівнянні з піками вихідного зразку. Для зразку, відпаленого у водні, ці лінії є найбільш інтенсивними, проте їхня інтенсивність не вища, ніж у інших зразках. Отже, водень не десорбується з поверхні алмазу під час відпалу в інертному середовищі, але його кількість не зростає під час відпалу у водні.

Пік 1800 $см^{-1}$ асоціюють із зміщеною (1740) смугою карбонільних груп (COOH). Пік 1633 $см^{-1}$ відповідає за гідроксильні групи (OH). Після відпалу в аргоні за 700 °С інтенсивність піків не знижується, а пік 1800 $см^{-1}$ зміщується до 1732 $см^{-1}$. В зразку, відпаленому в аргоні за 900 °С та у водні за 700 °С, ці піки також зміщені і є слабко вираженими, інтенсивність наближається до рівня шумів.

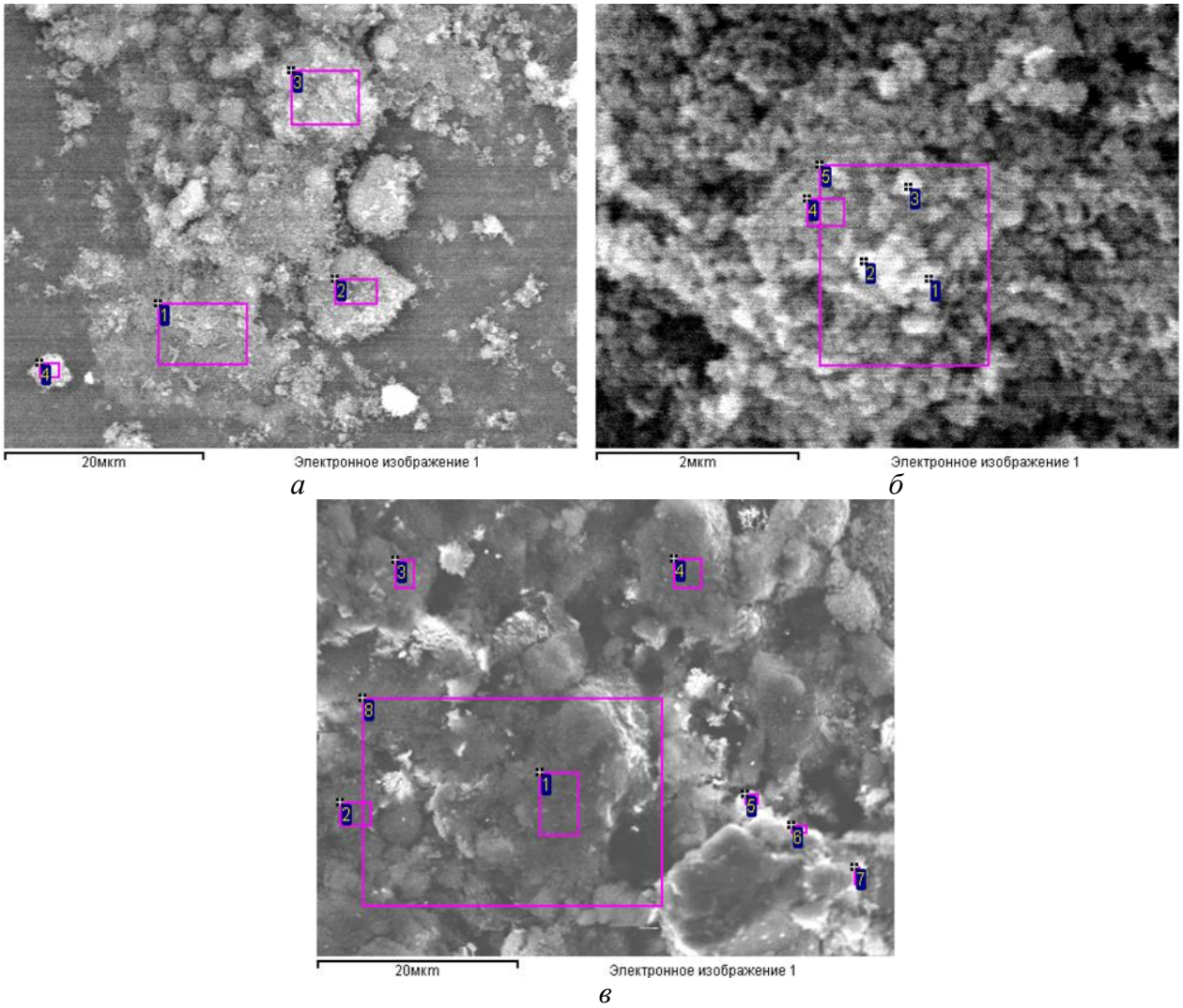
В області 840–1460 $см^{-1}$ є багато смуг, які, складаючись, дають загальну широку смугу. Лінії цієї області можуть бути віднесені до С–О–С валентних коливань, також в цій області проявляються поглинання домішок, які були включені в кристали синтетичного алмазу. У відпалених зразках вони стають розділеними, загальна смуга розклалася на компоненти, оскільки, імовірно, поверхневий склад змінився. Для уточнення природи вказаного поглинання необхідно провести більш детальні дослідження.

Отже, можна зазначити, що спектри вихідного НАП-у та відпаленого у інертному середовищі (атмосфері аргону) за температури 700 °С практично ідентичні, за виключенням того, що пік 1810 $см^{-1}$, який відповідає наявності карбонільних груп COOH у вихідного порошку, зміщується до значення 1732$см^{-1}$. У той же час відпал НАП-у за 900 °С в аргоні та за 700 °С у водні суттєво знижує інтенсивність піків ІЧ-спектру, проте візуально спостерігалась зміна забарвлення в видимій області. Зразок, відпалений в середовищі аргону за 900 °С, став дещо темнішим, що може вказувати на частковий перехід алмазних зерен у неалмазну форму вуглецю.

Морфологія напилених НАП-ів

На рис. 2 наведено електронні зображення НАП, напиленого титаном (рис. 2 *а*) і (рис. 2 *б*) та вольфрамом (рис. 2 *в*). Аналіз масового розподілу за хімічним складом наведено в таблицях 1–3.

На зображеннях (рис. 2 *а*, 2 *в*) спостерігаються об’єкти, розміри яких досягають 10 мкм. За більшого збільшення (рис. 2 *б*) чітко видно, що це агломерати, утворені нанорозмірними алмазними порошками. Аналогічні зображення були отримані для напилених НАП-ів, які були попередньо відпалені у атмосферах водню та аргону.



а *б* *в*

Рис. 2. Зображення у відбитих електронах нанорозмірного алмазного порошку, напиленого титаном, за збільшення 1000 (a), збільшення –10 000 (b), та напиленого вольфрамом,за збільшення 1000 (c)

Таблиця 1. **Масовий розподіл компонент нанорозмірного алмазного порошку, напиленого титаном (на ділянках розміром до 10 мкм)**

Ділянка	Вміст елементів, % (мас.)			
	C	O	Si	Ti
1	91,14	5,85	0,24	2,77
2	96,10	2,33	0,44	1,13
3	98,04	0,66	0,60	0,71
4	91,59	6,69	0,16	1,57

Таблиця 2. **Масовий розподіл (у %) компонент нанорозмірного алмазного порошку, напиленого титаном (в точках та на ділянках розміром до 2 мкм)**

Ділянка	C	Ti
1 (точка)	96,94	3,06
2 (точка)	93,51	6,49
3 (точка)	96,73	3,27
4	95,40	4,6
5	97,87	3,13

Таблиця 3. **Масовий розподіл (у %) компонент нанорозмірного алмазного порошку, напиленого вольфрамом (в точках та на ділянках розміром до 30 мкм)**

Ділянка	C	O	W
1	94,87	4,52	0,61
2	95,28	4,00	0,72
3	95,00	4,24	0,75
4	97,02	2,98	0,00
5 (точка)	81,79	3,47	14,74
6 (точка)	86,12	11,58	2,30
7 (точка)	97,12	2,33	0,55
8	90,95	4373	4,32

З аналізу розподілу компонент (таблиці 1–3) видно, що титан та вольфрам, напилені на НАП таким методом, розподілені рівномірно в суміші по всьому зразку у всьому масштабі як на ділянках до 20 – 30 мкм, так і на нанорівні. Але варто відмітити, що при цьому спостерігається наявність значного вмісту кисню, який може свідчити про утворення оксидів титану та вольфраму. Для підтвердження цього припущення необхідно проведення рентгенофазового аналізу даних зразків.

Враховуючи велику імовірність реальності цього припущення, для зменшення вмісту кисню в складі суміші, для створення алмазних наноструктурних композиційних матеріалів, буде виникати необхідність повторного відпалу у атмосфері водню. З огляду на це, а також на аналогічні результати напилення титану та вольфраму на відпалені порошки, такий відпал НАП-ів краще здійснювати після напилення.

Під питанням є рівномірність розподілу напиленого металу в середині агломератів, які спостерігаємо на електронних зображеннях порошків. З огляду на особливості методу напилення, а саме великі швидкості вирваних з мішені частинок металу, можна припустити, що вони здатні проникати в середину таких агломератів і залишатись там. Проте для підтвердження цього припущення необхідно проведення подальших досліджень.

Висновки

На основі аналізу спектрів поглинання в ІЧ діапазоні вихідних та відпалених НАП-ів встановлено, що вміст функціональних груп на поверхні алмазних зерен суттєво зменшується після відпалу у водні за 700 °С та аргоні за 900 °С.

В результаті магнетронного напилення титану та вольфраму на нанорозмірні алмазні порошки АСМ 0,1/0, які піддавались вібраційним коливанням, отримали суміші алмазу з рівномірним на нанорівні розподілом частинок титану та вольфраму.

В работе меняли функциональное состояние поверхности наноразмерных алмазных порошков (НАП) путем отжига в атмосфере водорода и атмосфере аргона. Отжиг в таких атмосферах

повлиял на концентрацию функциональных групп. В результате отжига в среде аргона снижается уровень адсорбированной воды и других неидентифицированных примесей на поверхности НАП, а после отжига в среде водорода количество всех групп и примесей еще более существенно снижается. После этого на НАП напыляли титан и вольфрам методом магнетронного напыления. Как показали результаты электронного наблюдения напыленных алмазных порошков, качество напыления порошков не меняется в зависимости от функционального покрова НАП-ов.

Ключевые слова: *наноразмерный алмазный порошок, поглощение в ИК области, функциональные группы, напыление, титан, вольфрам*

O. I. Chernienko, V. V. Garashchenko, D. V. Sokoliuk, V. M. Tkach, O. O. Matviichuk, O. O. Bochechka, E. M. Lutsak, T. O. Kuryliak
V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN AN ARGON AND HYDROGEN ON CHANGES IN THE FUNCTIONAL GROUPS ON THE SURFACE OF NANOSIZED DIAMOND POWDER; MORPHOLOGY OF DIAMOND POWDER AFTER DEPOSITION OF TITANIUM AND TUNGSTEN ON THEIR SURFACE.

In the work, the functional state of the surface of nanoscale diamond powders (NDP) was changed by annealing in a hydrogen atmosphere and an argon atmosphere. Annealing in such atmospheres affected the concentration of functional groups. As a result of annealing in argon, the level of adsorbed water and other unidentified impurities on the surface of NDP decreases, and after annealing in hydrogen, the number of all groups and impurities decreases even more significantly. After that, titanium and tungsten were sprayed onto the NDP by magnetron sputtering. As the results of the electronic observation of the deposited diamond powders showed, the quality of the deposition of the powders does not change depending on the functional cover of the NDPs.

Key words*: nanoscale diamond powder, infrared absorption, functional groups, sputtering, titanium, tungsten*

Література

1. Шульженко А. А., В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка Поликристаллические материалы на основе алмаза – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
2. Структура, микроморфология и оптические свойства пленок вольфрама, полученных методом магнетронного распыления / В. А. Кочубей, В. В. Атучин, Т. А. Гаврилова и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 4. – С. 449–455.
3. Chemical modifications and stability of diamond nanoparticles resolved by infrared spectroscopy and Kelvin force microscopy / H. Kozak, Z. Remes, J. Houdkovaet al. // Journal of nanoparticle research. – 2013. – 15. N 4. – P. 1568. – DOI 10.1007/s11051-013-1568-7.
4. Ando T., Ishii M., Kamo M., Sato, Y. (). Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. –89. – N 11. – P. 1783–1789.
5. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С., и др. Особенности спекания алмазних порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С. 24–31.

Надійшла 16.07.19

References

1. Shulzhenko, A. A., Gargin, V. G., Shishkin, V. A & Bochechka, A. A. (1989) *Polikristallicheskie materialy na osnove almaza [Diamond-based polycrystalline materials]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian]

2. Kochubei V. A., Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kruchinin V. N., Pokrovskii L. D. (2014) Struktura, mikromorfologiia i opticheskie svoistva plenok volframa, poluchennykh metodom magnetronnogo raspyleniia [Structure, micromorphology and optical properties of tungsten films obtained by magnetron sputtering]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy – Condensed media and interphase boundaries, 16, 4,* 449–455 [in Russian]
3. Kozak, H., Remes, Z., Houdkova, J., Stehlik, S., Kromka, A., & Rezek, B. (2013). Chemical modifications and stability of diamond nanoparticles resolved by infrared spectroscopy and Kelvin force microscopy. *Journal of nanoparticle research, 15, 4*, 1568.
4. Ando, T., Ishii, M., Kamo, M., & Sato, Y. (1993). Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 89, 11*, 1783–1789.
5. Bochechka, A. A., Romanko, L. A., Gavrilova, V. S., et al. Osobennosti spekaniia almaznikh poroshkov razlichnoi dispersnosti v usloviiakh vysokogo davleniia [Features of sintering of diamond powders of various dispersion under high pressure conditions]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 1,* 24–31 [in Russian]

УДК 546.26-162 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-299-303

О. В. Савіцький, інж.**; В. В. Лисаковський,** канд. техн. наук**; О. В. Бовсунівський**, інж.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, E-mail: savitskiy91@gmail.com

ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТУ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Важливим є дослідження резистивних властивостей графітових матеріалів, які можуть використовуватися як нагрівальні елементи комірок високого тиску за умов, близьких до експлуатаційних, оскільки це пояснює деякі ефекти, що спостерігаються при їх використанні. Для досліджень питомого опору зразків графітових матеріалів застосовували чотирьохзондовий метод, що був реалізований у комірці високого тиску. В результаті досліджень були визначені значення питомого опору за високих тисків до 6 ГПа та температур до 1000 °С.

Ключові слова: *питомий опір, високий тиск, висока температура, чотиризондовий метод*

Використання графітових матеріалів для виготовлення деталей, які застосовують як електропровідні та нагрівальні елементи комірок високого тиску, зумовлене необхідністю відсутності фазових перетворень у матеріалах за термобаричних умов, що створюються для кристалізації монокристалів алмазу [1]. Переважну більшість деталей контейнерів високих тисків виготовляють методами порошкової металургії, що дає змогу варіювати їхні властивості.

Однак резистивні та теплопровідні властивості цих деталей залежать від умов, у яких вони використовуються. Так, наприклад, для піролітичних графітів спостерігається зменшення електричного опору із збільшенням тиску; такий ефект спостерігається також і в оксидах та сульфідах, що зумовлено наявністю напівпровідникових властивостей цих матеріалів, а саме, із збільшенням тиску спостерігається зменшення ширини забороненої зони [2–4]. У роботі [5] розглянуто вплив високих температур до 3000 К на електричний опір графіту та зафіксовано його зростання у середовищі інертних газів та вакуумі.

Також перспективним є використання для ланцюгів нагрівання композиційних нагрівачів, виготовлених методом порошкової металургії, оскільки можливо змінювати їхні резистивні властивості шляхом зміни складу дисперсно-композиційного матеріалу (ДКМ) нагрівального елементу [6]. При використанні нагрівальних елементів, виготовлених шляхом пресування із ДКМ на основі графітів та тугоплавких сполук, електропровідність має неоднорідний по перерізу розподіл, оскільки із підвищенням температури відбувається зміна електричних характеристик матеріалу за різними законами. Наприклад, під час використання кубічного діоксиду цирконію як тугоплавкого компоненту нагрівальних ДКМ він може за певних термобаричних параметрів перетворюватися із ізолятора в провідник з іонною електропровідністю [7].

Для досліджень електрофізичних характеристик графітових матеріалів для використання в системах резистивного нагрівання контейнерів високих тисків було розроблено конструкцію комірки АВТ типу тороїд з діаметром лунки 40 мм (рис. 1) задля реалізації чотиризондового методу дослідження зміни питомої електропровідності під дією надвисоких тисків і температур [8].

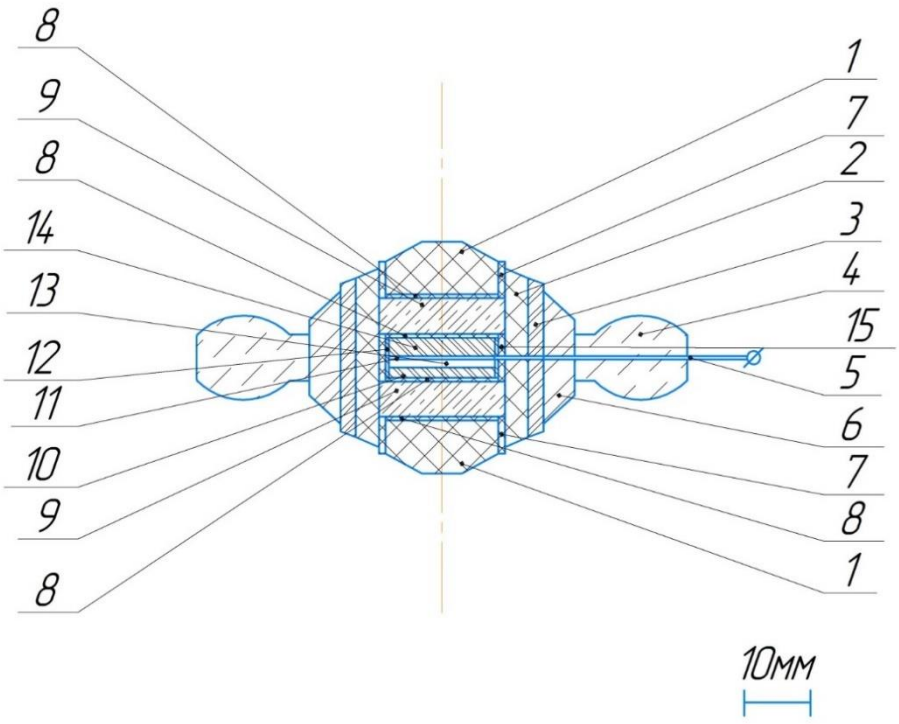


Рис. 1. Осьовий переріз комірки АВТ типу тороїд з діаметром лунки 40мм, призначеної для вимірювання питомого електричного опору чотиризондовим методом під час дії високих тисків і температур: 1 – торцевий теплоізолятор (ДКМ на основі CsCl); 2 – теплоізолююча втулка (ДКМ на основі CsCl); 3 – теплоізолююча втулка (піроФіліт); 4 – тороїдальне кільце (літографський камінь); 5 – вивід кінців термопари та зондів, ізольованих корундовою трубкою; 6 – втулка (літографський камінь); 7 – струмопідвідне кільце (відпалена мідь); 8 – струморозподільний диск (відпалена мідь); 9 – композиційний нагрівач (ZrO_2+графіт); 10 – електроізоляція (CsCl); 11 – чотиризондова схема із термопарою типу ХА; 12 – електроізолююча втулка (CsCl); 13 – зразок; 14 – електроізоляція (CsCl); 15 – циліндричний нагрівач (графіт)

Досліджувані зразки діаметром 13,5 мм та висотою 2 мм виготовляли шляхом одновісного пресування графіту марки ГСМ-1 фракції 500/250 за тиску 7,5–8 МПа.

Дослідження питомої електропровідності під час дії високого тиску (6 ГПа) зразків графіту марки ГСМ-1 показало зниження електричного опору зразків (рис. 2).

Як видно з графіку (рис. 2), питомий електричний опір знижується під дією прикладеного тиску на ~25%. При p = 3 ГПа він складає 6,24 Ом×м/мм^2; за нормальних умов – 8,56 Ом×м/мм^2. Вигляд даної залежності зумовлено зміною структури забороненої зони кристалів графіту [9].

Було виявлено зростання питомого електричного опору графіту зразків ГСМ-1 після прикладення високих тисків та температур.

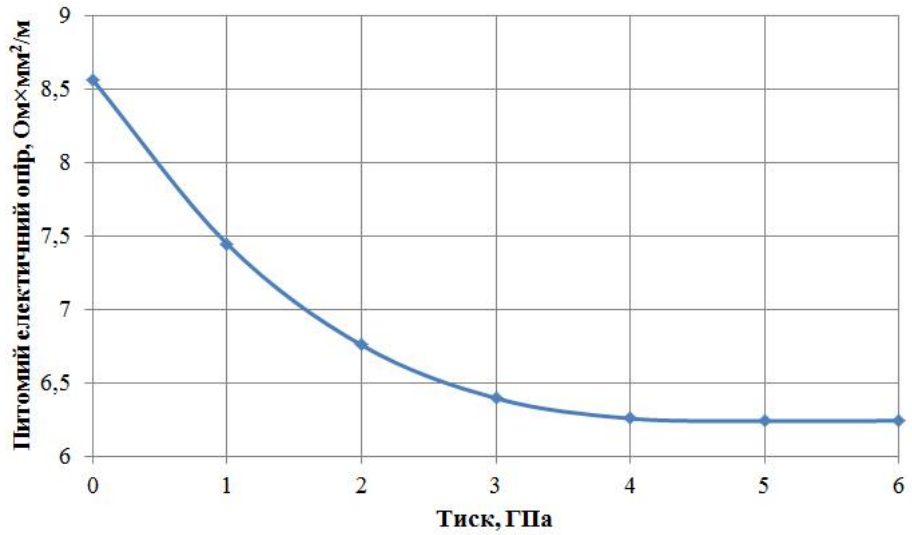


Рис. 2. Зміна електричного опору зразків графіту марки ГСМ-1 під дією високого тиску

При збільшенні температури від кімнатної до 500°С в умовах високого тиску (p = 6 ГПа) спостерігається зниження електричного опору (23,89 Ом×м/мм^2 за нормальних умов), а подальше підвищення температури від 500 до 1000°С зумовлює його збільшення (рис. 3).

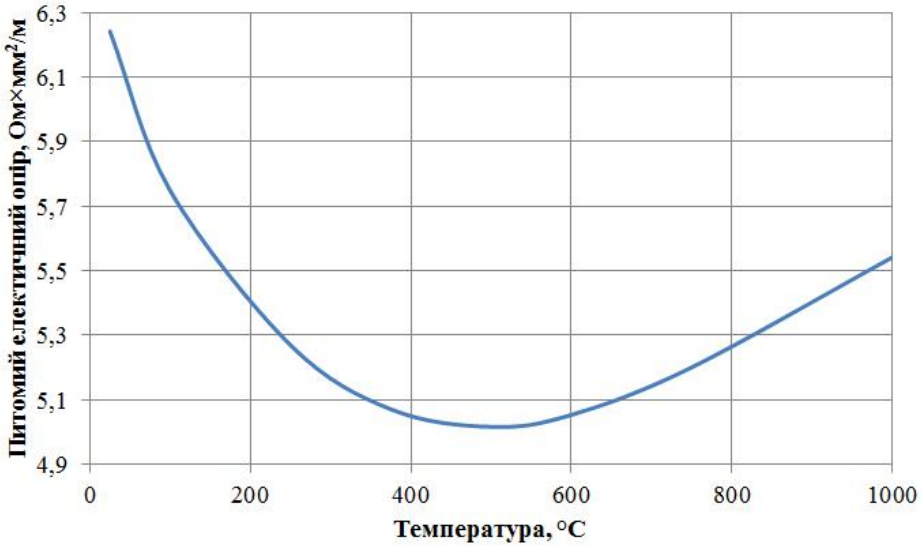


Рис. 3. Залежність питомого електричного опору зразків графіту марки ГСМ-1 від температури при 6 ГПа

Як видно з рис. 3, зразки графіту ГСМ-1 за температур понад 500 °С при дії високого тиску 6 ГПа мають електропровідність, що відповідає характеру змін, описаних у [1–5].

Ефекти впливу тиску та температури на електропровідність графіту можна пояснити наступним чином. Зростання температури змінює співвідношення вкладу у електроопір двох складових – зміна ширини забороненої зони та термічне збільшення електроопору кристалів. Згідно із зонною теорією зростання енергії, необхідної для забезпечення провідності, термічне розширення матеріалу збільшує ширину забороненої зони. Коливання атомів кристалічної ґратки при зростанні температури збільшує електричний опір і має переважаючий ефект на електроопір, починаючи з T = 500°С.

Висновки

При використанні графітових та графітовмісних матеріалів слід враховувати багатофакторність зміни резистивних характеристик цих матеріалів внаслідок зміни термобаричних умов – зниження електричного опору при зростанні тиску від 0 до 6 ГПа на ~25%; зростання електричного опору із зростанням температури понад 500 °С за постійного тиску 6 ГПа.

Отримані результати свідчать про те, що електропровідні властивості графітових матеріалів марки ГСМ в умовах надвисоких тисків і температур відрізняються несуттєво і вказані матеріали можуть замінятися при виготовленні комірок АВТ.

Отримані результати можуть бути використані для подальших досліджень електричних властивостей матеріалів під дією високих тисків та температур та пояснень ефектів, що спостерігаються при використанні комірок високих тисків із застосуванням графітових та графітовмісних матеріалів.

При исследовании резистивных свойств графитовых материалов, которые могут использоваться в качестве нагревательных элементов ячеек высокого давления в условиях, близких к эксплуатационным, важным моментом является объяснение различных эффектов, наблюдаемых при их использовании. Для исследований удельного сопротивления образцов графитовых материалов применяли четырехзондовый метод, который был реализован в ячейке высокого давления. В результате исследований были определены значения удельного сопротивления при действии высоких давлений до 6 ГПа и температур до 1000 °С.

Ключевые слова: *удельное сопротивление, высокое давление, высокая температура, четырехзондовый метод*

O.V. Savitskyi, V. V. Lysakovskyi, O. V. Bovsunivskyi
V. M. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

RESISTANCE OF GRAPHITE MATERIALS UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMTERATURE

It is important to study the resistive properties of graphite materials, which can be used as heating elements of high pressure cells under conditions close to operating, because it explains some of the effects observed in their use. For investigations of the specific resistance of samples of graphite materials, Van der Pauw resistivity measurements were used, which were implemented in a high-pressure cell. As a result of the research, the values of specific resistance were determined under the influence of high pressures up to 6 GPa and temperatures up to 1000 °C.

Keywords: *Van der Pauw resistivity measurements, high pressure, high temperature*

Література

1. Мармер Э. Н. Углеграфитовые материалы. М.: Металлургия, 1973. – С. 36–43.
2. Ломоносов В. Ю., Поливанов К. М,. Михайлов О. П. Электротехника. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 225–228.

3. Samara G. A., Drickamer H. G. Effect of Pressure on the Resistance of Pyrolytic Graphite // The journal of chemical physics. – 1962. – Vol 37. – N 37. – P. 471–474.
4. Minomura S., Drickamer H. G. Effect of pressure on the electrical resistance of some transition metal oxides and sulfides. // Journal of Applied Physics. – 1963. – Vol. 34. – P. 3043–3048.
5. Review on the high-temperature resistance of graphite in inert atmospheres / M. Okada, N. Ohta, O. Yoshimoto, et al. // Carbon. – 2017. – Vol. 116. – P. 737–743.
6. Савіцький О. В., Лисаковський В. В., Серга М. А. Питома електропровідність композиційних нагрівачів на основі графіту для HPHT вирощування алмазу // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 20. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – С. 348–351.
7. Заводинский В. Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. – 2004. – 46. – Вып. 3 – С. 441–445.
8. Батавин В. В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. – М.: Сов. радио, 1976. – С. 6–14.
9. Телегин А. М., Калаев М. П., Семкин Н. Д. Обзор исследований проводимости диэлектриков и полупроводников под высоким давлением // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2011. – № 7(31). – С. 97–106.

Refrences

1. Marmer, E.N. (1973). *Uglegrafitovyie materialy. [Carbongraphite materials]*. Moscow: Metallurgiya – pp. 36-43. [in Russian].
2. Lomonosov, V. Yu., Polyvanov, K. M,. & Mykhailov O. P. (1990). *Elektrotekhnyka [Electrical Engineering]*. Moscow: Enerhoatomyzdat [in Russian]
3. Samara, G. A., & Drickamer, H. G. (1962). Effect of Pressure on the Resistance of Pyrolytic Graphite. *The journal of chemical physics, V. 37, 37,* 471–474.
4. Minomura, S., & Drickamer, H. G. (1963). Effect of pressure on the electrical resistance of some transition metal oxides and sulfides. *Journal of Applied Physics, V. 34,* 3043–3048.
5. Okada, M., Ohta, N., Yoshimoto, O., et al. (2017). Review on the high-temperature resistance of graphite in inert atmospheres. *Carbon, V. 116,* 737–743.
6. Savitskyi, O. V., Lysakovskyi, V. V., & Serha, M. A. (2017). Pytoma elektroprovidnist kompozytsiinykh nahrivachiv na osnovi hrafitu dlia HPHT vyroshchuvannia almazu. [Specific electrical conductivity of graphite composite heaters for HPHT diamond growing]. *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, V. 20,* 348–351 [in Ukranian]
7. Zavodynskyi, V. H. (2004). O mekhanizme ionnoi provodimosti v stabilizirovannom kubicheskom dyoksyde tsyrkoniia.[On the mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia]. *Fizika tverdo tela – Solid state physics, V. 46, 3,* 441–445 [in Russian] .
8. Batavyn, V. V. (1976). *Kontrol parametrov poluprovodnikovykh materyalov i epitaksialnykh sloev.[Control of parameters of semiconductor materials and epitaxial layers]*. Moskow: Sovetskoe Radio [in Russian]
9. Telehin, A. M., Kalaev, M. P., & Semkin, N. D. (2011). Obzor issledovanyi provodymosti dielektrikov i poluprovodnikov pod vysokim davleniem. [Review of studies of the conductance of dielectrics and semiconductors under high pressure]. *Vestnik Samarskoho hosudarstvennoho aerokosmicheskoho universiteta – Bulletin of the Samara State Aerospace University, 7,* 97–106 [in Russian].

УДК 66.045.34+621.763 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-304-311

А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины; **А. Н. Соколов**, канд. техн. наук[1];
L. Jaworska, dr hab. inż.[2]; **В. Г. Гаргин,** канд. техн. наук;
Е. Ф. Кузьменко, инж.; **Л. А. Романко**, канд. техн. наук;
Э. Н. Луцак, **А. А. Шульженко**, **Н. А. Русинова**, инженеры[1]

[1]Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074 г. Киев, e-mail: kybor@ism.kiev.ua
[2]The Institute of Advanced Manufacturing Technology, 37a Wroclawska st, 30-011 Krakow, Poland, e-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

СВОЙСТВА КОМПОЗИТА С МЕДНОЙ МАТРИЦЕЙ И ДОБАВКОЙ N-СЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Изучено влияние добавки n-слойного графена на физические свойства (плотность, электропроводность, теплопроводность) образцов меди, спеченных при высоком давлении и температуре. Показано, что добавка графена Gn(4) к медному порошку в количестве 0,2–0,4 % (по массе) позволяет на 14–37 % увеличить значение теплопроводности образцов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности исследований по легированию меди n-слойным графеном с целью получения конструкционных материалов с повышенной теплопроводностью. Полученные экспериментальные данные также будут важной составляющей при разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с добавкой n-слойного графена с высокой теплопроводностью.

Ключевые слова: *n-слойный графен, медь, давление, температура, теплопроводность*

Электроника за последние два десятилетия стала одним из наиболее бурно развивающихся секторов мировой экономики. При этом для поддержания темпов развития актуальной задачей является создание более совершенных технологий охлаждения, чтобы компенсировать увеличение плотности мощности, а также уменьшение веса и размеров электронных устройств [1]. При разработке таких технологий традиционно использовали такие материалы, как Cu–W, AlN, BeO и композиты на основе Al–SiC, имеющие удельную теплопроводность на уровне 200 Вт/(м·К). Природный алмаз, содержащий менее 100 ppm азота, имеет теплопроводность 2000 Вт/(м·К). Известны композиционные материалы на основе меди и алмаза, имеющие теплопроводность до 900 Вт/(м·К), которые были получены в условиях высокого давления (8 ГПа) и температуры (1800 °С) [2]. Применение высокого давления при спекании алмазных композитов обеспечивает образование прочного алмазного каркаса.

Ранее было установлено, что использование меди и ее соединений, таких как оксиды или малахит ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$), способствует превращению графита в алмаз [3], что было позднее подтверждено в работе [4].

Известно, что использование растворителей углерода, таких как Co, Ni и др., при спекании алмазных порошков в НРНТ условиях способствует образованию прочного алмазного каркаса. Такую же роль выполняет и медь при спекании алмазного композита.

Следует отметить, что медь, благодаря высокой теплопроводности, является также одним из наиболее популярных материалов, используемых для отвода тепла в электронных устройствах, и широко используется при изготовлении радиаторов, распределителей тепла и

тепловых труб. Однако из-за того, что медь обладает большим удельным весом и большим коэффициентом теплового расширения, ее использование становится проблематичным в случае охлаждения кремния и других полупроводников. Поэтому прилагают активные усилия по преодолению существующих ограничений ее применения в разрабатываемых усовершенствованных системах охлаждения электронных устройств, обладающих высокой удельной мощностью при миниатюрных размерах и весе.

Поэтому, когда стали коммерчески доступными низкоразмерные углеродные материалы (углеродные нанотрубки, графены), обладающие уникальными теплофизическими характеристиками, начались широкомасштабные научные исследования по их использованию в качестве модификаторов медной матрицы [5–12].

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что при использовании традиционных методов порошковой металлургии при получении композита металл–графен в большинстве случаев конечный композит имел худшие физические свойства, чем исходный металл [13]. Это обусловлено, во-первых, плохой связью между графеновыми чешуйками и металлами, поскольку графен склонен отделяться от частиц металла из-за его плохого сродства к металлу, а также отсутствию эффективного противодействия агломерации графена в металлической матрице, и, во-вторых, относительно высокой температурой обработки (более 1000 °C в случае меди), при которой графен легко разлагается или разрушается. Для достижения наилучших физических свойств графеновые чешуйки должны быть однородно диспергированы в металлической матрице без значительного термического повреждения или превращения в карбиды металлов во время уплотнения и спекания, при этом при ориентации графена в плоскости, параллельной направлению теплового потока, обеспечивается максимальное значение теплопроводности, а случайная ориентация является благоприятной для достижения более высокой изотропной теплопроводности композита [7]. Также было установлено важное значение как линейных, так и латеральных размеров чешуек n-слойного графена на формирование величины теплопроводности композита на основе меди. Экспериментально и расчетными методами было показано, что с увеличением латеральных размеров (числа слоев в n-слойном графене) растет теплопроводность композита, при этом тепловое сопротивление границы раздела графен–медь не является ограничивающим теплопроводность фактором [11, 12], но, с другой стороны, в случае уменьшения линейных размеров чешуек возрастает как общее число контактов, так и число дефектов на границах раздела графен–медь, что в конечном итоге повышает тепловое сопротивление этих границ и снижает теплопроводность композита [7].

Поэтому успешные эксперименты по получению композитов металл–графен и, в частности, медь–графен, были проведены с использованием различных методов осаждения (CVD, PVD). Так, в частности, было экспериментально установлено, что при нанесении графена на медные пленки в зависимости от условий осаждения и свойств графена теплопроводность пленки увеличивается на 24–57 % [7–9].

Методом искрового плазменного спекания были получены объемные композиты на основе меди с добавкой нанопластинок графита, теплопроводность которых была на 25% выше, чем у меди [11].

Нами ранее было установлено [14], что воздействие высоких давлений и температур в присутствии растворителя углерода на n-слойный графен, имеющий менее четырех слоев, не приводит к фазовым превращениям в нем, а имеет место некоторое упорядочение исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена. Этот экспериментальный факт указывает на перспективность использования техники высоких давлений для получения композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов с однородно диспергированными и выравненными нанопластинками графена в металлической матрице.

Цель настоящей работы – исследование возможности повышения теплопроводности массивных образцов меди за счет добавки n-слойных графенов при спекании в условиях высоких давлений и температур.

Такие исследования актуальны, поскольку полученные результаты будут представлять большой интерес при дальнейшей разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с n-слойным графеном с высокой теплопроводностью.

Исходные материалы и методики исследований

В экспериментах использовали порошок медный электролитический стабилизированный марки ПМС-1 чистотой не менее 99,5% и насыпной плотностью 1,25–2,00 г/см^3 [15], а также два образца n-слойного графена – порошок графена марки Gn(4) (фирма «Cheap Tubes Inc.», США), частички которого состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку, в которой менее четырех слоев графена [16], и порошок графена марки N002-PDR (фирма «Angstron Materials», Корея), представляющих собой стопку, в которой менее трех слоев графена [17]. Удельный насыпной объем у порошка графена марки N002-PDR значительно больше, чем у порошка марки Gn(4).

Шихту, состоящую из медного порошка с добавкой графена, а также только медного порошка, размещали в ячейке высокого давления (см. рис. 1) и спекали при высоких давлениях на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «тороид» конструкции ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины с диаметром центрального углубления 30 мм при давлении 7 ГПа и температуре 1350 °С в течение 20 с. Эти технологические параметры обеспечивали плавление меди.

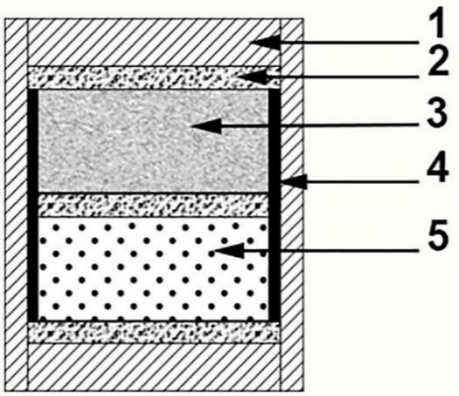


Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления: 1 – графит; 2 – гексагональный нитрид бора; 3 – медный порошок; 4 – экран из ниобия; 5 – смесь медного порошка и n-слойного графена

Полученные образцы представляли собой диски высотой 2 мм и диаметром 10 мм.

У полученных композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов и образца меди без добавки графена были определены плотность и удельное электросопротивление.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием весов PS210/C/1 фирмы «Radwag» (Польша), оснащенных приспособлением для измерения плотности.

Измерения электрического сопротивления полученных образцов композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов проводили согласно методике, описанной в [18]. В процессе измерения образец зажимается непосредственно между измерительными электродами, при этом измерялись объемные характеристики образца. Величина

сопротивления определялась на омическом участке вольтамперной характеристики и рассчитывалась по формуле:

$$R = \rho\frac{l}{S},$$

где R – сопротивление образца (Ом); ρ – удельное электросопротивление (Ом·см); l – длина образца; S – площадь поперечного сечения образца (см^2).

Значения теплопроводности образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТ-02Ц, предназначенного для экспериментального определения удельной теплопроводности материалов контактным методом. Схема измерительной ячейки датчика показана на рис. 2.

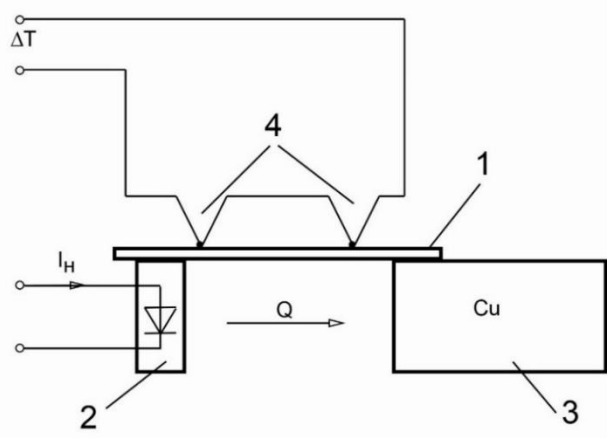


Рис. 2. Элементы измерительной ячейки: 1 – образец; 2 – нагреватель; 3 – охладитель; 4 – термопары (Q – направление теплового потока, $I_н$ – ток нагревателя)

При измерении теплопроводности исследуемый образец в виде пластинки (диска) расположен горизонтально, нагреватель и охладитель касаются нижней, а две дифференциально включенные термопары – верхней его поверхности, и измеряют градиент температур ΔT. Тепловой поток распространяется горизонтально, и, если длина пластинки на порядок больше толщины, то в первом приближении его можно считать равномерным. Если толщина пластинки соизмерима с длиной, распределение теплового потока по объему образца будет неравномерным. В этом случае тепловой поток и, соответственно, градиент на верхней поверхности образца будет меньше, что приведет к погрешности измерений. В конструкции и схеме прибора реализована возможность вводить поправки, учитывающие толщину образца.

Тестовые измерения теплопроводности образцов из алюминия диаметром 10 и толщиной 1–3 мм показали, что при толщине образца до 2 мм полученные значения теплопроводности совпадают со справочными данными. Тем не менее, учитывая неравномерность теплового потока, возникающего в образцах с увеличением их толщины, измерение теплопроводности проводили методом сравнения с эталонным образцом того же размера из материала, теплопроводность которого известна. В наших экспериментах использовали эталонный диск из химически чистой меди (99,9%), теплопроводность которой согласно табличным данным составляла 400 Вт/(м·К).

Результаты измерений

Как показали измерения, плотность полученных при высоком давлении и температуре образцов композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов составила 8,82±0,02 г/см^3, а образца без добавки n-слойных графенов – 8,77±0,02 г/см^3. Некоторое увеличение значения плотности в первом случае объясняется особенностями формирования при высоком давлении композитов с добавкой n-слойных графенов [19], а именно, с участием графена

формируется более плотная и однородная структура материала вследствие уменьшения трения и заклинивания между медными частицами в процессе холодного уплотнения медного порошка при высоком давлении.

Удельное электросопротивление образцов композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов составила $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а без добавки n-слойных графенов – $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см. При этом, как показали измерения, удельное электросопротивление эталона меди имело значение $8{,}4 \cdot 10^{-8}$ Ом·см (согласно справочным данным, удельное электросопротивление меди при комнатной температуре составляет $1{,}725 \cdot 10^{-8}$ Ом·см [20]).

Результаты измерений теплопроводности образцов композитов на основе меди с добавкой и без добавки n-слойных графенов приведены в таблице [21].

Теплопроводность образцов меди с добавкой графена

Марка графена	Содержание n-слойного графена, % (по массе)	Теплопроводность, Вт/(м·К)
–	–	401*
–	–	401±7**
Gn(4)	0,2	550±12
Gn(4)	0,4	457±11
Gn(4)	0,8	417±7
Gn(4)	2,0	402±9
N002-PDR	0,2	399±6

* – теплопроводность эталона меди [20]

** – теплопроводность образца из меди, полученного в НРНТ условиях

Как следует из приведенных данных, добавка графена Gn(4) к медному порошку в количестве 0,2–0,4 % (по массе) позволяет на 14–37 % увеличить значение теплопроводности образцов. При дальнейшем повышении доли графена Gn(4) эффект резко снижается и при 2,0 % (по массе) практически отсутствует. Добавка графена марки N002-PDR не оказывала влияния на теплопроводность образца, что, по-видимому, связано с существенно меньшими (на порядок) размерами пластинок графена в порошке, что коррелирует с выводом работы [7] о влиянии линейных размеров чешуек n-слойных графенов на величину теплопроводности.

Экспериментально было также установлено, что если перед измерением теплопроводности на торцы образцов нанести способом натирания слой порошка графена Gn(4), то это способствует увеличению теплопроводности на 10—30 %, что коррелирует с выводами, полученными в работе [10].

Таким образом, с использованием техники высоких давлений получен композит на основе меди с добавкой n-слойных графенов, плотность которого составила 8,82±0,02 г/см^3, удельное электросопротивление – $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а теплопроводность в зависимости от содержания n-слойного графена достигает 550±12 Вт/(м·К).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности исследований по легированию меди n-слойным графеном, практическим результатом которых является получение конструкционных материалов на основе меди с n-слойным графеном (в том числе и без использования техники высоких давлений), имеющих повышенную теплопроводность (например, проволока, электроконтакты с высокой теплопроводностью для силовой электроники).

Повышение величины теплопроводности композита на основе меди с добавкой n-слойного графена обеспечивается благодаря упорядочению исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена в композитной матрице в условиях высокого давления и температуры, что проявляется на спектрах рентгеновской дифракции [14].

Полученные экспериментальные данные также будут важной составляющей при разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с добавкой n-слойного графена с высокой теплопроводностью.

Досліджено вплив добавки n-шарового графена на фізичні властивості (густина, електропровідність, теплопровідність) зразків міді, спечених за високого тиску і температури. Показано, що добавка графена Gn (4) до мідного порошку в кількості 0,2–0,4% (за масою) дозволяє на 14–37% збільшити значення теплопровідності зразків. Отримані результати свідчать про перспективність досліджень з легування міді n-шаровим графеном з метою отримання конструкційних матеріалів з підвищеною теплопровідністю. Отримані експериментальні дані також будуть важливою складовою при розробці технології отримання з використанням техніки високих тисків композитів алмаз–мідь з добавкою n-шарового графена з високою теплопровідністю.

***Ключові слова**: n-шаровий графен, мідь, тиск, температура, теплопровідність*

A. A. Shulzhenko, A. N. Sokolov[1], L. Jaworska[2], V. G. Gargin, E. F. Kuzmenko, L. A. Romanko, E. N. Luzak, A. A. Shulzhenko, N. A. Rusinova[1]

[1]V. N. Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine

[2]The Institute of Advanced Manufacturing Technology

PROPERTIES OF COMPOSITE WITH COPPER MATRIX AND ADDITION OF N-LAYER GRAPHEN

The effect of the addition of n-layer graphene on the physical properties (density, electrical conductivity, thermal conductivity) of copper samples sintered at high pressure and temperature was studied. It was shown that the addition of graphene Gn (4) to copper powder in an amount of 0.2–0.4% (by weight) allows an increase in the value of thermal conductivity of samples by 14–37%. The results obtained indicate the promise of studies on copper doping with n-layer graphene in order to obtain structural materials with increased heat conduction. The obtained experimental data will also be an important component in the development of production technology using high pressure techniques of diamond–copper composites with the addition of n-layer graphene with high thermal conductivity.

***Key words**: n-layer graphene, copper, pressure, temperature, thermal conductivity*

Литература

1. Lasance C. J. M. Advances in high-performance cooling for electronics // Electron. Cooling Mag. – 2005. – N 11. – P. 6–16.
2. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях / Е. А. Екимов, Н. В. Суетин, А. Ф. Попович и др. // Неорганические материалы. – 2008. – 44. – № 3. – С. 275–283.
3. Patent 1300316 GB. МКИ C01B 31/06. Synthetic diamond production / A. A. Shulzhenko, A. F. Getman. – Publ. 24/04.1970.
4. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature // Appl. Phys. Lett. – 1994. – 65. N 8. – P. 784–786; doi: 10.1063/1.112230.
5. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process / W. M. Daoush, B. K. Lim, C. B. Mo et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – 513. – P. 247–253.
6. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process / J. Hwang, T. Yoon, S. H. Jin et al. // Adv. Mater. – 2013. – 25. – P. 6724–6729.

7. Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network / K. Chu, X. Wang, F. Wang et al. // Carbon. –2018. – 127. – P. 102–112; doi: 10.1016/j.carbon.2017.10.099.
8. Jagannadham K. Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets // Metallurgical and materials transactions. – 2012. – 43B. – N 4. – P. 316–324; doi: 10.1007/s11663-011-9597-z.
9. Simoncini A., Tagliaferri V., Ucciardello N. High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets // Materials 2017, 10, 1226; doi:10.3390/ma10111226.
10. Thermal Properties of Graphene−Copper−Graphene Heterogeneous Films / Goli P., Ning H., Li X. et al. // Nano Letters. – 2014. – 14. – N 3. – P. 1497−1503; doi: 10.1021/nl404719n.
11. Firkowska I., Boden A., Boerner B., Reich S. The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper−Graphite Composites // Nano Letters. – 2015. –15. – N 7. – P. 4745-4751; doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01664.
12. Nanoplatelet Size to Control the Alignment and Thermal Conductivity in Copper−Graphite Composites / A. Boden, B. Boerner, P. Kusch, et al. // Nano Letters. – 2014. – 14. – P. 3640−36443641; doi: 10.1021/nl501411g.
13. Graphene–aluminum nanocomposites / S. F. Bartolucci, J. Parasa, M. A. Rafiee et al. // Materials Science and Engineering. – 2011. – A528. – N 27. – P. 7933–7937.
14. Phase transformations of n-layer graphenes into diamond at high pressures and temperatures / A. A. Shul'zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov, V. G. Gargin, N. N. Belyavina // Journal of Superhard Materials. – 2017. – 39. – N 2. – P. 75–82.
15. ГОСТ 4960–2009. Порошок медный электролитический. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2009. – 14 с.
16. Graphene Nanoplatelets [Electronic resource] – www.cheaptubes.com/ product-category/graphene-nanoplatelets/.
17. N002-PDR Few Layer Graphene Powder [Electronic resource] – https://www.angstronmaterials.com/shop/n002-graphene-powder/.
18. Electrically conductive polycrystalline superhard material based on diamond and n-layer graphene's / A. A. Shul'zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov et al. // Chemistry and chem. technol. – 2016. – V. 59. – N 8. – P. 69–74.
19. Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material / A. A. Shul'zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov, et al. // Journal of Superhard Materials. – 2018. – 40. – N 1. – P. 1–7.
20. Свойства меди: плотность, теплоемкость, теплопроводность [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://thermalinfo.ru/svojstva-materialov/metally-i-splavy/svojstva-medi-plotnost-teploemkost-teploprovodnost.
21. Теплопроводность меди с добавкой n-слойного графена / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, Л. Яворска и др. // Сверхтвердые материалы. – 2019. – № 4. – С. 90–93.

Поступила 05.06.19

References

1. Lasance, C. J. M. (2005). Advances in high-performance cooling for electronics. *Electron. Cooling Mag., 11*, 6–16.
2. Ekimov, E. A., Suetin, N. V., Popovich, A. F., et al. (2008). Vliianie mikrostruktury i razmera zerna na teploprovodnost almaznykh kompozitov, poluchennykh pri vysokikh

davleniiakh [The effect of the microstructure and grain size on the thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures]. *Neorganicheskie materialy. – Inorganic Materials*. *44, 3,* 275–283 [in Russian].
3. Shulzhenko, A. A. & Getman, A. F. (1970). Patent of GB 1300316.
4. Kanda, H., Akaishi, M. & Yamaoka, S. (1994). New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. *Appl. Phys. Lett., 65, 8,* 784–786.
5. Daoush, W. M., Lim, B. K., Mo C. B., et al. (2009). Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Mater. Sci. Eng. A., 513,* 247–253.
6. Hwang, J., Yoon, T., Jin S. H., et al. (2013). Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process. *Adv. Mater., 25,* 6724–6729.
7. Chu, K., Wang, X., Wang F., et al. (2018). Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network. *Carbon, 127,* 102–112.
8. Jagannadham, K. (2012). Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets. *Metallurgical and materials transactions. 43B, 4,* 316–324.
9. Simoncini, A., Tagliaferri, V. & Ucciardello N. (2017). High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets. *Materials, 10,* 1226.
10. Goli, P., Ning, H., Li, X. et al. (2014). Thermal Properties of Graphene−Copper−Graphene Heterogeneous Films. *Nano Letters. 14, 3,* 1497−1503.
11. Firkowska, I., Boden, A., Boerner, B. & Reich S. (2015). The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper−Graphite Composites. *Nano Letters. 15, 7,* 4745-4751.
12. Boden, A., Boerner, B., Kusch, P. et al. (2014). Nanoplatelet Size to Control the Alignment and Thermal Conductivity in Copper−Graphite Composites. *Nano Letters, 14,* 3640−3644.
13. Bartolucci, S. F., Parasa, J., Rafiee M. A., et al. (2011). Graphene–aluminum nanocomposites. *Materials Science and Engineering. A528, 27,* 7933–7937.
14. . Shul'zhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2017). Phase transformations of n-layer graphenes into diamond at high pressures and temperatures. *Journal of Superhard Materials. 39. 2,* 75–82.
15. Poroshok mednyi elektroliticheskii [Copper electrolytic powder. Technical conditions]. (2009). GOST 4960–2009. Moscow: Standartinform [in Russian].
16. Graphene Nanoplatelets. (n. d.). *cheaptubes.com*. Retrieved from www.cheaptubes.com/ product-category/graphene-nanoplatelets/.
17. N002-PDR Few Layer Graphene Powder (n. d.). *angstronmaterials.com*. Retrieved from https://www.angstronmaterials.com/shop/n002-graphene-powder/.
18. Shul'zhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2016). Electrically conductive polycrystalline superhard material based on diamond and n-layer graphene's. *Chemistry and chem. technol. 59, 8,* 69–74.
19. Shul'zhenko, 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.
20. Svoistva medi: plotnost, teploemkost, teploprovodnost [Copper properties: density, heat capacity, thermal conductivity]. (n. d.). *thermalinfo.ru*. Retrieved from http://thermalinfo.ru/svojstva-materialov/metally-i-splavy/svojstva-medi-plotnost-teploemkost-teploprovodnost [in Russian].
21. Shul'zhenko, A. A., Sokolov, A. N., Jaworska, L., et al. (2019). Teploprovodnost medi s dobavkoi n-sloinogo grafena [Thermal conductivity of copper with the addition of n-layer graphene]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard Materials*. 4, 90–93 [in Russian].

УДК 621.921.34-492.2:539.89:621.762.5 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-312-317

О. О. Бочечка, д-р техн. наук; **Д. В. Соколюк**, інж.; **О М. Ісонкін**, **Г. Д. Ільницька,** кандидати технічних наук; **В. М. Ткач**, д-р 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 ПОКРИТТЯ ТИТАНОМ ТА ВОЛЬФРАМОМ ПОВЕРХНІ АЛМАЗНИХ МОНОКРИСТАЛІВ НА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ВИГОТОВЛЕНИХ З НИХ ПОРОДОРУЙНІВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Проведено дослідження зносостійкості циліндричних породоруйнівних елементів діаметром 9 і висотою 10 мм, оснащених зернами порошку синтетичного алмазу АСТ160 400/315 без покриття та з попередньо нанесеним покриттям вольфраму і титану, шляхом точіння ними циліндричного керна коростишівського граніту IX категорії буримості. Показано, що нанесення магнетронним методом вольфраму на поверхню очищених від залишків металу розчинника та неалмазного вуглецю алмазних кристалів зменшує інтенсивність зношування виготовлених з них породоруйнівних елементів в 2,5 рази, а нанесення титану – в 2,75 рази.

Ключові слова: *породоруйнівні елементи, алмазні порошки, покриття поверхні алмазу, вольфрам, титан, магнетронне напилення, зносостійкість.*

Вступ

Робочі елементи породоруйнівного інструменту зазвичай складаються з металевої матриці (зв'язки) і алмазних зерен. Основним призначенням матриці є утримання алмазних зерен аж до повного їх зношування [1]. Міцність утримання алмазних кристалів визначається фізико-механічними властивостями матеріалу матриці і хімічною взаємодією між алмазом і матеріалом матриці [2].

Найчастіше для формування матеріалу зв’язки використовують метали групи заліза Fe, Co, Ni, а також мідь [2]. Графіт і алмаз добре змочуються розплавленими нікелем, кобальтом та їх сплавами як у вакуумі [3], так і при високому тиску (в області термодинамічної стабільності алмазу) [4]. Проте під час взаємодії з нікелем спостерігався ефект розтікання краплі по поверхні алмазного кристала, а потім її збирання. Така поведінка пояснюється розчиненням карбону в металі в процесі експерименту, яке погіршує змочування. Як встановлено в [4], мідь в умовах високих тисків при температурах нижче 2670 К не змочує алмаз, хоча за даними [5] за таких умов добре просочує алмазні порошки за рахунок зовнішнього тиску.

Для підвищення адгезії зв’язки до поверхні алмазних зерен в систему часто вводять елементи, які активно взаємодіють з карбоном, утворюючи стійкі карбіди [3], що підвищує зносостійкість інструменту, основою якого є алмазні зерна, що утримуються в металевій зв’язці.

В даній роботі описано вплив нанесеного магнетронним методом покриття титаном та вольфрамом поверхні алмазних монокристалів на зносостійкість виготовлених з них породоруйнівних елементів.

Методика експерименту

Для проведення порівняльних лабораторних досліджень зносостійкості методом порошкової металургії були виготовлені циліндричні породоруйнівні елементи діаметром 9 і висотою 10 мм, оснащені зернами порошку синтетичного алмазу АСТ160 400/315 без покриття та з попередньо нанесеним покриттям вольфраму і титану. Відносна концентрація

зерен алмазу становила 100 %. Зв'язка формувалась з порошків міді, карбіду вольфраму та кобальту.

Нанесення вольфраму та титану на поверхню очищених від залишків металу розчинника та неалмазного вуглецю зерен порошку алмазу проводили магнетронним методом в вакуумній установці ВУП-5 за тиску аргону $7 \cdot 10^{-2}$ Па, частоти коливань електромеханічного вібратора для перемішування порошку – 25 кГц, тривалості обробки 190 хв.

Вивчення елементного складу зразків одержаного покриття на монокристалах алмазу – зернах алмазного порошку АСТ160 400/315 проводили на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) Zeiss EVO 50XVP методом локального рентгеноспектрального аналізу.

Дослідження зносостійкості вставок проводили за схемою «циліндр–вал» шляхом точіння ними циліндричного керна коростишівського граніту IX категорії буримості з використанням випробувального стенду на базі токарно-гвинторізного верстата ІА616 (рис. 1).



Рис. 1. Зовнішній вигляд стенду для дослідження зносостійкості породоруйнівних вставок

Випробування на зносостійкість проводили за швидкості обертання 450 $хв^{-1}$, поглибленні за одиничний дослід 0,1 мм і поперечної подачі 0,5 мм/об. Як охолоджувальну рідину використовували технічну воду.

Величина інтенсивність зношування I визначалася як відношення втрати маси зразків в результаті зносу до об'єму зруйнованої ними гірської породи:

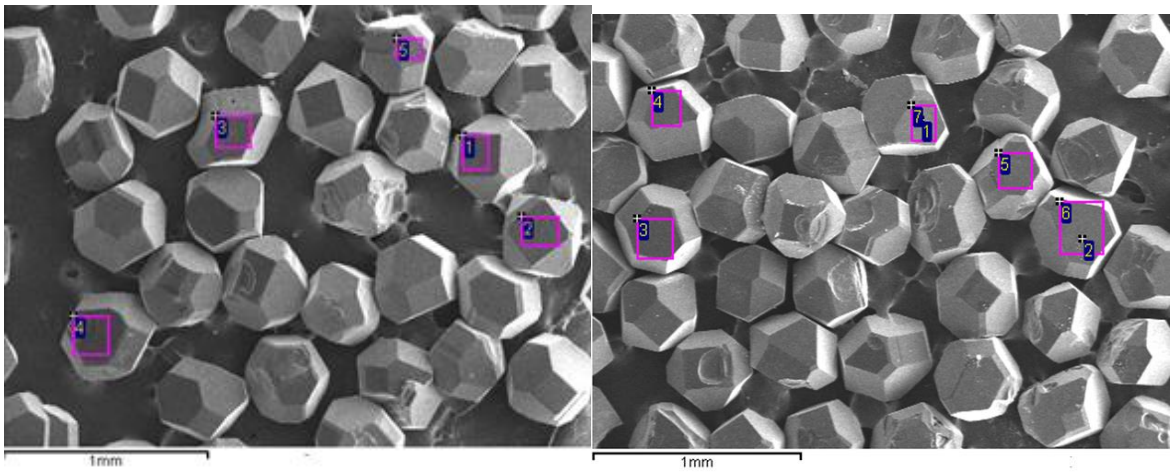
$$I = \frac{m_0 - m}{0{,}785\left(D_0^2 - D^2\right)L},$$

де: m_0 – вихідна маса зразка, г; m – маса зразка після випробувань, г; D_0 – вихідний зовнішній діаметр керна, см; D – зовнішній діаметр керна після випробувань, см; L – ширина різання, см.

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

Зображення у відбитих електронах монокристалів алмазу з нанесеними покриттями показано на рис. 2. В таблицях 1 та 2 наведено дані про елементний склад об'єктів вивчення на ділянках, виділених на рис. 2.



а *б*

Рис. 2. Зображення монокристалів алмазу – зерен порошку АСТ160 400/315 з нанесеними методом магнетронного напилення покриттями титану (а) та вольфраму (б)

Таблиця 1. **Вміст елементів в виділених на рис. 2*а* ділянках монокристалів алмазу з нанесеним покриттям**

№ ділянки	Вміст елемента, %					
	C		O		Ti	
	за масою	атомн.	за масою	атомн.	за масою	атомн.
1	94,23	97,22	2,51	1,94	3,26	0,84
2	96,79	97,93	2,48	1,88	0,73	0,19
3	94,65	96,56	4,06	3,11	1,29	0,33
4	92,91	95,67	4,87	3,76	2,22	0,57
5	94,00	96,06	4,71	3,61	1,29	0,33
6	96,57	97,91	2,40	1,83	1,02	0,26
7	90,40	94,49	5,75	4,50	3,85	1,01
Макс.	96,79	97,93	5,75	4,50	3,85	1,01
Мін.	90,40	94,49	2,40	1,83	0,73	0,19

Таблиця 2. **Вміст елементів в виділених на рис. 2*б* ділянках монокристалів алмазу з нанесеним покриттям**

№ ділянки	Вміст елемента, %					
	C		O		W	
	за масою	атомн.	за масою	атомн.	за масою	атомн.
1	83,84	95,40	4,36	3,73	11,79	0,87
2	76,43	93,89	5,02	4,62	18,55	1,49
3	89,53	97,00	3,05	2,48	7,43	0,52
4	74,15	92,87	5,85	5,50	20,01	1,63
5	96,86	98,81	1,40	1,07	1,74	0,12
Макс.	96,86	98,81	5,85	5,50	20,01	1,63
Мін.	74,15	92,87	1,40	1,07	1,74	0,12

Як видно з рисунка, досліджені зерна алмазного порошку – це монокристали алмазу правильної форми кубооктаедричного габітусу. В них відсутні включення сплаву – розчинника карбону, що підтверджується проведеним аналізом елементного складу.

Якщо порівнювати вміст нанесених покриттів в загальному елементному складі, то за кількістю атомів вміст титану не набагато менший від вмісту вольфраму. Так само великої різниці між вмістом домішкового оксигену при нанесенні титану і вольфраму ми теж не спостерігаємо.

Результати випробувань зносостійкості породоруйнівних вставок, виготовлених з монокристалів алмазу з нанесеними покриттями, наведено в табл. 3.

Таблиця 3. **Результати випробувань зносостійкості вставок діаметром 9 мм і висотою 10 мм при точінні коростишівського граніту IX категорії буримості**

№ п/п	Характеристика монокристалів алмазу	Об'єм знятої породи, $см^3$	Вагове зношення вставки, г	Інтенсивність зношування, $г/см^3 \times 10^{-4}$
1	АСТ 160 400/315 без покриття	41,542	0,033	7,944
2	АСТ 160 400/315 з покриттям W	45,22	0,018	3,9805
3	АСТ 160 400/315 з покриттям Ti	44,976	0,013	2,890

Як видно з табл. 3, нанесення вольфраму на поверхню алмазних кристалів зменшує інтенсивність зношування породоруйнівних елементів в 2,5 рази, а нанесення титану – в 2,75 рази.

Найбільш імовірною причиною такого досить значного підвищення зносостійкості є покращення адгезії сформованих поверхонь до матеріалу зв'язки. Проте важливе значення мають також процеси взаємодії в системах C(алмаз)–W–O–Cu–Co–WC та C(алмаз)–Ti–O–Cu–Co–WC під час виготовлення породоруйнівних вставок та їхньої експлуатації. Цілком можливим є уповільнення графітизації алмазу внаслідок гальмування дифузійної взаємодії між алмазом і кобальтом за рахунок утворення шару карбіду вольфраму чи карбіду титану на поверхні алмазного зерна [6]. Для з'ясування механізму підвищення зносостійкості потрібні подальші детальні дослідження вказаних процесів.

Висновки

1. Нанесення магнетронним методом вольфраму на поверхню очищених від залишків металу розчинника та неалмазного вуглецю алмазних кристалів порошку синтетичного алмазу АСТ160 400/315 зменшує інтенсивність зношування виготовлених з них породоруйнівних елементів в 2,5 рази, а нанесення титану – в 2,75 рази.

2. Для з'ясування механізму підвищення зносостійкості потрібні подальші детальні дослідження процесів взаємодії в системах C(алмаз)–W–O–Cu–Co–WC та C(алмаз)–Ti–O–Cu–Co–WC під час виготовлення породоруйнівних вставок та їхньої експлуатації.

Проведено исследование износостойкости цилиндрических породоразрушающих элементов диаметром 9 и высотой 10 мм, оснащенных зернами порошка синтетического алмаза АСТ160 400/315 без покрытия и с предварительно нанесенным покрытием вольфрама и титана, путем точения ими цилиндрического керна коростышевского гранита IX категории буримости. Показано, что нанесение магнетронным методом вольфрама на поверхность очищенных от остатков металла растворителя и неалмазного углерода алмазных кристаллов уменьшает интенсивность износа изготовленных из них породоразрушающих элементов в 2,5 раза, а нанесение титана – в 2,75 раза.

Ключевые слова: *породоразрушающие элементы, алмазные порошки, покрытия поверхности алмаза, вольфрам, титан, магнетронное напыление, износостойкость*

O. O. Bochechka, D. V. Sokoliuk, O.M. Isonkin, H. D. Ilnytska, V. M. Tkach
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

THE EFFECT OF TITANIUM AND TUNGSTEN COATING THE SURFACE OF DIAMOND MONOCRYSTALS ON THE WEAR RESISTANCE OF ROCK-CUTTING ELEMENTS MADE FROM THEM

A study was carried out on the wear resistance of cylindrical rock-breaking elements with a diameter of 9 and a height of 10 mm, equipped with AST160 400/315 synthetic diamond powder grains without coating and with a pre-applied tungsten and titanium coating, by turning them into cylindrical core of Korostyshevsky granite IX drillability. It was shown that deposition of tungsten by the magnetron method on the surface of diamond crystals purified from residual metal and non-diamond carbon of diamond crystals reduces the wear rate of rock-breaking elements made from them by 2.5 times, and the deposition of titanium by 2.75 times.

Key words: *rock cutting elements, diamond powders, diamond surface coatings, tungsten, titanium, magnetron sputtering, wear resistance*

Література

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. / отв. ред. Н.В. Новиков, ИСМ АН УССР. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 2: Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / Ю.Л. Аносов, Н.Т. Антонова, Е.К. Бондарев и др. – 263 с.
2. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. В 6 т. / под общей редакцией Н.В. Новикова. Киев: ИСМ им. В.Н, Бакуля НАН Украины, 2003. Т. 3: Композиционные инструментальные материалы / под ред. А.Е. Шило. 2005. – 280 с.
3. Найдич Ю В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наук. думка, 1967. – 90 с.
4. Найдич Ю. В., Шульженко А. А., Андреев А. В. и др. Смачиваемость металлическими расплавами алмаза в области его термодинамической стабильности // Доклады АН УССР. – 1984. – Сер. А. – № 6. – С. 77–79.
5. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. Киев: Наук. думка, 1989. – 192 с.
6. Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А. и др. О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфрама в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu–Fe–Co–Ni // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 5. – С. 53–63.

Надійшла 12.07.19

References

1. Anosov, Yu.L, Antonova, N.T., Bondarev, E. K. at al. (1986). Kompozitsionnye instrumentalnye sverkhtverdye materialy [Composite instrumental superhard materials]. *Kiev: Naukova dumka, 263* [in Russian].
2. Shilo, A. E. (ed.) (2005) Kompozitsionnye instrumentalnye materialy [Composite instrumental materials]. *Kiev: ISM im. V. N. Bakulia NAN Ukrainy – V. Bakul ISM of NAS of Ukraine, 280* [in Russian].
3. Naidich, Yu. V., & Kolesnichenko, G. A. (1967) Vzaimodeistvie metallicheskikh rasplavov s poverkhnostiu almaza i grafita [The interaction of metal melts with the surface of diamond and graphite]. *Kiev: Naukova dumka, 90* [in Russian].
4. Naidich, Yu. V., Shulzhenko, A. A., Andreev, A. V. at al. (1984) Smachivaemost metallicheskimi rasplavami almaza v oblasti ego termodinamicheskoi stabilnosti [Wett ability of diamond by metal melts in the region of its thermodynamic stability]. *Doklady AN USSR. Seria A – Reports of AS of USSR. Series A,* 77–79 [in Russian].

5. Shulzhenko, A. A.,Gargin, V. G., Shishkin, V. A., Bochechka, A. A. (1989) Polikristallicheskie materialy na osnove almaza [Diamond based polycrystalline materials]. *Kiev: Naukova dumka, 192* [in Russian].
6. Sidorenko, D. A., Levashov, E. A., Loginov, P. A. at al. (2015) O mekhanizme samoproizvolnogo plakirovania almaza karbidom volframa v prozesse spekania instrumenta s nanomodificirovannoi sviazkoi Cu–Fe–Co–Ni [On the mechanism of spontaneous cladding of diamond with tungsten carbide in the sintering process of a tool with a nano-modified metal bond Cu–Fe–Co–Ni]. *Izvestia vuzov. Tsvetnaia metallurgia – News of universities. Non-ferrous metallurgy. N 5,* 53–63. [in Russian].

УДК 621.921.34.678.036.661.66 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-317-327

В. Г. Полторацкий, канд. техн. наук; **А. А. Бочечка**,
В. И. Лавриненко, **В. Н. Ткач**, **Г. А. Петасюк**, доктора технических наук; **В. А. Билоченко**, **О. В. Лещенко**, **Г. С. Грищенко**, инженеры

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, E-mail: vg.poltoratsky@gmail.com; olesh@ism.kiev.ua

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШЛИФПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И КОМПАКТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРОШКОВ cBN ТЕРМОСТОЙКИМИ ОКСИДАМИ И ХЛОРИДАМИ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО НАНЕСЕНИЯ

Исследован процесс модифицирования поверхности зерен шлифпорошков синтетического алмаза и компактов на основе микропорошков cBN термостойкими оксидами и хлоридами металлов и неметаллов методом жидкофазного нанесения. Изучены структурно-морфологические характеристики внешнего строения и определен количественный элементный состав поверхности модифицированных порошков. Выполнен дифференциальный термический анализ порошковых материалов; определен коэффициент термостойкости.

Ключевые слова: *модификация, метод жидкофазного нанесения, термостойкость, синтетический алмаз, кубический нитрид бора, компакты, шлифпорошки.*

Введение

Разработка эффективных способов повышения термостойкости шлифпорошков из сверхтвердых материалов, в том числе шлифпорошков абразивного назначения из порошков синтетического алмаза и шлифпорошков из компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой, способствует повышению качества шлифовального инструмента. Особенно это относится к инструменту, изготавливаемому на высокотемпературных связках, при прессовании которого поддерживается температура, достигающая 800–1000 ºС. Удельный расход алмаза, как и других сверхтвердых материалов (СТМ), при шлифовании также в значительной степени зависит от термостойкости абразива [1].

Одной из причин повышенного расхода алмаза и других СТМ при эксплуатации инструмента, а также при изготовлении некоторых видов инструмента на металлической связке, является склонность алмаза к окислению в условиях высоких температур. Для повышения термостойкости зерен алмаза их покрывают металлическим (металлизация) или керамическим слоем [1–3] и вводят в реакционную смесь, используемую при синтезе алмаза, легирующие добавки определенных элементов [4]. Также разработаны другие способы нанесения покрытий для повышения термостойкости зерен алмаза, такие как: стеклопокрытие

[1], вакуумное ионно-плазменное напыление [3], эпитаксиальный синтез [5], магнетронное распыление [6], способ жидкофазного нанесения [7].

Перспективным также является модифицирование шлифпорошков термостойкими неорганическими неметаллическими покрытиями (оксидами и хлоридами металлов и неметаллов) методом жидкофазного нанесения [8].

Экономически наиболее выгодным является способ жидкофазного нанесения модификатора – из водных растворов оксидов и хлоридов металлов и неметаллов.

Цель исследования – разработка способа модифицирования методом жидкофазного нанесения термостойких неорганических покрытий (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов) на поверхность зерен шлифпорошков синтетического алмаза и шлифпорошков из компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой, используемых для производства шлифовального инструмента.

Материалы, оборудование, методы исследования

Для проведения исследований были отобраны усредненные пробы исходных материалов:

- шлифпорошки из синтетического алмаза марок АС6 125/100 и металлизированного Ni; АС15 250/200;
- шлифпорошки из компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой, – 2-х типов (стандартной и повышенной прочности) [9, 10] – зернистости 125/100, 160/125, 200/160, 315/250, 630/500;
- смеси шлифпорошков: АС6 125/100 + компакт 125/100 (1 : 1).

Модифицирование порошков проводилось изотермическим методом жидкофазного нанесения из насыщенных растворов как термостойких оксидов (B_2O_3), хлоридов ($CaCl_2$, NaCl, $MgCl_2$, $FeCl_3$), так и их смесей (B_2O_3+$CaCl_2$, B_2O_3+NaCl).

Определение структурно-морфологических характеристик внешнего строения и количественного элементного состава модифицированных порошков выполнялось с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) ZEISS EVO 50XVP, укомплектованного энергодисперсионным (ЭДС) анализатором рентгеновских спектров INCA ENERGY 450.

Указанные порошковые материалы были исследованы методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D, предназначенном для термогравиметрического, дифференциально-термогравиметрического и дифференциального термического анализа.

Модификация поверхности порошковых материалов методом жидкофазного нанесения

Модификация поверхности твердого тела методом жидкофазного нанесения представляет собой процесс осаждения выделяющегося (кристаллизирующегося) из раствора вещества-модификатора в виде кристаллов или пленок на поверхность твердого тела.

Кристаллизация вещества из раствора – это процесс перехода растворенного вещества из жидкой фазы в твердую, кристаллическую. Обычно он сопровождается появлением множества мелких монокристаллов, поэтому носит название массовой кристаллизации.

Массовая кристаллизация вызвана одновременным возникновением в пересыщенном растворе многих центров кристаллизации, что может происходить при охлаждении либо при

нагревании раствора. Массовую кристаллизацию можно вызвать не только изменением температуры раствора, но и введением другого растворителя (высаливанием) или, как в нашем случае, удалением части растворителя при выпаривании раствора [11], а также внесением затравочных кристаллов, в качестве которых в данном случае выступают частицы шлифпорошка синтетического алмаза, или шлифпорошка из компактов на основе микропорошков cBN, или смеси шлифпорошков.

Закрепление модификатора на частицах такого порошка обусловлено процессом физической адсорбции – явление поглощения некоторыми твердыми телами газов, солей и т.п. веществ из растворов; в более широком смысле под адсорбцией подразумеваются явления изменения концентрации среды, вызываемые введением в эту среду некоторых твердых тел [12]. Активные центры, существующие на поверхности частиц синтетического алмаза или компактов на основе микропорошков cBN с углеродной связкой, являются первичными центрами закрепления модификатора [13].

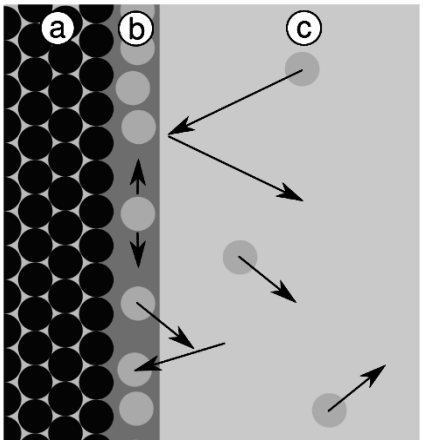


Рис. 1. Схема процесса физической адсорбции (модификации): a – адсорбент; b – адсорбат; c – адсорбтив (раствор) [15]

Важно отметить следующие особенности физической адсорбции, вытекающие из природы описанных явлений. Во-первых, это слабый вид взаимодействий. Поскольку он вызван не электронными переходами, а лишь изменением характера движения электронов у прежних хозяев – частиц адсорбента и адсорбата, выигрыш энергии невелик. Адсорбированные частицы при этом сохраняют свою молекулярную природу, т.е. они в химическом смысле неизменны. Поэтому возникающее взаимодействие часто называют молекулярным [14].

На рис. 1 показана схема процесса физической адсорбции (модификации), где **адсорбентом** (a) является исходный материал: шлифпорошок синтетического алмаза/шлифпорошок из компактов на основе микропорошков cBN/смесь шлифпорошков: АС6 125/100 + компакт 125/100, **адсорбат** (b) – осажденный слой вещества-модификатора (B_2O_3 / NaCl / $CaCl_2$ / ...), **адсорбтив** (c) – насыщенный раствор вещества-модификатора.

Количественно процесс физической мономолекулярной адсорбции в случае, когда межмолекулярным взаимодействием адсорбата можно пренебречь, описывается уравнением Ленгмюра [15]:

$$\theta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P}\ , \qquad (1)$$

где θ – доля площади поверхности адсорбента, занятая адсорбатом; α – адсорбционный коэффициент Ленгмюра, по смыслу константа равновесия для процесса адсорбции, равный отношению констант адсорбции и десорбции; P – концентрация адсорбтива. Например, при нормальных условиях для адсорбтива (вещество-модификатор):

B_2O_3 P_{B2O3} = 22 г / 100 мл,
$CaCl_2$ P_{CaCl2} = 74,5 г/100 мл, NaCl P_{NaCl} = 35,9 г / 100 мл,
$MgCl_2$ P_{MgCl2} = 54,6 г / 100 мл, $FeCl_3$ P_{FeCl3} = 92.1 г / 100 мл [16, 17].

При жидкофазном способе формирования осажденного слоя из раствора термостойких соединений (например, оксида бора (B_2O_3); хлоридов кальция ($CaCl_2$), магния ($MgCl_2$), железа (III) ($FeCl_3$) и др.) при осаждении вещества на поверхность зерен порошкового материала

происходит кристаллизация материала осаждающегося слоя. Этот процесс имеет место в случае концентрации насыщения раствора и является положительным фактором, поскольку способствует достижению достаточной толщины осажденного слоя. Как показали наши исследования, в этом случае и при малой длительности процесса модификации размер образующихся кристаллов значительно меньше (на один-два порядка) по сравнению с размером зерен шлифпорошков, на которые осаждаются кристаллы.

Методика эксперимента и результаты

Исследуемый порошок – шлифпорошок синтетического алмаза, или шлифпорошок из компактов на основе микропорошков cBN, или смесь шлиф-порошков – 25 ct смешивали с 10-15 мл насыщенного раствора вещества-модификатора с применением магнитной мешалки в течение 10 мин. при нормальных условиях. Излишек раствора сливали, оставшуюся смесь фильтровали. Полученную влажную массу порошка высушивали, размешивая, при температуре 120 ºС до сухого однородного состояния. После нанесения покрытия методом гравиметрии определили относительное количество вещества-модификатора, а также изменение термостойкости покрытых (модифицированных) порошков. Была проведена термообработка как исходных, так и модифицированных образцов в воздушной среде в трубчатой печи при температуре 800–900 ºС в течение 30 мин. Образцы взвешивались до и после нагревания, по результатам взвешивания был вычислен коэффициент термостойкости $K_{тс}$. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Результаты модифицирования шлифпорошков синтетического алмаза и компактов на основе cBN (СТМ) насыщенными растворами термостойких оксидов и хлоридов**

	Порошок СТМ	Модификатор	Количество модификатора, %	$K_{тс}$
1	2	3	4	5
1	АС6 125/100	$CaCl_2$ (*)	8,2	0,95
2	АС6 125/100	NaCl	9,7	0,98
3	АС6 125/100	B_2O_3	6,3	0,98
4	АС6 125/100	B_2O_3 (трижды)	7,4	0,98
5	АС6 125/100	$MgCl_2$ (*)	6,0	0,92
6	АС6 125/100	$FeCl_3$ (*) (5 мл р-ра)	5,2	0,97
7	АС6 125/100	B_2O_3+$CaCl_2$ (*)	8,7	0,94
8	АС6 125/100	B_2O_3+NaCl	9,2	0,98
9	АС15 250/200 (Ni)	B_2O_3	5,9	0,95
10	Компакт 630/500 (1-й тип)	B_2O_3	6,8	0,94
11	Компакт 125/100 (1-й тип)	B_2O_3	6,7	0,96
12	Компакт 160/125 (1-й тип)	B_2O_3 (дважды)	4,1	0,97
13	Компакт 315/250 (1-й тип)	B_2O_3	5,1	0,97
14	Компакт 200/160 (1-й тип)	B_2O_3	5,4	0,96

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
15	АС6 125/100 +комп.125/100 (1-й тип)	B_2O_3	5,5	0,96
16	Компакт 125/100 (1-й тип) исходный	–	–	0,93
17	АС6 125/100 исходный	–	–	0,91
18	Комп. 125/100 (2-й тип) исходный	–	–	0,94
19	Комп. 125/100 (2-й тип) + АС6 125/100	B_2O_3	3,2	0,99

*Гигроскопичные порошки, притягивают влагу из воздуха.

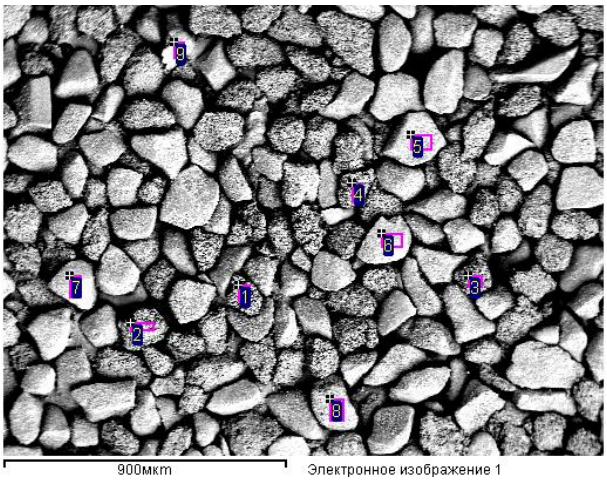


Рис. 2. Аналитические области, в которых выполнен элементный анализ, на поверхности образца № 16

Степень покрытия зерен порошкового материала, например, оксидом бора (B_2O_3) в среднем составляет 5,64 % (плотность B_2O_3 ρ_{B2O3} = 2,55 г/см^3, плотность алмаза ρ_D = 3,56 г/см^3, плотность компакта (композита) ρ_K = 2,7-2.9 г/см^3).

Растровомикроскопическое изображение образца шлифпорошка из компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой, зернистости 125/100 (1-го типа) – образец № 16 – представлено на рис. 2. Также показаны области, в которых был определен элементный состав образца методом локального рентгеноспектрального (ЛРС) анализа (табл. 2).

Таблица 2. **Результаты количественного элементного анализа поверхности образца № 16**

Спектр	**B**	**C**	**N**	**O**	**Mg**	**Fe**	Итого
1	19,91	38,64	40,15	0,85	0,40	0,05	100,00
2	20,10	35,54	43,29	0,46	0,26	0,34	100,00
3	13,62	48,66	36,18	1,02	0,43	0,09	100,00
4	18,24	38,73	40,95	1,63	0,30	0,14	100,00
5	18,37	44,50	34,45	2,36	0,10	0,22	100,00
6	17,77	43,59	36,30	2,21	0,01	0,13	100,00
7	16,64	41,70	37,28	3,48	0,13	0,78	100,00
8	18,05	39,92	39,69	1,98	0,18	0,18	100,00
9	13,81	50,14	32,40	3,20	0,10	0,36	100,00
Макс.	20,10	50,14	43,29	3,48	0,43	0,78	
Мин.	13,62	35,54	32,40	0,46	0,01	0,05	

Все результаты в % (масс.)

Результаты количественного ЛРС анализа образца № 16 (исходного порошка) показывают содержание бора от 13,62 до 20,10 %, азота – от 43,29 до 32,40 %, углерода (углеродной связки) от 50,14 до 35,54 % и малое количество кислорода – от 3,48 до 0,46 %.

На рис. 3 показан образец шлифпорошка из компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой, зернистости 125/100 (1-го типа), модифицированный термостойким оксидом B_2O_3 – образец № 11. Также показаны области, в которых был определен элементный состав образца методом локального рентгеноспектрального (ЛРС) анализа (табл. 3).

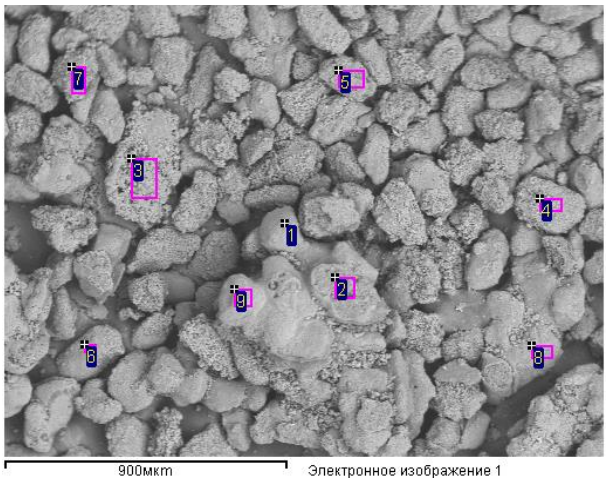


Рис. 3. Аналитические области, в которых выполнен элементный анализ, на поверхности образца № 11

Таблица 3. **Результаты количественного элементного анализа поверхности образца № 11**

Спектр	**B**	**C**	**N**	**O**	**Al**	**Si**	**K**	**Fe**	Итого
1	17,13	3,70	0,95	40,28	0,64	36,39	0,70	0,21	100,00
2	21,93	15,05	10,95	51,16	0,09	0,00	0,00	0,81	100,00
3	19,99	7,59	2,18	69,93	0,00	0,01	0,00	0,29	100,00
4	20,40	21,92	11,52	45,25	0,07	0,00	0,06	0,79	100,00
5	20,63	13,16	9,67	56,22	0,07	0,02	0,06	0,18	100,00
6	22,06	13,57	9,51	53,06	0,07	0,00	0,00	1,73	100,00
7	24,10	22,59	25,84	27,13	0,03	0,02	0,00	0,30	100,00
8	23,11	6,79	2,83	67,00	0,03	0,00	0,03	0,19	100,00
9	22,90	17,06	11,80	47,17	0,08	0,02	0,00	0,99	100,00
Макс.	24,10	22,59	25,84	69,93	0,64	36,39	0,70	1,73	
Мин.	17,13	3,70	0,95	27,13	0,00	0,00	0,00	0,18	

Все результаты в % (масс.)

Результаты количественного ЛРС анализа образца № 11 (модифицированного B_2O_3) показывают содержание бора от 17,13 до 24,10 %, азота – от 0,95 до 25,84 %, углерода

(углеродная связка) от 3,70 до 22,59 % и большое количество кислорода – от 27,13 до 69,93 % – за счет осаждения модификатора B_2O_3.

На рис. 4 показан образец шлифпорошка синтетического алмаза АС6 125/100, трижды модифицированный термостойким оксидом B_2O_3 – образец № 4. Также показаны области, в которых был определен элементный состав образца методом локального рентгеноспектрального (ЛРС) анализа (табл. 4).

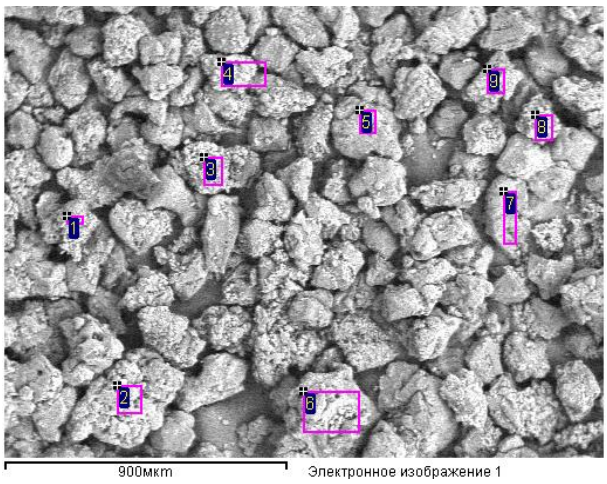


Рис. 4. Аналитические области, в которых выполнен элементный анализ, на поверхности образца № 4

Таблица 4. **Результаты количественного элементного анализа поверхности образца № 4**

Спектр	**B**	**C**	**O**	Итого
1	10,05	28,63	61,32	100,00
2	12,53	19,69	67,79	100,00
3	4,85	41,01	54,14	100,00
4	8,87	28,78	62,35	100,00
5	0,00	34,53	65,47	100,00
6	7,16	37,88	54,96	100,00
7	5,17	72,26	22,58	100,00
8	9,44	41,60	48,97	100,00
9	8,52	26,96	64,52	100,00
Макс.	12,53	72,26	67,79	
Мин.	0,00	19,69	22,58	

Все результаты в % (масс.)

Результаты количественного ЛРС анализа образца № 4 (трижды модифицированного B_2O_3) показывают содержание углерода (алмаз) от 72,26 до 19,69 %, бора от 0,0 до 12,53 %, кислорода от 22,58 до 67,79 %.

На рис. 5 и 6 представлены результаты термогравиметрического, дифференциально-термогравиметрического и дифференциального термического анализа образцов шлифпорошка синтетического алмаза АС6 125/100: образец № 17 – исходный, образец № 3 – модифицированный B_2O_3.

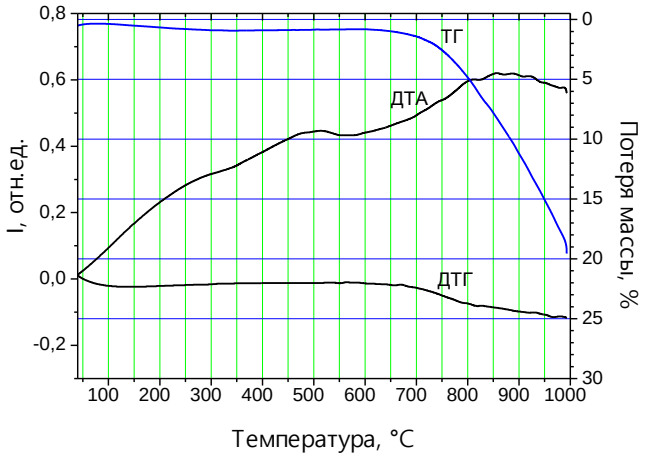


Рис. 5. Термограмма образца шлифпорошка синтетического алмаза АС6 125/100 (исходного, необработанного) – образец № 17

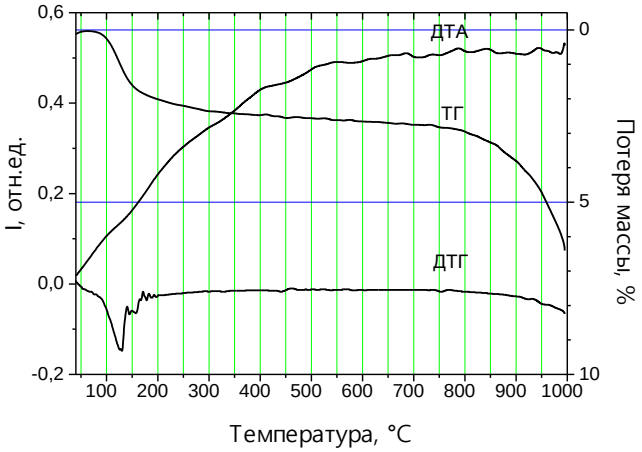


Рис. 6. Термограмма образца шлифпорошка синтетического алмаза АС6 125/100, модифицированного B_2O_3, – образец № 3

Навеска образцов № 17 и № 3 – 150 мг, чувствительность – 50 мг (ТГ-500, ДТГ-500, ДТА-250), скорость нагрева – 10º/мин. Потеря массы после полного остывания печи: образец № 17 – 26,3 %, образец № 3 – 7,5 %, т.е. потеря массы модифицированного образца в 3,51 раза меньше по сравнению с исходным. Изменение массы образца № 3 при температуре 150ºС вызвано испарением воды при разложении борной кислоты:

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{t^\circ} 3H_2O\uparrow + B_2O_3 \downarrow . \qquad (2)$$

Также аналогичные результаты были получены при исследовании образцов порошков, модифицированных хлоридами и смесями оксидов и хлоридов (табл. 1).

При дополнительных исследованиях термостойкости образцов порошков из компактов повышенной прочности (2-го типа) при температуре 900 °С в течение 20 мин. на воздухе в некоторых случаях наблюдался прирост массы образца на 2–3 %.

На основании анализа результатов проведенных исследований можно констатировать, что нанесение покрытий из неорганических веществ (некоторых оксидов и хлоридов) повышает термостойкость как шлифпорошков синтетического алмаза и компактов на основе микропорошков cBN, так и смесей из шлифпорошков синтетического алмаза и компактов. Лучший результат получен при обработке смеси из композиционного порошка Компакт 125/100 повышенной прочности и АС6 125/100 борным ангидридом (B_2O_3).

Таким образом, аргументировано использование модифицированных шлифпорошков как из компактов, так и из смесей композиционного порошка и шлифпорошка синтетического алмаза с нанесенными термостойкими покрытиями в шлифовальном инструменте [18].

Выводы

1. Разработаны технологические режимы модифицирования термостойкими оксидами и хлоридами, а также смесями, шлифпорошков синтетического алмаза и шлифпорошков из компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой.

2. Показана возможность модифицирования полученных композиционных порошков термостойкими покрытиями на основе неорганических веществ (оксидов и хлоридов металлов и неметаллов).

3. Изучены структурно-морфологические характеристики внешнего строения и определен количественный элементный состав поверхности модифицированных порошков.

4. Выполнен дифференциальный термический анализ порошковых материалов; определен коэффициент термостойкости. Потеря массы модифицированного B_2O_3 образца в 3.51 раза меньше по сравнению с исходным.

5. Нанесение покрытий из неорганических веществ (некоторых оксидов и хлоридов) повышает термостойкость как шлифпорошков синтетического алмаза, компактов на основе микропорошков cBN, так и смесей из шлифпорошков синтетического алмаза и компактов. Оптимальный результат получен при обработке материала борным ангидридом (B_2O_3).

6. Аргументировано использование модифицированных шлифпорошков как из компактов, так и из смесей композиционного порошка и шлифпорошка синтетического алмаза с нанесенными термостойкими покрытиями в шлифовальном инструменте.

Досліджено процес модифікування поверхні зерен шліфпорошків синтетичного алмазу та компактів на основі мікропорошків cBN термостійкими оксидами та хлоридами металів та неметалів методом рідиннофазного нанесення. Досліджено структурно-морфологічні характеристики зовнішньої будови та визначено кількісний елементний склад поверхні модифікованих порошків. Проведено диференціальний термічний аналіз порошкових матеріалів; визначено коефіцієнт термостійкості.

***Ключові слова**: модифікація, метод рідиннофазового нанесення, термостійкість, синтетичний алмаз, кубічний нітрид бору, компакти, шліфпорошки*

V. G. Poltoratskiy, O. O. Bochechka, V. I. Lavrinenko, V. N. Tkach, G. A. Petasyuk, V. A. Bilochenko, O. V. Leshchenko, G. S. Grishchenko

V. Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine

MODIFICATION OF SYNTHETIC DIAMOND GRINDING POWDERS AND COMPACTS BASED ON cBN MICRON POWDERS WITH THERMALLY STABLE OXIDES AND HLORIDES USING THE METHOD OF LIQUID-PHASE DEPOSITION

The process of modifying the surface of grains of synthetic diamond grinding powders and compacts based on cBN micron powders with thermally stable oxides and chlorides of metals and non-metals using the method of liquid-phase deposition is studied. The structural and morphological characteristics of the external structure were studied and the quantitative elemental composition of the surface of modified powders was determined.

***Key words:** modification, method of liquid-phase deposition, thermal stability, synthetic diamond, cubic boron nitride, compacts, grinding powders.*

Литература

1. Шило А. Е. Неметаллические покрытия для порошков алмаза и кубонита. // Синтетические алмазы. – 1976. – Вып. 6. – С. 20–21.
2. Чистяков Е. М., Кухаренко С. А. Определение толщины никелевого покрытия зерен алмаза // Сверхтвердые материалы. –1983. –Вып. 3.– С. 48–50.
3. Пат. 70817А Україна, МПК7 С01В 31/06. Спосіб виготовлення композиційного алмазовмісного матеріалу / М. В. Новіков, Ю. І. Нікітін, Г. П. Богатирьова та ін. Опубл. 15.10.04; Бюл. №10.
4. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Бочечка А.А., Романко Л.А. Влияние некоторых добавок на прочность и электрофизические свойства композита алмаз–карбид кремния / Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб.науч.тр. / Отв. ред. А. А. Шульженко; НАН Украины. ИСМ им.В.Н.Бакуля. – К:. – 2000. – С. 79–88.
5. Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г. Исследования в области эпитаксиального синтеза алмаза. / Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб.науч.тр. / Отв. ред. А. А. Шульженко; НАН Украины. ИСМ им.В.Н.Бакуля. – К:. – 2000. – С. 186–196.
6. Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
7. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974. – 540 с.

8. Богатырева Г. П., Никитин Ю. И., Панова А. Н., Полторацкий В. Г. Влияние модифицирования поверхности на термостойкость и термопрочность шлифпорошков из синтетических алмазов. / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб.науч.тр. – Вып. 9. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2006. – С. 293–297.
9. Полторацкий В. Г. Сверхтвердые композиционные порошки абразивного назначения на основе алмаза и кубического нитрида бора с углеродной связкой. // Порошкова металургія. – 2018. – № 11/12.– С. 40–52.
10. Получение и исследование зерен из композиционного материала алмаз–карбид кремния. / С. К. Гордеев, С. Г. Жуков, Н. В. Новиков и др. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 2. – С. 9–14.
11. Химическая энциклопедия: Кристаллизация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1829.html.
12. Адсорбция. Материал из ЭНЭ [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://wiki.laser.ru/index.php/Адсорбция.
13. Богатырева Г. П., Шевченко А. Д., Гайдай С. В., Лещенко О. В. Модифицирование наноалмазов оксидами переходных металлов / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб.науч.тр. – Вып. 15. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2012. – С. 381–387.
14. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с.
15. Адсорбция. Материал из Википедии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Адсорбция.
16. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1994. – 592 с.
17. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1, 2. – М.: Химия, 1973.
18. Лавриненко В. І., Солод В. Ю. Инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях абразивной и физико-технической обработки. – Каменское: ДГТУ, 2016. – 529 с.

Поступила 23.04.19

References

1. Shilo, A. E. (1976). Nemetallicheskiie pokrytiia dlia poroshkov almaza i kubonita [Nonmetallic coatings for diamond and cubonite powders]. *Sinteticheskiie almazy – Synthetic diamonds, 6,* 20–21 [in Russian].
2. Chistiakov, Ye.M., Kuharenko, S.A. (1983). Opredeleniie tolshchiny nikelevogo pokrytiia zeren almaza [Determination of the thickness of the nickel coating of diamond grains]. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials, 3,* 48–50 [in Russian].
3. Novikov, N.V., Nikitin, Yu.I., Poltoratskiy, V.G., et al. (2004). Patent of Ukraine 70817A.
4. Shulzhenko, A.A., Gargin, V.G., Bochechka, A.A., Romanko, L.A. (2000). Vliianiie nekotoryh dobavok na prochnost i elektrofizicheskiie svoistva kompozita almaz–karbid kremniia [The effect of some additives on the strength and electrophysical properties of the diamond–silicon carbide composite]. Shulzhenko, A.A. (Ed.). *Sintez, spekaniie i svoistva sverhtviordyh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials, 79–88* [in Russian].
5. Nikitin, Yu.I., Poltoratskiy, V.G. (2000). Issledovaniia v oblasti epitaksialnogo sinteza almaza [Research in the epitaxial synthesis of diamond]. Shulzhenko, A.A. (Ed.). *Sintez, spekaniie i*

svoistva sverhtviordyh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials, 186–196 [in Russian].

6. Kuzmichiov, A.I. (2008). *Magnetronnyie raspylitelnyie sistemy [Magnetron Spray Systems]*. Kiev: Avers. [in Russian].
7. Laudise, R.A., Parker, R.D. (1974). *Rost monokristallov [The Growth of Single Crystals]*. Moscow: Mir. [in Russian].
8. Bogatyreva, G.P., Nikitin, Yu.I., Panova, A.N., Poltoratskiy, V.G. (2006). Vliianiie modifitsirovaniia poverhnosti na termostoikost i termoprochnost shlifporoshkov iz sinteticheskih almazov [The effect of surface modification on the thermal resistance and thermal strength of synthetic diamond grinding powders]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application, 9,* 293–297 [in Russian].
9. Poltoratskiy, V.G. (2018). Sverhtviordyie kompozitsionnyie poroshki abrazivnogo naznacheniia na osnove almaza i kubicheskogo nitrida bora s uglerodnoi sviazkoi [Abrasive superhard composite powders based on diamond and cubic boron nitride with a carbon binder]. *Poroshkova metalurgiia – Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 11/12,* 40–52.
10. Gordeiev, S.K., Zhukov, S.G., Novikov, N.V., Nikitin, Yu.I., Poltoratskiy, V.G. (2005). Polucheniie i issledovaniie zeren iz kompozitsionnogo materiala almaz–karbid kremniia [Production and study of grains of the diamond–silicon carbide composite material]. *Sverhtviordyie materialy – Superhard materials, 2,* 9–14 [in Russian].
11. Khimicheskaia entsiklopediia: Kristallizatsiia [Chemical Encyclopedia: Crystallization]. *chemport.ru*. Retrieved from http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1829.html
12. Adsorbtsiia. Material iz ENE [Adsorption. Material from ESE]. *wiki.laser.ru*. Retrieved from http://wiki.laser.ru/index.php/ Adsorption.
13. Bogatyreva, G. P., Shevchenko, A. D., Gaidai S. V., & Leshchenko, O. V. (2012). Modifitsirovaniie nanoalmazov oksidami perehodnyh metallov [Modification of nanodiamonds with transition metal oxides]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tehnika i tehnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock-destroying and metal-working tools – engineering and technology of its production and application, 15,* 381–387 [in Russian].
14. Karnauhov, A. P. (1999). *Adsorbtsiia. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov [Adsorption. The texture of dispersed and porous materials]*. Novosibirsk: Nauka. Siberian Enterprise RAS. [in Russian].
15. Adsorbtsiia. Material iz Wikipedii [Adsorption. Wikipedia]. *ru.wikipedia.org*. Retrieved from https://ru.wikipedia.org/wiki/Адсорбция
16. Karapetiants, M. H., Drakin, S. I. (1994). *Obshchaia i neorganicheskaia himiia [General and Inorganic Chemistry]*. Moscow: Himiia. [in Russian].
17. Nekrasov, B. V. (1973). *Osnovy obshchei himii [Basics of General Chemistry]*. Vol. 1, 2. Moscow: Himiia. [in Russian].
18. Lavrinenko, V. I., Solod, V. Yu. (2016). *Instrumenty iz sverhtviordyh materialov v tehnologiiah abrazivnoi i fiziko-tehnicheskoi obrabotki [Tools from superhard materials in technologies of abrasive and physical-technical processing]*. Kamenskoie: DGTU. [in Russian].

УДК 621.891 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-328-334

М. Н. Сафонова, канд. тех. наук**; А. А. Федотов**

Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия, ул. Кулаковского 42, Якутск, Респ. Саха (Якутия), Россия, 677007, E-mail: marisafon_2006@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ С УПРОЧНИТЕЛЯМИ ИЗ ПОРОШКОВ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

Основной проблемой металлической связки является выравнивание соотношения износа связки и износа абразива, при котором будет наблюдаться оптимальная работа абразивного инструмента. Решить эту проблему может модификация материала связки с помощью упрочнителей и добавок. На основании проведенного анализа была поставлена цель данной работы – исследование особенностей механизмов формирования структуры металломатричной композиции.

***Ключевые слова**: связка, композит, упрочнитель, механизмы упрочнения*

Введение

Упрочнение дисперсно-композиционных материалов заключается в создании в них структуры, затрудняющей движение дислокации. Наиболее сильное торможение передвижению дислокаций создают дискретные частицы второй фазы, характеризующиеся высокой прочностью и температурой плавления [1, 2]. С учетом двухфазной структуры и высокой твердости получаемых материалов следует ожидать, что их износостойкость также будет выше, чем у обычных неупрочненных материалов матрицы связующего материала. Также для износостойкости композитов важным фактором является прочность границы раздела компонентов. Прочная адгезионная связь на границе раздела обеспечивает получение композита с большой жесткостью и более высокой статической прочностью [3, 4].

Еще одной характеристикой, определяющей связь армирующего наполнителя и матрицы, является температурный коэффициент линейного расширения. Для твердых веществ критерием термодинамического равновесия при постоянных давлении и температуре является минимум потенциала или энергии Гиббса – величины, показывающей изменение энергии в ходе химической реакции и возможность протекания химических реакций между компонентами материала [5]. Таким образом, минимум изменения энергии Гиббса соответствует устойчивому равновесию между компонентами системы (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что наиболее оптимальными свойствами обладает алмаз. У него достаточно малое значение изменения энергии Гиббса, самое большое значение микротвердости, но наименьшая температурная устойчивость. Важным преимуществом в использовании алмаза в качестве упрочнителя является то, что алмаз имеет большую адсорбционную способность и наименее химически активен из различных форм углерода.

На основании проведенного анализа была поставлена цель работы – исследование особенностей механизмов формирования структуры металломатричной композиции.

Исходя из вышеизложенного, обоснован выбор наполнителя в связке композиционного материала в пользу алмазных частиц для использования в качестве дисперсного упрочнителя.

Таблица 1. **Физические характеристики основных типов наполнителей [6–8]**

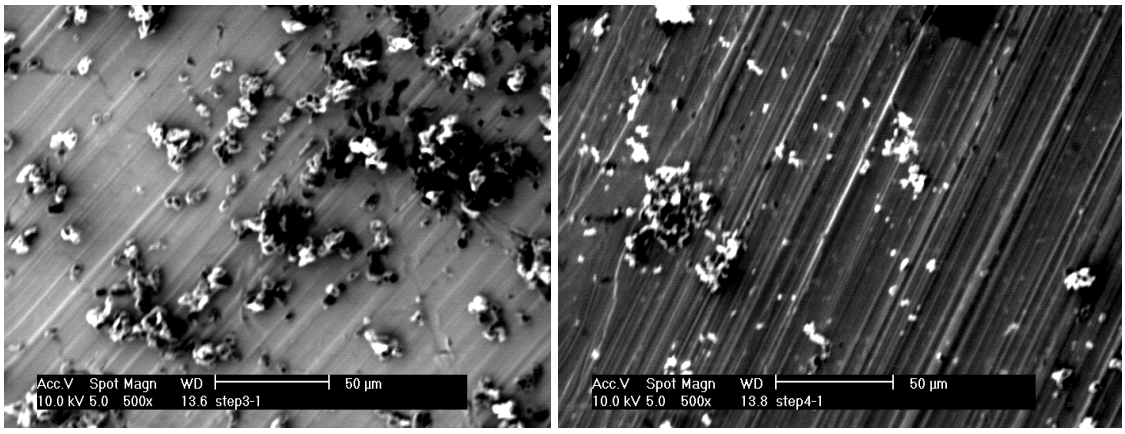
Вещество и состояние	$\Delta G^{o}_{обр.}$, 298,15, кДж/моль Изменение энергии Гиббса образования	Микротвердость, 10^2×МПа	Температурная устойчивость, °С
1	2	3	4
C (к, алмаз)	2,377	1000	650–700
W (к)	0	258	3300–3400
Al_2O_3 (к)	-1582,3	180–220	1500–1700
BN (к)	-226,8	800–900	1100–1300
SiC (к)	-60	300–320	1200–1300
BeO (к)	-579,9	152	2500
Be_2C (к)	-948	780	2150

Объекты исследования

В работе использовали стандартную связку – оловянистую бронзу М2-01 (20 % (мас.) олова, 80% меди) с добавками от 0,5–4 % (мас.) ультрадисперсного природного алмаза (УДПА), а также порошков природного алмаза зернистостей 3/2 мкм; 7/5 мкм; -40 мкм.

Методика получения порошков природного алмаза

Порошки природного алмаза (ППА) размерами 3/2 мкм; 7/5 мкм; -40 мкм и субмикропорошка (УДПА) получены из отходов алмазоперерабатывающей промышленности на предприятии ОАО «Сахадаймонд». Порошки изготавливались на соответствующем дробильно-классификационном оборудовании и вибростолах на оптимальных режимах. На рис. 1 показаны порошки на стадии их получения.



а *б*

Рис. 1. РЭМ-фотографии: а – мелкозернистые порошки от 7 мкм и менее; б – субмикропорошки

Для классификации алмазных порошков по зернистости применены вибросита.

Упрочнение за счет введения в материал матрицы порошков природного алмаза можно рассчитать согласно уравнению Орована:

$$\zeta_N = \frac{Gb}{2\pi\lambda} k \ln \frac{\lambda}{2b} \quad (1)$$

где, λ – ближайшее расстояние между частицами; G – модуль сдвига матрицы; b – вектор Бюргерса; k – коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих атомов с дислокацией.

Выбраны значения для G = $0{,}367 \cdot 10^5$ МПа для бронзы, b = 3,608 Å как период

кристаллической решетки бронзы, значения коэффициента приняли k = 0,85.

Ближайшее среднее расстояние между частицами было рассчитано по формуле:

$$\lambda = [(\frac{200 + L_H}{1.91 L_H})^{\frac{1}{3}} - 1]d \quad (2)$$

где L_H – весовая доля наполнителя; d – диаметр или толщина частиц наполнителя.

Расчеты среднего расстояния между частицами в зависимости от содержания и размера частиц наполнителя приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Ближайшее среднее расстояние между частицами в зависимости от содержания и размера частиц наполнителя для дисперсионного упрочнения матрицы при введении частиц алмаза**

Зерни-стость частиц	7/5			3/2			-40			УДПА		
Содер-жание частиц %	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
λ, мкм	125,3 ±1,25	98,19 ±0,9	85,02 ±0,8	52,19 ±0,5	40,91 ±0,4	35,42 ±0,3	417,56 ±4	327,30 ±0,3	283,40 ±3	6,26± 0,06	4,91± 0,05	4,25± 0,04
ζ_N, МПа	0,17 ±0,01	0,69± 0,007	0,78± 0,008	1,22± 0,01	1,52± 0,01	1,74± 0,02	0,18± 0,002	0,23± 0,002	0,26± 0,003	8,24± 0,08	10,23± 0,1	11,63± 0,1

Расчетные данные были подставлены в уравнение Орована, и тем самым было определено упрочнение за счет введения в материал матрицы частиц алмазных порошков (табл. 2).

Согласно расчетам, наибольшее упрочнение достигается при введении в матрицу УДПА, что в целом подтверждается экспериментальными данными.

На рис. 2 представлены снимки микроструктур деформированных образцов. Образцы были подвергнуты сжатию на прессах с целью определения модуля упругости и предела пропорциональности до относительной деформации равной 15–16% при скорости нагружения 0,2 кН/с.

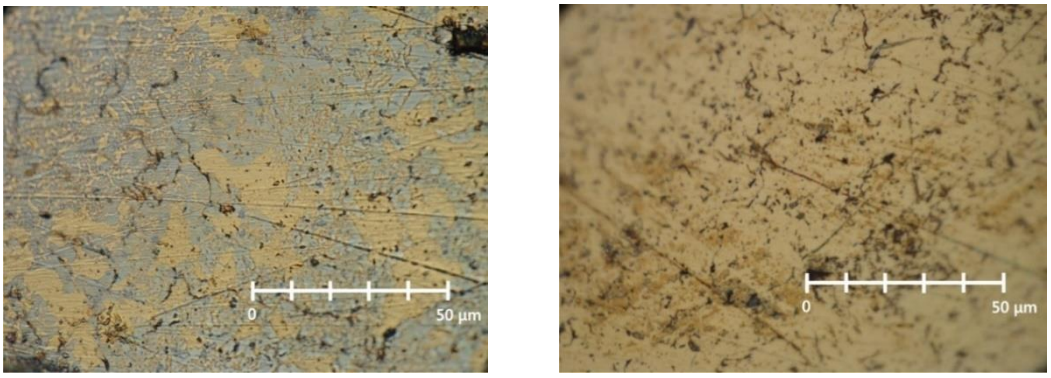


Рис. 2. Снимки шлифованной поверхности деформированного образца с добавлением 2% частиц алмазных порошков при увеличении ×1000

При изменении геометрии зерна за счет агломерации частиц наполнителей на границах раздела в материале уместнее всего рассчитать изменение свойств материала согласно теории зернограничного упрочнения.

С целью определения количественного увеличения прочности материала при

добавлении частиц алмазных порошков за счет зернограничного упрочнения были проведены соответствующие расчеты по эмпирическому соотношению Холла-Петча:

$$\Delta\sigma_T = kd^{-1/2} \quad (3)$$

где k – коэффициент Холла-Петча для данного материала; d – размер зерна.

Для расчетов были взяты образцы, показывающие наибольшее увеличение прочности согласно теории Орована. Расчеты выполнены согласно данным, полученным по итогам обработки снимков микроструктуры поверхности с помощью специальной программы.

Напряжение трения принималось равным справочному значению предела текучести оловянистой бронзы с заданным составом (80 % меди и 20 % олова).

Коэффициент Холла-Петча зависит от среднего размера зерна, и для меди варьируется в пределах 0,01–0,24 МПа·м$^{1/2}$.

Согласно расчетам, наибольшее упрочнение будет при введении в материал матрицы порошков ультрадисперсного природного алмаза, что в целом подтверждается экспериментальными данными.

Средний размер зерна был рассчитан согласно проведенным металлографическим исследованиям поверхности образцов:

$$d = \sqrt{\frac{4\left(\frac{S_{общ}}{N_{общ}}\right)}{\pi}} \quad (4)$$

где $S_{общ}$ – общая площадь объектов; $N_{общ}$ – количество объектов.

При значении среднего размера зерен порядка 0,1 мкм коэффициент Холла-Петча равен примерно 0,01 МПа·м$^{1/2}$.

Расчеты показали, что размер зерен у образцов с добавлением порошков природных алмазов меньше по сравнению с исходными. Этот факт можно объяснить тем, что частицы порошков алмаза, оседая на границах зерен материала, меняют геометрическую форму и уменьшают среднюю площадь зерна.

Расчеты, согласно соотношению Холла-Петча (рис. 3), свидетельствуют об увеличении предела текучести материала при добавлении частиц порошков природного алмаза. Максимального расчетного значения предел текучести достигает при содержании наполнителей 1 % (рис. 3).

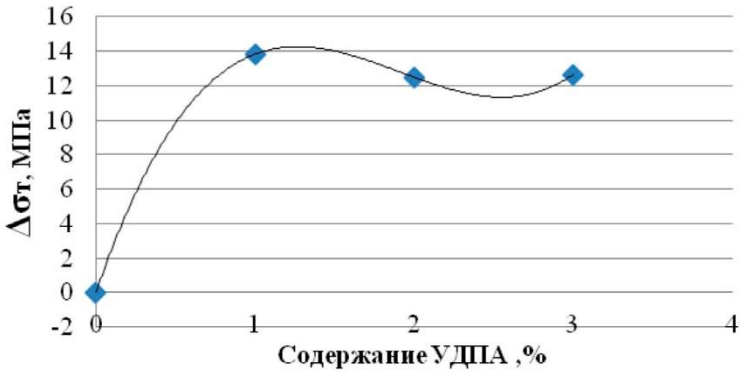


Рис. 3. Зависимость предела текучести от содержания УДПА

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 25.503-97 «Расчеты и испытание на прочность. Методы механических испытаний на сжатие» Методика основывается на законе Гука, т.е. предположении, что деформации пропорциональны напряжениям.

У образцов предварительно были измерены диаметр и высота. Испытания проводились на испытательной машине ИП-1250М с автоматизированным управлением.

Образцы нагружали со скоростью 0,2 кН/с до приобретения ими бочкообразной формы, не допуская при этом разрушения. Для того чтобы испытания были достоверными, образцы располагали таким образом, чтобы они имели минимальный эксцентриситет. Автоматизированная цифровая система измерений отправляет данные с пресса на компьютер

и строит несколько графиков – деформаций в зависимости от нагрузки и времени и нагрузки от времени (рис. 4).

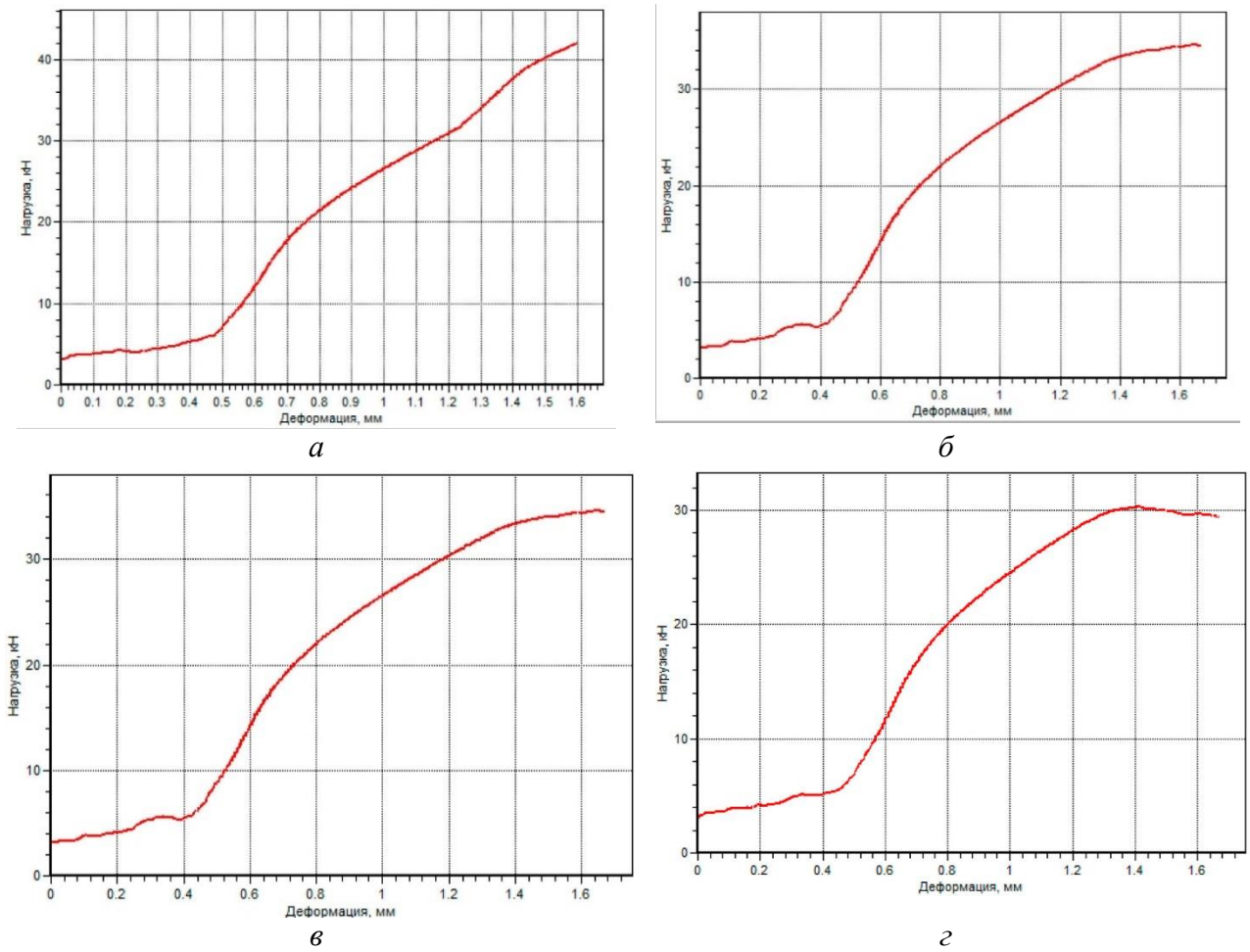


Рис. 4. Графики зависимости деформаций от нагрузок для образцов: а – без добавки УДПА; б – с добавлением 1 % УДПА; в – с добавлением 2 % УДПА; г – с добавлением 3 % УДПА

На полученных графиках четко видны три зоны: две зоны упругой деформации и одна зона пластической. Предельному значению нагрузки, при котором еще выполняется закон Гука, будет соответствовать напряжение, равное пределу пропорциональности материала.

Наличие двух зон упругой деформации может объясняться влиянием остаточной пористости. В первой зоне упругой работы материала происходит деформация участков вокруг присутствующих в объеме пор, т. е происходит изменение формы пор вплоть до их минимума под действием нагрузки.

Во второй зоне упругой деформации материал, из-за уменьшения объема и количества пор, работает как гомогенный и практически беспористый до некоторого предела. Этим может объясняться замедленный рост деформаций в зависимости от нагрузок во второй зоне упругости.

Обсуждение результатов

Частицы алмаза, оседая на границах зерен материала, вызывают уменьшение среднего размера зерен, тем самым способствуя развитию геометрии границ между ними и повышая потенциальную способность материала сопротивляться пластической деформации за счет

образования барьеров для дислокаций. При изготовлении исследуемого материала происходит процесс жидкофазного спекания – т. е. спекания при температуре, обеспечивающей появление жидкой фазы. Появление жидкой фазы при нагреве связано с плавлением более легкоплавкого компонента или структурной составляющей спекаемого материала, а также с «контактным» плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих порошкового тела. В присутствии жидкой фазы существенно облегчается перемещение твердых частиц относительно друг друга, способствуя заполнению пор веществом. Эффект агломерации частиц упрочнителя на границах зерен можно объяснить тем, что элементы, понижающие поверхностное натяжение жидкой фазы, как правило, должны собираться на поверхности (в данном случае на границах зерен). Частицы алмаза не растворяются в жидкой фазе из-за более низкой температуры ее образования и, соответственно, являются элементами, понижающими поверхностное натяжение расплава. Предел текучести увеличивается примерно на 12–13 МПа, что коррелирует с расчетными данными, полученными при применении теории Орована для дисперсионного упрочнения. Для поликристаллического материала в принципе предел текучести увеличивается при уменьшении размеров зерен. Частицы алмаза при добавлении в объем матрицы меняют геометрию зерна, уменьшая их среднюю площадь и размер, тем самым увеличивая предел текучести.

Заключение

Расчетные данные показали увеличение упрочнения материала пропорционально количеству вводимых в объем частиц алмаза, что разнится с экспериментальными данными. Было сделано предположение, что модель упрочнения Орована не учитывает образование углерода и агломерацию алмазов в более крупные объекты в объеме матрицы при повышении количества вводимых алмазов.

Уменьшение количества пор при добавлении частиц УДПА в количестве 1–2 % можно объяснить высокими сорбционными свойствами наполнителя. При спекании компактов, полученных методом порошковой металлургии, частицы УДПА абсорбируют кислород, содержащийся в порошковой смеси, с образованием газов CO и CO_2, являющихся газами-восстановителями. Образующиеся газы разрушают окисную пленку, покрывающую частицы порошковой смеси, и препятствуют окислению при спекании, тем самым уменьшая общий объем газов в порошковой смеси. В то же время газы-восстановители ускоряют процесс спекания материала. Сочетание этих факторов в итоге уменьшает остаточную пористость в материале, что подтверждается расчетными данными. При увеличении количества частиц УДПА до 3 % происходит увеличение содержания углерода в материале и из-за этого частицы наполнителя полностью не окисляются, увеличивая тем самым количество пор в материале.

Основною проблемою металевої зв'язки є вирівнювання співвідношення зносу зв'язки і зносу абразиву, при якому буде спостерігатися оптимальна робота абразивного інструменту. Вирішити цю проблему може модифікація матеріалу зв'язки за допомогою зміцнювачів та добавок. На підставі проведеного аналізу була поставлена мета даної роботи – дослідження особливостей механізмів формування структури металоматричної композиції.

***Ключові слова**: зв'язка, композит, зміцнювач, механізми зміцнення*

M. N. Safonova, A. A. Fedotov

North-Eastern Federal University in Yakutsk, Russia

THE SPECIFICS OF HARDENING MECHANISMS IN METALLIC MATRIX COMPOSITION

The main problem of the metal ligament is the alignment of the ratio of wear of the ligament and abrasive wear, which will result in the optimal operation of the abrasive tool. This problem can be solved by modifying the material of the ligament with the help of hardeners and additives. On the basis of the conducted analysis the purpose of the given work – research of features of mechanisms of formation of structure of metall-matrix composition – was set.

***Key words**: bond, composition material, hardeners, hardening mechanisms*

Литература

1. Емельянова М. А., Романов Г. Н., Ноев И. И., Формирование абразивного материала на основе медь–титан–алмаз // Вестник ЯГУ. – 2010. –7. – № 1. – С. 64–70.
2. Иванов Д. А., Ситников А. И., Шляпин С. Д. Дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: учебное пособие – М.: Изд-во МАТИ РГТУ, 2009. – 306 с.
3. Кудасов Г. Ф. Абразивные материалы и инструменты. – Ленинград: Машиностроение, 1967. – 159 с.
4. Сычев Ю. И., Берлин Ю. Я. Шлифовально-полировальные и фрезерные работы по камню: учебник для средних проф.-тех.училищ – М.: Стройиздат, 1985. – 312 с.
5. Браутман Л., Крок Р., Крейдер К. Композиционные материалы: в 4-х т. Т. 4. Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1978. – 503 с.
6. Бабичев А. П., Бабушкина А. М. и др. Физические величины: Справочник. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мелихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с..
7. Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя, – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
8. Donald J. Weidner, Yanbin Wang, Michael T. Vaughan Strength of Diamond // Science. – 1994. – Vol. 266. – P. 419–422.

Поступила 28.05.19

References

1. Yemelianova, M. N., Romanov, G. N., & Noev I. I. (2010). Formirovanie abrazivnogo materiala na osnove med-titan-almaz [The formation of abrasive material based on copper-titanium-diamond]. *Vestnik YaGU –Annals of Yakut State University, Vol.7, 7,* 64–70 [in Russian].
2. Ivanov, L. N., Sitnikov, A. I. & Shlyapin, S. D. (2009). *Dispersnouprochnennye, voloknistye i sloistye neorganicheskie kompozitsionnye materiali [Dispersion-reinforced, fibrous and layered inorganic composite materials]*. Moscow: Izdatelstvo MATI RGTU [in Russian].
3. Kudasov, G. I (1967) *Abrazivnye materiali i insrtumenti [Abrasive materials and tools]*. Leningrad: Mashinostroenie [in Russian].
4. Sychev, Yu. I., Berlin, Yu.Ya. (1985). *Shlifovalno-polirovalnye i frezernye raboty po kamnyu [Grinding, polishing and milling stone work]*. Moscow: Stroyizdat [in Russian].
5. Brautman, L., Crock, R., Creider, C. (1970) *Kompozitsionnye materialy [Composite Materials]*. Moscow: Mashinostroenie.
6. Babichev, A. P., Babushkina, A. M., et al. (1991). *Fizicheskiye velichiny: Spravochnik [Physical quantities: Handbook]*. I.S. Grigoriev, E.Z. Melikhova (Ed.). Moscow: Energoatomizdat.
7. Mishchenko, K. P., Ravdel, A. A. (Eds.) (1974.). *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick reference of physical and chemical quantities]*. Leningrad: Khimiya [in Russian].
8. Weidner, D. J., Wang, Ya., Vaughan M. T. (1994). Vaughan Strength of Diamond. *Science, V. 266,* 419–422.

УДК 621.891.923 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-335-342

А. М. Кузей, д-р техн. наук[1], **В. Е. Бабич**, к.т.н. [1,2]

[1]*Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича 10, г. Минск, Республика Беларусь, 220141, e-mail: anatkuzei@mail.ru*
[2]*Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, ул. Машиностроителей 25, г. Минск, Республика Беларусь, 220118, e-mail: babich83@tut.by*

ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РЕЗАНИИ СТАЛИ АЛМАЗНЫМ КРУГОМ НА ИЗНОС ПОЛИКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Исследованы процессы резания стали алмазным и абразивным кругами. Установлено, что снижение режущей способности алмазных кругов с гранулами из поликристаллов синтетического алмаза при обработке стали происходит из-за преимущественного износа гранул, при этом скорость износа гранул превышает скорость износа связки. Износ гранулы из поликристаллического алмаза происходит по специфическому механизму, который реализуется в условиях фрикционного взаимодействия с приповерхностным слоем стали, находящемся в жидком, вязком и пластичном состояниях.

***Ключевые слова**: алмазный круг, сегментный круг, поверхности износа, алмазоабразивные композиционные материалы, фрикционное взаимодействие, поликристаллический алмаз*

Введение

В строительной индустрии при изготовлении конструкций различного назначения, помимо бетона, камня, железобетона широко применяется и сталь. Механическая обработка данного вида конструкций является наиболее трудоемкой.

Используемый на операциях механической обработки алмазоабразивный инструмент (сегментный алмазный отрезной круг) достаточно эффективно обрабатывает изделия из бетона, железобетона, однако при обработке изделий из стали менее эффективен, чем абразивный. Основными причинами низкой эффективности алмазных кругов при обработке (резании) стали принято считать графитизацию алмаза при контакте с железом, перенос продуктов износа на поверхность композиционного материала (связку и алмазные зерна), что приводит к выкрашиванию алмазных зерен из связки [1]. Следствием данных процессов является низкая режущая способность и повышенный износ инструмента.

Оба типа отрезного инструмента – абразивный и алмазоабразивный (сегментный) по конструктивному исполнению структуре композиционных материалов (связующее – наполнитель – режущие элементы) подобны. Отличия заключаются в физико-механических характеристиках режущих элементов, связок, композиционных материалов и концентрациях режущих элементов [2].

Изнашивание стали при абразивной (алмазоабразивной) обработке происходит при массовом микрорезании единичными инструментами – зернами алмаза, корунда и т.д. Однако, только часть зерен (10-17%) участвуют в процессе микрорезания, большая часть зерен ориентирована плоскими вершинами и деформируют приповерхностный слой изделия [3]. Различный характер и степень фрикционного взаимодействия алмазных зерен с поверхностью будет определять ведущий механизм их износа и эксплуатационные характеристики инструмента.

Методики экспериментов

Методами электронной сканирующей микроскопии, рентгенодисперсионного анализа изучен механизм изнашивания поликристаллов алмаза при резании стали алмазным отрезным кругом (1ARI 300×3×40, АРС-3, 1000/800 125 %).

Алмазным и абразивным (STIHL 300×4.0×20) кругами производилась резка трубы стальной электросварной (ГОСТ 10705-80) изготовленной из Ст2 (ГОСТ 380-94) с наружным

диаметром 88,5 мм и условным проходом 80 мм. Усилие прижима кругов к трубе составила 50 Н. Скорость вращения круга составляла 3000 об/мин. Обработку поверхности композиционного материала проводили в 25 % (мас.) соляной кислоте. Высоту алмазных гранул над связкой определяли как средне арифметическое значение высот гранул в четырех сегментах на противоположных сторонах круга.

Режущая способность алмазного круга, после 3, 6, 9 резов составила 21,6; 20,3; 14,7 г/мин, абразивного 24,3; 26,1; 20,9 г/мин соответственно. Высота алмазных гранул после 9 резов изменилась с 230 мкм до 110 мкм.

Морфология поверхностей заготовки после резания абразивным и алмазными кругами представляют собой совокупность разновысотных гребней с плоскими, округлыми вершинами, борозд между ними, и продуктов износа стали в форме округлых частиц, морфологически связанных с ними. На поверхностях заготовок, отрезанных абразивным кругом, присутствуют и плоские частицы износа стали в форме, характерной для стружки и частицы корунда (рис. 1 *а, б*). Продукты износа, образующиеся при резании стальной трубы абразивным и алмазным кругами, состоят из округлых частиц размерами 30–300 мкм и круглых плоских частиц (рис. 1 *в, г*).

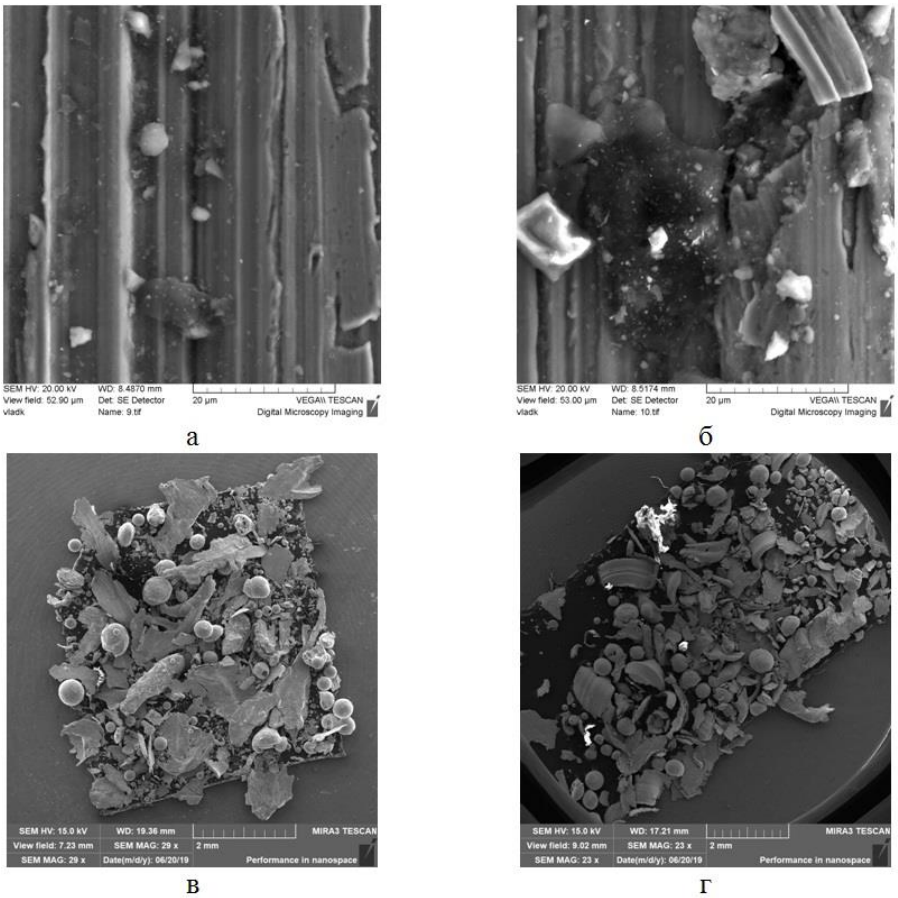


Рис. 1. Морфология поверхностей заготовки после резания абразивным и алмазными кругами (а, в – абразивный круг, б, г - алмазный)

Морфология поверхности износа абразивного круга (композиционного материала) представляет собой совокупность выступов и впадин образованных, в различной степени разрушенными и выкрошившимися зернами корунда (рис. 2 *а*). Морфология поверхностей

сегментов алмазного круга представляет собой гранулы алмаза с площадками износа, следами сколов. Островковые пленки продуктов износа стали присутствуют как на поверхности связки так и на поверхности отдельных гранул (рис. 2 *б–г*).

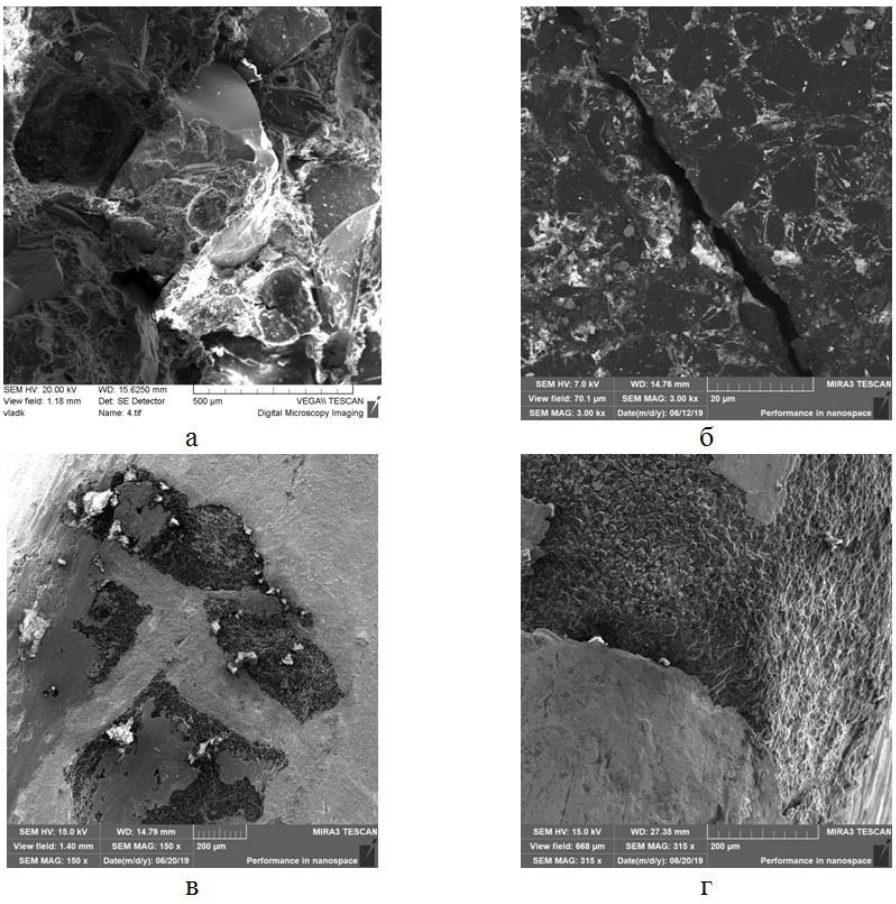


Рис. 2. Морфология поверхности износа абразивного (а) и алмазного (б–г) кругов

Пленка продуктов износа стали на поверхности гранул имеет переменный по кислороду состав. На участках пленки, соответствующим спектрам № 7, 8, содержание элементов составляет, % (мас.): кислорода – 24,3; железа – 94,75, соответственно. На участке поверхности износа гранулы, выступающей из пленки продуктов износа стали, соответствующему спектру № 6, содержание элементов составляет, % (мас.): железа – 15,25; кислорода – 16,15; азота – 10,4; примеси – остальное (рис. 3 *а*).

После растворения пленок продуктов износа стали с поверхности сегмента на поверхности площадки износа алмазной гранулы отмечено присутствие железа, никеля, меди (рис. 3 *б*). На участках алмазного зерна, соответствующих спектрам № 10, 11, концентрация железа составляла 0,11 и 0,12 % (мас.), никеля 0,62 и 1 % (мас.) (меди 0,14 %) (мас.).

Поверхности износа алмазных гранул различны. На свободных от пленки продуктов износа стали площадках износа часть алмазных зерен разрушена и вместе с целыми выступают над связкой, прослойки которой между зернами изношены (рис. 3 *в*). По краям площадок износа гранул алмазные зерна изношены в меньшей степени: большая часть алмазных зерен сохранила свою форму и размеры, а прослойки связки (AlN) между ними изношены (рис. 3 *г*).

На участках площадок износа ранее покрытых пленками продуктов износа стали вершины алмазных зерен и грани сглажены, на поверхности зерен присутствуют борозды и углубления, размеры зерен меньше чем в исходной алмазной грануле (рис. 3 *д, е*).

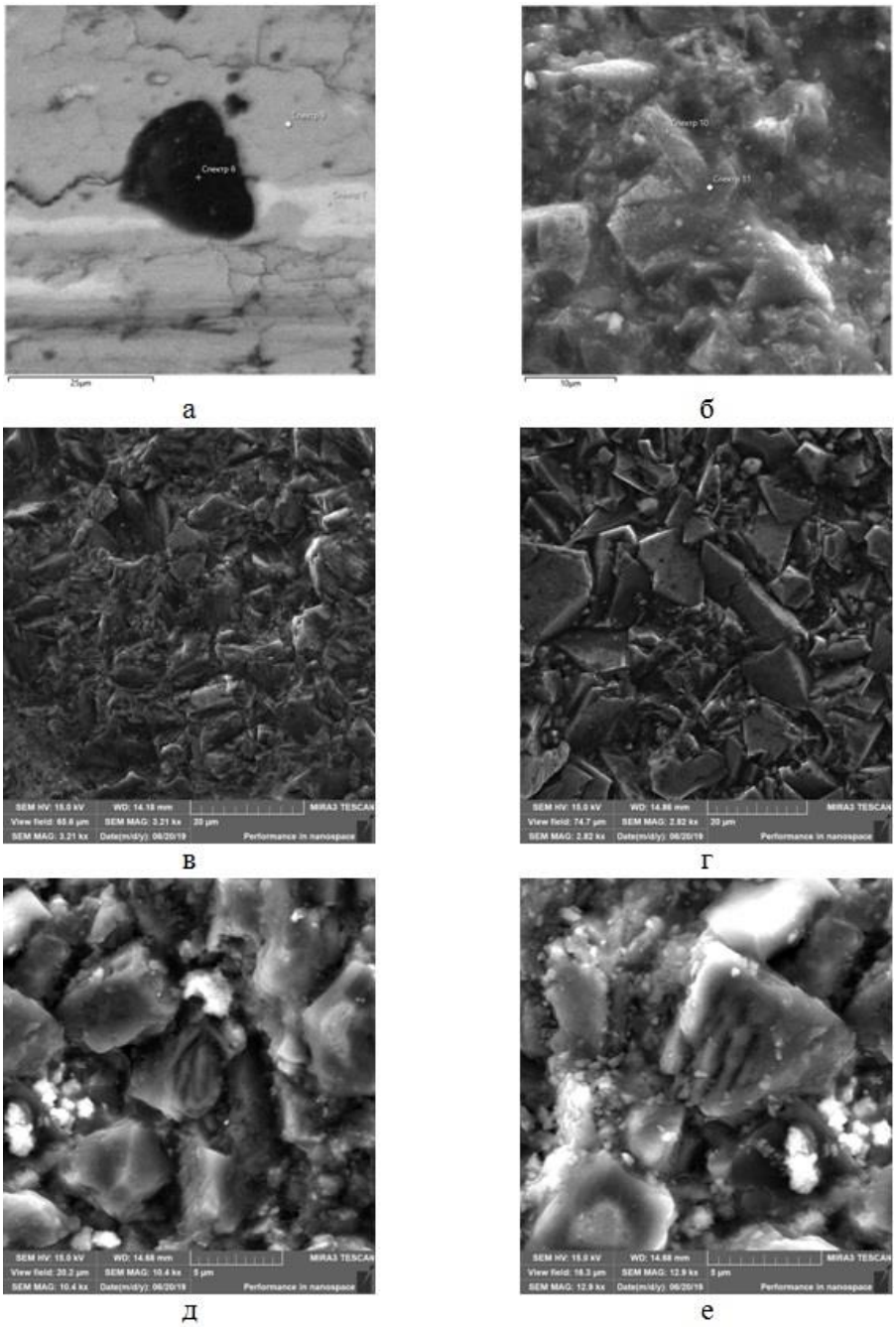


Рис. 3. Морфология пленки продуктов износа стали на поверхности алмазной гранулы (а) и поверхностей износа алмазных гранул (б–е): б – под пленкой стали (после растворения пленки); в – участка гранулы, свободной от пленки износа стали; г – участка по краю площадки износа; д, е – алмазных зерен на площадках износа гранул

Обсуждение результатов экспериментов

Морфологии поверхностей резания (износа) стали алмазным и абразивным кругами не имеют существенных различий (рис. 1). Продукты износа стали, образовавшиеся при резании трубы алмазным и абразивными кругами, в обоих случаях состоят их округлых и пластинчатых частиц (стружки), которые близки по размерам. Некоторым отличием

продуктов износа, образовавшихся при резании трубы алмазным кругом, является более высокое содержание в них округлых частиц, размеры которых менее 50 мкм.

Морфологии поверхностей износа стали и продуктов ее износа показывают, что температура в зонах резания (фрикционного контакта) обоими кругами близка и превышает (на отдельных участках) температуру плавления стали. В таких условиях вместо отделения фрагмента стали (стружки) единичным инструментом происходит пластическое деформирование и выдавливание приповерхностного слоя стали, находящегося при предплавильных температурах (либо в жидком состоянии), движущейся кромкой (плоской вершиной) инструмента из зоны фрикционного контакта. Этот процесс протекает как при резании стали алмазным, так и абразивным кругом. Увеличение температуры разрезаемой трубы (по мере увеличения числа резов) способствует переходу от процесса резания к процессу преимущественного вытеснения стали из зоны фрикционного контакта. Рост температуры по мере перемещения алмазной гранулы в приповерхностном слое стали (зоне фрикционного контакта) сопровождается увеличением коэффициента трения алмаза по стали: с 0,14–0,18 до 3 [4, 5]. Данный эффект также способствует тепловыделению в зоне фрикционного контакта алмазной гранулы со сталью и увеличению доли продуктов износа в форме округлых частиц.

Высокие температуры в зоне фрикционного контакта интенсифицируют трибохимическое взаимодействие алмаза с железом: обработка сегментов в соляной кислоте не приводит к полному удалению железа, а также никеля, меди (компонентов связки композиционного материала) с поверхности алмазных зерен. Эти элементы могут присутствовать как в микротрещинах алмазных зерен, связки, так и в виде соединений – карбидов железа, никеля, твердого раствора углерода в никеле, железе. Однако, карбиды растворимы в соляной кислоте, а присутствие железа (в виде твердого раствора с углеродом) и меди дает основание считать, что графитизация алмазных зерен при фрикционном контакте с железом не имела места. Никель, медь являются компонентами связки композиционного материала, их присутствие на поверхности алмазных зерен обусловлено переносом частиц связки вместе с пленкой железа.

Высокие температуры в зоне фрикционного контакта способствуют развитию адгезионного, диффузионного и трибохимического механизмов износа алмазной гранулы, однако морфологии поверхностей износа алмазных зерен не являются характерными для адгезионного, диффузионного механизмов износа [6, 7].

Образование на поверхности гранул участков с различными морфологиями поверхностей износа вызвано различной интенсивностью их взаимодействия с приповерхностным слоем стали. Перемещение вершины гранулы в приповерхностном пластичном, затем жидком слое стали приводит к преимущественному износу прослоек связки между зернами, и части алмазных зерен, часть зерен изнашивается в меньшей степени и с меньшей скоростью выступает над поверхностью (рис. 3 *б, в*). Этот эффект может быть обусловлен различной кристаллографической ориентацией алмазных зерен и анизотропией их твердости. Алмазные зерна, ориентированные к поверхности стали «твердыми» плоскостями, изнашиваются в меньшей степени, чем зерна ориентированные «мягкими» плоскостями. В результате зерна, ориентированные «твердыми» плоскостями к поверхности стали, выступают над связкой и изношенными зернами. Присутствие пленок продуктов износа на площадках износа косвенно указывает на участки подвергающиеся наиболее интенсивному динамическому воздействию приповерхностного слоя стали. Внедрение гранулы в приповерхностный слой стали и ее перемещение в нем, можно рассматривать и как «течение» квазижидного (жидкого) слоя железа по поверхности гранулы. Снижение твердости алмазных зерен (с 10 ГПа при нормальных условиях до 1,7–2,0 ГПа – при 1700 К [8]), высокие температуры, течение и гидродимнамическое воздействие квазижидкой пленки стали приводит к износу поверхности алмазной гранулы по специфическому механизму включающему абразивную компоненту (абразивное динамическое воздействие квазипластичной среды) диффузионную (растворение связки, алмаза в железе) и адгезионную (отделение частиц связки и алмаза). В области

температур 1700–1800 К растворимость углерода в жидком железе достигает 6–7 мас. %, что достаточно для растворения алмазных зерен в «текущей» по его поверхности пленке железа. По мере увеличения числа контактов гранулы со сталью и износа ее поверхности, периодически повторяющийся срывы пленки и последующее ее образование в зоне фрикционного контакта приводит к тому, что квазипластичная пленка стали силами трения перемещается между алмазными зернами. Меньшая скорость износа части алмазных зерен показывает на действие абразивного износа [9].

Причиной преимущественного износа гранулы, а не связки композиционного материала является механизм износа гранул; частицы износа стали срываются с поверхности связки при ее контактах со сталью, а островковые пленки выполняют роль связки: ее толщина периодически увеличивается, следствием этого является снижение скорости износа связки композиционного материала.

Образование микротрещин и последующее разрушение гранул в большей степени вызвано динамическим, ударным характером контакта сегмента разрезаемой трубой, а не термическим эффектом фрикционного взаимодействия со сталью.

Характер изменения режущей способности алмазного круга при увеличении числа резов, морфология поверхностей износа гранулы и стали показывают, что снижение режущей способности круга обусловлено износом алмазных гранул вследствие специфического механизма их взаимодействия со сталью в зоне фрикционного контакта.

Заключение

Снижение режущей способности алмазных отрезных (сегментных) кругов с гранулами из поликристаллов синтетического алмаза при обработке стали происходит из-за преимущественного износа гранул, скорость износа гранул превышает скорость износа связки. Одной из причин меньшей скорости износа связки является перенос продуктов износа стали в форме пленки на поверхность связки композиционного материала. Износ гранулы из поликристаллического алмаза происходит по специфическому механизму, который реализуется в условиях фрикционного взаимодействия с приповерхностным слоем стали, находящемся в жидком, вязком и пластичном состояниях. Эффект снижения режущей способности круга обусловлен не переносом продуктов износа стали на поверхность композиционного материала (так называемое «засаливание» режущей кромки) и не реализуется при резании стали инструментом, оснащенным гранулами поликристаллического алмаза. Постепенное снижение режущей способности алмазного круга делает возможным создание специализированного инструмента для резания стали.

Досліджено процеси різання сталі алмазним і абразивним кругом. Встановлено, що зниження різальної здатності алмазних кругів з гранулами з полікристалів синтетичного алмазу пыд час обробки сталі відбувається через переважне зношування гранул, при цьому швидкість зношування гранул перевищує швидкість зношування зв'язки. Зношування гранули з полікристалічного алмаза відбувається за специфічним механізмом, який реалізується в умовах фрикційної взаємодії з приповерхневих шаром сталі, який знаходиться в рідкому, в'язкому і пластичному станах.

***Ключові слова**: алмазний круг, сегментний круг, поверхні зношування, алмазоабразивні композиційні матеріали, фрикційна взаємодія, полікристалічний алмаз*

A. M. Kuzei[1], **V. E. Babich**[1, 2]
Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus
University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of Belarus

THE IMPACT OF FRICTIONAL INTERACTION WHEN CUTTING BECAME THE DIAMOND WHEEL ON WEAR OF POLYCRYSTALS OF DIAMOND

Processes of cutting of steel details by diamond and abrasive circles are investigated. It is established that decrease in the cutting ability of diamond wheels with granules from polycrystals of synthetic diamond at metal working happens because of primary wear of granules, at the same time the speed of wear of granules exceeds the speed of wear of a sheaf. The wear of a granule comes from polycrystalline diamond on the specific mechanism which is implemented in the conditions of frictional interaction with a near-surface steel layer being in liquid, viscous and plastic states.

***Key words**: diamond wheel, segment wheel, wear surfaces, diamond abrasive composite materials, frictional interaction, polycrystalline diamond*

Литература

1. Янюшкин А. С., Архипов П .В., Торопов В .А. Механизм процесса засаливания шлифовальных кругов // Вестник машиностроения.– 2009. – № 3. – С. 62 – 69.
2. Лавриненко В. И., Солод В. Ю. Инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях абразивной и физико-технической обработки: монография – Каменское: ДГТУ, 2016. – 529 с.
3. Носенко, В. А. Влияние контактных процессов на износ круга при шлифовании // Инструмент и технологии. – 2004. – № 17–18. – С. 162–167.
4. Ящерицын П. И. Теория резания. Физические и тепловые процессы в технологических системах: Учеб. для вузов – Мн.: Выш. шк., 1990. – 512 с.
5. Жадановский Б. В., Синенко С. А., Кужин М. Ф. Опыт работы специализированных подразделений по механической обработке неметаллических строительных материалов из железобетона // Наука и бизнес: пути развития. – 2018. – № 3 (81). – С. 35–40.
6. Бокучава Г. В., Кутелия Э. Р., Турманидзе Р. С. Исследование поверхности износа монокристалла алмаза при шлифовании металло-керамических твердых сплавов. // Сообщ. АН ГССР. – 1981. – 104. –2. – С. 429-432.
7. Алиханян Э. С. К определению характера износа профильных кругов // Алмазы и сверхтвердые материалы. – 1983. – Вып. 3. – С. 7–8.
8. Круглов Г. А., Тарасевич И. К. Пути интенсификации обработки алмазов // Синтетические алмазы – ключ к техническому прогрессу. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 132–136.
9. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем: в 4-х т. Т. 1 – М: Физматгиз, 1959. – 755 с.

Поступила 03.07.19

References

1. Yanyushkin, A.S., Arkhipov, P.V., & Toropov, V. A. (2009). Mekhanizm protsessa zasalivaniia shlifovalnykh krugov [The mechanism of the smearing grinding wheels]. Vestnik mashinostroyeniya – Mechanical Engineering Bulletin, 3, 62–69.
2. Lavrinenko, V. I., & Solod V.Yu. (2016). Instrumenty iz sverkhtverdykh materialov v tekhnologiiakh abrazivnoi i fiziko-tekhnicheskoi obrabotki: monografiia [Tools from superhard materials in technologies of abrasive and physicotechnical processing: monograph]. Kamenskoye: DGTU [in Russian].
3. Nosenko, V. A. (2004). Vliianie kontaktnykh protsessov na iznos kruga pri shlifovanii [Influence of contact processes on grinding wheel wear]. Instrument i tekhnologii – Tool and technology, 17-18, 162–167 [in Russian].

4. Yashcheritsyn, P. I. (1990). Teoriya rezaniya. Fizicheskie i teplovye protsessy v tekhnologicheskikh sistemakh [Cutting theory. Physical and thermal processes in technological systems]. Minsk.: Vyshcha. shkola [in Russian].
5. Zhadanovskiy, B. V., Sinenko, S. A., & Kuzhin M. F. (2018). Opyt raboty spetsializirovannykh podrazdeleniy po mekhanicheskoi obrabotke nemetallicheskikh stroitelnykh materialov iz zhelezobetona [Experience of specialized subdivisions for the machining of non-metallic building materials from reinforced concrete]. Nauka i biznes: puti razvitiya – Science and business: ways of development, 3 (81), 35–40 [in Russian].
6. Bokuchava, G. V., Kuteliya, E. R., & Turmanidze, R. S. (1981). Issledovanie poverkhnosti iznosa monokristalla almaza pri shlifovanii metallo-keramicheskikh tverdykh splavov [Investigation of the wear surface of a diamond single crystal when grinding metal-ceramic hard alloys]. Soobshcheniia AN GSSR – Messages of the Academy of Sciences of the Georgian SSR, 104, 2, 429–432 [in Russian].
7. Alikhanyan, E. S. (1983). K opredeleniyu kharaktera iznosa profilnykh krugov [To the definition the nature of wear of profile circles]. Almazy i sverkhtverdye materialy – Diamonds and superhard materials, 3, 7–8 [in Russian].
8. Kruglov, & G. A., Tarasevich, I. K. (1977). Puti intensifikatsii obrabotki almazov [Ways to intensify diamond processing] Sinteticheskie almazy – kliuch k tekhnicheskomu progressu – Synthetic diamonds – the key to technical progress. .P, Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
9. Vol, A.E. (1959). Stroenie i svoistva metallicheskikh sistem [The structure and properties of dual metal systems]. V.I. Ageev N. V. (Ed.). (Vols 1–4). Moskwa: Fizmatgiz [in Russian].

УДК 547.022.1 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-342-350

А. П. Возняковский[1], **И. В. Шугалей**[2], доктора химических наук**; И. И. Новикова**, д-р биол. наук[3], **И. В. Бойкова**, канд. биол. наук[3], **А. Ю. Неверовская**, канд. хим. наук[1], **А. А. Возняковский**, мл. н. сотр.[4], **А. Д. Лапшина**, магистрант[2]

[1]ФГУП «НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева». Гапсальская ул. 1. Санкт-Петербург, Россия, 198035, E-mail: apvozn@gmail.com
[2]Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет). Московский просп. 26. Санкт-Петербург, Россия, 190013, E-mail: shugalei@mail.ru
[3]Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений РАН, Санкт-Петербург, Пушкин, шоссе Подбельского, 3, Россия, 196608, E-mail: irina_novikova@inbox.ru
[4]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, Россия, 194021, E-mail: alexey_inform@mail.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 2D-ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ В БИОПРЕПАРАТАХ

Карбонизацией природного полимера (лигнина) получены 2D графеновые структуры. Комплексом взаимодополняющих методов исследования (Рамановская спектроскопия, дифрактометрия, электронная микроскопия) показано, что по своим морфометрическим параметрам полученный карбонизированный материал соответствует многослойному графену

(число графеновых слоев в стеке 2–5). Полученный материал был использован в качестве подложки в составе образца биопрепарата, предназначенного для минимизации экологического ущерба при разливе нефти и нефтепродуктов. Установлено, что практически все культуры, использованные в эксперименте в течение длительного времени (3 месяца), сохраняли высокую выживаемость. Полученные данные позволили заключить, что по своим свойствам полученный иммобилизованный биопрепарат отвечает современным вызовам, предъявляемым к биопрепаратам, предназначенных для использования в условиях экологических катастроф.

Ключевые слова: *2D углеродные структуры, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, карбонизация биополимеров, биопрепараты*

Введение

В настоящее время в центре внимания многих исследовательских групп находятся углеродные наноструктуры, к которым традиционно относят графен, оксид графена, фуллерены, нанотрубки, детонационные наноалмазы. В частности, после работ А.К. Гейма и К.С. Новоселова по получению и исследованию графена резко возрос интерес к разработке методик получения и к поиску областей применения двумерных углеродных (2*D*) структур [1]. Базовый набор 2D углеродных структур включает, собственно, сам графен (*G*), оксид графена (*GO*) и восстановленный оксид графена (*r*GO).

К настоящему времени определен достаточно обширный список направлений практического применения графеновых структур. В частности, уникальный комплекс физических свойств графеновых структур делает их весьма перспективными для использования в области биомедицины [2]. В настоящее время основным препятствием, мешающим внедрению 2D углеродных структур в реальную биологическую практику, является явно недостаточная производительность современных методик их получения. Приходиться также принимать во внимание, что наиболее часто получение графена базируется на методике Хаммерса [3], предусматривающей эксфолиацию графеновых листов из графита при использовании комплекса агрессивных химических реагентов. Современные жесткие экологические требования резко ограничивают использование таких методик в расширенном производстве, ограничивая их применение исключительно лабораторной практикой. Кроме чисто экологических вызовов, существенной проблемой, ограничивающей применение графеновых структур в биологической практике, является большое разнообразие вариантов методики Хаммерса, применяемых исследовательскими группами для их получения, и, соответственно, невозможность стандартизировать параметры получаемых графеновых структур (количество слоев в стеке, функциональные группы: терминальные и планарные, дисперсность частиц). Между тем, выбор стандартного носителя чрезвычайно важен при разработке биопрепаратов [4].

Таким образом, выбор базового метода получения 2*D* графеновых структур имеет не только научное, но и несомненное практическое значение.

В качестве базовой методики нами был использована методика получения 2*D* углеродных структур карбонизацией биополимеров в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – метод СВС [5]. СВС-синтез представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Принципиальным отличием СВС-синтеза от идеологически близкой методики быстрого пиролиза является наличие в реакционной массе, кроме органической компоненты, также и неорганического окислителя [6]. Таким образом, окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе термолиза органической фазы, при применении СВС-синтеза проходят значительно интенсивнее, чем в случае пиролиза. Преимуществами процесса СВС являются простота аппаратурного оформления метода, высокие скорости синтеза, возможность проведения синтеза без постоянного подвода энергии

от внешних источников питания, возможность проведения синтеза в любой атмосфере или в вакууме, отсутствие принципиальных масштабных ограничений.

Ранее мы уже представляли результаты первых экспериментов по использованию графеновых структур, полученных при карбонизации биополимера (крахмала) в качестве носителя для иммобилизации клеток микроорганизмов [7]. Было показано, что клетки микроорганизмов хорошо удерживались на данном носителе и сохраняли свою жизнеспособность. Однако тестирования на длительное выживание культур в составе полученного препарата не проводилось. Кроме того, особое внимание должно быть уделено снижению стоимости карбонизированного биополимера, так как объемы микробных биопрепаратов, используемых, например, при ликвидации экологических катастроф весьма значительны.

Необходимость получения приемлемого по стоимости продукта в количествах, обеспечивающих его практическое применение в области биологической и микробиологической промышленности, а также обеспечивающего получения стандартных по базовым характеристикам 2*D* графеновых структур побудило нас, дополнительно к используемому ранее в качестве исходного биополимера крахмалу, использовать гидролизный лигнин. Гидролизный лигнин является отходом лесохимического комплекса. В настоящее время в мире на площадках хранения накоплены колоссальные объемы лигнина. И хотя сам по себе лигнин не представляет значительной экологической угрозы, но при длительном хранении в объеме его отвалов создаются благоприятные условия для начала анаэробных процессов, приводящих к деструкции этого биополимера. Токсичные продукты деструкции лигнина, выделяясь в окружающую среду, создают реальную угрозу экологической безопасности для прилегающих территорий.

Соответственно, целью работы являлось исследование возможности использования для получения 2*D* углеродных структур биополимера, являющегося крупнотоннажным отходом действующих производств переработки лесной биомассы – гидролизного лигнина, а также сопоставление свойств 2*D* графеновых структур, полученных карбонизацией гидролизного лигнина и крахмала.

Исходные материалы и методы исследований

В качестве исходного биополимера использовали гидролизный лигнин, отобранный из отвалов Сыктывкарского ЦБК. Перед использованием лигнин был промыт от посторонних примесей, высушен и измельчен в планетарной мельнице. Размер частиц варьировался от 0.5 мм до 1 мм.

При проведении экспериментов использовали методику самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [8].

Электронные микрофотографии порошка карбонизированного лигнина, *LC*, получены с помощью растрового электронного микроскопа Supra 55VP (Carl Zeiss Group, Germany).

Рентгеновская дифрактометрия проводилась на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Japan), в диапазоне углов 2θ (10–100) градусов, с шагом 0.02 градуса и экспозицией в точке 1 с.

Спектры Рамановского рассеяния получены на спектрометре InVia (Renishaw, UK).

Для определения удельной поверхности порошка *LC* использовали анализатор ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Адсорбтив – азот. Температура измерений – 77 К. Истинную плотность частиц порошка *LC* определяли методом гелиевой пикнометрии на приборе Ultrapycnometer 1000 (Quantachrome instruments, USA).

Результаты и их обсуждение

Полученный продукт – карбонизированный лигнин (*LC*) – представляет собой порошок черного цвета. Выход конечного продукта составляет примерно 40%.

Считается, что наиболее достоверную информацию о структуре углеродных структур можно получить из данных Рамановской спектроскопии (рис. 1).

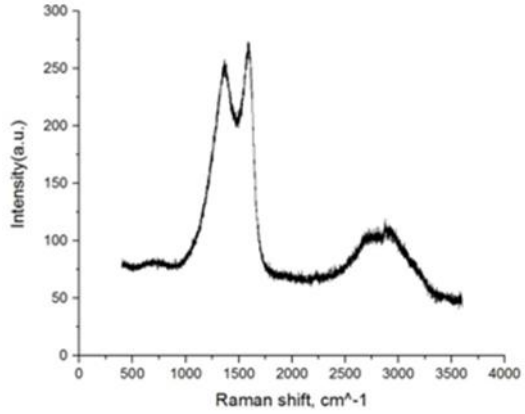


Рис. 1. Спектр Рамановского рассеяния порошка LC

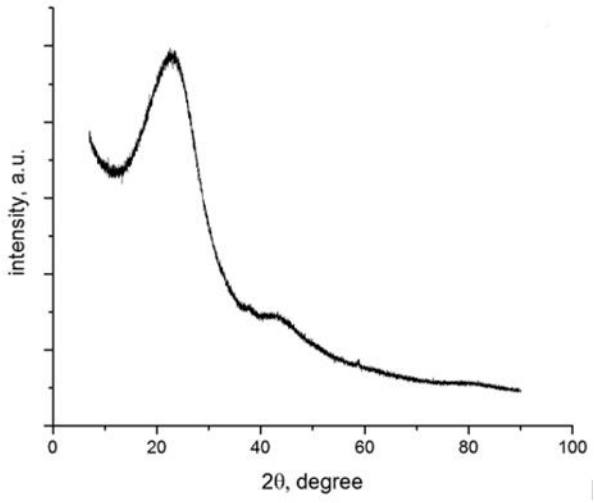


Рис. 2. Дифрактограмма порошка карбонизированного лигнина

Общий вид кривой как по виду, так и по соответствующим максимумам пиков частотам (*G* пик – 1500–1630 см$^{-1}$; *D* пик – 1355 см$^{-1}$) отвечает 2*D* графеновым структурам. Косвенные выводы о количестве графеновых слоев в полученных нами порошках *LC* можно сделать из сопоставления вида так называемой 2*D* (2700 см$^{-1}$) полосы с литературными данными. Сопоставление этих данных позволяет заключить, что в наших экспериментах среднее число графеновых слоев в частицах порошка *LC* составляет от 2 до 5.

Для определения структуры полученных частиц мы использовали метод рентгеновской дифрактометрии (рис. 2). Как можно заключить из данных рис. 2, структура частиц *LC* рентгеноаморфна, и, следовательно, в процессе карбонизации графитовые структуры не формируются.

Электронные микрофотографии порошка *LC* представлены на рисунках 3.

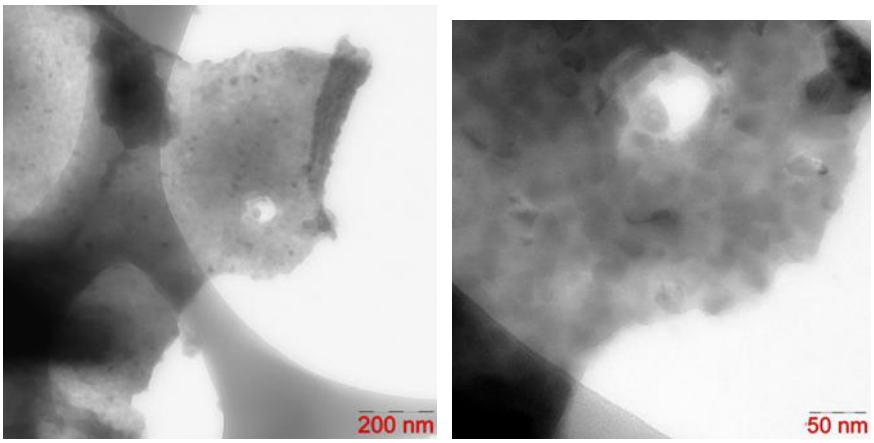


Рис. 3. Микрофотографии порошка карбонизированного лигнина: а – масштаб 200 нм; б – 50 нм

Как можно заключить из данных рисунка 3, частицы *LC* представляют собой объемно-плоскостные частицы. Сопоставление данных рис. 3 *а* и 3 *б* и данных Рамановской спектрометрии

позволяет сделать вывод, что получаемые в нашем синтезе графеновые структуры представляют собой сложную иерархическую систему. Нативные 2*D* частицы (~25 нм) формируют 2*D* макрочастицы, которые, в свою очередь, самоорганизуются в стеки (2–5 слоев).

Следует отметить, что при использовании пирогенных методов карбонизации формируются порошки сферических частиц. В частности, частицы сферической формы были получены и при карбонизации крахмала методом гидротермальной карбонизации [9]. Частицы со сходными с частицами *LC* геометрическими параметрами характерны для частиц 2*D* графеновых структур. В пользу этого также свидетельствует определенные нами значения удельной поверхности частиц порошка *LC* (S=570 м^2/г) и его плотности (ρ =1,910 г/см^3), также хорошо совпадающие с литературными данными для графена.

В целях правильной и однозначной характеристики получаемого продукта необходимо уточнить некоторые понятия. Так, под графеном следует понимать слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены sp^2-связями в гексагональную двухмерную (2*D*) решетку. Наличие нативной структуры, формирующий графеновый лист, непротиворечиво позволяет рассматривать его как специфическую макромолекулу. Соответственно, как и любая макромолекула, графен обладает уникальными параметрами. Однако, каждый конечный ансамбль макромолекул, нивелируя свойства отдельной макромолекулы, имеет собственный комплекс свойств, присущих именно этому ансамблю. Это в полной мере относится к многослойному графену, ансамбль частиц которого, в общем случае, включает случайный набор возможных макромолекулярных и надмолекулярных структур (число слоев графена в стеке).

Анализ литературных источников показал, что основные результаты по применению графена в качестве носителя микробных клеток получены при использовании не графена, а его агломератов. Таким образом, задача состоит не столько в получении в процессе синтеза исключительно графена, а скорее в получении воспроизводимого ансамбля графеновых структур. Эту задачу предлагаемый синтез успешно решает.

Следует подчеркнуть, что разработанный метод получения 2*D*-графеновых структур принципиально отличается от используемых в настоящее время методов получения 2*D* углеродных структур. В частности, он основан не на эксфолиации готового графена из природного графита, а на сложных процессах деструкции/самоорганизации циклических органических веществ.

Сопоставление морфометрических и морфологических параметров 2*D* графеновых структур показал, что материал, полученный при карбонизации крахмала и лигнина, является идентичным. Следовательно, возможна замена использованной ранее наноуглеродной матрицы при получении биопрепарата на продукт, полученный карбонизацией лигнина. Таким образом, открываются широкие перспективы для получения биопрепарата в промышленном масштабе. Однако ключевым вопросом является вопрос длительного хранения полученного биопрепарата и сохранения его эффективности, в том числе и при смене углеродной матрицы. В качестве действующего начала биопрепарата для борьбы с нефтезагрязнением тестировали широкий спектр культур микроорганизмов-нефтедеструкторов (таблица). Оценку выживаемости микроорганизмов проводили путем сопоставления титров клеток микроорганизмов в различных образцах в процессе хранения биопрепаратов. Сохранение высокого титра клеток в процессе длительного хранения свидетельствует о высокой выживаемости культур микроорганизмов, сохранении биологической активности препарата и его высокой потенциальной эффективности для деструкции нефтепродуктов. Результаты испытаний эффективности препарата приведены в таблице.

Таблица 1. **Влияние образцов 2D графеновых структур, полученных из различных биополимеров, на жизнеспособность клеток штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов**

Штамм микроорганизма	Исходный титр (КОЕ/мл) в культуральной жидкости штаммов	Титр клеток в образцах с графеном через 5 суток (КОЕ/мл)		Титр клеток в образцах с графеном через 3 м-ца (КОЕ/мл)	
		Титр клеток в образцахс*LC*	Образец *SC*	Титр клеток в образцах с *LC*	Образец с *SC*
Serratiaspp. Ант 1-1	$3,9\times10^{12}$	$2,9\times10^{12}$	$3,4\times10^{12}$	$2,0\times10^{11}$	$7,3\times10^{11}$
Nocardioidesspp. Ко-1	$8,0\times10^{12}$	$7,5\times10^{12}$	$6,8\times10^{12}$	$1,5\times10^{11}$	$4,5\times10^{11}$
Paenibacillus polymyxa Kr ВКПМВ-4217	$1,4\times10^{12}$	$2,8\times10^{12}$	$1,6\times10^{12}$	$2,2\times10^{12}$	$2,3\times10^{11}$
Candidaspp. R-2	$1,0\times10^{12}$	5×10^{11}	$5,7\times10^{12}$	$5,7\times10^{10}$	$8,0\times10^{9}$
AcinetobacterlwofiiPP-2	$2,8\times10^{12}$	$1,4\times10^{12}$	$2,1\times10^{12}$	$1,0\times10^{10}$	$1,2\times10^{8}$
Rhodococcuserythopolis ВКПМ АС-1269	$3,2\times10^{12}$	9×10^{12}	8×10^{12}	$4,4\times10^{12}$	$2,5\times10^{12}$
Rhodococcusrhodochrous ВКПМ АС-1016	$8,0\times10^{12}$	8×10^{12}	8×10^{12}	$6,0\times10^{12}$	$7,8\times10^{11}$
Pseudomonas fluorescens biovar II Ант 10-1	$2,4\times10^{12}$	$1,3\times10^{12}$	$3,2\times10^{12}$	$4,0\times10^{11}$	$2,0\times10^{12}$
Burkholderia caryophilli Ант 14-2	$5,1\times10^{12}$	9×10^{12}	$2,1\times10^{12}$	$3,0\times10^{11}$	$5,6\times10^{11}$
Brevibacteriumspp. PP-7	$2,0\times10^{12}$	$2,1\times10^{12}$	$1,4\times10^{12}$	$1,0\times10^{10}$	$3,0\times10^{10}$

Для оценки эффективности препаратов нами проведена оценка выживаемости микроорганизмов-нефтедеструкторов в составе биопрепарата с использованием карбонизированного лигнина при длительном хранении (3 месяца). При этом выживаемость культур микроорганизмов проверялась на двух образцах препаратов, полученных с использованием разных типов наноуглеродной матрицы: полученной как из крахмала, так и из гидролизного лигнина (таблица).

О выживаемости клеток микроорганизмов судили по снижению титра микроорганизмов при контакте с наноуглеродным материалом по сравнению с исходным значением титра микроорганизмов в культуральной жидкости. Как видно из таблицы 1, практически все культуры, использованные в эксперименте, в течение длительного времени (3 месяца) сохраняли высокую выживаемость. Уровень жизнеспособности клеток на наноуглеродном материале, полученном как из крахмала, так и из лигнина достаточно высок, что позволяет рассчитывать на получение биопрепарата для ликвидации нефтезагрязнений на основе графеноподобной матрицы, полученной карбонизацией отходов лесохимического комплекса с последующим масштабированием его производства в целях промышленного использования.

Выводы

1. В рамках настоящей работы успешно решен вопрос разработки масштабируемого синтеза 2*D* углеродных структур, перспективных для использования в качестве подложки нанесенных биопрепаратов.

2. Предложена модель формирования частиц 2*D* графеновых структур и их агрегатов, базирующаяся на сопоставлении их получения с процессом полимеризации нативных гексагонов макроцепи исходного биополимера.

3. Показано, что морфометрические параметры, получаемых в процессе карбонизации биополимеров 2*D* графеновых структур, мало чувствительны к природе исходного биополимера

4. На основе 2*D* графеновых структур сформирован биопрепарат с активным компонентом микробных клеток-нефтедеструкторов, отвечающий современным вызовам, предъявляемым к биопрепаратам, предназначенным для ликвидации экологического ущерба, вызванного разливами нефти и нефтепродуктов.

Карбонізацією природного полімеру (лігніну) отримані 2D графенові структури. Комплексом взаємодоповнюючих методів дослідження (Раманівська спектроскопія, дифрактометрія, електронна мікроскопія) показано, що за своїми морфометричних параметрами отриманий карбонизований матеріал відповідає багатошаровому графену (число графенових шарів в стеку 2–5). Отриманий матеріал був використаний в якості підкладки в складі зразка біопрепарату, призначеного для мінімізації екологічного збитку при розливі нафти і нафтопродуктів. Встановлено, що практично всі культури, використані в експерименті протягом тривалого часу (3 місяці), зберігали високу виживаність. Отримані дані дозволили зробити висновок, що за своїми властивостями отриманий іммобілізований біопрепарат відповідає сучасним викликам, що пред'являються до биопрепаратам, призначених для використання в умовах екологічних катастроф.

***Ключові слова**: 2D вуглецеві структури, метод високотемпературного синтезу, коксування біополімерів, біопрепарати*

A. P. Voznaykovskii[1], I. V. Shugaley[2], I. I. Novikova[3], I. V. Boykova[3], A. Yu. Neverovskaya[1], A. A. Vozniakovskii[4], A. D. Lapshina[2]

[1]Lebedev Research Institute for synthetic rubber, St-Petersburg, Russia
[2]St-Petersburg State Institute of Technology, St-Petersburg, Russia
[3]Institute of plant protection, Saint-Petersburg, Russia
[4]Ioffe Institute, St-Petersburg, Russia

COMPARATIVE STUDIES OF THE EFFECTIVENESS OF USAGE OF 2D GRAPHENE STRUCTURES OF VARIOUS PREHISTORY IN BIOPREPARATIONS

Carbonization of lignin being the natural biological polymer results in 2D graphene-like structures. The morphometric characteristics of obtained material are similar to those of multilayer graphene (the number of layers in the bulk equals to 2–5). The obtained material was used as the component of biopreparation to reduce the risk of ecosystem degradation due to oil and oil products pollution. It was shown that all tested microorganisms demonstrated good compatibility in contact with synthesized graphene surviving during the 3-month period. So, the preparation based on multilayer graphene may be further proposed for ecosystem remediation after oil pollution.

***Key words:** 2D carbon structures, method of self-propagating high-temperature synthesis, bio polymers carbonization, biopreparations*

Литература

1. Sur U. K. Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science // International Journal of Electrochemistry. – 2012. – P. 1–12. doi:10.1155/2012/237689.
2. Foo M. E., Gopinath S. C. Feasibility of graphene in biomedical applications // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2017. –94. – P. 354–361.
3. Hummers W. S., Offeman R. E. (). Preparation of Graphitic Oxide // Journal of the American Chemical Society. – 1958. –80. N 6. – P. 1339. doi:10.1021/ja01539a017
4. Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications / G. Reina, J. M. González-Domínguez, A.Criado, et al.// Chemical Society Reviews. – 2017. –46. – N 15. – P. 4400–4416.
5. Sytschev A. E., Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials // Russian chemical reviews. – 2004. –73. – N 2. – 147–159.
6. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ, 1999. – 176 с.
7. Перспективы использования графеноподобного материала, полученного карбонизацией крахмала, для создания комбинированных микробных препаратов / И. В. Шугалей, И. И. Новикова, И. В. Бойкова и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 21. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2016. – С. 200–208.
8. Voznyakovskii A. P., Neverovskaya A. Y., Gorelova E. V., Zabelina, A. N. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – 9. – N1. – P. 125–128.
9. A novel high surface area spherical carbon from cassava starch / D. Jin, X. Yang, M. Zhang, et al. // Materials Letters. – 2015. – 139. – P. 262–264.

Поступила 15.07.19

References

1. Sur, U. K. (2012). Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science. *International Journal of Electrochemistry*, doi:10.1155/2012/237689.
2. Foo, M. E., & Gopinath, S. C. (2017). Feasibility of graphene in biomedical applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy, 94*, 354–361.
3. Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society, 80, 6*, 1339.
4. Reina, G., González-Domínguez, J. M., Criado, A., Vázquez, E., et al.(2017). Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chemical Society Reviews, 46, 15*, 4400–4416.
5. Sytschev, A. E., & Merzhanov, A. G. (2004). Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials. *Russian chemical reviews, 73, 2*, 147–159.
6. Levashov, E. A., Rogachev, A. S., Ukhvid, V. I., & Borovinskaya, I. P. (1999). *Fisiko-khimicheskie I tekhnolohicheskie osnjvy samorasprostraniaiushchehosia vysokotemperaturnoho sinteza [Physico-chemical and technological bases of self-propagating high-temperature synthesis]*. Moscow: BINOM.

7. Shugalei, I. V., Novikova, I. I., Boikova, I. V., et al. (2018). Perspektivy ispolzovaniia hrafenopodobnoho materiala, poluchenoho karbonizatsiei krakhmala, dlia sozdaniia kombinirovannykh mikrobnykh preparatov [Prospects for using graphene-like material obtained by starch carbonization to create combined microbial preparations]. *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,* 200–208 [in Russian].
8. Voznyakovskii, A. P., Neverovskaya, A. Y., Gorelova, E. V., & Zabelina, A. N. (2018). Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 9, 1*, 125–128.
9. Jin, D., Yang, X., Zhang, M., et al. (2015). A novel high surface area spherical carbon from cassava starch. *Materials Letters, 139*, 262–264.

Раздел 3

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ И ИНСТРУМЕНТА, ОСНАЩЕННОГО ТВЕРДЫМИ СПЛАВАМИ, В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 621.762 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-351-362

В. С. Панов, д-р техн. наук

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС), Ленинский пр-т, д. 4, 119049 г. Москва, E-mail: zeinalova@rambler.ru

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СВЯЗУЮЩЕЙ ФАЗЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Дан обзор статей по влиянию состава и структуры связующей фазы на свойства твердых сплавов. Отмечена роль связующей фазы, влияющей на свойства твердых сплавов по данным отечественных и зарубежных ученых.

Приведены имеющиеся и новые данные по опробованию элементов периодической системы в качестве связующей фазы и их влиянию на свойства твердого сплава. С целью получения более высоких свойств и удешевления сплава рассмотрены имеющиеся и новые предложения по замене основного элемента (кобальта) на железо, никель, рений, молибден, хром и др. Показано, что для достижения наилучших эксплуатационных свойств в каждом конкретном случае применения сплава необходимо оптимальное сочетание размера зерна и содержания кобальта.

Приведены твердосплавные изделия для различных областей применения.

Рассмотрены приемы упрочнения связки твердых сплавов за счет введения различных видов упрочнителей. На примере различных ингибиторов роста зерна показано их влияние на средний размер зерна и свойства твердого сплава.

Приведены пути дальнейшего развития субмикронных, ультратонких, нанофазных сплавов с наноструктурированной связкой, упрочненной наночастицами.

Ключевые слова: *твердый сплав, порошковая металлургия, металлы группы железа, марки сплавов, структура, свойства, технология, связка, изделия*

Введение

Основные работы у нас и за рубежом с целью повышения уровня свойств в основном направлены на изменение состава и структуры твердых сплавов, совершенствование технологии, удешевление их путем замены дефицитных и дорогих составляющих твердого сплава. Причем решающая роль отводится связующей фазе, в качестве которой применяются обычно кобальт, железо, никель и твердые растворы на их основе. Получают их методом порошковой металлургии спеканием в присутствии жидкой фазы их тугоплавких соединений (более 50% по объему) и добавок металлов железной группы для снижения хрупкости сплава.

Опробовано большинство металлов периодической системы элементов, но попытки полностью заменить кобальт пока безуспешны. Прочность таких сплавов обычно – 50-60%, в лучшем случае 80% от сплавов марок ВК (WC–Co).

С целью обеспечения более высоких свойств сплава и его удешевления проводились проводятся исследования по замене кобальта другими металлами, чаще железом и никелем, которые более пластичны, но менее твердые.

Подробно марки сплавов, их структура, составы, технология изготовления изделий и области применения, производители у нас и за рубежом приведены в работах [1–7].

Различные марки твердых сплавов, отличающиеся свойствами и структурой, изготовляются путем варьирования содержания кобальта и среднего размера зерна. Влияние этих факторов обобщено в работах [2–7].

Физико-механические свойства и микроструктуры сплавов с разным содержанием кобальта и среднего зерна фаз приведены в [2, 5, 6]. Согласно работе [2] трещиностойкость

увеличивается, а твердость падает за исключением некоторых особых случаев. Прочность на изгиб проходит через максимум при 3–4% кобальта и размере зерна 2 мкм, а прочность на сжатие имеет максимум при 5–6% Co и размере зерна 1–2 мкм [5]. Ключевую роль с точки зрения нахождения максимума играет толщина прослоек кобальтовой фазы, зависящая от его содержания.

Для достижения наилучших эксплуатационных свойств в каждом конкретном случае применения сплава должно быть оптимальное сочетание размера зерна и содержания кобальта.

Свойства твердых растворов связующей фазы на основе кобальта изменяются в зависимости от концентрации в ней вольфрама и углерода [7–10, 11].

Благодаря уникальному сочетанию различных свойств твердые сплавы в настоящее время используются в различных областях промышленности, включая обработку металлов и композиционных материалов резанием, горнодобывающую промышленность, деревообработку, бесстружковую обработку материалов давлением, горячую прокатку металлов и др. На рис. 1 приведены твердосплавные изделия для различных областей применения.



Рис. 1. Твердосплавные изделия для различных областей применения

В большинстве современных твердых сплавов в качестве связки используют кобальт, но он имеет низкую твердость, что приводит к ее быстрому износу во время работы изделия. Реже применяют железо и никель. В связи с этим для получения более высоких свойств существующих марок твердых сплавов велись и ведутся работы по изменению состава и структуры связки различными методами [1– 3, 8].

Большинство работ посвящено замене кобальта на железо или никель, но в этом случае возрастает хрупкость, что связано со свойствами самих металлов [1, 2].

Положительные результаты были получены при легировании кобальта авторами работ [1, 2, 7, 11–13, 14] хромом, танталом, молибденом, рением или замене кобальта на связку железо-никель-хром, никельалюминиевую связку (или титан-алюминий).

Небольшие добавки к кобальту хрома, молибдена, тантала, ниобия несколько повышают прочностные свойства сплава при повышенных температурах.

Однако до настоящего времени сплавы WC–Co при одинаковом объемном содержании кобальта по свойствам в целом превосходят предложенные сплавы.

В формировании свойств твердых сплавов, особенно крупнозернистых, важную роль играет химический и фазовый состав связующей фазы, а также толщина кобальтовых прослоек между зернами фазы–WC, влияющая на твердость согласно работам [2, 6, 9–16].

Другие приемы упрочнения связки твердых сплавов за счет введения частиц оксида алюминия [2], наночастиц карбидов или карбонитридов тугоплавких металлов [6], алмаза или кубического нитрида бора [2, 9], углеродных нано-трубок [17] и других типов нано-частиц описаны в работах [10-17]. Такие технологические приемы не нашли широкого применения в промышленности по причине усложнения технологии.

В последние годы были предприняты многочисленные попытки улучшения свойств связок на основе кобальта за счет наноструктурирования (упрочнения наночастицами). Первой работой, в которой описывалась попытка наноструктурирования связки, была работа [15]. В ней описаны результаты экспериментов по термообработке твердых сплавов с различным содержанием углерода. Установлено, что при низком содержании углерода происходит выделение твердых наночастиц в связке, приводящее к некоторому повышению ее твердости и снижению предела прочности при изгибе. Результаты экспериментов по дисперсному упрочнению связки описаны также в работах [1, 2, 3, 18–26]. В них показано образование наночастиц, состоящих из η-фазы и интерметаллидов системы WC–Co (рис. 2), что приводило к повышению ее микротвердости и снижению трещиностойкости и прочности.

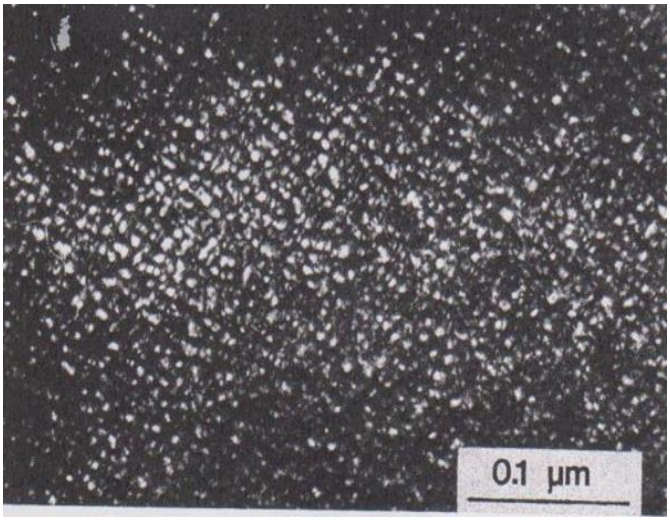


Рис. 2. Нановыделения в связке твердого сплава с 25% Co после старения при 650°C в течении 100 часов

По этой причине дисперсионное упрочнение связки за счет старения до последнего времени не нашло применение в промышленности, как и ряд других попыток упрочнения связки.

На свойства твердых сплавов оказывают влияние также характер связанности зерен WC и размер зерна карбидной фазы (ингибиторы роста), о чем сообщается в работах [2, 6, 10, 20–23, 27–31].

Как правило, твердые сплавы WC–Co состоят из монокристаллов WC, имеющих форму усеченных тригональных призм с острыми краями. Считается, что острые края соседних зерен WC приводят к концентрации напряжений при эксплуатации твердых сплавов, тем самым способствуя инициированию и распространению трещин. Согласно результатам работ [3, 32], твердые сплавы с округлыми зернами WC, не содержащими острых краев, имеют повышенную трещиностойкость и теплопроводность.

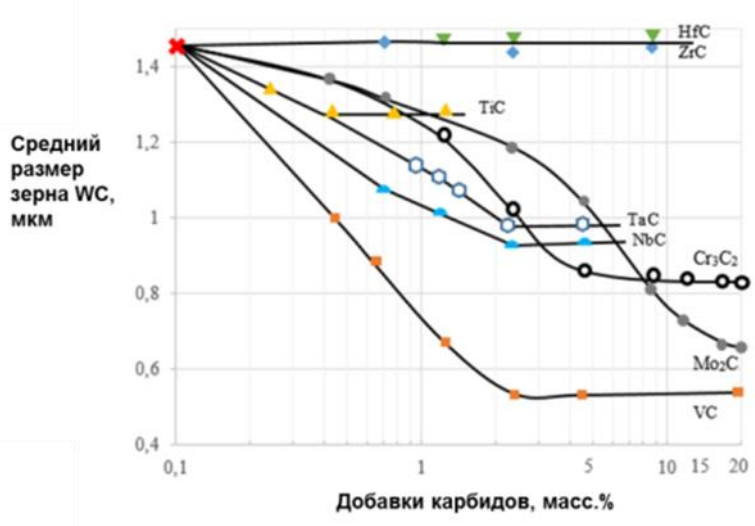


Рис. 3. Влияние добавок различных карбидов на средний размер зерна мелкозернистых твердых сплавов с 20% Co

Сильное влияние на микроструктуру твердого сплава оказывают ингибиторы роста зерна карбида вольфрама, подробно описанные в обзорных статьях, на которые даются ссылки в работах [1, 2, 6, 10, 21–23, 33–36].

Кривые, характеризующие влияние добавок различных карбидов на средний размер зерна мелкозернистых твердых сплавов, показаны на рис. 3, из

которого видно, что ингибиторы роста зерна могут быть ранжированы с точки зрения их влияния на торможения роста зерна в следующем порядке: VC>NbC>TaC / TiC>Mo_2C / Cr_3C_2>ZrC / HfC.

Современные представления о механизме влияния ингибиторов роста зерна на микроструктуру твердых сплавов [2, 24–27, 35, 36] связаны с экспериментально установленным фактом образования на поверхности зерен WC тонкого карбидного слоя (порядка нескольких атомных монослоев), представляющего собой сложный карбид системы ингибитор роста зерна – карбид вольфрама.

Считается, что тонкие карбидные слои на основе ингибиторов роста зерна присутствуют на поверхности зерен карбида вольфрама во время жидкофазного спекания, подавляя растворение их в жидкой фазе, и стабилизируют таким образом мелкозернистую структуру твердых сплавов.

Впервые влияние на микроструктуру сплава введения Cr_3C_2 и VC в 60-е годы XX столетия упоминается в работе [14], а позже подробно описывается в [2, 7, 24].

Одним из достижений твердосплавной промышленности согласно работам авторов [2, 6, 18-27] является разработка особомелкозернистых сплавов для обработки резанием особотвердых и абразивных материалов.

Дальнейшим развитием особомелкозернистых сплавов являются сплавы с индексом «ХОМ» с ультрадисперсной и наноразмерной структурой с индексом «СМ», «ВХ», «НС», «НСТ» [2, 6, 18, 25, 27].

Заслуживают внимания интересные данные по влиянию на структуру и свойства твердых сплавов предлагаемых технологических приемов, приведенные в работах [23, 31, 32], а также во многих работах, выполненных в ИСМ им. В. Н. Бакуля, чл.-корр. НАН Украины В. П. Бондаренко.

В табл. 1 приведена характеристика субмикронных, ультратонких, нанофазных сплавов.

Таблица 1. **Характеристика твердых сплавов**

Марка сплава	Тип	Легирующие добавки	$\sigma_{изг}$ [x)], МПа	HRA (ГПА)	Микроструктура, *d* мкм % до 1 мкм	Страна изготовитель	K_{IC}, МПа·$м^{1/2}$
1	2	3	4	5	6	7	*8*
ВК6М	Субмикронные	Нет	1300 [x)]	90	70	Россия	12,0
ВК6ОМ		TaC, VC	1530 [x)]	92,5	75 (0,8)	Россия	12,5
ВК10ОМ		TaC, VC	1845	89,5	60 (0,8)	Россия	13,5
ВК6ХОМ		Cr_3C_2	2285	91	60 (0,7)	Россия	11,5
ВК8ХОМ		Cr_3C_2	2455	92	85 (0,6)	Россия	12,5
ВК10ХОМ		Cr_3C_2	2585	91,5	80 (0,7)	Россия	12,5
ВК10-ВХ		Cr_3C_2, VC	2005	91	80 (0,6)	Россия	12,0
ВК10-ТХ		Cr_3C_2, TaC	2450	90	75 (0,7)	Россия	12,0
ВК10-ХТМ		Cr_3C_2, Mo_2C, TiC	2230	91,5	85 (0,8)	Россия	12,5

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
ВК6 «СМ» ВК10 «СМ»	Ульт-радис-перс-ные	VC VC, TaC	1770 1860	93,5 (20) 92,5(17,5)	0,4 0,4	Россия Россия	13,5 16,0
Mg6 Mg12 Mg20 Mg30	Ульт-радис-перс-ные	(3% Co) (6% Co) 2,5(10%Co) 2,0(15%Co)	1700 - 2700 3000	(20,5) (17,8) (16,0) (13,5)	0,4 0,4 0,4 0,4	США США США США	12,0 - 17,0 -
KF1	Ульт-радис-перс-ные	1,0 (6% Co)	2200	(17,2)	0,4	Герма-ния	-
Krupp Widia, THM-F	Ульт-радис-перс-ные	- (6% Co)	2200	(18,0)	0,4	Герма-ния	-
Нано-6 Нано-8 Нано-10 Нано-15	Нано-фаз-ные	Нет данных Нет данных Нет данных Нет данных	2200 2300 2400 2500	(21,8) (18,0) (17,2) (15,0)	0,2 0,2 0,2 0,2	Фирма Boart Int	9,3 9,5 10,4 12,6

Примечание 1. [x)] на нешлифованных образцах.

Ряд фирм выпускает сплавы WC–Co с размером фазы WC менее 0,3 мкм со свойствами при содержании кобальта 3-15%; HRA – 90,5-94,0; $\sigma_{изг}$ – 3300-3900 МПа; K_{IC} – 7-16 МПа·м$^{1/2}$, некоторіе из них вызывают сомнения.

Разработанные твердые сплавы с ультрадисперсной структурой обладают более высокими твердостью и прочностью при изгибе (табл. 2).

Как считают авторы, приведенные величины: твердость сплава 6% Co по HV – 2200 МПа, предел прочности при изгибе до 4000 МПа при 15% Co – это не предел.

В табл. 2 приведены характеристики твердых сплавов, выпускаемых рядом зарубежных фирм.

Таблица 2. **Состав и свойства ультратонких твердых сплавов [3, 20]**

Фирма	Марка сплава	Состав			$\sigma_{изг}$, МПа	HV, МПа
		WC	Легирующие добавки, %	Co		
Carbide Alloy Corp., США	MG6 MG12 MG20 MG30	97,0 94,0 87,5 85,0	+ + 2,5 +	3,0 6,0 10,0 15,0	1200 1500 1600 1800	93-94 91,0 89,5 88,5
Hertel Kennametal AG, Германия	KF1	93,0	1,0	6,0	1500	91
Krupp Widia, Германия	THM-F	94,0	+	- 6,0	1450	90,5

+ Наличие легирующих добавок

В работах [2, 3, 28–34] приводятся результаты по дисперсному упрочнению связки твердых сплавов за счет термообработки в результате длительного отжига (старения).

Первые промышленные твердые сплавы с наноструктурированной связкой, упрочненной твердыми наночастицами, имеющие торговую марку «Master Grades», были разработаны и внедрены на фирме Element Six GMBH (Германия) более 10 лет назад [3].

Сплавы производятся фирмой по технологии, включающей получение твердосплавных изделий с низким содержанием углерода с последующей специальной термообработкой, приводящей к выделению упрочняющих наночастиц.

Другое влияние состава и структуры связки сплава, описанное авторами в [2, 12], происходит за счет трансформации структуры кубической модификации кобальта в гексагональную под воздействием циклических нагрузок или усталости.

В работах, описанных в [1, 2], приведены причины, почему сплавы на основе никеля уступают «кобальтовым», от чего они и меньше применяются.

В изготовлении деталей, работающих при абразивном износе в коррозионных и окислительных средах, находят применение сплавы со связкой Ni, Ni–Co, Ni–Cr, Ni–Co–Cr, описанные в работах [1, 2].

Фирма Element Six (Германия) выпускает сплав марки № 6 с никелевой связкой; сплав № 12 со связкой Ni–Cr; NK 07 со связкой Co–Ni–VC–Cr_3C_2.

Сплавы на основе железной связки из-за особенностей их приготовления характеризуются значительными технологическими трудностями, в связи с чем они не находят широкого применения в промышленности.

Одним из немногочисленных примеров использования твердых сплавов со связкой Fe–Co–Ni является марка CTU30/SNK30 (точный состав фирмой не раскрывается) производства фирмы Ceratizit (Люксембург), используемая для изготовления износостойких деталей.

Положительные результаты по свойствам твердых сплавов получены за счет небольших добавок к кобальту хрома, молибдена, тантала, ниобия, рения и др. [2].

Однако до настоящего времени сплавы WC-Co по свойствам в целом превосходят предложенные сплавы. Наилучшие результаты получены для сплавов, не уступающих зарубежным, со связкой железо-никель (хром) и кобальт-рений, которые приближаются по свойствам к сплавам WC–TiC–Co [2]. Промышленный выпуск их отсутствует.

Имеются сведения по замене кобальтовой связки никелевой, легированной Mo, W, TiC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2. Концентрация их должна быть ниже предельной растворимости в никеле, чтобы не было новых фаз [2].

В табл. 3 приведены свойства сплавов WC–Fe–Ni, а в табл. 4 твердых растворов для них.

Таблица 3. **Физико-механические свойства сплавов WC–Fe–Ni**

Марка сплава	Fe : Ni	До термообработки			После термообработки		
		$\sigma_{изг}$, МПа	$\alpha_к$, кДж/м^2	HRA	$\sigma_{изг}$, МПа	$\alpha_к$, кДж/м^2	HRA
ВЖН 20	80 : 20	2300	5,0	85,0	2870	5,0	88,0
ВЖН 20	85 : 15	2250	4,2	84,5	2740	4,2	88,5
ВЖН 15	80 : 20	2170	4,1	87,0	2650	4,0	89,0
ВЖН 15	85 : 15	2050	4,0	87,0	2600	4,0	89,5
ВЖН 11	80 : 20	1900	3,9	88,0	2470	3,9	90,0
ВЖН 11	85 : 15	1940	3,7	88,5	2400	3,8	90,0

Таблица 4. **Свойства твердых растворов на основе никеля и кобальта**

Сплав	$\sigma_{изг}$, МПа	δ, %	HV, МПа
Ni–WC–HfC–Cr_3C_2–Mo	770	19	4600
Ni–WC–HfC–NbC–Mo	690	15	3850
Ni–10% WC	535	26	2420
Co–10% WC	710	9	4250

На ежегодном Международном семинаре в Планзее, в Ройтте (Австрия) фирмой Fridrich Krupp GMBH (Германия) был представлен доклад об изучении систем Fe–Co–Ni, Co–Ni и Fe–Ni. Фирма FORD (США), Anderson Strathclude PLC (Англия), ряд японских фирм привели данные по легированию и замене кобальтовой связки.

Новым перспективным способом увеличения эксплуатационных свойств твердых сплавов является введение в связку наномодифицированных добавок, состоящих из карбида тантала и функциональных композиций, за счет которых формируется новая структура с выделением нанодисперсных включений в связующей фазе, приводящих к увеличению износостойкости и трещиностойкости [33].

Заключение

Приведенный анализ зарубежных и отечественных источников указывает на достаточно большое количество работ, посвященных исследованию структуры и свойств твердых сплавов, влияющих на их свойства, особенно новым связкам.

Зроблено огляд статей по впливу складу і структури зв'язуючої фази на властивості твердих сплавів. Відзначено її роль у формуванні властивостей твердих сплавів за даними вітчизняних і зарубіжних вчених.

Наведено наявні і нові дані по випробуванню елементів періодичної системи в якості зв'язуючої фази і їх впливу на властивості твердого сплаву. З метою отримання більш високих властивостей і здешевлення сплаву розглянуті наявні і нові пропозиції по заміні основного елементу (кобальту) на залізо, нікель, реній, молібден, хром і ін. Показано, що для досягнення найкращих експлуатаційних властивостей в кожному конкретному випадку застосування сплаву необхідно оптимальне поєднання розміру зерна і вмісту кобальту.

Наведено твердосплавні вироби для різних областей застосування.

Розглянуто прийоми зміцнення зв'язки твердих сплавів за рахунок введення різних видів зміцнювачів. На прикладі різних інгібіторів росту зерна показано їх вплив на середній розмір зерна і властивості твердого сплаву.

Наведено шляхи подальшого розвитку субмікронних, ультратонких, нанофазних сплавів з наноструктурованою зв'язкою, зміцненою наночастинками.

***Ключові слова**: твердий сплав, порошкова металургія, метали групи заліза, марки сплавів, структура, властивості, технологія, зв'язка, вироби*

V. S. Panov

National University of Science and Technology "MISIS"

THE INFLUENCE OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF BINDER PHASE ON HARD ALLOYS SERVICE PROPERTIES

A review of the works related to the influence of the composition, structure and technology of the binder on the properties of hard alloys is given. The data on influence of binder on the properties of hard alloys from Russian and international studies is summarized.

An overview on the research of applicability of various elements of periodic system as the binders and their influence on the properties of hard alloys is given. To enhance the mechanical properties and reduce the cost of hard alloys, the available and novel suggestions regarding the substitution of the main binder (cobalt)

by iron, nickel, rhenium, molybdenum, chrome, etc. were assessed. To attain the best possible performance, an optimal combination of grains size and binder content is required. The areas of application for particular hard alloys are outlined, along with the methods for enhancing the mechanical properties of binder by introduction of various strengthening additives. The influence of grain growth inhibitors on the median grains size and properties of hard alloys are demonstrated. The ways for further development of submicron, ultrafine, nano-phase alloys with nanostructured binders strengthened by nanoadditives are outlined.

***Key words**: hardmetals, powder metallurgy, iron group metals, hardmetals grades, structure, properties, technology, binder*

Литература

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 627 с.
2. Панов В. С. Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технологии и свойства твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 462 с.
3. Konyashin I. Cemented Carbides for Mining, Construction and Wear Parts, // Comprehensive Hard Materials, Elsevier Science and Technology / Editor-in-Chief V. Sarin. – 2014. – P. 425-451.
4. Konyashin I., Klyacjko L. History of Cemented Carbides in the Soviet Union // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – N 49. – P. 9–26.
5. Exner H. Gurland J. A review of parameters influencing some mechanical properties of tugsten carbide-cobalt alloy // Powder Met. – 1970. – N 13. – P.13–31.
6. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC–Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? / I. Konyashin, A.A. Zaitsev et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – N 62. – P.134–148.
7. Фальковский В.А. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры – М.: МИТХТ, 2008. – 69 с.
8. Herber R.-P. Shubert W.-D., Lux B. Hardmetals with “rounded” WC grains // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – N 24. – P. 360–364.
9. (1997). US patent 6126709, МКИ C22C 29/08 (20060101). Cemented carbide body with improved high temperatures and thermomechanical properties / J. Akerman, T. Ericson. – Publ. 03.10.2000.
10. Na L., Zhang W., Peng Y. Effect of the Dispersity of Cubic Phase on the Microstructure and Mecanical Properties of Ultra-Fine WC-10Co based Cemented Carbides, Proceedings of Euro PM 2015. – Reims, 2015. – P. 120–125.
11. Effect of TaC on plastic deformation of WC-Co and Ti(C,N)-WC-Co / G. Ostberg, K. Buss, M. Christensen et al. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2006. – N 24. – P.145–154.
12. Brookes A. K. Fine and ultrafine cemented carbides / International Plansee Seminar. Reutte, Tirol, Austria. Metal Powder Report. – 2001. – V. 56. – N 11. – P. 24–27.
13. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Novel hardmetal with nano-strengthened binder Inorg. Mater. Appl. Res. – 2011. – V. 2. – N 1. – P. 19–21.
14. К вопросу о сопротивлении твердого сплава разрушением при ударных нагрузках / В. А. Ивенсен, З. А. Гольдберг, О. Н. Эйдук и др. // Порошковая металлургия. – 1965. – N 13. – С. 69–75.
15. Suzuki H., Hayashi K., Taniguchi Y. The beta-free layer near the surface of vacuum-sintered tungsten carbide-beta-Co alloys containing nitrogen // Trans. Jpn. Inst. Met. – 1981. – V. 22. – N 11. – P. 758–764.

16. Development, production and application of novel grades of coated hardmetals in Russia / I. Konyashin, A. Anikeev, V. Senchihin // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1996. – V. 14. – P. 41–48.
17. Анализ свойств нанокомпозита на основе керамической матрицы, армированной углеродными нанотрубками / Л. Е. Агуреев, Б. С. Иванов, А. В. Иванови др. // Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – N 1. – С. 13–24.
18. Андриевский Р.А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, – 2005. – 192 с.
19. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. / I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, R. et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2008. – V. 26. – P. 583–588.
20. Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder / G. Shao, X-L. Duan, J. Xie, et al. // Rev Adv Mater Sci. – 2003. –N 5. – P. 281–286.
21. Warbichel P., Hoferm F., Grogger W., Lackner A. EFTEM-EELS Characterization of VC and Cr_3C_2 Doped Cemented Carbides / G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner, (Eds.). Proceedings of the 15th International Plansee Seminar 2001. – Reutte, Austria: Plansee Group. – V. 2. – P. 65–74.
22. Hayashi K., Fuke Y., Suzuki H. Effects of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 1972. – V. 19. – N 2. – P. 67-71.
23. Богодухов С. И., Козак Е. С., Свиденко Е. В. Упрочнение твердых сплавов (обзор) // Упрочняющие технологии и покрытия. –2015. – N 11. – С. 3–11.
24. Панов В. С., Шуменко В. Н. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. – М.: МИСиС, 2013. – 143 с.
25. Кобицкой И. В., Емельянова Т. А., Клячко Л. И. Исследование особомелкозернистых твердых сплавов, легированных карбидами тугоплавких металлов // Цветные металлы. – 1998. – N 8. – С. 58–60.
26. Панов В. С., Коц Ю. Ф., Филимонова А. А. Формирование структуры композиционного материала системы WC–Ni_3Al при жидкофазном спекании // Цветные металлы. – 1993. – No. 4. – С. 55–57.
27. Левашов Е. А., Рогачев А.,С., Курбаткина В.,В. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИСиС, 2011. – 377 с.
28. Konyashin I. Healing of surface defects in hard materials by thin coatings // J. Vacuum Sci. Technol. A. – 1996. – V. 2. – P. 447–452.
29. Zaitsev A. A., Vershinnikov V. I., Konyashin I. High-quality cemented carbides on the basis of near-nano and coarse-grain WC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2015. – V. 22. – P. 152–160.
30. Weidow J., Andrén H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – N 29. – P. 38–43.
31. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B. Engineered Surfaces on Cemented Carbides Obtained by Tailored Sintering Techniqes // Surf. Coat. Technol. – 2014. – N 258. – P. 300–309.
32. Фальковский В. Я., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 416 с.
33. Structure and Magnetic Properties of WC–50% Co Model Alloys Containing TaC Additives / A. A. Zaitsev, I. Yu.Konyashin, E. N. Avdeenko et al. // Russian journal of non-ferrous metals. – 2018. – V. 59. – N 4. – P. 410–411.

34. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Novel hardmetal with nano-strengthened binder // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2011. – V. 2. – N 1. – P. 19–21.
35. Blagoveshchenskiy Yu.V., Isayev N. V., Blagoveshchenskaya N. V. Methods of compacting nanostructured tungsten–cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2015. – V. 6. – N 5. – P. 415–426.
36. Твердые сплавы // Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник; под общ. ред. М. И. Алымова и Ю. В. Левинского. – М.: «Научный мир», 2018. – С. 241–316.

Поступила 14.03.19

References

1. Tretyakov, V.I. (1976). *Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov* [Fundamentals of metallurgy and technology of manufactured carbide]. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
2. Panov, V.S., Chuvilin A.M., & Falkovskiy V.A. (2004). *Tekhnologii i svoistva tverdykh splavov i izdelii iz nikh* [*Technology and properties of hardmetals and related products*]. Moscow: MISIS [in Russian].
3. Konyashin, I. (2014). Cemented Carbides for Mining, Construction and Wear Parts. *Comprehensive Hard Materials, Elsevier Science and Technology.* V. Sarin (Ed.), 425–451.
4. Konyashin, I., & Klyacjko, L. (2015). History of Cemented Carbides in the Soviet Union. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 49,* 9–26.
5. Exner, H., & Gurland, J. (1970). A review of parameters influencing some mechanical properties of tugsten carbide-cobalt alloy. *Powder Met, 13,* 13-31.
6. Konyashin, I., & Zaitsev, A.A. et al. (2017). Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC–Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 62,* 134–148.
7. Falkovskii, V.A. (2008). *Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov [Innovations in the technology of hard alloys: nano- and ultradisperse structures]*. Moscow: MITKhT [in Russian].
8. Herber, R.-P., Shubert, W.-D., & Lux B. (2006). Hardmetals with “rounded” WC grains. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 24,* 360–364.
9. Akerman, J., & Ericson T. (1997) Patent of USA 6126709.
10. Li, N., Zhang, W. & Peng, Y. (2015). Effect of the Dispersity of Cubic Phase on the Microstructure and Mecanical Properties of Ultra-Fine WC-10Co based Cemented Carbides. *Proceedings of Euro PM, Reims,* 120–125.
11. Ostberg, G., Buss, K., & Christensen, M., et al. (2006). Effect of TaC on plastic deformation of WC-Co and Ti(C,N)–WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 24,* 145–154.
12. Brookes, A.K. (2001). Fine and ultrafine cemented carbides. *International Plansee Seminar.* Reutte, Tirol, Austria: Metal Powder Report, *56, 11,* 24–27.
13. Konyashin, I., Ries B., & Lachmann F. (2011). Novel hardmetal with nano-strengthened binder. *Inorg. Mater. Appl. Res., 2, 1,* 19–21.
14. Ivensen V.A., Goldberg, Z.A., & Eyduk O.N. et al. (1965) K voprosu o soprotivlenii tverdogo splava razrusheniem pri udarnikh nagruzkakh [The question of rupture resistance of cemented carbide at dynamic load]. *Poroshkovaya metallurgiya – Powder metallurgy, 13,* 69–75 [in Russian].
15. Suzuki, H., Hayashi, K., & Taniguchi Y. (1981). The beta-free layer near the surface of vacuum-sintered tungsten carbide-beta-Co alloys containing nitrogen. *Trans. Jpn. Inst. Met., 22(11),* 758–764.

16. Konyashin, I., Anikeev, A., & Senchihin, V. (1996). Development, production and application of novel grades of coated hardmetals in Russia. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 14,* 41–48.
17. Agureev, L.E., Ivanov, B.S., Ivanov, A.V., Barmin A.A., & Rudstein, R.I. (2017). Analiz svoistv nanokompozita na osnove kepamicheckoi matritsi, armirovannoi uglerodnimi nanotrubkami [The analysis of properties of the nanocomposite on the basis of the ceramic matrix reinforced by carbon nanotubes] *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo – Nanotechnologies: science and manufacturing*, 1, 12–24 [in Russian].
18. Andrievskii, R.A., & Ragulya, A.V. (2005). *Nanostrukturnye materialy [Nanostructured materials]*. Moscow: Akademiya [in Russian].
19. Konyashin, I., Ries, B., Lachmann, F., Cooper, R., Mazilkin, A., & Straumal, B. et al. (2008). Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26,* 583–588.
20. Shao, G., Duan, X.-L., Xie, J., Yu, X., Zhang, W., & Yuan, R. (2003). Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder. *Rev. Adv. Mater. Sci*, *5*, 281-286.
21. Warbichel, P., Hoferm F., Grogger W., & Lackner A. (2001). EFTEM-EELS Characterization of VC and Cr_3C_2 Doped Cemented Carbides. Kneringer G, Rödhammer P, Wildner H, (Eds.). *Proceedings of the 15th International Plansee Seminar*, Reutte, Austria: Plansee Group. *2*, 65-74.
22. Hayashi, K., Fuke, Y., & Suzuki, H. (1972). Effects of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, *19, 2*, 67–71.
23. Bogoduhov, S.I., Kozak, E.S., & Svidenko, E.V. (2015). Uprochnenie tverdykh splavov (obzor) [Hardening of hard alloys (review)]. *Uprochniaiushchie tekhnologii i pokritiia – Hardening technologies and coatings*, *11*, 3–11 [in Russian].
24. Panov, V.S., & Shumenko, V.N. (2013). *Tekhnologiya i svoistva spechennykh tverdykh splavov [Technology and properties of sintered hard alloys]*. Moscow: MISIS [in Russian].
25. Kobitskoy, I.V., Emelyanova, T.A., & Klyachko, L.I. (1998). Issledovanie osobomelkozernistykh tverdykh splavov, legirovannykh karbidami tugoplavkikh metallov [The research of ultra-fine hard alloy, alloyed carbides of refractory metals]. *Tsvetnye metally – Non-Ferrous Metals, 8,* 58–60 [in Russian].
26. Panov, V.S., Kots, Yu.F., & Filimonova A.A. (1993). Formirovanie struktury kompozitsionnogo materiala sistemy WC–Ni_3Al pri zhidkofaznom spekanii [Formation of structure of composite material systems WC–Ni3Al liquid-phase sintering]. *Tsvetnye metall*y *– Non-Ferrous Metals, 4*, 55–57 [in Russian].
27. Levashov, E.A., Rogachev, A.S., & Kurbatkina, V.V. (2011). *Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]*. Moscow: MISIS [in Russian].
28. Konyashin, I. (1996). Healing of surface defects in hard materials by thin coatings. *J. Vacuum Sci. Technol. A.. 2*, 447–452.
29. Zaitsev, A.A., Vershinnikov, V.I., & Konyashin, I. (2015). High-quality cemented carbides on the basis of near-nano and coarse-grain WC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 22,* 152–160.
30. Weidow, J. & Andrén, H.-O. (2011). Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29*, 38-43.
31. Konyashin, I., Hlawatschek, S., & Ries, B. (2014). Engineered Surfaces on Cemented Carbides Obtained by Tailored Sintering Techniques. *Surf. Coat. Technol., 258*, 300–309.

32. Falkovskii, V.Ya., & Clyachko, L.I. (2005). *Tverdye splavy [Hardmetals]*. M.: Ruda i metally [in Russian].
33. Zaitsev A. A., Konyashin I., & Avdeenko, E. N. et al. (2018). Structure and Magnetic Properties of WC–50% Co Model Alloys Containing TaC Additives. *Russian journal of non-ferrous metals. 59, 4*, 410–411.
34. Konyashin, I., Ries, B., & Lachmann, F. (2011). Novel hardmetal with nano-strengthened binder. *Inorg. Mater. Appl. Res. 2, 1*, 19–21.
35. Blagoveshchenskiy, Yu.V., Isayev, N.V., & Blagoveshchenskaya N.V. (*2015).* Methods of compacting nanostructured tungsten–cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis. *Inorg. Mater. Appl. Res. 6, 5,* 415–426.
36. Levinskii, Yu.V., & Alimov, M.I. (Ed.) (2018). Tverdye splavy. *Metallicheskie poroshki i poroshkovye materialy: Spravochnik* [Hard alloys. *Metal powders and powder materials: Handbook*]. Moscow: Nauchniy mir, 241–316.

УДК 669.017.16 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-362-369

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН України, **М. О. Юрчук, С. І. Шестаков,** кандидати технічних наук, **О. М. Барановський**, інж.

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

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ДІЇ ЗОВНІШНЬОГО ОДНООСЬОВОГО ТИСКУ НА ГУСТИНУ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ВК20 ТА ВН20 ПРИ ЇХ КІНЦЕВОМУ СПІКАННІ У

Досліджено вплив величини одноосьового тиску на густину попередньо спечених карбидовольфрамових циліндричних зразків з твердих сплавів ВК20 і ВН20 відповідно з кобальтовою і нікелевою зв'язками при спіканні у вакуумі при температурах 1400 і 1460 °С. Відмінність наведеного методу одержання сплавів від широко використовуваного методу гарячого пресування полягає в тому, що при спіканні твердосплавної заготовки під тиском не застосовується графітова прес-форма, яка призводить до надлишкового навуглецювання заготовки. Наведено параметри спікання вказаних сплавів під дією зовнішнього одноосьового тиску: напруження стискання при кінцевому спіканні (від 0 до 0,7 МПа), температура попереднього, повторно-попереднього і кінцевого спікання сплавів у метано-водневому середовищах (МВС).

Побудовано графікі залежності густини сплавів, попередньо спечених за різними варіантами, від тривалості дії напруги стискування при кінцевому спіканні у вакуумі при різних температурах. Максимальні значення щільності сплавів ВК20 і ВН20, які склали відповідно до 13,77 і 13,75 г/см^3, отримані при спіканні при температурі 1460 °С і тривалості дії (впродовж 30 хв) напруги стискування 0,6 МПа. Підвищення вказаної напруги до максимального (0,7 МПа) при температурі спікання 1400 °С за 30 хв дії навантаження не привело до підвищення густини сплавів до максимального значення.

Ключові слова: *твердий сплав, тиск, густина, спікання, температура*

В роботі наведено результати аналізу впливу зовнішнього одноосьового статичного тиску (0,6 та 0,7 МПа) різної тривалості дії на густину після спікання у вакуумі попередньо спечених при різних режимах карбідовольфрамових твердих сплавів ВК20 та ВН20 відповідно до кобальтової (80% WC + 20% Co) та нікелевої зв'язок (80% WC + 20% Ni) при температурах 1400 та 1460 °С. Відмінність наведеного методу одержання сплавів від широко використовуваного методу гарячого пресування полягає в тому, що при спіканні

твердосплавної заготовки під тиском не застосовується графітова прес-форма, яка призводить до надлишкового навуглецювання заготовки. Крім того, використання графітової форми, як правило, погіршує умови праці та підвищує собівартість виробів. Однією із відмінностей наведеного методу одержання сплаву є прикладання тиску тільки до торця циліндричної заготовки. За такої схеми навантаження заготовка, яка спікається, деформується з утворенням так званої «бочки».

Мета роботи – дослідити вплив різної величини одноосьового тиску на зміну густини попередньо спечених карбідовольфрамових твердих сплавів ВК20 та ВН20 відповідно з кобальтовою та нікелевою зв'язками, при спіканні у вакуумі при температурах 1400 та 1460 ºС.

Марки вихідних порошкових сумішей, особливості та тривалість підготовки їх з метою одержання досліджуваних зразків та їх розміри, значення середнього розміру зерна карбіду вольфраму, особливості визначення кількості загального вуглецю, особливості випалювання каучуку та нормалізуючі добавки наведено в [1–3].

Параметри спікання вказаних сплавів під дією зовнішнього одноосьового напруження були такими:

– напруження стискання при кінцевому спіканні (0 – 0,7 МПа);
– температура випалювання каучуку у МВС (1060 ^{0}С);
– температура нормалізуючого спікання у МВС (1150 ºС) ;
– температура попереднього спікання у МВС (1250 ^{0}С);
– температура повторного попереднього спікання у вакуумі (1350 ºС);
– температура кінцевого спікання у вакуумі (1350, 1400 та 1460 ºС).

Зовнішній вигляд циліндричного зразка, попередньо спеченого у відповідних режимах у МВС та вакуумі і вільно кінцевоспеченого у середовищі вакууму, показано на рис. 1, *а*, а спеченого у вакуумі під впливом одноосьового тиску з різним ступенем осадження по вертикальній осі – на рис. 1, *б*.



а *б*

Рис. 1. Типовий зовнішній вигляд твердосплавного зразка, спеченого в вакуумі після попереднього спікання у МВС (а), а також зразка, кінцевоспеченого (з утворенням форми «бочка») у вакуумі під впливом одноосьового тиску з різним ступенем усадки (б)

Залежності густини сплавів, попередньо спечених за різними варіантами, під дією різного зовнішнього напруження стиску та різною тривалістю, яка не перевершує 30 хв, при кінцевому спіканні у вакуумі при різних температурах наведені на рис. 2–10.

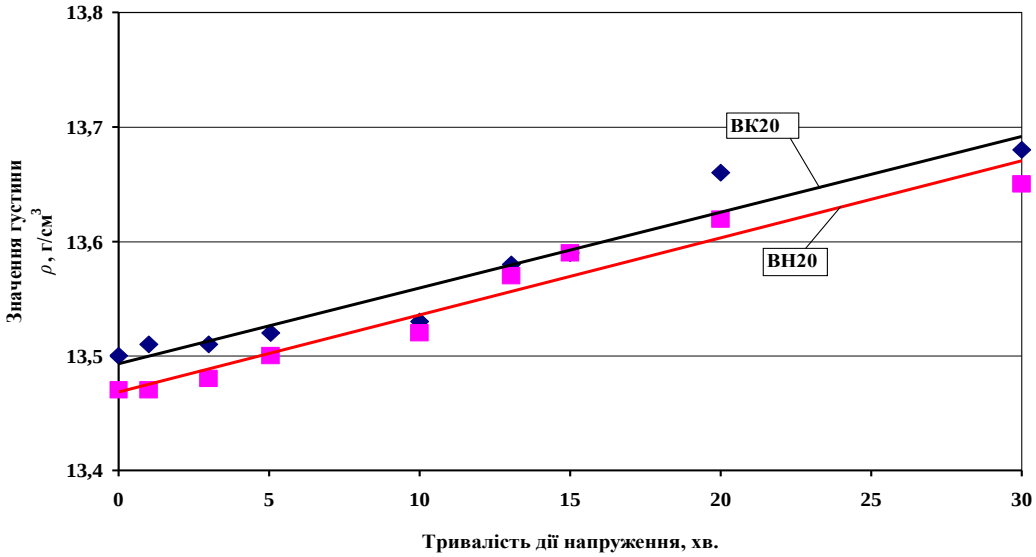


Рис. 2. Залежність густини, попередньо спечених за першим варіантом твердих сплавів ВК20 та ВН20 під дією напруження стиску 0,7 МПа, від тривалості дії напруження при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1400 °С

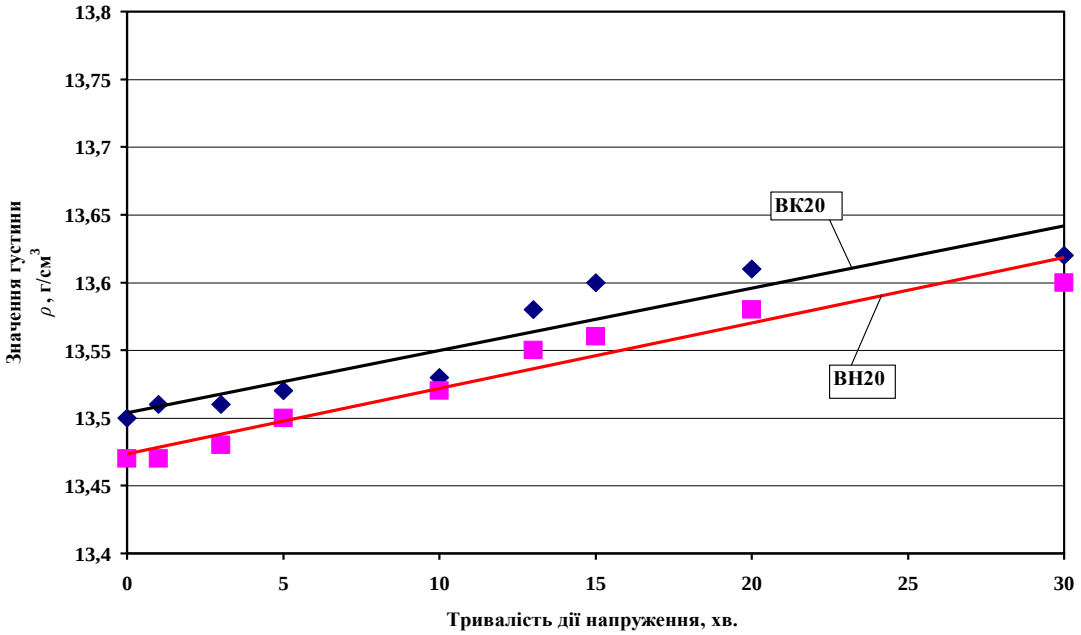


Рис. 3. Залежність густини твердих сплавів ВК20 та ВН20, попередньо спечених за другим варіантом під дією напруження стиску 0,7 МПа, від тривалості його дії при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1400 °С

З наведених на рис. 2 та 3 графіків видно, що ускладнення варіанта попереднього спікання сплавів призводить до зниження інтенсивності процесу ущільнення.

Досягнення максимального значення густини сплавів спостерігається при підвищенні температури спікання з 1400 °С (рис. 2, 3) до 1460 °С (рис. 4, 5) і проходить при зниженні напруження стиску з 0,7 до 0,6 МПа.

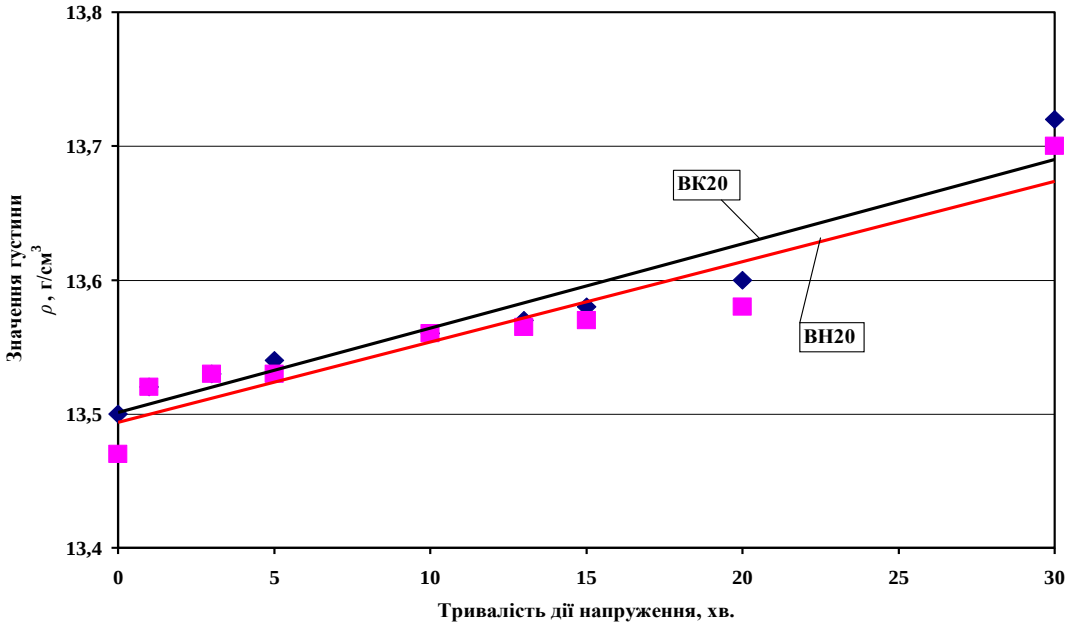


Рис. 4. Залежність густини твердих сплавів ВК20 та ВН20, попередньо спечених за першим варіантом під дією зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа, від тривалості дії напруження при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1460 °С

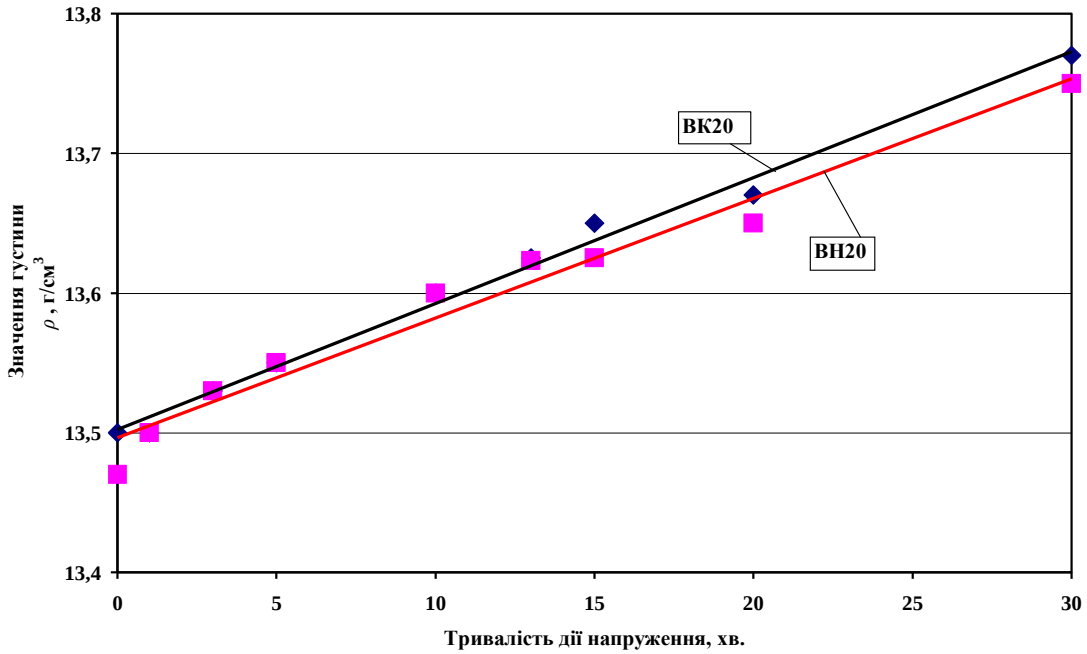


Рис. 5. Залежності густини твердих сплавів ВК20 та ВН20, попередньо спечених за другим варіантом під дією зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа, від тривалості його дії при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1460 °С

Інтенсивність підвищення значення густини залежно від тривалості дії напруження стиску сплавів, попередньо спечених за першим варіантом, не змінилась (рис. 4 та 6). Однак

ускладнення варіанта попереднього спікання сплавів призвело до зростання інтенсивності підвищення значення густини більш ніж у півтора рази (рис 3, 5).

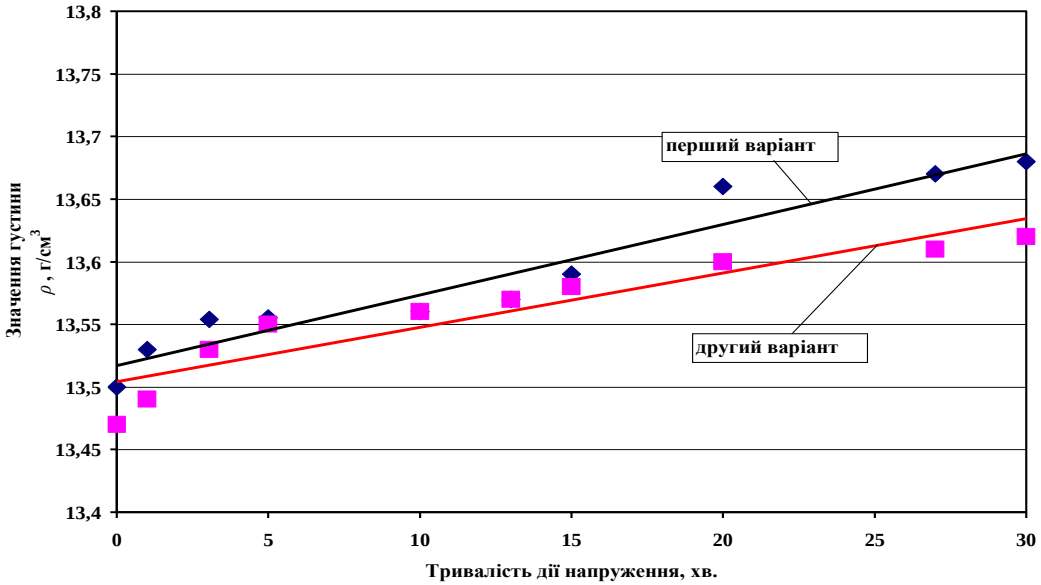


Рис. 6. Залежності густини, попередньо спеченого за 1 та 2 варіантами твердого сплаву ВК20 під дією зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа, від тривалості його дії при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1400 ℃

Із аналізу рис. 6–8, де наведені особливості ущільнення твердого сплаву ВК20 при його спіканні при температурах 1400 та 1460 ℃ під дією зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа та 0,7 МПа різної тривалості дії, випливає, що при переході попереднього спікання сплаву від першого до другого варіанту інтенсивність процесу ущільнення зменшується у 1,2 рази.

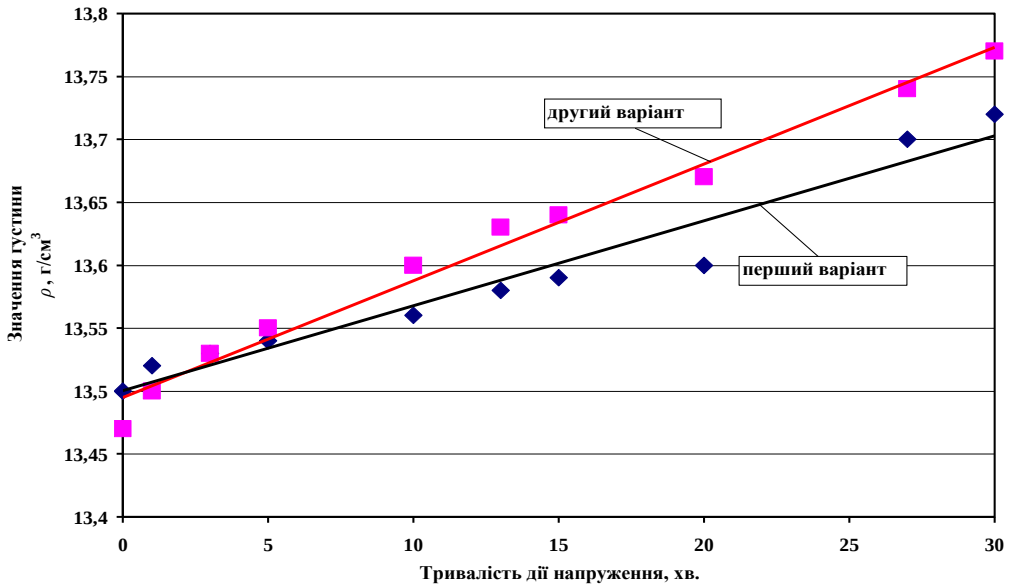


Рис. 7. Залежність густини попередньо спеченого за першим та другим варіантами твердого сплаву ВК20 під дією зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа, від тривалості дії напруження стиску при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1460 ℃

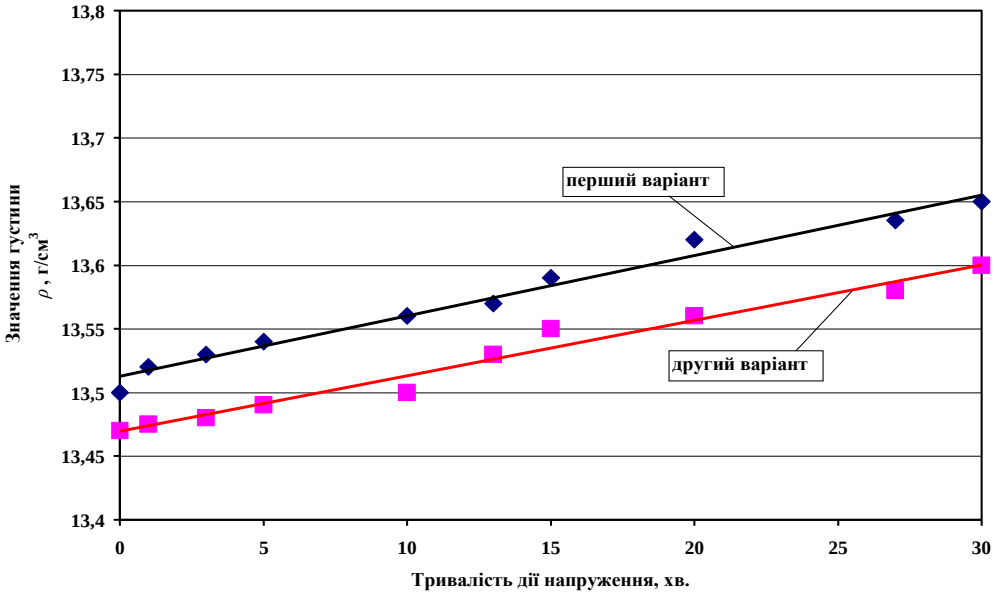


Рис. 8. Залежність густини сплаву ВН20, попередньо спеченого під дією напруження стиску 0,7 МПа за 1 та 2 варіантами, від тривалості дії напруження стиску при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1400 °С

З ростом тривалості дії напруження стиску до 30 хв густина зростає від майже однакових значень при спіканні сплаву за першим варіантом без дії зовнішнього напруження стиску до значень, що перевищують густину сплаву, спеченого за другим варіантом.

Майже аналогічна картина спостерігається при спіканні твердого сплаву ВН20 за першим та за другим варіантами при температурі 1460 °С (рис. 9).

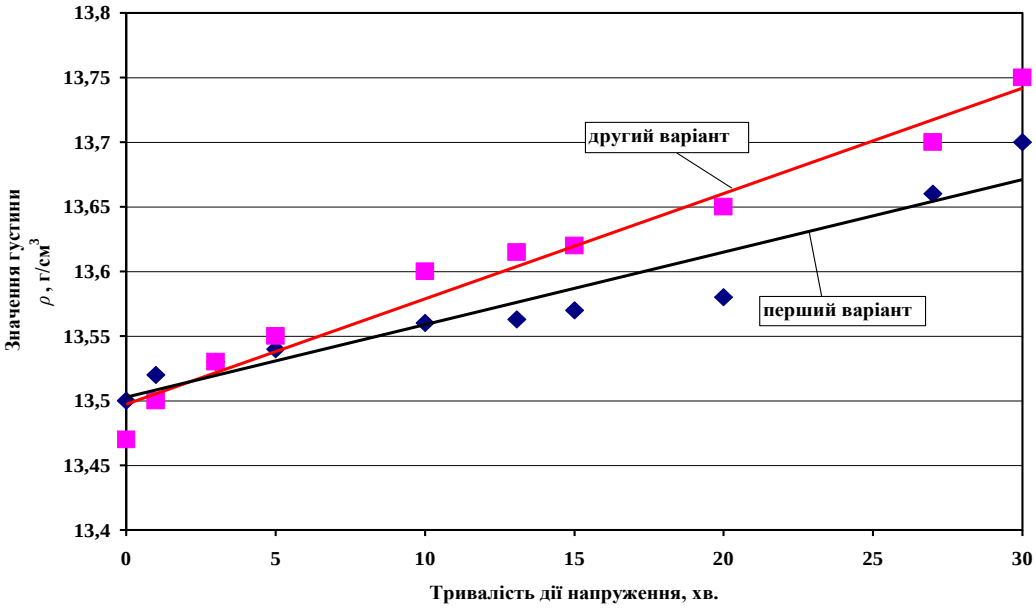


Рис. 9. Залежність густини сплаву ВН20, попередньо спеченого під дією напруження стиску 0,6 МПа за 1 та 2 варіантами, від тривалості дії напруження стиску при кінцевому спіканні у вакуумі при температурі 1460 °С

Якщо при температурі спікання 1400 ºС інтенсивність збільшення густини сплаву майже дорівнює інтенсивності збільшення тривалості дії зовнішнього напруження стиску, то при температурі спікання 1460 ºС, та зростанні тривалості дії напруження до 30 хв абсолютні значення густини зростають від майже однакових значень при спіканні сплаву за першим варіантом без дії зовнішнього напруження стиску до значень, що перевищують густину сплаву спеченого за другим варіантом.

Висновки

1. Зростання значень густини сплавів попередньо спечених при температурі 1400 ºС по обох варіантах спостерігається при дії зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа тривалістю у 1 хв.

2. Максимальні значення густини сплавів ВК20 та ВН20 спостерігаються при спіканні при температурі 1460 ºС та тривалості дії зовнішнього напруження стиску 0,6 МПа у 30 хв і становлять відповідно 13,77 г/см^3 та 13,75 г/см^3.

3. Підвищення дії зовнішнього напруження стиску до 0,7 МПа тривалістю рівній 30 хв при температурі спікання 1400 ºС не забезпечило максимального значення густини сплавів.

Исследовано влияние величины одноосевого давления на плотность предварительно спеченных карбидовольфрамових цилиндрических образцов из твердых сплавов ВК20 и ВН20 соответственно с кобальтовой и никелевой связками, при спекании в вакууме при температурах 1400 и 1460 °С. Отличие приведенного способа получения сплавов от широко используемого метода горячего прессования заключается в том, что при спекании твердосплавной заготовки под давлением не применяется графитовая пресс-форма, которая приводит к избыточному науглероживанию заготовки. Приведены параметры спекания указанных сплавов под действием внешнего одноосного давления: напряжение сжатия (от 0 до 0,7 МПа) при окончательном спекании, температура выпаливания каучука, а также температуры предварительного, повторно-предварительного и окончательного спеканий сплавов в МВС.

Построены графики зависимости плотности сплавов, предварительно спеченных по различным вариантам, от продолжительности действия напряжения сжатия при конечном спекании в вакууме при разных температурах. Максимальные значения плотности сплавов ВК20 и ВН20, которые составили соответственно 13,77 и 13,75 г/см^3, получены при спекании при температуре 1460 °С и продолжительности действия (в течение 30 мин.) напряжения сжатия 0,6 МПа. Повышение указанного напряжения до максимального (0,7 МПа) при температуре спекания 1400 °С за 30 мин. действия нагрузки не привело к повышению плотности сплавов до максимального значения.

***Ключевые слова**: твердый сплав, давление, плотность, спекание, температура*

V. P. Bondarenko, M. O. Yurchuk, S. I. Shestakov, A. M. Baranovsky
V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

THE EFFECT OF THE DURATION OF EXTERNAL UNIAXIAL COMPRESSION ON THE DENSITY OF HARD ALLOYS VK20 AND VN20 DURING THEIR FINAL SINTERING IN VACUUM

The influence of the uniaxial pressure on the density of previously sintered wolfram carbide cylindrical specimens from VK20 and VN20 hard alloys with cobalt and nickel ligaments, respectively, during sintering in vacuum at temperatures of 1400 and 1460 ° C was investigated. The difference between the above method of producing alloys and the widely used method of hot pressing lies in the fact that during sintering of the carbide blank under pressure, a graphite mold is not used, which leads to excessive carburization of the blank. The parameters of sintering of these alloys under the action of external uniaxial pressure are given: compression stress (from 0 to 0.7 MPa) during final sintering, rubber ejection temperature, as well as temperature of preliminary, re-preliminary and final sintering of alloys in a methane-hydrogen environment.

Graphs were plotted for the density of alloys previously sintered in different variants as a function of the duration of the compression stress during final sintering in vacuum at different temperatures. The maximum density values of the VK20 and VN20 alloys, which were 13.77 and 13.75 g/cm^3, respectively, were obtained by sintering at a temperature of 1460 °C and an external compressive stress of 0.6 MPa (for 30

minutes). Increase the specified voltage to the maximum (0.7 MPa) at a sintering temperature of 1400 °C in 30 minutes the action of the load did not lead to an increase in the density of the alloys to the maximum value.

Key words: *hard alloy, compression, density, sintering, temperature*

Література

1. Бондаренко В. П., Юрчук Н. А. Спекание твердого сплава ВК15 под действием сжимающего напряжения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005.– Вып. 8. – С. 249–255.
2. Бондаренко В.П., Юрчук М.О. Результати дослідження впливу умов спікання твердого сплаву ВН 20 (80% WC + 20% Ni) у вакуумі під зовнішнім одноосьовим тиском на його усадку та густину // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017.–Вып. 20. – С. 430–439.
3. Бондаренко В.П., Юрчук М.О. Вплив зовнішнього одноосьового стиску на структуру та властивості попередньо спеченого твердого сплаву ВН 20 (80% WC + 20% Ni) при кінцевому спіканні у вакуумі // Породоразрушающий и металлообрабатывающий інструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2018. –Вып. 21. – С. 352–360.

Надійшла 21.06.19

References

1. Bondarenko, V .P., & Yurchuk N. A. (2005). Spekaniye tverdogo splava VK15 pod deystviyem szhimayushchego napryazheniya [Sintering of hard alloy VK15 under the action of compressive stress]. *Porodorazrushaiushchii i metaloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniya i primeneniia. – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, Vol. 8,* 249–255 [in Ukrainian].
2. Bondarenko V. P., & Yurchuk M. O. (2017). Rezultaty doslidzhennya vplyvu umov spikannya tverdoho splavu VN 20 (80% WC + 20% Ni) u vakuumi pid zovnishnim odnoosovym tyskom na yoho usadku ta hustynu [Results of the study of the influence of the conditions of sintering of a solid alloy VH 20 (80% WC + 20% Ni) in a vacuum under external uniaxial pressure on its shrinkage and density]. *Porodorazrushaiushchii i metaloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniya i primeneniya. – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, Vol. 20,* 430–439 [in Ukrainian].
3. Bondarenko V. P., & Yurchuk M. O. Vplyv zovnishnoho odnoosovoho stysku na strukturu ta vlastyvosti poperedno spechenoho tverdoho splavu VN 20 (80% WC + 20% Ni) pry kintsevomu spikanni u vakuumi [Influence of external single tanning on structure and function of previously cleaned solid alloy VN 20 (80% WC + 20% Ni) at the end of victory success]. *Porodorazrushaiushchii i metaloobrabatyvaiushchii instrument - tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya. – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, Vol. 21*, 352–360 [in Ukrainian].

УДК 621.762 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-370-377

М. М. Прокопів, **О. В. Харченко** кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, E-mail: keramtex@ukr.net: injenner214@bigmir.net

ВПЛИВ УМОВ СПІКАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ ІНСТРУМЕНТУ ІЗ ОСОБЛИВОДРІБНОЗЕРНИСТОГО СПЛАВУ WC-6Co

Подано результати дослідження впливу умов спікання на структуру, фізико-механічні властивості особливодрібнозернистого твердого сплаву WC-6Co і експлуатаційну стійкість інструменту із нього в умовах розточування отворів малого діаметра. Встановлено, що пластини виготовлені по технології ВКС за спеціально розробленим режимом і електроспіканням при розточуванні отвору Ф 25 мм в деталі сталі 20Х13 забезпечують обробку з точністю ± 0,05 мм на довжині відповідно 300 і 200 мм. Ціна пластин після ВКС в 5 разі менша, ніж ціна пластин після ЕС

***Ключові слова**: спікання, вакуумне, вакуумно-компресійне, електроспікання, розточування, точність отворів*

На сьогодні в металообробній галузі існує гостра проблема заміни шліфування на високопродуктивну лезову обробку отворів малого діаметру у виробах із високозносостійких матеріалів спеціального призначення.

Для проведення даної операції робоча частина різальної крайки пластини повинна мати гострий (>80°) і малий радіус (0,1–0,2 мм). Такі умови роботи металорізального інструменту згідно ISO класифікуються, як важкі умови. Тому матеріал для виготовлення такого інструменту, крім високої твердості, повинен мати і високу механічну міцність.

Для розточування отворів в деталях із жароміцних і нержавіючих сталей, чавунах і алюмінієвих сплавах згідно ІСО рекомендується використовувати особливодрібнозернистий твердий сплав (ТС) WC–6Co під маркою ВК60М [1, 2].

Відомо, що експлуатаційні властивості твердих сплавів, крім властивостей вихідних порошків, залежать і від умов спікання.

Так традиційні технології спікання: в метано-водневому середовищі [3] і в вакуумі [4], які були розроблені ще в 30–40-х роках минулого сторіччя, не забезпечують формування структури ТС з повністю ліквідованими залишковими мікропорами, що негативно впливає на їх якість.

На сьогодні провідні фірми світу в промисловій технології виготовлення твердосплавного інструменту застосовують вакуумно-компресійне спікання (ВКС) під тиском газу до 10 МПа [5]. Останнім часом інтенсивно розробляється технологія електроспікання [6].

Вітчизняні виробники твердосплавної продукції з об'єктивних економічних причин продовжують використовувати традиційні технології спікання твердосплавного інструменту невисокої якості.

В ІНМ НАН України проведено комплексні дослідження закономірностей впливу тиску газу при ВКС на структуру, фізико-механічні і експлуатаційні властивості різних марок твердого сплаву [7–10].

Значно вищий, ніж при ВКС, рівень твердості і тріщиностійкості твердого сплаву ВК6ОМ було досягнуто при електроспіканні (ЕС) в твердій фазі [6].

В [10, 11] показано, що експлуатаційні властивості інструменту із твердих сплавів не завжди корелюються з їх структурними і фізико-механічними характеристиками.

На сьогодні нам невідомо, в яких умовах спікання можна досягти максимальної стійкості інструменту із твердого сплаву ВК6ОМ при розточуванні отворів малого діаметру.

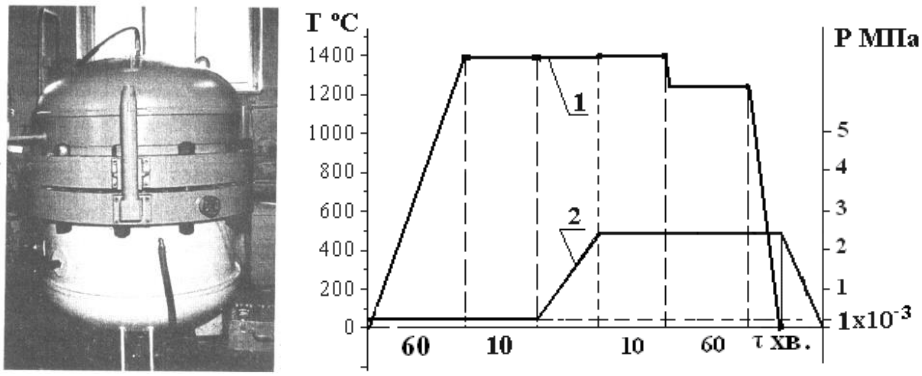
Мета дослідження – визначити вплив умов спікання на властивості та експлуатаційну стійкість інструменту із твердого сплаву ВК6ОМ в умовах розточування отворів малого діаметру.

Матеріали і методи дослідження

Для виготовлення зразків використовували стандартну суміш ВК6ОМ виробництва (1998 р.) Кіровградського заводу твердих сплавів.

Одну партію (Р1) зразків одержували вакуумним спіканням (ВС) в печі СШВэ 1,25 при $p= 10^{-2}$ МПа, Т= 1450 °С та ізотермічній витримці τ=20 хв.

Другу партію (Р2) одержували (ВКС) в розробленій в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України лабораторно-промисловій установці (рис. 1 *а*), по спеціальному розробленому на основі результатів досліджень [6, 9, 12] режиму (рис. 1 *б*) під тиском газу 3 МПа.



а *б*

Рис. 1. Лабораторно-промислова установка (а) та режим вакуумно-компресійного спікання (б) для спікання твердих сплавів WC-Co груп М та ОМ: 1 – графік температури; 2 – графік тиску

Як видно із рис. 1 *б* особливістю даного графіка є висока швидкість напуску газу до робочої величини після стадії вакуумного спікання, короткочасна витримка при температурі (Т=1450 °С) рідкофазного спікання і підстуження з витримкою до температури 1200 °С твердофазного спікання.

В таких умовах спікання мінімізуються процеси рекристалізації, карбідних зерен в структурі твердого сплаву, рівень залишкової мікропористості збільшується вплив твердофазних реакцій. Це забезпечує високу міцність як міжзеренних границь так і всього сплаву, також його міцність, твердість.

Виготовлення третьої (Р3) партії зразків проводили методом електроспікання (ЕС) в установці [9] під тиском 40 МПа і температурі 1320°С впродовж 10 хв.

Дрібну мікропористість (до 50 мкм), прошарки зв'язки на основі Со і зерна WC досліджували за ГОСТ 9391-80 на оптичному мікроскопі МІМ-6 при збільшенні в 100. Розподіл зерен за фракціями визначали методом Глаголєва при збільшенні в 1350 на травлених у реактиві Муракамі шліфах за допомогою оптичного мікроскопу МИМ-8М та мікроскопу ЛОМО «Метам Р-1». Поверхні зломів на РЕМ (*Carl Zeiss Jena*)

Густину сплаву вимірювали методом гідравлічного зважування. Коерцитивну силу спечених зразків визначали за допомогою коерцитиметра ИКС–96М згідно ГОСТ 24915-81. Твердість твердих сплавів визначали за методикою Віккерса (ГОСТ 2999-75). Границю міцності при вигині (R_{bm}) (МПа) визначали за методикою згідно з ГОСТ 18288-94.

Дослідження експлуатаційної стійкості проводили при розточуванні отвору діаметром 25 мм в заготівці із сталі 20Х13 (ГОСТ 5632-72, $\sigma_в$ = 647 МПа, НВ 197) довжиною 200 мм. В якості різальної пластин використовували штабки розміром 5Ч5Ч15 мм. Заточку різальних крайок виконували як для пластин (Тип 06330 ГОСТ 25397-90). Радіус при вершині складав 0,2 мм.

Режими операції розточування наступні: швидкість різання – 150 м/хв.; глибина різання – 0,2 мм, подача – 0,11 мм/об.

В якості критерію зношування було взято величину $h_з$ мм стрічки зношення на задній поверхні різальної крайки. Вимірювання $h_з$ проводили через кожні 5 хв. точіння на інструментальному мікроскопі МИМ-8М із збільшенням в 500 раз.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження структурних та фізико-механічних властивостей сплаву ВК6ОМ після спікання в різних умовах наведено в таблиці.

Структурні характеристики, фізико-механічні властивості твердого сплаву ВК6ОМ, які спікали за різними технологіями

Характеристика сплаву	Технології спікання		
	ВС (Р1)	ВКС (Р2)	ЕС (Р3) [8]
Коерцитивна сила H_c, кА/м	150	180	215
Густина γ, г/см^3	14,65	14,78	14,95
Твердість HRa	89,7	91,2	93,2
Границя міцності під час згинання R_{bm}, МПа	1450	1756	1895
Тріщиностійкість, K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	11,1	11,8	15,3
Середній розмір зерна d_{wc}, мкм	1,51	1,42	1,13
Об'ємна пористість, %	Д2 0,02-Д3 0,03	А1 0,1	А1 0,01
Кількість пор розміром > 50 мкм	62х5, 51х3	-	-
Розмір великих зерен WC та їх скупчень, мкм	10-15 (20)	8–12	8-10
Розмір кобальтової фази, мкм	0,5-1,5 (2,5)	0,5-1,2	0,5-0,8

З аналізу даних в таблиці видно, що в структурі зразків після спікання у вакуумі, Р1 (рис. 2 *а*), як і очікувалось, присутні залишкові мікропори (вказано стрілками) на рівні Д2 0,02-Д3 0,03 і окремі крупні пори розміром >50 мкм.

У структурі зразків Р2 після ВКС і Р3 після ЕС присутня залишкова мікропористість на рівні відповідно А1 0,1 і А1 0,01 а окремі крупні пори розміром >50 мкм взагалі відсутні. Це відповідає аналогічним характеристикам імпортного аналогу. За розміром карбідних зерен структура зразків Р1 і Р2 класифікується як дрібнозерниста (діапазон 1,30–1,50 мкм). При цьому розмір карбідних зерен для зразка Р2 на 0,1 мкм більший, ніж відповідний розмір в структурі зразка Р3.

Зразки Р3 після ЕС мають найвищі характеристики густини, міцності при вигині, твердості і тріщиностійкості.

За комплексом структурних характеристик і фізико-механічних властивостей зразки твердого сплаву ВК6ОМ одержані ЕС, у найбільшій мірі відповідають рівню властивостей, які повинні мати тверді сплави для роботи у важких умовах точіння.

На рис. 2 наведено мікроструктури і фрактограми зразків Р1, Р2 і Р3. Фотографія мікроструктури зразка Р3 ідентична фотографії мікроструктурі зразка Р2.

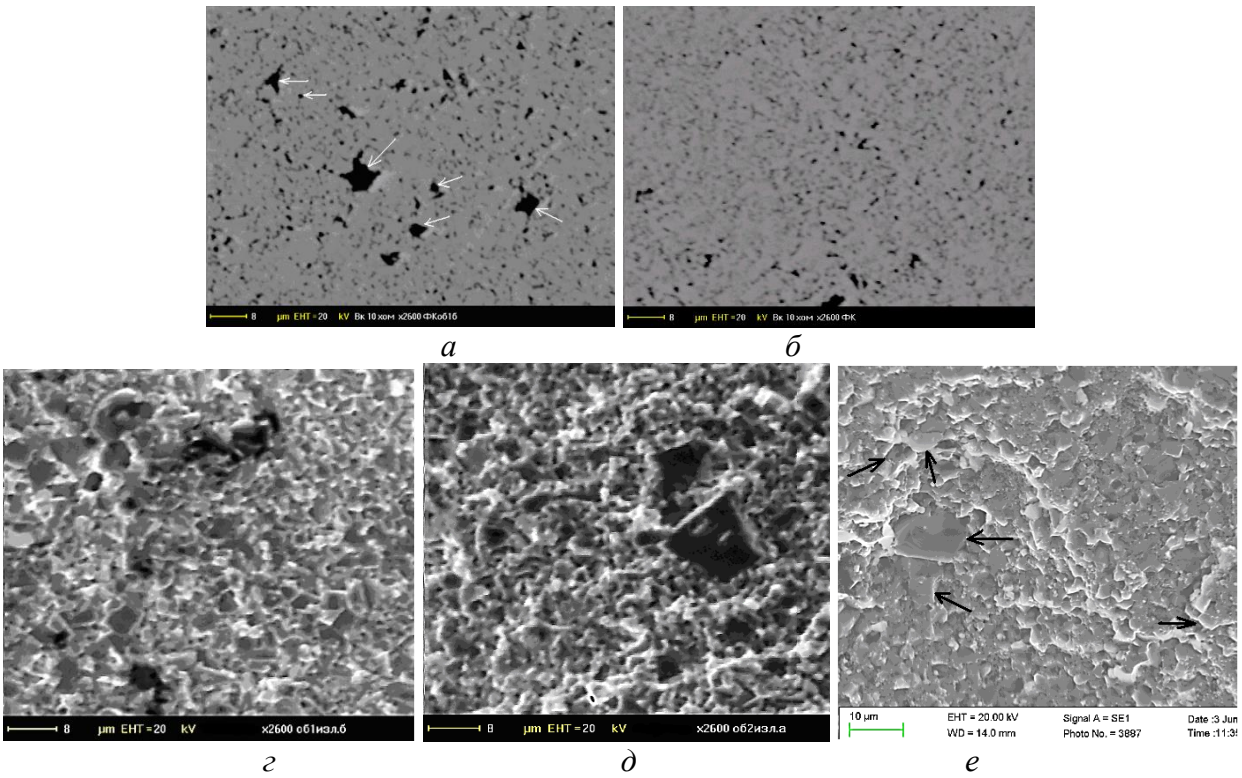


Рис. 2 Мікроструктури (а, б) та фрактограми (г – е) зразків спечених: а, г – вакуумне спікання Р1; б, д – вакуумно-компресійне спікання (Р2); е – електроспікання Р3.

Як видно з фрактограм (рис. 2 *г, д, е*) в об'ємі зразків незалежно від способу спікання присутні крупні зерна WC, розміром більше 12 мкм та їх скупчення (показані стрілками). Для зразків Р1і Р2 їх присутність часто обґрунтовується рекристалізаційними процесами, які характерні при рідкофазному спікання твердих сплавів. Наявність їх в структурі зразку після ЕС (рис. 2 *е*) у твердій фазі вказує на те, що вони були присутні у вихідній суміші.

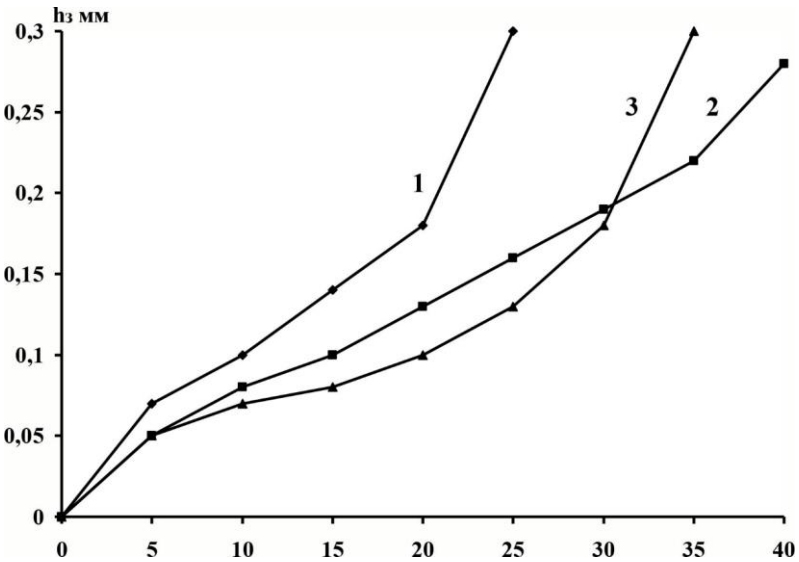


Рис. 3 Кінетичні графіки зміни розміру $h_з$ стрічки зносу на задній поверхні пластин в залежності від умов їх спікання: 1 – Р1; 2 – Р2; 3 – Р3

Із рис. 2 *г* видно, що переважна частина зерна WC в зразку після ВС має огранену рекресталізовану форму. Важливо відмітити, що на зображенні поверхні злому зразка після ВС велику (до 30%) площу займають плоскі фасетки. Це свідчить про транскристалітне руйнування карбідних зерен.

В зразку Р2 після плоскі фрагменти структури не перевищує 15 %. Тобто розроблена технологія ВКС зменшує процес рекресталлізації карбідних зерен.

Базуючись на вищенаведених результатах досліджень, можна спрогнозувати збільшення експлуатаційної стійкості зразків із твердого сплаву ВК6ОМ, які спікалися в ряду ВС→ ВКС→ЕС.

Результати дослідження зношування різальних пластин із твердого сплаву ВК6ОМ після спікання в аналогічних вищенаведених умовах представлені на рис. 3.

Характеризуючи графіки стійкості встановлено, що у пластин Р1 вже після 10 хв. роботи величина зносу по задній поверхні почала катастрофічно рости, що впливає на точність поверхні отвору. За цей час пластина обробила 120 мм поверхні отвору. При цьому припуск на розмір становив ±0,25 мм.

Для пластин Р2 до 30 хв. $h_з$= 0,17 мм відбувається стабільна інтенсивність зносу впродовж 25 хв. точіння. За цей час пластина обробила 290 мм. Характерно, що з 30 до 40 хв. точіння інтенсивність зношування не змінюється.

Аналогічні до пластини Р3 показники має пластина Р3 (гр.3) до 30 хв точіння. Разом з тим, після 30 хв точіння інтенсивність зношування починає різко зростати.

Проведені перерахунки часу роботи на довжину оброблюваної поверхні показали:

– для отримання точних отворів по розміру з жорсткими допусками (±0,05 мм) і довжиною до 200 мм необхідно використовувати пластини виготовлені по технології ВКС і електроспікання.

Використання пластин Р3 дозволяє обробити отвори на 20% довші, ніж пластина Р2, довжини, але з припуском ±0,08 мм.

Враховуючи, що ціна пластин після ЕС в 5 разів більша ніж у ВКС можна сказати, що за критерієм ціна – якість останні більш конкурентними для виготовлення таких деталей.

Висновки

Показано, що фізико-механічні властивості твердого сплаву ВК6ОМ збільшується в залежності від умов спікання в ряду: вакуумне – вакуумно-компресійне – електроспікання.

Пластини після ВС непридатні для високоточного розточування отворів малого діаметру.

Для високоточної (±0,05 мм) обробки отворів малого діаметру необхідно використовувати в першому варіанті пластини після ЕС, а в другому варіанті пластини ВКС.

Пластини після ВКС мають переваги перед пластинами ЕС при збільшенні довжини отворів, або їх кількості.

За критерієм ціна-якість пластини після ВКС мають значну перевагу перед пластинами після ЕС.

Представлены результаты исследования влияния условий спекания на структуру и свойства особомелкозернистого твердого сплава WC-6Co на эксплуатационную стойкость в условиях расточки отверстий малого диаметра. Установлено, что пластины изготовленные по технологии электроспекания при расточке отверстия диаметром 25 мм в стали 20Х13 выдерживают допуск ± 0,05 мм на длине до 200 мм. При расточке длинномерных отверстий и допуска на размер ± 0,15 мм необходимо использовать пластины изготовленные по технологии вакуумно-компрессионного спекания.

***Ключевые слова**: спекание, вакуумное, вакуумно-компрессионное, электроспекание, расточка, точность отверстий*

N. M. Prokopiv, O. V. Kharchenko
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

THE INFLUENCE OF SUCTIONING CONDITIONS ON THE PROPERTIES AND THE PERFORMANCE OF THE INSTRUMENT OF THE SPECIFIC VOLTAGE SULFUR WC-6Co ALLOY

The results of the study of the influence of the conditions of sintering on the structure, physical and mechanical properties of especially fine-grained solid alloy WC-6Co and the operational stability of the tool from

it in conditions of boring of small-diameter openings are presented. It was established that the plates, which are manufactured using the technology of VCS under a specially developed mode of electrical welding during the boring of the 25 mm hole in the 20X13 steel part to provide machining with an accuracy of ± 0.05 mm in length, respectively, of 300 and 200 mm. The price of plates after VCS is 5 times less than the price of plates after the EU.

***Key words**: sintering, vacuum, vacuum-compression, electric welding, boring, precision of openings*

Література

1. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковський В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 464 с.
2. Стандарт ISO 9001.
3. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемй газовой среде. – Киев: Наук. думка, 1995, – 202 с.
4. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 416 с.
5. Chen H., Zwang D., Li Y., Chen J. High performance sinter – HIP for hard metals // Proc. 15 Intern. Plansee Seminar 2001, V. 2. – P. 180–188.
6. Structure and properties of solid ВК6-ОМ alloy after electrosintering / N. M. Prokopiv, E. S. Gevorkyan, O. V. Harchenko et al. // Functional Materials. – 2018. – 25. – N 2. – P. 267–273.
7. Прокопів М. М., Харченко О. В**.** Вплив величини тиску при охолодженні на структуру та властивості сплаву ВК10 ОМ після компресійного спікання під тиском газу. // Вісник національного Технічного університету «ХПІ». –Харків НТУ «ХПІ», – 2013. – Вип. 57. – С. 149–154.
8. Прокопів М. М., Харченко О. В., Лукаш В. А., Цап І. В. Експлуатаційна стійкість інструменту із дрібнозернистого сплаву WC–8Co після вакуумно-компресійного спікання в різних умовах зварювання тертям з перемішуванням // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2017. – № 3 (64). – С. 144–148.
9. Патент України № 85351. МПК B22F 3/12 (2006.01), C22C 1/05. Спосіб одержання твердих сплавів. / М. М. Прокопів, О. В. Харченко, Н. М. Прокопів. – Опубл. 12.01. 09; Бюл. № 1.
10. Прокопів Н. М., Бондаренко В. П., Харченко О. В., Цап І. В.. Вплив умов спікання сплаву ВК10 ОМ на кінетику й механізми зносу його в умовах чистового та ударного точіння // Матер. наук.-техн. конф. «Інтерпартнер 2008». – 2008. – С. 312–327.
11. Прокопів М. М., Харченко О. В. Вплив відпалу у вакуумі сплаву ВК10 ОМ, спеченого у метано-водневому середовищі, на його структуру, фізико-механічні властивості, кінетику та механізми зносу в умовах різання // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. № 12. – С. 431–437.
12. Патент України № 101722. Спосіб виготовлення високощільних дрібнозернистих твердих сплавів / М. М. Прокопів, О. В. Харченко, Н. М. Прокопів, Ю. Д. Сердюк. – Опубл. 25.04.13; Бюл. № 8.

Надійшла 16.05.2019

References

1. Panov, V. S., Chuvilin, A. M., & Falkovskii, V. A. (2004). *Tekhnolohiia I svoistva spechennykh tverdykh splavov I izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered solid alloys and products from them]*. – Moskwa: MISiS [in Russian].
2. Standard ISO 9001.
3. Bondarenko, V. P., & Pavlotskaya, E. G. (1995). *Spekanie volframovykh tverdykh splavov v pretsizionno kontroliruemoi hasovoi srede [Sintering of tungsten solid alloys in a precisely controlled gas environment]*. – Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
4. Falkovskii, V. A, & Klyachko, L. I. (2005). Tverdye splavy [Solid Alloys]. Moskwa: Izdatelskii dom " Ruda I metally" [in Russian].
5. Chen H., Zwang D., Li Y., & Chen J. (2001). High performance sinter – HIP for hard metals. *Proc. 15 intern. Plansee Seminar, V.2*, 180–188.
6. Prokopiv, N. M., Gevorkyan, E. S., Harchenko, O. V., et al. (2018). Structure and properties of solid BK6-OM alloy after electrosintering. *Functional Materials, 25, 2*, 267–273.
7. Prokopov, M. M., & Kharchenko, O. V. (2013) Vplyv velychiny tisku pry okholodzhenni na strukturu ta vlastyvosti splavu VK10OM pislia kompresiinoho spikannia pid tyskom hazu [Influence of the pressure value upon cooling on the structure and properties of the alloy BK10 OM after compression sintering under gas pressure]. *Visnyknatsionalnoho tekhnichnoho universytetu "KhPI" – Bulletin of the National Technical University "KhPI"*, 57, 149–154 [in Ukrainian].
8. Prokopov, M. M, Kharchenko, O. V., Lukash V. A, & Zap I. V. (2017). Ekspluatatsiina stiikist instrumentu ziz dribnozernystoho splavu WC–8Co pislia vakuumno-kompresiinoho spikannia v riznykh umovakh zvariuvannia tertiam z peremishuvanniam [Operational stability of the instrument from fine-grained alloy WC-8Co after vacuum-compression sintering under different conditions of welding with mixing friction*]. Rozvidka ta rozrobka naftovykh I hazovykh rodovyshch – Exploration and development of oil and gas fields, 3 (64),* 144–148 [in Ukrainian].
9. Prokopov, M. M, Kharchenko, O. V., & Prokopov, N. M. (2009). Patent of Ukraine 85351 [in Ukrainian].
10. Prokopov, H. M., Bondarenko, V.P., Kharchenko, O. V., Tsap I.V. Vplyv umov spikannia splavu VK10 OM na kinetiku i mekhanizm yoho znosu v umovakh chystovoho ta udarnoho tochinnia [Influence of the conditions of sintering of the alloy VK10 OM on the kinetics and mechanisms of its wear in the conditions of finishing and impact turning Proceedings from "Interpartner-2008" – *Nauchno-tekhnicheskaia konferentsiia "Interpartner-2008" – Scientific and technical conference "Interpartner 2008"* (pp. 312–327). Kyiv [in Ukrainian].
11. Prokopov, M. M., & Kharchenko, O. V. (2009). Vplyv vidpalu u vakuumi splavu VK10 OM, spechenoho u metano-vodnevomu seredovyshchi, nay oho strukturu, fizuko-mekhanichni vlastyvosti, kinetuku ta mekhanizmu znosu v umovakh rizannia [Influence of annealing in a vacuum of an alloy VK10 OM, sintered in a methane-hydrogen environment, on its structure, physical and mechanical properties, kinetics and mechanisms of wear under cutting conditions]. *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, – P. 431–437[in Ukrainian].

12. Prokopov, M. M, Kharchenko, O. V., Prokopov, N. M., Serdyuk, Yu. D. (2013). Patent Patent of Ukraine 101722 [in Ukrainian].

УДК 620.22:669.018.25 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-377-383

A. F. Lisovsky and S. A. Davidenko

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine. 2, Avtozavodskaia, Kyiv 04074, Ukraine, E-mail: lisovsky@ism.kiev.ua

THERMODYNAMICS of FORMATION LIQUID INTERLAYERS in COMPOSITE MATERIALS

Composite materials consisting of refractory particles and a low-melting binder have been studied. In a composite body the process of the liquid outflow from a capillary into the body bulk have been described in terms of thermodynamics. An equation for the variation of the Helmholtz free energy of a microdispersed system during this process has been derived and the conditions, under which the liquid interlayers are either stable or unstable in the bulk of a composite body, have been established.

***Key words**: composite material, liquid interlayer, thermodynamics*

1. Introduction

The object of the present investigation is composite materials consisting of refractory particles and metallic binder. They include cemented carbides, composite ceramics [1], contact materials [2], structural materials [3], etc. The structure of these materials forms during the liquid phase sintering, after which they present solid–liquid structured dispersed systems. The stability of liquid interlayers in such systems is of great importance for the development of advanced technologies like the capillary welding, formation of mesostructures [4], reinforcing of composite materials with metallic fibers, etc. For these processes to be effective, it is necessary to ensure stability of the liquid interlayer forming in a composite body during the liquid phase sintering. The problem can best be dealt with by first examining it from a thermodynamic standpoint and then explaining certain kinetic characteristics of the formation and disappearance of liquid metallic interlayers within a sintered composite body.

2. Thermodynamic investigation

The Gibbs thermodynamics was used for the study of the stability of liquid interlayers in composite materials [5]. The investigations were made on the model of a system containing a vapor phase *v*, *n* particles of a solid phase *s*, and a liquid *l*. The system contains region *I* filled by particles and a liquid (Fig. 1). Particles *s* formed a refractory skeleton that was saturated by the liquid *l*. In region *I* there was a capillary filled with the liquid *l* (Fig. 1 *a*). Region *II* of the system was filled solely by a vapor phase. In the final state of the system (Fig. 1 *b*) the liquid migrated from the capillary into the bulk of a composite body, the capillary became empty and was filled with the vapor phase. During the migration of the liquid, the particles in the refractory skeleton are regrouped, as a result of which the particle contact surface area A_{ss} decreases, the phase interface area A_{sl} in the composite material increases, and solid-vapor surface A_{sv} appears in the capillary. The process of the capillary emptiness proceeded at a constant temperature and volume of the system. Under these conditions the characteristic function that describes the state of the system is the Helmholtz free energy *F*.

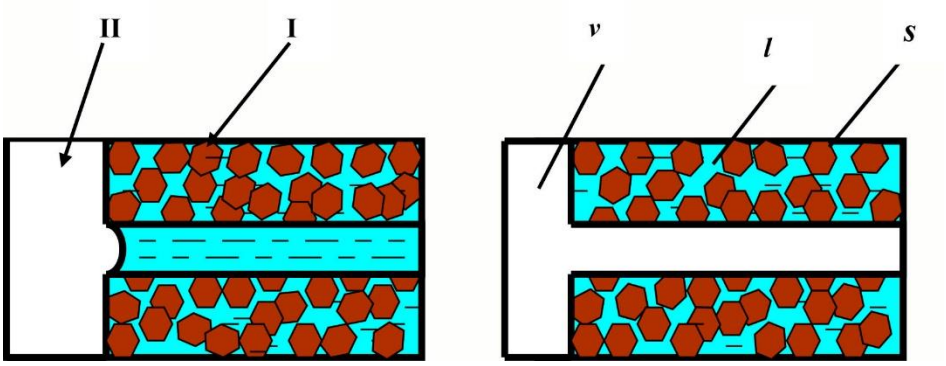


Fig. 1. Model of dispersed solid–liquid–vapor system with liquid interlayer: a – initial; b – final state

The following limitations are imposed on the system:

$$T_s = T_l = T_v = T_{ss} = T_{sl} = T_{sv} = T_{lv} = T = \text{const}, \quad (1a)$$

$$V_s + V_l + V_v = V = \text{const} \quad (1b)$$

$$m_i^{(s)} + m_i^{(l)} + m_i^{(v)} + m_i^{(ss)} + m_i^{(sl)} + m_i^{(sv)} + m_i^{(lv)} = m_i = \text{const}, \quad (1c)$$

$$\mu_i^{(s)} = \mu_i^{(l)} = \mu_i^{(v)} = \mu_i^{(ss)} = \mu_i^{(sl)} = \mu_i^{(sv)} = \mu_i^{(lv)} = \mu_i, \quad (1d)$$

where T is the temperature, V is the volume, m is the amount of the i-th component, μ is the chemical potential, i is the number of components, indices s, l, v, ss, lv, sv, lv indicate that the values they define refer to the corresponding phase, contact surface, or interface.

Limitation (1 *a*) indicates that there are no temperature gradients in the system. The system consists of independent components, which can pass from one phase into the other (1 *c*). Limitation (1 *d*) indicates that there are no chemical gradients in the system. Moreover, we assume that the system is a monodisperse one; the size of particles s remains constant, in the course of the liquid migration a change of the particle shape is possible, while the capillary size and shape do not change.

A change in Helmholtz free energy ΔF in passing of the system from the initial to the final state may be represented as a sum of the variation of Helmholtz free energy ΔF_m of the liquid migration from capillary into the composite body and the variation of Helmholtz free energy ΔF_c of the capillary emptying $\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_c$. The change in the free energy of the system, with allowance for conditions (1a–1d), is described by the expression

$$\Delta F = -V_s \Delta P_s - V_l \Delta P_l - V_v \Delta P_v - \gamma_{ss} \Delta A_{ss} + \gamma_{sl} \Delta A_{sl} + \gamma_{lv} \Delta A_c^{lv} + (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \Delta A_c^{sv}, \quad (2)$$

where P is the pressure, γ is the surface tension, A_c^{lv} and A_c^{sv} are the areas of the capillary surface occupied by the liquid and solid phases, respectively.

To transform Eq. (2), we use the relationships

$$\Delta A_{sl} = 2g \Delta A_{ss} \qquad A_c^{lv} = uA_c \qquad A_c^{sv} = (1-u)A_c \qquad A_c = k_c \frac{V_c}{d_c} \qquad \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\Theta \quad (3)$$

where A_c is the total surface area of the capillary; u is the fraction of the capillary surface occupied by the liquid phase (according to a fundamental theorem of stereology, the fraction of a surface occupied by a phase is equal to the volume fraction of this phase, and hence u is the volume fraction of the liquid phase in the composite body); V_c is the volume of the capillary; d_c is the size of the capillary; k_c is the coefficient allowing for the geometric shape of the capillary; θ is the angle of contact; and g is the coefficient allowing for the change in the geometric shape of the particles.

As the volume of the composite body into which the liquid migrates is many times larger than the volume of the capillary, it is possible, without significantly affecting subsequent derivations, to ignore the effect of the geometric particle shape on the quantity ΔA_{ss} and use the relationship $\Delta A_{sl} = 2\Delta A_{ss}$.

In Eq. (2), $\Delta P_l = 0$ and $\Delta P_v = 0$, since the liquid and the vapor in the system possess the properties of unbounded phases. The refractory particles are a typical example of a phase bounded by an interface, and for them therefore $\Delta P_s \neq 0$. When the liquid penetrates into the interparticle surface in the skeleton, the contact surface becomes replaced by a solid-liquid phase interface. This changes the surface tension of the particles, which brings about a change in their phase pressure. In [6] it is demonstrated that the change in the phase pressure of an assembly of particles induced by their contact surface being replaced by a solid-liquid phase interface is described by the expression

$$\Delta P_s = \frac{2}{3}\frac{\Delta A_{ss}}{V_s}\left(2\gamma_{sl} - \gamma_{ss}\right)$$

from which we have

$$V_s \Delta P_s = -\frac{2}{3}\left(\gamma_{ss} - 2\gamma_{sl}\right)\Delta A_{ss} \tag{4}$$

Taking into account Eqs. (3) and (4), we obtain

$$\Delta F = -\frac{1}{3}\left(\gamma_{ss} - 2\gamma_{sl}\right)\Delta A_{ss} + k_c \frac{V_c}{d_c}\gamma_{lv}\cos\Theta_1, \tag{5}$$

where Θ_1 is the angle of contact of the surface containing portions of the solid and liquid phases, with $\cos\Theta_1 = u + (1-u)\cos\Theta$.

In Eq. (5), the first term describes the energetic changes within the composite body brought about by migration of the liquid phase, while the second term describes the energetic change in the capillary. According to the conditions adopted, the liquid in the capillary is identical in composition to the liquid in the composite body. This liquid wets well the capillary walls, so that $\cos\Theta_1 > 0$, and the second term is always positive. At $\gamma_{ss} < 2\gamma_{SL}$, the first term, too, is positive. This means that in Eq. (5) $\Delta F > 0$, and the capillary cannot be denuded, i.e., the liquid interlayers are stable, and can be preserved within a sintered composite body. If in a composite material $\gamma_{ss} > 2\gamma_{SL}$, the first term is negative, and the stability of the interlayers in the composite body is determined by the relative magnitudes of the first and second terms of Eq. (5). In such a composite body, the liquid interlayers will be stable when

$$k_c \frac{V_c}{d_c}\gamma_{lv}\cos\Theta_1 > \frac{1}{3}\left(\gamma_{ss} - 2\gamma_{sl}\right)\Delta A_{ss} \tag{6}$$

It is convenient to transform this expression bearing in mind that, when a liquid penetrates into a composite body, the change in the contact surface ΔAss can be calculated, with an error 5 — 9%, using the expression [7]

$$\Delta A_{ss} = \frac{K}{d_s}\left(\frac{1-u}{u}\right)^{\frac{1}{3}}\Delta V_l \tag{7}$$

where u is the volume fraction of the liquid phase in the composite body , d_s is the particle size, K is the coefficient allowing for the geometric shape of the particles and the voids formed by them; and ΔV_l is the volume of the liquid which has penetrated into the composite body (and, of course, $\Delta V_l = V_c$).

Substituting Eq. (7) in Eq. (6) for composite materials having $\gamma_{ss} > 2\gamma_{SL}$, we find the condition of stability of the liquid interlayers as a function of composition of the material and size of the refractory particles. Allowing for what has been said above, we obtain

$$d_c < K_1 d_s \left(\frac{u}{1-u} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma_{lv} \cos \Theta_1}{\left(\gamma_{ss} - 2\gamma_{sl} \right)} , \qquad (8)$$

where $K_1 = 3\, k_c / K$.

Depending on the relative magnitude of the surface energies, two-phase composite materials may be divided into two classes. Composite materials of the first class are characterized by $\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$, and those of the second class by $\gamma_{ss} \le 2\gamma_{sl}$. A characteristic feature of composite materials of the first class is that the refractory particles in them form nonequilibrium dihedral angles [8]. The interphase surface forces acting on the solid-liquid and solid-solid boundaries are unbalanced. Such composite materials have the ability to imbibe liquid metals, and a migration pressure exists in them which has the physical meaning of suction pressure [9]. Under the action of this pressure, the liquid migrates from the capillary into the composite body. When the capillary pressure P_c in the capillary exceeds the migration pressure Π, a liquid interlayer is stable, while at $\Pi > P_c$ it is unstable. For each composite materials of the first class, there exists a critical capillary size above which an interlayer is unstable, while below it is stable.

3. Experiment

In composite materials of the second class ($\gamma_{ss} \le 2\gamma_{sl}$), the refractory particles form equilibrium dihedral angles, the liquid phase is in mechanical equilibrium with the solid, there is no migration pressure ($\Delta F > 0$) and liquid interlayers are always stable. According to investigations [8], WC-Co, WC-Ni, TiC-Co, TiC-Ni, and Cr_3C_2-Ni composite materials are of the first class, while WC-Cu, Cr_3C_2-Cu, and Ni-Pb materials are of the second class. A study was made of the stability of liquid interlayers in some of these materials. Specimens 5 x 5 x 35 mm in size were sintered from the materials listed in Table.

Compositions and characteristics of specimens

Spes. No.	Designation of materials	Composition, mas. %					Liquid phase cont. at 1370°C vol.%	Particle size, d_s, μm	Critical capillary size, d_{cr} μm
		Co	Ni	Cu	WC	Cr_3C_2			
1	WC-6Co fine	5.90	0	0	94.10	0	13.8	2.5	5
2	WC-6Co	5.90	0	0	94.10	0	13.8	3.0	6
3	WC-6Co coarse	5.90	0	0	94.10	0	13.8	4.5	10
4	WC-10Co	9.65	0	0	90.35	0	21.8	3.1	12
5	WC-15Co	14.3	0	0	85.70	0	31.1	3.4	15
6	WC-20Co	20.1	0	0	79.90	0	41.9	9.9	18
7	WC-6Ni	0	6.00	0	94.00	0	13.9	2.5	6
8	WC-15Ni	0	13.80	0	86.20	0	30.8	2.5	16
9	WC-20Ni	0	20.12	0	79.88	0	41.7	2.5	20
10	Cr_3C_2-20Ni	0	21.20	0	0	78.8	-	11.3	40
11	WC-12Cu	0	0	12.3	87.70	0	21.0	3.0	-
12	Cr_3C_2-25Cu	0	0	24.9	0	75.1	20.8	15.0	-

The face 5x35 mm of the specimens was ground to a level h = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.6, 4.4, 5.0, 5.6, 6.2, 7.0, 8.1, 9.2, 10.0, 12.0, 15.3, and 20.5 μm (h is the height of irregularities between upper and lower points). When the ground faces were placed together, a capillary was formed whose maximum size was 2h. By varying the height of the irregularities, capillaries were obtained ranging in sizes from 2 to 41 μm. Specimens from composite materials of the first class (Nos. 1-10 in Table 1) were heated in a vacuum at a residual pressure of 1.0-0.1 Pa to a temperature of 1370°C and held at that temperature for between 1 and 60 min. After cooling, on the faces 5x5 mm the capillaries were examined by optical metallography methods. A study was made of the structures of capillaries of various sizes, and determinations were made of the critical capillary size d_{cr} , below which liquid metallic interlayers formed spontaneously (Figs. 2 and 3) and above which we have the capillaries without the liquid, empty.

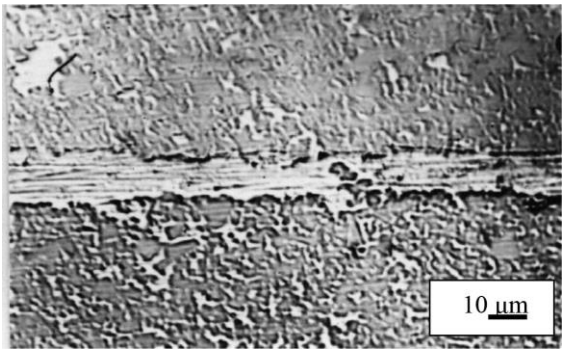
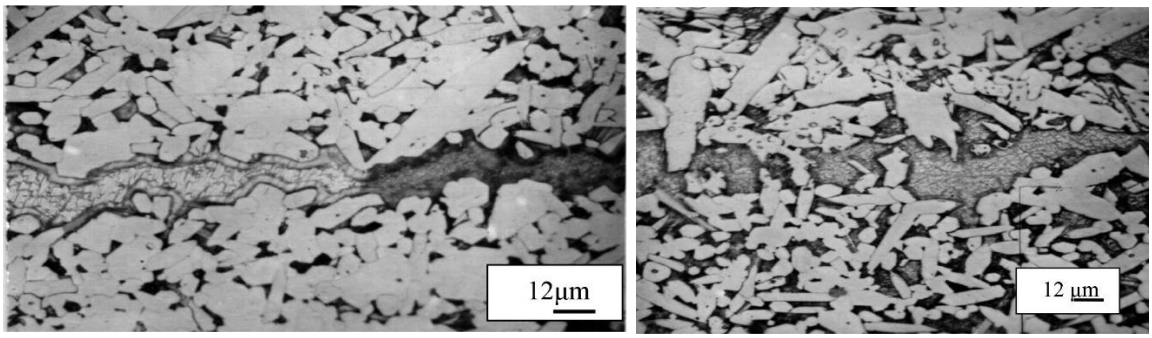


Fig. 2. Microstructure of WC–20Ni composite with nickel interlayer

Fig. 3 *a* depicts the process of filling of a capillary with molten nickel, while Fig. 3 *b* shows the structure of the interlayer after annealing. After the liquid interlayer had formed spontaneously, chromium carbide particles began to grow inside it. The process was particularly vigorous in WC-Ni composites.



a *b*

Fig. 3. Microstructures of joint zones of Cr_3C_2-20Ni specimen s during filling of the capillary (a) and after 60-min annealing (b)

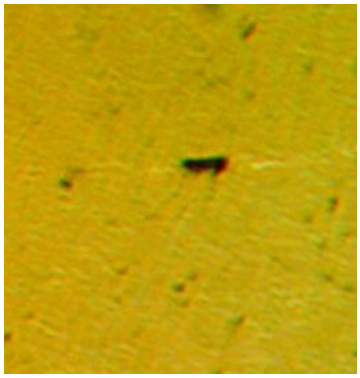


Fig.4. The empty capillary in joint zone of WC–6Co specimens of 3.6 μm surface roughness

For a WC–20Ni specimen, containing 20 mas. % Ni, it took 10 min to fill a 10 μm size of the interlayer (Fig. 2). In WC–6Co specimens ground to levels h < 3 μm, the capillaries filled up with molten cobalt, while at h > 3.6 μm the capillaries were empty (Fig. 4).

4. Discussion

The analysis data of Table 1 shows that for WC–6Co fine (1), WC–6Co (2), and WC–6Co coarse (3) composites the d_{cr} proved to be directly proportional to particle size d_s , while for WC–6Co, WC–10Co, WC–15, and WC-20Co composites and also for WC–6Ni, WC–

15Ni, and WC-20Ni composites, it was – in good accord with Eq. (8) – proportional to $\left(\frac{1-u}{u}\right)^{\frac{1}{3}}$. This means that Eq.(8) can be employed for calculating the stable interlayers for various composite materials.

A quantitative characteristic of the filling phenomenon may be provided by the rate of displacement of the refractory particle front into a liquid interlayer. For WC-6Co, WC-10Co, and WC-20Co composites, these rates were 1.0, 0.7, and 0.5 μm/min, respectively. Similar results were obtained for WC-Ni materials.

The filling of an interlayer with refractory particles takes place as follows. During the liquid phase sintering of a composite material of the first class a structure with nonequilibrium refractory particles forms in the material. During contact with an interlayer, refractory particles tend to assume an equilibrium shape by recrystallization through the liquid phase, using an additional volume of the liquid interlayer, as a result of which they grow into it layer by layer. The rate of filling of an interlayer is determined by the rate of recrystallization of the particles and also by the degree of their initial unequilibrium. As the volume fraction of the liquid phase grows in WC-6Co, WC-10Co, and WC-20Co composites (Table 1), the tungsten carbide particles approach an equilibrium shape, and the rate of filling of the void accordingly diminishes. Thus, in composite materials of the first class and under conditions determined by expression (8), liquid interlayers at first appear spontaneously and then become filled by growing refractory particles, as a result of which they vanish. This means that in fact liquid interlayers in composite materials of the first class are metastable, so that, to preserve them, it is necessary to take into account the rate at which they become filled by growing refractory particles. In composite materials of the second class (WC-Cu and Cr_3C_2-Cu), stable liquid interlayers were found to form. In addition, 40- to 200 μm size of the interlayers were produced by electrodeposition; these interlayers withstood 100 min. annealing in a hydrogen atmosphere at 1300°C. We have not observed displacement of the refractory particles front into a liquid interlayer. In opinion of the author of the article, it is caused by that in WC-Cu and Cr_3C_2-Cu composites refractory particles form equilibrium dihedral angles, W, Cr, C are not dissolved in copper, therefore recrystallisation of particles through a liquid phase do not occur.

5. Conclusions

For composite materials of the first class ($\gamma_{ss} > 2\gamma_{SL}$) there exists a critical liquid interlayer size above which they do not form. They are unstable. At a capillary size smaller than the critical, liquid interlayers at first form spontaneously by migration of liquid from within the composite body into the capillary, and subsequently they become filled by growing refractory particles. In composite materials of the second class ($\gamma_{ss} \le 2\gamma_{SL}$), liquid interlayers of all sizes are stable.

Изучены композиционные материалы, состоящие из тугоплавких частиц и легкоплавкой связки. Процесс обнажения жидкого капилляра путем миграции жидкости из капилляра в объем тела описан в терминах термодинамики. Получено выражение для изменения свободной энергии Гельмгольца микродисперсной системы при протекании этого процесса и определены условия, при которых жидкая прослойка является устойчивой или нестабильной в объеме композиционного тела.

***Ключевые слова**: композиционный материал, жидкая прослойка, термодинамика*

А. Ф. Лісовський, д-р техн. наук; С. А. Давиденко
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Термодинаміка формування рідких прошарків в композиційних матеріалах

Вивчені композиційні матеріали, які складаються з тугоплавких частинок і легкоплавкої зв'язки. Процес оголення рідкого капіляра шляхом міграції рідини з капіляра в об'єм тіла описаний у термінах термодинаміки. Отримано вираз для зміни вільної енергії Гельмгольца мікродисперсної

системи при протіканні цього процесу і визначені умови, при яких рідкий прошарок є стійким або нестабільним в об'ємі композиційного тіла.

***Ключові слова**: композиційний матеріал, рідкий прошарок, термодинаміка*

Literatire

1. Formation and Properties of TiB_2–Ni Composite Ceramics. / M. Vlasova, A. Bykov, M. Kakazey et al. // Sci. Sintering. – 2016. –V. 48. – P. 137–146.
2. Chaurasia J., Ayyapan M., Patel P., Rajan R. A. A. Activated Sintering of Tungsten Heavy Alloy // Sci. Sintering. – 2017. – V. 49. – P. 445–453.
3. Microstructure and Thermal Properties of Cu-SiC Composite Materials Depending on the Sintering Technique / M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nędza, et al. // Sci. Sintering. – 2017. – V. 49. – P. 11–22.
4. Lisovsky A. F. Formation of Mesostructure in WC–Co Cemented Carbides – A review // Sci. Sintering. – 2011. – V. 43. – N 2. – P. 161–173**.**
5. Gibbs J. W. The Collected Works : 2 vols. N.Y.: Longmans, green and Co, 1928.
6. Lisovsky A. F. Migration of metal melts in sintered composite bodies. Kiev: Naukova Dumka, 1984.
7. Lisovsky A. F. Termodinamics of Isotated Pores Filling with Liquid in Sintered Composite materials // Metall. and Mater. Trans. A. – 1994. – V. 25A. – N 4. – P. 733–740.
8. Lisovsky A. F. Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // Int. J. Powder Metallrgy. – 1990. – V. 26. – N 1, 45–49.
9. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1990. – V.33. – N 8. – P. 1599–1603.

Received 17.04.19

References

1. Vlasova, M., Bykov, A., Kakazey, M., et al. (2016). Formation and Properties of TiB_2–Ni Composite Ceramics. *Sci. Sintering., 48,* 137–146.
2. Chaurasia, J., Ayyapan, M., Patel, P., & Rajan, R. A. A. (2017). Activated Sintering of Tungsten Heavy Alloy. *Sci. Sintering*., *49*, 445–453.
3. Chmielewski, M., Pietrzak, K., Strojny-Nędza, A., et al. (2017).Microstructure and Thermal Properties of Cu-SiC Composite Materials Depending on the Sintering Technique. *Sci. Sintering*., *49,* 11–22.
4. Lisovsky A. F. (2011). Formation of Mesostructure in WC–Co Cemented Carbides – A review. *Sci. Sintering*., *43, 2*, 161–173**.**
5. Gibbs, J. W. (1928). *The Collected Works : 2 vols.* N.Y.: Longmans, green and Co.
6. Lisovsky A.F. (1984). *Migration of metal melts in sintered composite bodies*. Kiev: Naukova Dumka.
7. Lisovsky A. F. (1994). Termodinamics of Isotated Pores Filling with Liquid in Sintered Composite materials. *Metall. and Mater. Trans. A., 25A, 4,* 733–740.
8. Lisovsky A. F. (1990). Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials. *Int. J. Powder Metallrgy., 26, 1,* 45–49.
9. Lisovsky A. F. (1990). The migration of metal melts in sintered composite materials. *Int. J. Heat Mass Transfer*., *33, 8,* 1599–1603.

УДК 519.688:536.2 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-384-390

Н. В. Литошенко, канд. техн. 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 ТОНКИХ ПРОШАРКАХ КОБАЛЬТОВОЇ ЗВ'ЯЗКИ СПЛАВІВ WC-Co

Завдання наукового дослідження полягало в тому, щоб оцінити рівень залишкових термічних напружень в тонких прошарках зв'язуючої фази та карбідних зернах, які вона оточує в твердих сплавах WC-Co. Для цього запропоновано аналітичні методи, що враховують стереометричні параметри мікроструктури промислових марок твердих сплавів, визначені в площині шліфа.

Встановлено, що напруження розтягу в тонких кобальтових прошарках для сплавів ВК4-ВК25 становлять 1350-1103 МПа і є нижчими за середні напруження по об'єму зв'язки. Зерна WC в сплавах ВК4-ВК15 знаходяться під впливом розтягуючих напружень, а в ВК20 і ВК25 – напружень стиску, їх рівень значно нижчий ніж в полікристалічних агрегатах карбідних зерен.

Застосування запропонованого методу дає можливість проводити контроль точності вимірювання залишкових термічних напружень, допомагає встановити оптимальну структуру та технологічний режим охолодження після спікання. Зменшення локальних термонапружень в сплавах WC-Co покращить їх міцність, в'язкість руйнування, зносостійкість.

Ключові слова: *залишкові термічні напруження, твердий сплав WC–Co, мікроструктурні параметри, аналітичний метод*

Вступ

В процесі охолодження виробів з твердого сплаву WC–Co від температури спікання відбувається кристалізація рідкої фази, і одночасно в ньому виникають термічні напруження через різницю коефіцієнтів теплового розширення і пружних властивостей фазових складових. Під час повільного охолодження нижче лінії солідус сполучна фаза є занадто м'якою, щоб витримувати механічне навантаження, тому дотичні напруження зникають за допомогою локальної деформації повзучості. З подальшим зниженням температури настає момент припинення процесу релаксації мікронапружень, і їх рівень безперервно зростає до моменту повного охолодження твердого сплаву.

Величина залишкових термічних напружень в фазах є одним з найбільш важливих факторів, що впливає на фізико-механічні властивості сплавів WC–Co, такі як: міцність, в'язкість руйнування, зносостійкість. Значення цих напружень можуть бути встановлені експериментально, або за допомогою аналітичних чи числових розв'язків модельних задач. Однак результати прямих вимірювань мають надзвичайно велику дисперсію, викликану анізотропією фаз, різною проникливістю рентгенівських променів у фази твердого сплаву, підготовкою зразків.

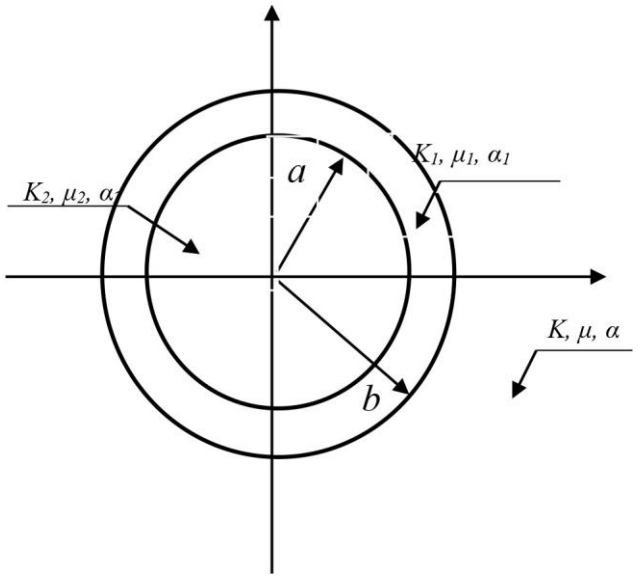
Огляд сучасних публікацій [1–3] свідчить про те, що визначення залишкових термічних напружень в твердих сплавах WC-Co методом математичного моделювання залишається актуальною проблемою. Для цих композитів розроблено багато аналітичних моделей, що дозволяють оцінити середні в фазах термонапруження в фазах. Однак останнім часом для встановлення залежності залишкових напружень від мікроструктурних характеристик все більше використовуються числові моделі. Так, наприклад, в роботах [1–3] проведено дослідження залишкових термічних мікронапружень, що виникають в процесі виготовлення твердих сплавів WC–Co, за допомогою методу скінчених елементів. Аналіз виконується на синтетичних чи реальних, двовимірних чи тривимірних мікроструктурах. Результати залежать

від морфології мікроструктури (врахування коефіцієнта суміжності, форми і орієнтації карбідних зерен).

Характерною особливістю мікроструктури композитів WC-Co є наявність одиничних зерен карбідної фази, вкритих тонкими кобальтовими прошарками. Метою роботи є визначення залишкових термічних напружень в зерні WC та кобальтовому прошарку сплаву WC-Co з використанням мікроструктурних характеристик, що визначаються стереометричними методами в площині шліфа. Встановлення рівня таких локальних напружень допоможе оптимізувати технологічні параметри для їх зменшення.

Визначення залишкових термічних напружень

Для визначення залишкових термічних напружень у тонких кобальтових прошарках твердого сплаву WC-Co скористаємося відомим в механіці композитів підходом. Припустимо, що сферичне зерно WC з радіусом *a*, оточене кобальтовим прошарком товщиною *b-a*, знаходиться в необмеженій матриці з властивостями твердого сплаву (рисунок). Вважаємо, що під час охолодження після спікання до кімнатної температури карбідне зерно деформується пружно, а твердий сплав не піддається макроскопічним пластичним деформаціям.



Розрахункова схема

При охолодженні твердого сплаву від температури припинення релаксації залишкових термічних напружень в кобальтовому прошарку виникають спочатку лише пружні деформації, тому переміщення і напруження в ньому задаються виразами:

$$u_1 = A_1 r + B_1 \frac{1}{r^2}; \qquad (1)$$

$$\sigma_{r1} = 3K_1\left(A_1 - \alpha_1 t\right) - 4\mu_1 B_1 \frac{1}{r^3},$$

$$\sigma_{\varphi 1} = \sigma_{\theta 1} = 3K_1\left(A_1 - \alpha_1 t\right) + 2\mu_1 B_1 \frac{1}{r^3}. \qquad (2)$$

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 під час охолодження сплаву після спікання; *A*, *B* – невизначені сталі. Нижні індекси 1 і 2 відповідають фазі Co та фазі зерна WC відповідно, а змінні без індексу – сплаву WC-Co. Для визначення сталих A_1 і B_1 розв'язується система двох алгебраїчних рівнянь, що отримана з граничних умов для задачі про напружений стан кобальтового прошарку.

$$(3K_1 + 4\mu)A_1 + 4(\mu - \mu_1)B_1 \frac{1}{b^3} = \left(4\mu\alpha + 3K_1\alpha_1\right)t,$$

$$(3K_1 - K_2)A_1 - (3K_2 - 4\mu_1)B_1 \frac{1}{a^3} = 3\left(K_1\alpha_1 - K_2\alpha_2\right)t. \qquad (3)$$

Розв'язок (3) має вигляд

$$A_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}t, \qquad B_1 \frac{1}{a^3} = \frac{\Delta_2}{\Delta}t;$$

$$\Delta = -(3K_1+4\mu)(3K_2+4\mu_1) - 12\left(K_1-K_2\right)(\mu-\mu_1)\left(\frac{a}{b}\right)^3,$$

$$\Delta_1 = -(3K_2+4\mu_1)(3K_1\alpha_1+4\mu\alpha) - 12\left(K_1\alpha_1-K_2\alpha_2\right)(\mu-\mu_1)\left(\frac{a}{b}\right)^3,$$

$$\Delta_2 = 3(3K_1+4\mu)(K_1\alpha_1-K_2\alpha_2) - 3\left(K_1-K_2\right)(4\mu\alpha+3\alpha_1 K_1). \qquad (4)$$

Як видно з (2) і (4), напружений стан кобальтового прошарку залежить від відношення радіусів *b/a*, тобто від його товщини. У випадку, коли *b/a* задовольняє виразу

$$\left(\frac{b}{a}\right)^3 = \frac{K_1(\mu-\mu_1)\left(\alpha_2+\alpha_1\right)}{K_1\left(\mu_1(\alpha_1-\alpha_2)+\mu\left(\alpha-\alpha_1\right)\right)+\frac{4}{3}\mu\mu_1\left(\alpha-\alpha_2\right)} \qquad (5)$$

при охолодженні твердого сплаву на пружній стадії деформування карбідне зерно не відчуває ніякого силового впливу з боку зв'язки.

За умови відсутності пластичних деформацій під час охолодження сплаву від температури спікання до кімнатної залишкові напруження в зерні і прошарку визначаються за допомогою (2) з врахуванням (4), як $\sigma_{WC}=\sigma_r$, та $\sigma_{Co}=\frac{1}{3}(\sigma_к+\sigma_\varphi+\sigma_\theta)$. Відношення *b/a* для розглянутої тривимірної моделі обчислюється за допомогою трансцендентного рівняння [4]

$$\frac{\bar{l}_{Co}}{\bar{d}_{WC}} = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{b}{a}\right)^* - \frac{4}{\pi}\left(\frac{a}{b}\right)^*\left[\left(1-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{a}\right)^{*2}\right)arcsin\left(\frac{a}{b}\right)^2 + \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^{*2}-1}\right]\right)$$

$$b/a = 0{,}5((b/a)^*-1) + 1 \qquad (6)$$

Двовимірні характеристики мікроструктури: середній розмір зерна $\bar{d}_{WC}$ і прошарку $\bar{l}_{Co}$ визначаються методом випадкових січних в площині шліфа [5]. Вони пов'язані для твердого сплаву WC-Co з коефіцієнтом суміжності карбідних зерен C та об'ємними вмістами фаз v_{Co} і v_{WC} співвідношенням [4].

$$\frac{\bar{l}_{Co}}{\bar{d}_{WC}} = \frac{v_{Co}}{(1-C)\,v_{WC}}\ . \qquad (7)$$

Проведення числового експерименту

Обчислимо залишкові термонапруження в промислових сплавах WC–Co з об'ємним вмістом кобальту від 6,5 до 37%. Пружні модулі і КТР кобальтової зв'язки становлять: μ_1 = 81,5 ГПа, K_1 = 187,3 ГПа, $\alpha_1 = 13{,}4\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, а карбідної фази – μ_2 = 301 ГПа, K_2 = 392 ГПа, $\alpha_2 = 5{,}2\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$. Необхідні значення модулів всебічного стиску *K*, зсуву μ, лінійних коефіцієнтів теплового розширення α для композитів з різним вмістом зв'язуючої фази розраховуються наступним чином. Модулі зсуву μ, (ГПа) і всебічного стиску *K*, (ГПа) отримуються як середні значення вилок Хашина-Штрікмана [6]. Коефіцієнт теплового розширення α, (К$^{-1}$) – за формулою для двофазного ізотропного зернистого композитного матеріалу [7].

Перепад температур, за яких формуються напруження, вибираємо з огляду на те, що за даними [8] для сплаву WC–Co він складає t=-700. В розрахунках використані значення відношення b/a, отримані з (6) методом Ньютона-Рафсона. Відношення $\bar{l}_{Co}/\bar{d}_{WC}$ обчислено за (7), коефіцієнти суміжності карбідних зерен C експериментально визначені в [9]. Структурні характеристики промислових марок твердих сплавів ВК4–ВК25 та залишкові термічні напруження, що виникають в зернах WC та тонких кобальтових прошарках цих сплавів, представлено в таблиці. В п'ятому рядку під рискою наведено геометричні розміри прошарків отримані за умови (5).

Залишкові термічні напруження в зерні σ_{WC_2} і прошарку σ_{Co} твердих сплавів WC–Co

Сплав	ВК4	ВК6	ВК8	ВК10	ВК11	ВК15	ВК20	ВК25
v_{Co},%	6,5	10	12,5	15	16,5	24	30	37
C	0,76	0,66	0,60	0,55	0,52	0,41	0,37	0,36
$\bar{l}_{Co}/\bar{d}_{WC}$	0,29	0,33	0,36	0,39	0,41	0,54	0,68	0,92
b/a	1,105 1,039	1,123 1,064	1,138 1,086	1,155 1,110	1,166 1,126	1,241 1,235	1,337 1,387	1,528 1,840
σ_{WC}, МПа	206	160	129	100	83	9	-41	-101
σ_{Co}, МПа	1350	1314	1289	1265	1251	1191	1151	1103

Як видно з таблиці, напруження в зернах WC для сплавів від ВК4 до ВК15 є розтягуючими, а для ВК20 і ВК25 – стискаючими. Це добре узгоджується з експериментальними результатами роботи [10], в якій термонапруження в карбідній фазі спечених твердих сплавів вимірювались методом дифракції рентгенівських променів. Встановлено, що при $v_{Co} \geq 20\%$, зерна WC в основному стиснуті, тоді як при низьких вмістах кобальту переважають напруження розтягу. Напружений стан окремих карбідних зерен істотно відрізняється від напружень середніх по об'єму карбідної фази, рівень яких для сплавів ВК4–ВК25 становить від -112 до -709 МПа [8]. Залишкові термічні напруження в полікристалічних агрегатах карбідних зерен є стискаючими, що перевищують середні в 3 рази для ВК4 і в 1,4 рази для ВК25 [11].

Значення локальних розтягуючих напружень в тонких кобальтових прошарках значно нижчі за середні напруження по об'єму зв'язки, рівень яких для сплавів ВК4–ВК25 становить від 1616 до 1207 МПа [8]. Для реальної мікроструктури сплавів WC–Co є характерними також області зі скупченням зв'язки. Оцінка залишкових термічних напружень в цих областях за допомогою розрахункової схеми з [11] (для визначення впливу твердого сплаву на карбідне зерно) призводить до наступних результатів. Для сплаву ВК4 напруження розтягу дорівнюють 2033 МПа, а для ВК25 – 1289 МПа. Таким чином, залишкові напруження в скупченнях кобальтової фази значно перевищують середні по фазі.

Висновки

Визначено залишкові термічні напруження в таких характерних елементах мікроструктури твердих сплавів WC–Co як одиничні зерна карбідної фази та тонкі кобальтові прошарки, що їх оточують. При цьому беруться до уваги експериментально отримані

(методом випадкових січних) значення середнього розміру карбідних зерен $\bar{d}_{WC}$ і кобальтових прошарків $\bar{l}_{Co}$, а також коефіцієнта суміжності карбідної фази C.

Встановлено, що локальні розтягуючі напруження в тонких кобальтових прошарках є нижчими за середні по об'єму зв'язуючої фази і становлять від 1350 МПа для сплаву ВК4 до 1103 МПа для ВК25. Напружений стан одиничних зерен WC, оточених кобальтовою зв'язкою, залежить від її об'ємного вмісту. В сплавах марок від ВК4 до ВК15 вони знаходяться під дією невисоких розтягуючи напружень від 206 МПа до 9 МПа, а в ВК20 і ВК25 – стискаючих (-41 МПа і -101 МПа), ці напруження є значно нижчими за середні по об'єму карбідної фази,

Таким чином, застосування запропонованого аналітичного метода (простішого в порівнянні з методом скінчених елементів) допоможе встановити оптимальну мікроструктуру, а також технологічний режим охолодження після спікання твердих сплавів WC–Co, що дозволить завдяки зменшенню локальних термонапружень покращити їх міцність, в'язкість руйнування, зносостійкість.

Задача научного исследования заключалась в том, чтобы оценить уровень остаточных термических напряжений в тонких прослойках связующей фазы, и карбидных зернах, которые она окружает в твердых сплавах WC-Co. Для этого предложены аналитические методы, учитывающие стереометрические параметры микроструктуры промышленных марок твердых сплавов, определенные в плоскости шлифа.

Установлено, что растягивающие напряжения в тонких кобальтовых спрослойках для сплавов ВК4–ВК25 составляют 1350–1103 МПа и ниже средних напряжений по объему связи. Зерна WC в сплавах ВК4–ВК15 находятся под влиянием растягивающих напряжений, а в ВК20 и ВК25 – сжимающих, их уровень значительно ниже, чем в поликристаллических агрегатах карбидных зерен.

Применение предложенного метода позволяет проводить контроль точности измерения остаточных термических напряжений, помогает установить оптимальную структуру и технологический режим охлаждения после спекания. Уменьшение локальных термонапряжений в сплавах WC-Co улучшит их прочность, вязкость разрушения, износостойкость.

Ключевые слова: *остаточные термические напряжения, твердый сплав WC–Co, микроструктурные параметры, аналитический метод*

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

ESTIMATION OF THERMAL RESIDUAL STRESSES IN THIN COBALT BOND LAYERS OF THE WC–Co HARDMETAL

The task of the scientific study is to estimate the level of thermal residual stresses in the thin layers of the binding phase, and the carbide grains it surrounds, in alloys WC-Co. For this purpose, analytical methods, taking into account the stereometric parameters of the microstructure of the industrial marks of hardmetals, are defined in the plane section.

It was established that the tensile stresses in thin cobalt layers for WC-4 wt% Co to WC-25 wt % Co alloys are 1350-1103 MPa and are lower than the average stresses in the bundle volume. Carbide grains in alloys WC-4 wt % Co to WC-15 wt % Co are under the influence of tensile stresses, and WC-20 wt %Co and WC-25 wt %Co are compressive stresses, their level is much lower than in polycrystalline aggregates of carbide grains.

The application of the proposed method will allow monitoring the accuracy of the measurement of residual thermal stresses, will help to determine the optimal structure and technological cooling mode after sintering. Reducing local thermal stresses in alloys WC-Co will improve their strength, fracture toughness, wear resistance.

Key words: *thermal residual stresses, WC–Co hardmetals, microstructural parameters, analytical method*

Література

1. Thermal residual stresses in WC–Co using realistic 3D synthetic microstructures / M. Öhman, M. Ekh, F. Larsson, et. al. // 19 Plansee Seminar International Conference on Refractory metals and Hard materials Reutte/Austria 29 May–2 June, 2017.
2. Real microstructure-based simulation of thermal residual stresses in cemented carbides 19 Plansee Seminar / J. Zhu, L. Zhang, Z. Zhong et. al. // 19 Plansee Seminar International Conference on Refractory metals and Hard materials Reutte / Austria 29 May–2 June, 2017.
3. 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.
4. 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.
5. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 374 с.
6. 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.
7. 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.
8. Бондаренко В. П., Литошенко Н. В. Определение средних по объему остаточных термических напряжений в фазах твердого сплава // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 3. – С. 39–43.
9. Roebuck B., Bennett E.G. Phase size distribution in WC–Co hardmetal // Metallography. – 1986. – V.19, N1. – P.27–47.
10. Gurland J. Temperature stresses in the two-phass alloy WC–Co // Trans. Am. Soc. Metals. – 1958. – 50. – P. 1063–1070.
11. Литошенко Н. В. Оценка остаточных термических напряжений в поликристаллических агрегатах карбидных зерен твердого сплава WC–Co // Сверхтв. материалы.– 2009. – № 6. – С. 34–39.

Надійшла 30.05.19

References

1. Öhman, M., Ekh, M., Larsson F., et. al. (2017). Thermal residual stresses in WC–Co using realistic 3D synthetic microstructuresю. Proceedings from International Conference on Refractory Metals and Hard Materials'17 – *19nd Plansee Seminar (29 May –2 June 2017).* Reutte / Austria.
2. Zhu, J., Zhang, L., Zhong, Z., et. al. (2017). Real microstructure-based simulation of thermal residual stresses in cemented carbides. Proceedings from International Conference on Refractory Metals and Hard Materials'17 – 19nd Plansee Seminar (29 May –2 June 2017). Reutte / Austria.
3. 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.
4. Litoshenko, N. V. (2007). Algoritm opredeleniya otnosheniya tolshchini kobaltovoy prosloyki k razmeru karbidnogo zerna po rezultatam izmereniya 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]. *Sverhtverdye materialy – Superhard Materials* [in Russian].
5. Saltukov, S. A. (1970). *Stereometricheskaya metalografiya [Stereometric metallography]*. Moskva: Metalurgiya [in Russian].

6. Hashin, Z., & Shtrikman, S. (1963). A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids., 11,* 127–140.
7. Guz, A. N. (1993). *Mehanika kompozitov [Mechanics of composites]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
8. Bondarenko, V. P., & Litoshenko, N. V. (1998). Opredelenie srednih po obyomu ostatochnuh termicheskih napryageniy v fazah tvordogo splava [Determination of average volume of residual thermal stresses in the phases of a solid alloy]. *Sverhtverdye materialy – Superhard Materials* [in Russian].
9. Roebuck, B., & Bennett, E.G.(1986). Phase size distribution in WC–Co hardmetal. *Metallography, 19,* 27–47.
10. Gurland, J. (1958) Temperature stresses in the two-phass alloy WC–Co. *Trans. Am. Soc. Metals, 50,* 1063–1070.
11. Litoshenko, N. V. (2009). Otsenka ostatochnuh termicheskih napryageniy v polikristalicheskih agregatah karbidnuh zeren tvordogo splava WC–Co.[Estimation of residual thermal stresses in polycrystalline aggregates of carbide grains of the WC – Co hard alloy]. *Sverhtverdye materialy – Superhard Materials, 6,* 34–39 [in Russian].

УДК 669.018.25 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-390-396

В. П. Ботвинко, канд. техн. наук

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

ВПЛИВ ЛЕГУЮЧИХ МІКРОДОБАВОК VC, TaC, Cr_3C_2 НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВН20

Досліджено вплив технологічних факторів на структуру та фізико-механічні властивості сплаву ВН20, легованого карбідами VC, TaC, Cr_3C_2. Визначено оптимальні технологічні режими спікання для виготовлення сплавів ВН20 з поліпшеними фізико-механічними властивостями і структурою.

Ключові слова: *твердий сплав, пари тертя, легування, карбідний скелет*

Вступ

Твердосплавні пари тертя при експлуатації витримують високі нерівномірно розподілені за об’ємом періодичні термомеханічні навантаження. Тому є доцільною задача підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей твердого сплаву шляхом легування. При легуванні збільшується межа плинності кобальтової зв’язки, міцність міжфазних границь, площа і якість міжкарбідних границь, удосконалюються форма і розмір зерен WC, кобальтових прошарків [1−4]. У зв'язку з цим розроблення нових легованих твердих сплавів ВН20 для пар тертя становить актуальну наукову і технологічну проблему.

Методика дослідження

Основний метод приготування сумішей – додавання до готової твердосплавної суміші або суміші карбіду WC з порошком зв‘язуючого металу Ni мікродобавок тугоплавких сполук з подальшим розмелюванням.

Твердосплавні суміші замішували на 5% розчині синтетичного каучуку у бензині згідно з технологічною інструкцією [1−4]. Вміст 5%-ного розчину каучуку в бензині становив 350±20

$см^3$ на 1 кг суміші. Розчин каучуку готували за методикою [1−4]. Замішані на розчині синтетичного каучуку твердосплавні суміші висушували у витяжній шафі, безперервно перемішуючи їх вручну аптечним шпателем. Просушені суміші подрібнили з одночасним усередненням у вібромлині з порцеляновими кулями № 10 (діаметром 15 мм) протягом 2 год та просіяли крізь сито з розміром комірок 340 мкм.

З підготовлених сумішей спресували контрольні штапики розміром 7×7×45 мм для встановлення оптимальних режимів спікання партії суміші.

Пресували зразки з підготовлених до пресування сумішей у сталевих прес-формах на гідравлічному пресі. Наважку на один зразок або заготовку розраховували залежно від виходячи з об'єму спечених зразків і густини відповідної марки сплаву. Пористість пресовки становила 50%.

Всі одержані зразки, заготовки кілець та пластин просушували в сушильній шафі за температури T≈150 ºС протягом 24 год.

Кінцеве спікання пресовок здійснювали у вакуумі – за температури 1400−1500 ºС. Температуру нагрівання при спіканні в печах вимірювали вольфрам-ренієвою термопарою.

Фізико-механічні властивості та структурні параметри вихідних матеріалів та отриманих зразків твердих сплавів визначались відповідно за методиками [1−4].

Результати дослідження та їх обговорення

Найбільш високі значення границі міцності під час згинання (штапик 5×5×35) вихідного сплаву ВН20 становлять 2050−3000 МПа, а сплавів ВН20, легованих 0,25% TaC і VC, становлять 2150−3300 МПа після спікання при температурах 1420−1450 °С і витримках 15−20 хв (рис. 1).

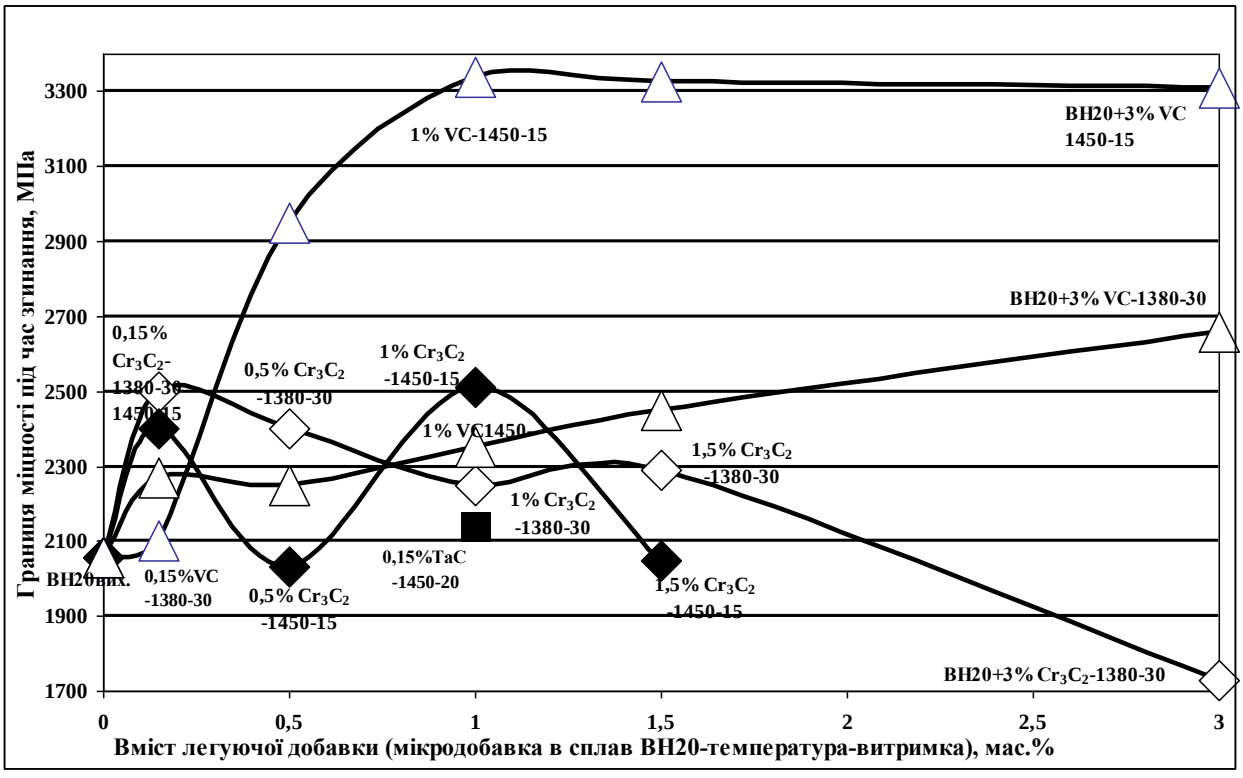


Рис.1. Залежність максимальної границі міцності під час згинання сплавів ВН20 від вмісту мікродобавок VC, Cr_3C_2 (мас.%)

Легування сплаву ВН20 карбідом хрому Cr_3C_2 в кількості 0,15 – 3% майже не впливає або призводить в основному до зменшення міцності під час згинання до 2000 ± 200 МПа. Вміст легуючої добавки не повинен перевищувати 1 % мас. При цьому міцність під час згинання легованого карбідом хрому Cr_3C_2 твердого сплаву ВН20 досягає 2400−2500 МПа.

Перспективною для спікання серійних вихідних і легованих карбідом хрому Cr_3C_2 сплавів є температура 1450 ± 10 °С, бо в сплавах, спечених при 1450 °С, одержана найменша кількість або навіть відсутність крупних (>50 мкм) пор (рис. 2, 3).

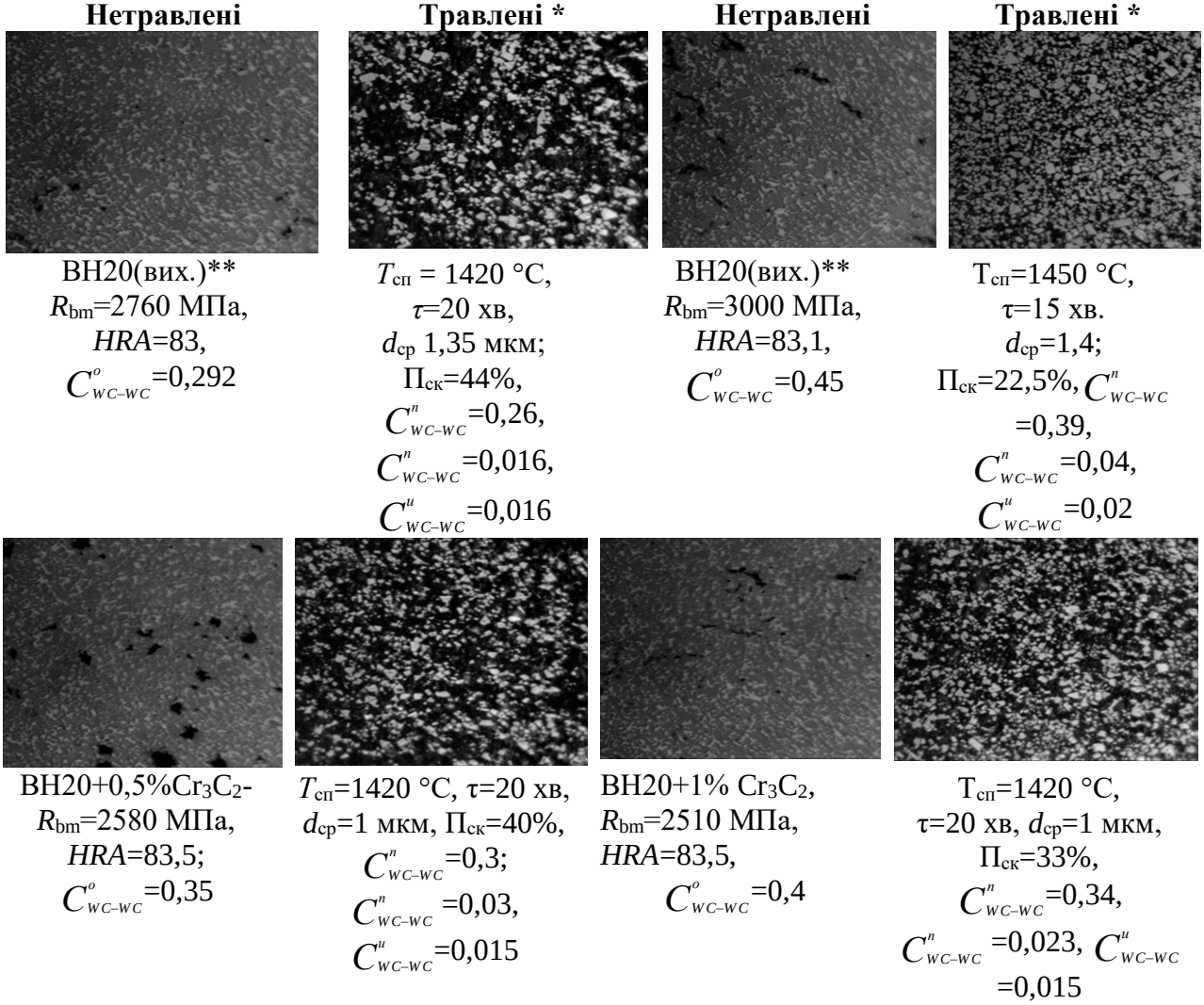


Рис. 2. Мікроструктури (×1000) нетравленого та травленого сплавів ВН20, легованих Cr_3C_2 з максимальною границею міцності під час згинання ($T_{сп}$ – температура спікання, τ – витримка, $d_{ср}$ – середній розмір зерна, $П_{ск}$ – порожнина скелета, % ; C^{o}_{WC-WC} – загальний коефіцієнт суміжності границь зерен WC–WC; C^{u}_{WC-WC} – коефіцієнт суміжності границь WC–WC з повною невідповідністю кристалічних граток зерен WC; C^{n}_{WC-WC} – коефіцієнт суміжності границь WC–WC з проміжною невідповідністю кристалічних граток зерен WC; C^{u}_{WC-WC} – коефіцієнт суміжності границь WC–WC з ідеальною відповідністю кристалічних граток зерен WC)

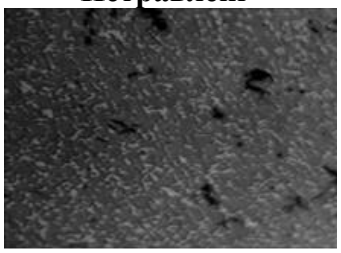
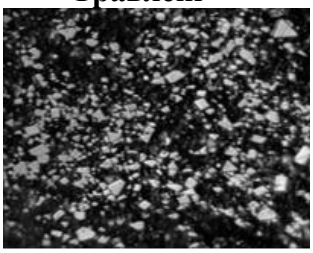
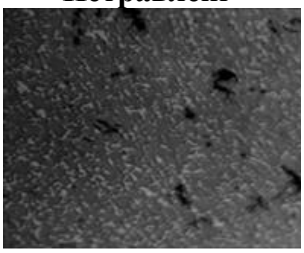
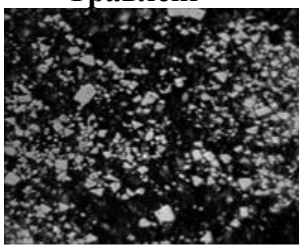
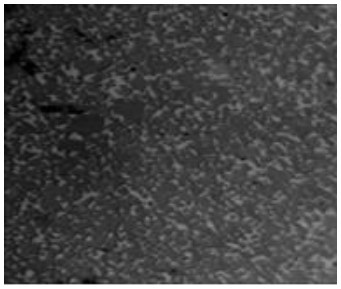
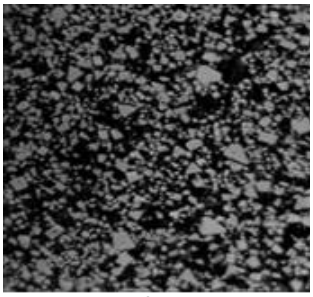
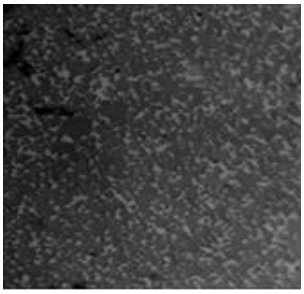
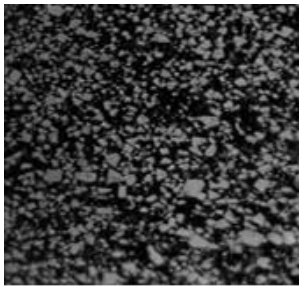
Нетравлені	**Травлені ***	**Нетравлені**	**Травлені ***
			
ВН20 +1 % VC-**, R_{bm}=2830 МПа, *HRA*=84, C^{o}_{WC-WC}=0,35	$T_{сп}$=1400 °С, τ=15 хв, $d_{ср}$=1,4, $П_{ск}$=50 %, C^{n}_{WC-WC}=0,31 C^{n}_{WC-WC} =0,03, C^{u}_{WC-WC}=0,015	ВН20 +1 % VC R_{bm}=3340 МПа, *HRA*=84; C^{o}_{WC-WC}=0,34	$T_{сп}$=1450 °С, τ=15 хв, $d_{ср}$=1,5мкм, $П_{ск}$=48 %, C^{n}_{WC-WC}=0,29, C^{n}_{WC-WC} =0,04, C^{u}_{WC-WC}=0,01
			
ВН20 +3 % VC, R_{bm}=2550 МПа, *HRA*=83,4; C^{o}_{WC-WC}=0,38	$T_{сп}$=1400 ^{0}С,τ=15хв, $d_{ср}$=1,5, $П_{ск}$=33 %, C^{n}_{WC-WC}=0,34; C^{n}_{WC-WC} =0,023, C^{u}_{WC-WC}=0,015	ВН20 +3 % VC – R_{bm}=3310 МПа, *HRA*=83; C^{o}_{WC-WC}=0,35	$T_{сп}$=1450 °С, τ=15 хв, $d_{ср}$=1,4, $П_{ск}$=27,5%, C^{n}_{WC-WC}=0,23; C^{n}_{WC-WC} =0,05, C^{u}_{WC-WC}=0,01

Рис. 3. Мікроструктури (×1000) нетравленого та травленого сплавів ВН20, легованих VC з максимальною межею міцності під час згинання ($T_{сп}$ – температура спікання, τ — витримка, $d_{ср}$ – середній розмір зерна, $П_{ск}$ –пустота скелета, % ; C^{o}_{WC-WC} – загальний коефіцієнт суміжності границь зерен WC–WC; $C^{н}_{WC-WC}$ – коефіцієнт суміжності границь WC–WC з повною невідповідністю кристалічних граток зерен WC; C^{n}_{WC-WC} – коефіцієнт суміжності границь WC–WC з проміжною невідповідністю кристалічних граток зерен WC; C^{u}_{WC-WC} – коефіцієнт суміжності границь WC–WC з ідеальною відповідністю кристалічних граток зерен WC)

При 1380 °С витримка від 5 до 30 хв практично не впливає на густину сплавів. Відчутна зміна густини відбувається тільки при додаванні 3 % карбіду хрому.

Густина сплавів практично (в межах похибки) не залежить від температури спікання в інтервалі температур 1380−1450 °С і витримки в інтервалі 5−30 хв.

Так, після спікання при 1420 і 1450 °С вона становить для вихідного сплаву 13,46−13,47 г/см^3 відповідно, а для легованого 1,0% Cr_3C_2 – 13,32−13,33 г/см^3, що практично не відрізняється від одержаної за температури 1380 °С густини 13,29 г/см^3.

Твердість сплавів ВН20 складає при температурах 1380 − 1400 ^{0}С 84 *HRA*, а при 1420−1450 °С близько 83−83,5 *HRA*. Легування до 3,0 % практично не впливає на твердість.

Як у вихідних, так і у легованих сплавах ВН20, спечених при різних температурах і витримках, є значний вміст (27−47%) зерен фракції 0,5 мкм, а також більший вміст дрібної фракції в сплаві.

Легування сплаву ВН20 карбідом ванадію VC в кількості 0,15−3 % призводить в основному до незначного збільшення міцності під час згинання до 3300 ± 200 МПа. Найбільші значення міцності легованих сплавів також отримано при температурі 1450 ± 10 °С і витримках 15−20 хв. Вміст легуючої добавки не повинен перевищувати 1% відносно маси сплаву ВН20.

Густина сплавів незначно (до 5 %) збільшується при легуванні VC. Твердість складає 83 − 84 *HRA*. Легування сплаву ВН20 до 3,0 % практично не впливає на твердість.

Стабільні підвищені значення міцності під час згинання обумовленні зменшенням кількості вільного вуглецю з 0,3−0,4 % до 0,2−0,3 % для вихідного та легованого VC сплавів ВН20, кількості і розмірів крупних (>50 мкм) пор для вихідного та легованого VC сплавів ВН20 при оптимальних режимах спікання.

Легування призводить до зменшення міцності за рахунок формування карбідного скелета з більш однорідною та рівномірною структурою, мінімальним вмістом пор та графіту.

Найбільш висока міцність під час згинання вихідного та легованих сплавів ВН20 становить 2750−3000 МПа після спікання при температурах 1420−1450 °С і витримках 15−20 хв.

Легування сплаву ВН20 карбідами танталу, хрому та ванадію TaC, Cr_3C_2 і VC в кількості 1 % призводить до незначного зменшення міцності під час згинання до 2000 ± 200 МПа для карбідів танталу та хрому та збільшення міцності під час згинання до 3300 ± 200 МПа для карбіду ванадію, до збільшення твердості на 0,5 − 1 *HRA*. Густина сплавів незначно (до 5%) збільшується при легуванні VC, незначно зменшується при легуванні TaC і Cr_3C_2. При легуванні Cr_3C_2 у більшості випадків відсутня коерцитивна сила, тобто сплави немагнітні.

Підвищення температури спікання $T_{сп}$ з 1380–1400 °С до 1420−1450 °С та витримки з 300 до 1800 с призводить у більшості випадків до зменшення кількості вільного вуглецю з 0,3−0,4% до 0,2−0,3% для вихідного та легованого VC сплавів ВН20, збільшення кількості вільного вуглецю з 0,2−0,3% до 0,3−0,4% для легованих TaC і Cr_3C_2 сплавів ВН20 не впливає на густину сплавів ВН20. Збільшення температури спікання сплавів ВН20 з 1400–1420 до 1450 °С та вмісту VC з 1 до 3 %, Cr_3C_2 з 0,5 до 1 % зменшує відсоток пустот скелета на 10−45 %, не впливає на середній розмір зерна. (рис. 2, 3).

Оптимальний вміст мікродобавок у сплави ВН20 становить 1−3% VC або TaC, 0,5−1% Cr_3C_2.

Висновки

1. Показано, що стабільні підвищені значення границі міцності під час згинання легованих сплавів ВК та ВН обумовленні зменшенням кількості і розмірів крупних (>50 мкм) пор, рівномірного розподілу графіту при мінімізації його вмісту, рівномірною структурою з звуженим в сторону дрібних фракцій спектром розподілу зерен WC по класам зернистості, максимальною суміжністю проміжних, мінімальною коефіцієнтом суміжності ідеальних контактів WC−WC Загальний коефіцієнт суміжності та коефіцієнт суміжності невідповідних контактів WC−WC зростають з підвищенням температури спікання для нелегованих твердих сплавів та ступеня інгібіторного впливу легуючої добавки для легованих твердих сплавів.

2. Оптимальний вміст мікродобавок у сплави ВН20 – 1−3 % VC або TaC, 0,5−1 % Cr_3C_2.

3. Оптимальна кількість мікродобавок по VC близька до даних фірми «Kennametal», а по TaC – до даних фірми «Sandvik Hard Materials».

4. По збільшенню коерцитивної сили, твердості і зменшенню середнього розміру зерна легуючі мікродобавки можна розташувати в ряд VC–TaC–Cr_3C_2, а по збільшенню межі границі міцності під час згинання – в ряд: Cr_3C_2–TaC–VC.

5. Збільшення температури спікання сплавів ВН20 з 1400−1420 до 1450 ºС та вмісту VC з 1 % до 3 %, Cr_3C_2 з 0,5 % до 1 % зменшує площу пустот скелета на 10−45% травленої поверхні твердого сплаву, збільшує коефіцієнт суміжності проміжних контактів при постійному коефіцієнті суміжності ідеальних контактів WC–WC.

6. Для остаточного пояснення виявлених закономірностей та позитивних ефектів легування твердих сплавів групи карбідами VC–TaC–Cr_3C_2 потрібні додаткові фундаментальні дослідження тонкої структури поверхні карбіду WC та прошарків Со фази різних типів границь WC–WC твердих сплавів, отриманих різними методами приготування сумішей, спечених в різних газових середовищах та в вакуумі.

7. Найбільший ефект поліпшення структурних, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей по групі ВН отримано при легуванні 1−3% VC сплавів ВН20.

Автор висловлює подяку науковому співробітнику, к.т.н. Гнатенко І. О. за визначення характеристик карбідного скелета та фотографії.

Исследовано влияние технологических факторов на структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства сплава ВН20, легированного карбидами VC, TaC, Cr_3C_2. . Определены оптимальные технологические режимы спекания для изготовления сплавов ВН20 с улучшенными физико-механическими свойствами и структурой.

Ключевые слова: *твердый сплав, пары трения, легирование, карбидный скелет*

V. P. Botvinko

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

THE OFF MIKROADDITIVES OF VC, TaC, Cr_3C_2 EFFEKT ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HARD ALLOY VN20

The influence of technological factors on the structure, physico-mechanical and operational properties of the VN20 alloy doped by VC, Ta, Cr_3C_2 carbides were studied. The optimum technological sintering conditions for manufacturing alloys VN20 with enhanced structure and physico-mechanical properties were defined.

Key words: *hard alloy, drilling and cutting tool, mikrodoping, carbide skeleton*

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 413 с.
3. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. – М.: Металлургиздат, 1957 – 664 с.
4. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.

Надійшла 31.05.19

References

1. Tretyakov, V. I. (1976). *Osnovy metallovedenia i technologii spechennykh tverdikh splavov [Bases of metal science and technology of production of sintered hard alloys]*. Moscow: Metallurgy [in Russian].
2. Falkovsky, V A, & Klyachko, L. I.(2005) *Tverdie splavi [Solid alloys]*. Moscow: Ruda and metals [in Russian].

3. Kieffer, R., & Schwarzkopf, P. V. (1957) *Tverdie splavi [Solid alloys]*.– Moscow: Metallurgizdat [in Russian].
4. Panov, V. S., Chuvilin, A.M., & Falkovsky, V. A. (2004). *Technologia spechennykh tverdikh splavov izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and their products]*. Moscow: MISIS [in Russian].

УДК 621.539.921.34:622.24.051 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-396-401

Н.А.Олейник, Г.Д. Ильницкая, Е.П.Виноградова,
А.П. Закора, кандидаты технических наук; **Г.А. Базалий**;
А.Л. Майстренко, чл.-корр. НАН Украины; **В.Н. Ткач,**
Г.А. Петасюк, доктора технических наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, Украина, E-mail: oleynik_nonna@ukr.net

ВОПРОСЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЧАСТИЦ АЛМАЗА ИЗ ШЛАМА ГОРНОЙ ПОРОДЫ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ АЛМАЗНОГО БУРОВОГО И КАМНЕОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Представлены результаты исследования шлама отработки песчаника Торезского месторождения, образующегося в процессе работы алмазного бурового и камнеобрабатывающего инструмента. Установлена возможность извлечения частиц алмаза до 25 % массы шлама горной породы при снижения экологической нагрузки на окружающую среду за счет снижения расхода веществ первого класса опасности на 83,4 % и второго класса опасности на 12,6 %.

***Ключевые слова**: алмазный буровой и камнеобрабатывающий инструмент, алмазные порошки, песчаник*

В последние годы в мировой практике особое внимание уделяется обеспечению эколого-экономической безопасности государства. Поэтому ресурсосбережение во многих странах мира приобретает статус государственной политики. [1].

Постоянно возрастает спрос на абразивный инструмент, который содержит порошки синтетических алмазов (от высокопрочных шлифпорошков до микропорошков) и способен эффективно разрушать горные породы при геологоразведке, добыче твердых полезных ископаемых и камнеобработке. В процессе работы абразивный слой инструмента изнашивается. На поверхности хрупкого матричного материала, например, WC+Co; NiSn (6 %); Ni (70 %), Cu (20 %), Sn (10 %) в алмазном буровом инструменте образуются повреждения в виде микроборозд ок. Частицы алмаза, продукты разрушения матричного материала и горной породы образуют шлам [2]. В ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины разработан спектр ресурсосберегающих технологий переработки продуктов синтеза и изготовления порошков синтетического алмаза. В сравнении с базовыми процессами, технологии имеют преимущества. Применение технологий обеспечивает возрастание извлечения алмаза на 0,3–0,5 %; снижение в 10–12 раз (по массе) расхода веществ I–III класса опасности; исключение залповых выбросов высокотоксичных окислов азота и уменьшение количества отходов, подлежащих захоронению, а также сокращение времени контакта человека с вредными веществами [3, 4]. Однако, невзирая на усовершенствования, в процессе переработки продуктов синтеза алмаза образуются растворы, содержащие кислоты и хлориды тяжелых металлов, а также окислы трех- и

шестивалентного хрома, которые подлежат нейтрализации и обезвреживанию веществами IV класса опасности, а также захоронению твердых отходов [5].

Процессы извлечения алмазного сырья из продуктов синтеза, полученных в различных ростовых системах, и изготовления порошков вносят значительный вклад в стоимость порошков, а также оказывают экологическую нагрузку на окружающую среду.

Поэтому исследования процессов извлечения алмаза из шлама горной породы, образующегося в процессе работы алмазного бурового и камнеобрабатывающего инструмента, имеют практическое, экономическое и экологическое значение.

Цель настоящей работы – определение возможности и экологических характеристик извлечения частиц алмаза из шлама горной породы, образующегося в процессе работы алмазного бурового и камнеобрабатывающего инструмента.

Методика

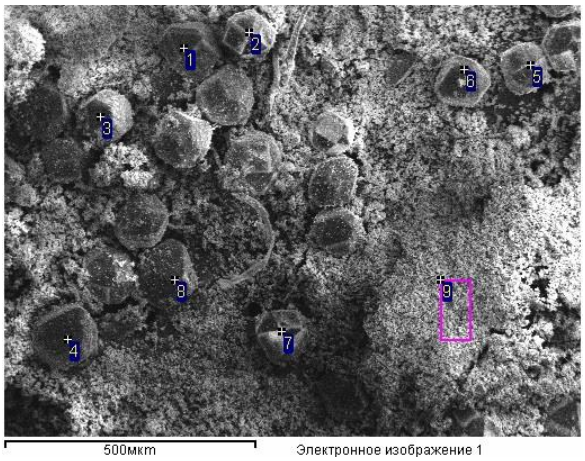
Для проведения исследований по извлечению частиц алмаза использовали шлам, полученный при точении керна песчаника Торезского месторождения IX категории буримости цилиндрическим породоразрушающим элементом диаметром 10 мм на специальном стенде [6]. Экспериментальный породоразрушающий элемент был получен методом электроспекания и оснащен алмазами марки АС160Т с ионно-плазменным покрытием TiC в матрице NiSn (6 %).

Собранный в результате отработки алмазного инструмента шлам стадийно обработали, удаляя металлосодержащие фазы, входящие в состав горной породы и составляющие матричного материала породоразрушающего элемента, а также провели термохимическое жидкофазное окисление.

Образцы исследовали на различных стадиях обработки. Устанавливали количественное содержание алмаза в шламе, расход химических реактивов для извлечения частиц алмаза и обезвреживания образовавшихся стоков. Элементный состав осадков исследовали микрорентгеноспектральным анализом с помощью электронного сканирующего микроскопа «Zeiss EVO 50 XVP». Морфометрические характеристики продуктов разрушения горной породы и изнашивания породоразрушающего алмазного инструмента устанавливали с помощью микроскопа DiaInspect OSM фирмы VOLLSTADT DIAMANT GmbH.

Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ исследований образцов после растворения металлосодержащих фаз и термохимического жидкофазного окисления приведен на рис. 1, 2.



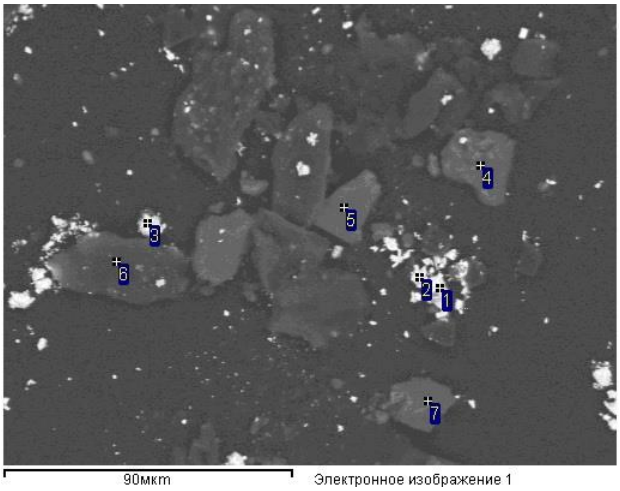
а

Спектр	C	O	Si	Pt	Итог
1	100.00				100.00
2	100.00				100.00
3	100.00				100.00
4	100.00				100.00
5	100.00				100.00
6	100.00				100.00
7	91.99	4.02		3.99	100.00
8	100.00				100.00
9	4.85	16.82	4.73	73.60	100.00
Макс.	100.00	16.82	4.73	73.60	
Мин.	4.85	4.02	4.73	3.99	

Все результаты в масс. %

б

Рис. 1. СЭМ изображение (а) и элементный состав (б) осадка после растворения металлосодержащих фаз



а

Точка	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Pt	Итог
1	16.22	19.83	0.28	0.77	0.15	0.48	0.57	0.23	0.36	1.20	1.17	58.75	100.00
2	8.78	21.65	0.41	0.47	0.00	0.54	0.48	0.11	0.33	0.33	1.29	65.63	100.00
3	9.34	18.01	0.34	0.46	0.00	0.02	0.54	0.09	0.22	0.45	1.41	69.11	100.00
4	6.99	52.77	0.24	0.42	39.29	0.00	0.11	0.05	0.00	0.00	0.08	0.05	100.00
5	12.99	46.96	0.00	0.00	39.56	0.07	0.11	0.00	0.00	0.09	0.23	0.00	100.00
6	67.82	19.00	1.76	0.15	0.26	1.22	6.33	1.71	0.40	0.09	0.46	0.78	100.00
7	24.80	51.45	0.06	0.02	23.41	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.13	0.06	100.00
Макс.	67.82	52.77	1.76	0.77	39.56	1.22	6.33	1.71	0.40	1.20	1.41	69.11	
Мин.	6.99	18.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	

Все результаты в масс. %

б

Рис. 2. СЭМ изображение (а) и элементный состав (б) осадка после термохимического жидкофазного окисления

Как видно из рис. 1 *а*, в осадке присутствуют кристаллы (в виде октаэдров и кубооктаедров). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что элементный состав их поверхности представлен только углеродом, рис. 2 *б*.

Из шлама были извлечены частицы алмаза. Их содержание в шламе составило 20–25 масс. %.

В процессе работы определен расход химических реактивов 1-го и 2-го класса опасности для извлечения алмаза из шлама. В результате сравнения с расходом реагентов для извлечения алмазного сырья из продуктов синтеза, который принят за 1 усл. ед./1000 карат, установлено, что расход реактивов при извлечении частиц алмаза из шлама составляет: вещества 1-го класса опасности – 0,16 усл.ед., вещества 2-го класса опасности – 0,87 усл.ед.

Результаты исследования осадка шлама после термохимического жидкофазного окисления показали, что осадок содержит частицы, содержащие кремний до 39 масс. % и кислород 19–47 масс. % (рис. 3 *а*, точки 4, 7).

Предположительно, это частицы оксида кремния (SiO_2), которые являются самостоятельными частицами кварца, отделенными от блока песчаника [7], либо остовы более крупных частиц после термохимического окисления.

В результате морфометрических исследований характеристик частиц осадка шлама после термохимического жидкофазного окисления с помощью микроскопа DiaInspect OSM фирмы VOLLSTADT DIAMANT GmbH установлено, что частицы распределяются в интервале размеров 20–80 мкм.

С использованием отдельных морфометрических характеристик была проведена автоматизированная идентификация формоподобия проекции частиц шлама методом, изложенным в работе [8]. Анализ результатов этого исследования показал, что преобладающее количество частиц – 46,16 % имеет форму треугольника, в то время, как форму прямоугольника имеет 22 % частиц, трапеции – 16,33 %, квадрата – 9,53 %, правильного шестиугольника – 5,46 %, параллелограмма – 0,15, окружности и эллипса – 0,1 %.

Кроме того, эквивалентный диаметр наибольшего количества частиц в пробе соответствует 25 мкм, что согласуется с размером частиц треугольной формы, представленных на рис. 2 *а* точки 4, 7.

Известно, что кварц имеет твердость по шкале Мооса – 7 [9]. Соответственно, частицы кварца могут существенно влиять на износ алмазосодержащего слоя инструмента, а также на экологические характеристики извлечения частиц алмаза из шлама горной породы, образующегося в процессе работы алмазного бурового и камнеобрабатывающего инструмента.

Выводы

1. Определена возможность извлечения частиц алмаза в количестве не более 25 % массы шлама горной породы, образующегося в процессе работы алмазного бурового и камнеобрабатывающего инструмента. Качество частиц алмаза, его характеристики, возможность повторного использования предстоит изучить в дальнейшем.

2. Извлечение частиц алмаза из шлама снизит экологическую нагрузку на окружающую среду за счет снижения расхода веществ: первого класса опасности на 83,4 % и второго класса опасности на 12,6 %.

Наведено результати дослідження шламу відпрацювання пісковику Торезького родовища, що утворюється в процесі роботи алмазного бурового і каменеобробного інструменту. Встановлено можливість вилучення частинок алмазу до 25 % маси шламу гірської породи при зниженні екологічного навантаження на навколишнє середовище за рахунок зниження витрат речовин першого класу небезпеки на 83,4 % і другого класу небезпеки на 12,6 %.

***Ключові слова**: алмазний буровий і каменеобробний інструмент, алмазні порошки, пісковик*

N. Oliinyk, G. Ilnitska, O. Vynohradova, A. Zakora, G. Bazaliy, A. Maistrenko, V. Tkach, G. Petasyuk

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

RESOURCE-SAVING ISSUES WHEN RECOVERING DIAMOND PARTICLES FROM ROCK SLUDGE, WHICH WAS FORMED DURING THE OPERATION OF THE DIAMOND DRILLING AND STONE-WORKING TOOL

The paper presents the results of the study of waste processing sandstone from the Torez field by diamond drilling and stone-working tools.

The possibility of extracting diamond particles up to 25 % of the mass of sludge from rocks while reducing the burden on the environment by reducing the consumption of substances of the first class of hazard by 83.4 % and the second class of hazard by 12.6 % was established.

***Key words**: diamond tools for drilling and processing of stone, diamond powders, sandstone*

Литература

1. Чердакова М. П. Ресурсосбережение как государственная политика // Вестник Чувашского университета. – 2013. – № 4. – С. 432–435.
2. Исследование возможности повреждения матрицы бурового алмазосодержащего инструмента движущимися частицами шлама / Е. Виноградова, А. Майстренко, Г. Ильницкая, Н. Олейник и др. // Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: материалы X1X Международного научно-технического семинара (18–22 февраля 2019 года, г. Кошице). – Киев: АТМ Украины, 2019. – С.13–16.
3. Богатырева Г .П., Олейник Н. А., Базалий Г. А. и др. Извлечение алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общей ред. Н. В. Новикова. Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля. ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – С. 298–309.
4. Современные технологии повышения экологической безопасности переработки порошков сверхтвердых материалов / Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник и др. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 65–69.
5. Гринь Г. И., Семенов Е. А., Козуб П. А. Вопросы ресурсосбережения в производстве синтетических алмазов [Электронный ресурс] – Харьков: НТУ «ХПИ», 2004. – С.180–182. – Режим доступа: http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/ KhPI-Press/30229/4/Grin_Voprosy_resursosberezheniya_2004.pdf
6. Інтенсивність зношування породоруйнівних елементів з КАМ залежно від хімічного складу та способу нанесення покриттів на алмазні зерна / А. Л. Майстренко, А. П. Закора, Р. С. Шмегера и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – Вып. 20. – С. 469–481.
7. Виноградова О. П. Руйнування гірських порід інструментом з функціональними елементами із композиційних алмазовмісних матеріалів: дис. … канд. техн. наук: 05.15.09 – Київ, 2015. – 195 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. Кварц [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Кварц.

Поступила 23.05.19

References

1. Cherdakova, M. P. (Eds.). (2013). Resursosberezhenie kak gosudarstvennaya politika [Resource Saving as a State Policy]. *Vestnik Chuvashskogo universiteta – Bulletin of Chuvash University, 4*, 432–435 [in Russian].
2. Vinogradova, Ye., Maystrenko, A., Oliinyk, N., et al. (2019). Issledovanie vozmozhnosti povrezhdeniya matritsy burovogo almazosoderzhashchego instrumenta dvizhushchimisya chastitsami shlama [Study of the possibility of damage to the diamond-boring diamond-containing tool by moving sludge particles]. Modern issues of production and repair in industry and transport ’19: *X1X Mezhdunarodnyi nauchno-tekhnicheskiy seminar (18–22 fevralya 2019 hoda, g. Koshitse). – X1X International Scientific and Technical Seminar*. (pp.13–16). – Kiev: ATM Ukrainy. [in Russian].
3. Bogatyreva, G. P., Oliinyk, N. A., Bazaliy, G.A., et al. (2003). Extraction of diamonds from products of synthesis. *Sverhtverdye materialy. Poluchenie i primenenie [Superhard*

materials. Production and use]. N.V. Novikov (ed.); Kiev ISM im. V.N.Bakulya, IPC «ALKON» NANU. (Vols. 1–6; Vol. 1; pp. 298–309). [in Russian].
4. Bogatyreva, G. P., Ilnitskaya, G. D., Oliinyk N. A., et al. (2009). Sovremennye tekhnologii povysheniya ekologicheskoy bezopasnosti pererabotki poroshkov sverkhtverdykh materialov [Modern Technologies for Enhancing the Environmental Safety of Processing Powders of Superhard Materials]. *Energotekhnologii i resursosberezheniye – Energy Technologies and Resource Saving, 6*, 65–69. [in Russian].
5. Grin, G. I., Semonov, Ye. A., Kozub, P. A. (2004). Voprosy resursosberezheniya v proizvodstve sinteticheskikh almazov [Issues of resource saving in the production of synthetic diamonds]. Kharkov: NTU «KHPI», 180–182. Retrived from: http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/30229/4/Grin_Voprosy_resursosberezheniya_2004.pdf [in Russian].
6. Maistrenko, A. L., Zakora, A. P., Shmehera, R. S., et al. (2017). Intensyvnist znoshuvannya porodoruynivnykh elementiv z KAM zalezhno vid khimichnoho skladu ta sposobu nanesennya pokryttiv na almazni zerna [The intensity of deterioration of rock-cutting elements with KAM depending on the chemical composition and method of application of coatings on diamond grains]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument – tekhnika i tekhnolohiya eho izhotovleniya i primeneniya [Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications]*, 20, 469–481 [in Ukrainian].
7. Vynohradova, O. P. (2009). Ruynuvannya hirskykh porid instrumentom z funktsionalnymy elementamy iz kompozytsiynykh almazovmisnykh materialiv [Destruction of rocks with a tool with functional elements from composite diamond-containing materials]. *Candidate's thesis.* Kyiv [in Ukrainian].
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. Kvarts [Quartz]. Retrived from: https://ru.wikipedia.org/wiki/Кварц [in Russian].

УДК 621.923 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-401-406

В. И. Лавриненко, д-р техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, 04074, Киев, e-mail: lavrinenko@ism.kiev.ua

АЛМАЗНАЯ ОБРАБОТКА КЕРАМИКИ: АСПЕКТ АБРАЗИВНОГО ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ ШЛАМА

Рассмотрены вопросы алмазной обработки керамик на основе оксидов, карбидов и нитридов в различном сочетании. Показаны особенности шлама, возникающего при шлифовании данных керамик по его форме и размерам. Обращено внимание на компактирование шлама. Показано, что такое компактирование может приводить как к пакетированию шлама на поверхности связки и, как следствие, к засаливанию поверхности алмазного круга, так и к возможному повреждению обработанной поверхности за счет возникновения царапин от частиц компактированного шлама.

Ключевые слова: *керамика, оксиды алюминия, карбиды титана и бора, нитриды кремния, шлифование, алмазная обработка, шлам, компактирование, царапины*

Введение

Современные керамические материалы широко применяются в промышленности как в виде конструкционных материалов, так и инструментальных, что делает актуальным изучение вопросов их эффективной обработки. В связи с высокой твердостью такая керамика обрабатывается исключительно алмазными кругами. Инструментальные керамические материалы разделяются на четыре основные группы: оксидную (марки ВО13, ВО16, ВО18) — содержит более 90% оксида алюминия и для повышения прочности легируется оксидами циркония и магния; оксидно-карбидную (марки ВОК60, ВОК65, ВОК71) — содержит наравне с оксидом алюминия до 20...40% карбида титана; нитридную (на основе Si_3N_4), например, керамика марки Силинит; карбидную (на основе карбидов бора, кремния и т.п.).

В данной работе рассмотрены особенности алмазного шлифования указанных выше керамик, причем основное внимание уделялось особенностям шлама, возникающего при их шлифовании, по его форме и размерам, а также его компактированию, то есть аспекту возможного абразивного воздействия шлама как на связку алмазного круга, в том числе пакетированию шлама на ней, так и на обработанную поверхность. Укажем, что такому воздействию шлама, например, пакетированию, в последнее время исследователи уделяют внимание, особенно для условий высокопроизводительной обработки [1].

Объекты и методы исследования

Образцы керамик размерами 6×12 и 8×12 мм шлифовали на модернизированном универсально-заточном станке мод. 3В642. Для экспериментов использовали указанные выше керамики, а также для сравнения безвольфрамовый (КНТ16) и вольфрамокобальтовый (ВК3М) твердые сплавы. Образцы обрабатывали кругом 12А2-45° 150х10х3х32 АС4 160/125–В1-13–100 при скорости вращения круга 15 м/с, продольной подаче 0,5 м/мин и поперечной подаче 0,25 мм/дв.ход. В качестве охлаждающей жидкости использовался водный раствор солей азотнокислого (1,0 мас. %) и азотистокислого (0,2 мас. %) натрия. Силы резания измерялись с помощью универсального динамометра УДМ 100. Определялись составляющие силы резания *Pz* и *Py*, коэффициент абразивного резания $fa=Pz/Py$ и удельная работа шлифования *Ауд*, равная отношению мощности шлифования к производительности обработки. Шлам, образовавшийся при шлифовании, высушивался и далее анализировался на гранулометре CILAS мод. 715 E482 (Франция).

Результаты исследований и их обсуждение

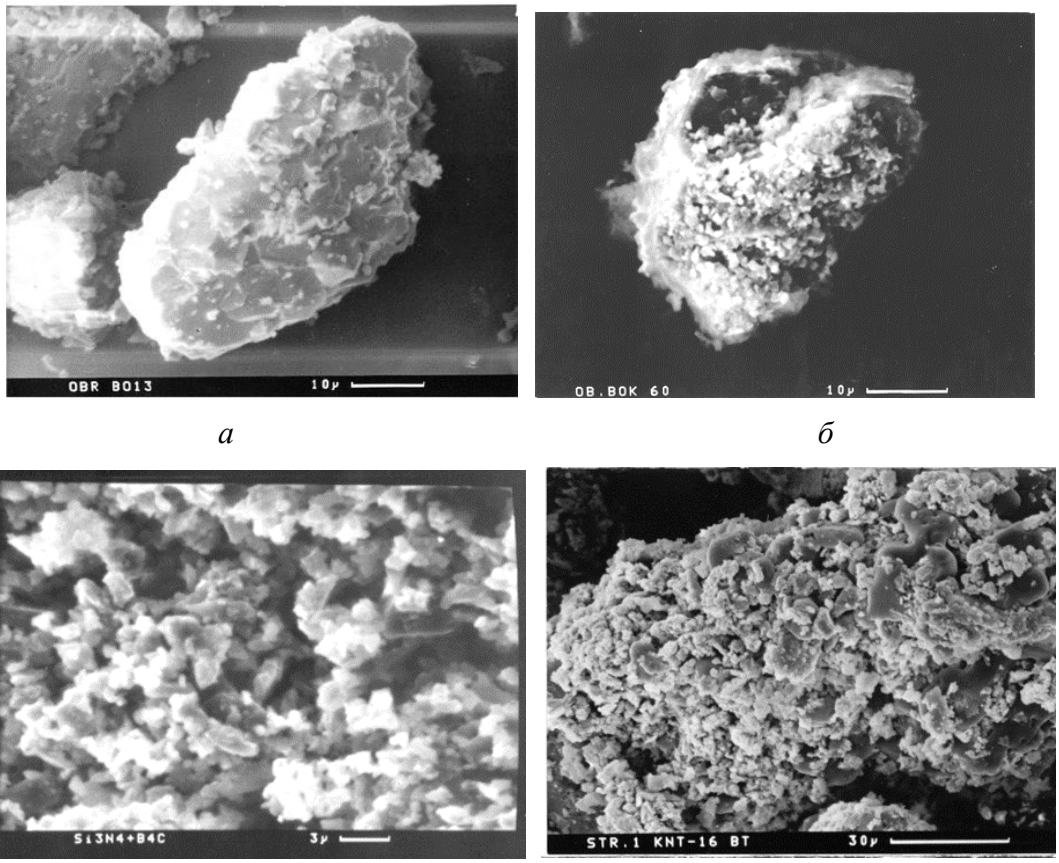
В процессе шлифования керамик возникает шлам, частички которого представлены для разных керамик на рис. 1.

Нашими исследованиями с помощью гранулометра «CILAS» было установлено, что размеры частичек шлама распределяются следующим образом, представленным в табл. 1.

Основная масса шлама состоит из мелких частиц от 1 до 3 мкм (см. рис. 1, *в*), и из более крупных частиц, которые колеблются для разных исходных материалов от зернистости 32–48 до 96–128 (см. табл. 1). Это говорит о том, что мелкий шлам, образующийся при шлифовании, проходя путь от образования до повторного поступления в зону шлифования вместе с охлаждающей жидкостью, преобразовывается, и часть его компактируется в значительно более крупные частицы (см. рис. 1, *а. б, г*).

Анализ данных табл. 1 по распределению величины частиц шлама показывает, что шлам компактируется в виде частиц разной зернистости. Твердые сплавы, чисто нитридные или оксидные керамики преимущественно компактируются в частицы от 32 до 128 мкм, причем со смещением в сторону большего диапазона – 96–128 мкм. Смешанные оксидно-карбидные керамики также преимущественно компактируются в этом же диапазоне, но пик зернистости компактов смещается тут уже в сторону меньших диапазонов. Интерес представляет шлам смешанных нитридно-

карбидных керамик (Si_3N_4+B_4C). Фактически он не компактируется. Только 2,3% частиц такого шлама компактируются в диапазоне зернистостей 64–96 мкм (см. табл. 1).



а *б*

в *г*

Рис. 1. Вид частичек шлама керамик, образующийся при шлифовании, компактированный для керамик: а – В013, б – ВОК60; дисперсный для керамики Si_3N_4+B_4C (в) и компактированный для твердого сплава КНТ16 (г)

Таблица 1. **Геометрические размеры частиц шлама для различной основы абразивов**

Материал частиц шлама	Доля (%) частиц шлама в размерных диапазонах (мкм)*:						
	До 1,0	1–1,5	1,5–2,0	2–3	32–48	64–96	96–128
Шлам не компактируется							
Si_3N_4+B_4C	58,2	19,3	3,1	16,6	–	2,3	–
Шлам компактируется на меньших диапазонах							
Al_2O_3+TiC (ВОК60)	15,8	3,2	8,0	–	26,9	29,2	16,1
Al_2O_3+TiC (ВОК71)	5,1	1,3	3,7	2,3	39,8	30,5	16,9
Шлам компактируется на больших диапазонах							
Si_3N_4 (Силинит)	5,0	0,9	1,8	3,4	15,9	14,6	57,3
WC-Co (ВК3М)	3,7	1,1	2,5	2,1	13,0	13,0	64,1
Al_2O_3 (ВО13)	3,1	0,5	0,8	1,2	13,1	8,6	71,9
TiC-Ni (КНТ16)	1,3	0,4	1,0	1,2	13,0	10,0	72,4

** Доля частичек шлама в диапазоне 3–32 мкм находилась для всех материалов в малом количестве (0,4–1,1 %), поэтому в таблице эти диапазоны не представлены.*

Теперь разберемся в том, о чем говорят нам приведенные в табл. 1 данные по частицам шлама. Известно [2], что износ алмазных кругов при шлифовании керамик преимущественно определяется воздействием абразивного действия шлама на связку круга. Возможное поступление в зону обработки достаточно больших частиц компактированного шлама, доставляемого охлаждаемой жидкостью, активизирует такое абразивное действие на связку, а это увеличит ее износ и повысит выступание зерен. И, как следствие, это должно привести к повышению величин коэффициента абразивного резания [3] и удельной работы шлифования.

Для подтверждения этого предположения нами были исследованы силовые показатели процесса алмазного шлифования керамик (табл. 2). Сравнивали нитридную керамику на основе Si_3N_4 и смешанную керамику Si_3N_4 + B_4C. Эти керамики кардинально отличаются превалирующими диапазонами частиц шлама (см. табл. 1).

Таблица 2. **Силовые показатели процесса алмазного шлифования керамик**

Керамика	Превалирующий диапазон частиц шлама (см. табл. 1), мкм	Силовые показатели процесса шлифования			
		P_z, Н	P_y, Н	$A_{уд}$, Вт/мм^3	f_a
Силинит Si_3N_4	96–128 (компактированные)	17,6	88	0,67	0,20
Si_3N_4 + B_4C	До 1,0	9	234	0,25	0,04

Из табл. 2 видно, что в процессе алмазного шлифования керамики на основе карбида бора развиваются значительно большие усилия резания, причем превалирует нормальная составляющая усилия резания. А это означает, что выступание зерен здесь меньше, коэффициент абразивного резания мал. По нашему мнению, не в последнюю очередь здесь играет роль именно величина шлама, попадающего в зону резания.

В связи с изложенным нами были изучены геометрические особенности компактированных частиц шлама – углы заострения и радиусы закругления (табл. 3).

Таблица 3. **Геометрические особенности частиц шлама для различной основы исследованных обрабатываемых материалов**

Материал частиц шлама	Угол заострения зерна, град	Радиус закругления зерна, мкм	Зернистость исследованных компактированных зерен
Шлам керамик			
Al_2O_3 (ВО13)	125,4±5,1	6,2±0,30	32–64
Al_2O_3+TiC (ВОК60)	117,8±8,1	5,1±0,29	32–48
Al_2O_3+TiC (ВОК71)	105,3±4,7	6,3±0,40	48–64
Si_3N_4 (Силініт)	104,7±4,4	6,8±0,34	64–96
Si_3N_4+B_4C	129,2±9,2	35,6±4,8	64–96
Шлам твердых сплавов			
TiC (КНТ16)	115±8,7	10,3±0,52	96–128
WC (ВК3М)	103±4,1	7,7±0,40	64–96

Анализ данных табл. 3 показывает, что из всей совокупности как раз и выпадают данные по керамике Si_3N_4+B_4C, причем как по углу, так и по радиусу. Можно предположить, что именно из-за этих, аномально завышенных значений углов и радиусов частиц шлама, шлам

смешанной керамики Si_3N_4+B_4C и плохо компактируется. А, собственно, поэтому у шлама такой керамики и наблюдается сниженное абразивное воздействие на связку круга, на что мы уже указывали при анализе табл. 2.

Обратим также внимание и на то, что компактированный шлам, попадая в зону обработки, может быть причиной образования царапин на обработанной поверхности. Укажем, что у керамик Si_3N_4+B_4C вероятность возникновения таких царапин, в силу изложенного выше, должна быть наименьшей, то есть при их обработке соотношение параметров шероховатости *Rmax*/*Ra* будет меньшим, чем у других керамик.

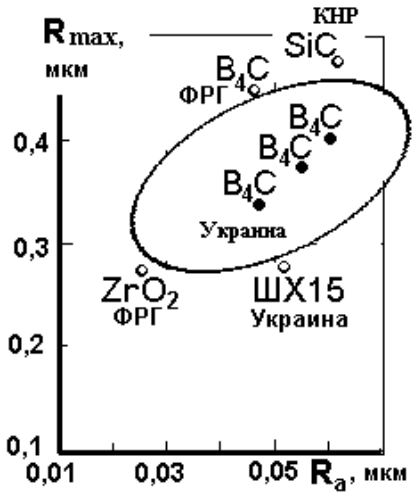


Рис. 2. Показатели шероховатости поверхности изделий типа «шар» из керамик [4]

Покажем это на примере формирования показателей шероховатости при обработке изделий типа «шар» из керамик (рис. 2). Для керамик B_4C, которые нами были изучены выше, соотношение *Rmax*/*Ra*=7. Для других керамик, представленных на рис. 2, как это и ожидаемо из высказанного нами выше предположения, это отношение ощутимо выше: для ZrO_2 – 11, для B_4C (производства ФРГ) – 10, для SiC – 8. А это обозначает, что при обработке изделий типа «шар» из таких керамик нужно будет при их окончательной доводке затратить значительно больше времени на то, чтобы достичь необходимого для качественного изделия соотношения *Rmax*/*Ra*=4, когда вероятность царапин на обработанной поверхности будет сведена к минимуму.

Выводы

Изложенный в данной статье материал показывает, что для того, чтобы избежать повреждений обработанной поверхности царапинами, следует учитывать особенности формирования частиц шлама и, в первую очередь, диапазоны формирования зернистостей компактированных частиц шлама. Опосредованно мы можем судить об увеличенном компактообразовании по повышенному значению отношения *Rmax*/*Ra*. В свою очередь, компактированные частицы шлама более активно воздействуют на связку шлифовального круга. В этом случае значения величины коефициента абразивного резания возрастают. Поэтому, если у нас фиксируются малые значения величины коефициента абразивного резания, то это свидетельствует о том, что шлам у нас остается мелкодисперсным и его компактирования тут не наблюдается.

Розглянуті питання алмазної обробки керамік на основе оксидів, карбідів і нітридів у різному сполученні. Показані особливості шламу, що виникає при шліфуванні даних керамік за його формою та розмірами. Звернено увагу на компактування шламу. Показано, что таке компактування може привести як до пакетування шламу на поверхні зв'язки і, як наслідок, до засалювання поверхні алмазного кругу, так і до можливого пошкодження поверхні, що піддається обробці, за рахунок виникнення подряпин від частинок компактованого шламу.

Ключові слова: *кераміка, оксиди алюмінію, карбіди титану і бору, нітриди кремнія, шліфування, алмазна обробка, шлам, компактування, подряпини*

V. I. Lavrinenko
V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

DIAMOND MACHINING CERAMICS: INFLUENCE OF ABRASIVE PARTICLE ASPECT OF SLUDGE

Diamond ceramic processing issues are considered on the basis of oxides, carbides and nitrides in various combinations. Showing features of sludge that forms when data is grinded for ceramic on its shape and size. Attention to the sludge compacting is drawn. Showing that such a compacting can result in the packaging of sludge on the surface of the ligament and, consequently, to smoothing the surface of the diamond wheel and possible damage of the surface due to scratches from particles sludge compacting.

Key words: *ceramics, aluminium oxides, carbides of titanium and boron, silicon nitride, grinding, the diamond processing, sludge compacting, scratches*

Литература

1. Грызлов А. С. Механизм проникновения шлама в пространство между зернами и в поры круга // Научные исследования в области технических наук: Сб. науч. тр. по итогам Межд. науч.-практ. конф. (Саратов). – 2018. – № 3. – С. 68–72.
2. Lavrinenko V. I., Solod V. Yu. Abrasive machining as a friction interaction between dissimilar materials // Journal of Superhard Materials. – 2018. – V. 40. – N 2. – P. 138–142.
3. Lavrinenko V. I. Abrasive cutting factor as a characterisric reflecting the performance parameters of superabrasive grinding // Journal of Superhard Materials. – 2016. – V. 38. – N 1. – P. 40–46.
4. Шепелев А. А., Пасичный О. О., Лавриненко В. И. Прецизионная алмазная обработка керамических шаров: показатели качества // Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий: получение, свойства, применение: Матер. Межд. научн.-техн. конф. 4–6 июля 2001 г., Киев. - К.: ИСМ НАН Украины, 2001. – С. 178–179.

References

1. Gryzlov, A. S. (2018) Mehanizm proniknkvenia shlama v prostranstvo mezhdy zernami i v pory kruga [Mechanism of slurry penetration into the space between grains and pores of the circle]. *Nauchnye issledovaniia v oblasti tehnicheskih nayk: Sb. naych. tr. po itogam Mezhd. nauch.-prakt. konf.* (pp. 68–72). Saratov [in Russian].
2. Lavrinenko, V. I., & Solod, V. Yu. (2018) Abrasive machining as a friction interaction between dissimilar materials. *Journal of Superhard Materials. 40, 2,* 138–142.
3. Lavrinenko, V. I. (2016) Abrasive cutting factor as a characterisric reflecting the performance parameters of superabrasive grinding. *Journal of Superhard Materials. 38, 1.* 40–46.
4. Shepelev, A. A., Pasichnii, O. O., Lavrinenko, V. I. (2001) Precizionnaia almaznaia obrabotka keramicheskih sharov: pokazateli kachestva [Precision diamond processing keramiches kih balls: quality indicators]. Proceedins: *Sverhtverdye instrumentalnue materialy na rubezhe tysiacheletiia: poluchenie, svojstva, primenenie (4–6 iiulia 2001 hoda).* (pp. 178–179). Kiev [in Russian].

УДК 622.24.051:536.2 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-407-418

В. А. Дутка, канд. техн. наук; **А. Л. Майстренко,** чл.-кор. НАН України;
О. І. Боримський, В. Г. Кулич, кандидати технічних наук
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ; e-mail: vadutka@ukr.net

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО СТАНУ КОМІРКИ АПАРАТУ ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ СПІКАННІ КРУПНОГАБАРИТНИХ ВИРОБІВ ІЗ КАРБІДУ БОРУ

На основі методу скінченних елементів розроблена комп'ютерна модель температурного поля в робочій комірці апарату високого тиску (АВТ) в процесі спікання крупногабаритних виробів із карбіду бору при температурах 1700–1750 °С. Враховано залежність теплофізичних властивостей зразка від пористості та температури в процесі спікання. Показано, що шляхом вибору геометричних параметрів конструктивних елементів комірки АВТ можна вибрати таку її конструкцію, при використанні якої можна забезпечити в зразку в процесі спікання практично однорідне температурне поле та однорідність щільності і фізико-механічних властивостей спеченого зразка.

***Ключові слова**: карбід бору, спікання, високий тиск, температурне поле, комп'ютерне моделювання.*

Вступ

Карбід бору має високу твердість, низьку щільність, високу температуру плавлення, високу хімічну стійкість і є одним із лідерів серед зносостійких керамічних матеріалів [1–4]. Поєднання таких властивостей робить цей матеріал важливим для виготовлення високозносостійких та термостійких деталей, ріжучих інструментів, керамічних підшипників, елементів броні. Однак виготовлення виробів із порошкових сумішей на основі B_4C обмежується значними труднощами, пов'язаними з такими його властивостями, як висока температура плавлення, низька пластичність, малий коефіцієнт самодифузії. Тому для отримання високощільних виробів із карбіду бору методами порошкової металургії необхідно проводити спікання порошкових сумішей при високих температурах і відповідних тисках.

На даний час існує ряд основних методів отримання виробів у порошковій металургії і, зокрема, виробів на основі карбіду бору [1–10]: вільне спікання, гаряче ізостатичне пресування, гаряче пресування в графітових прес-формах, електророзрядне спікання, мікрохвильове спікання, спікання в апаратах високого тиску. Кожен із цих методів має свої недоліки і переваги. Залежно від функціонального призначення, вартості отриманого виробу та можливості спікання виробу з потрібними характеристиками використовується певний з цих методів або поєднання деяких з них [2].

З метою отримання щільних та міцних виробів на основі карбіду бору важливо мати можливість змінювати такі параметри спікання як тиск і температура та швидкість спікання в широких межах. Для цього є придатною технологія спікання при високому тиску: останнім часом починає з'являтися все більше статей про роботу в цьому напрямі [9, 10]. При використанні цього способу спікання необхідно вирішувати задачу по вибору режимних параметрів. Тиск і температура активують процес ущільнення; підвищення тиску і температури спікання призводить до збільшення щільності виробу; збільшення тиску спікання гальмує зростання розмірів зерен, а збільшення температури сприяє їх зростанню. Отже, спікання потрібно здійснювати при тиску, достатньому для отримання необхідної щільності матеріалу виробу і запобігання значного зростання розмірів зерен. При цьому температура має бути нижчою від температури початку інтенсивного зростання розміру зерна, але достатньо високою для активації процесу ущільнення і забезпечення необхідної щільності виробу.

Для вибору режимних параметрів доцільно використати результати робіт, присвячених спіканню при високих тисках порошкових сумішей на основі карбіду бору [9–13], де показано, що в процесі спікання при тиску 80 МПа при досягненні температури T_d = 1400–1500 ºС починається суттєве ущільнення порошкового зразка, і при досягненні температури 1700 ºС щільність стає більшою за 99 %, а помітний ріст зерна структури починається при температурі T_g = 1700 ºС.

У даній роботі на основі методу скінченних елементів розроблена комп'ютерна модель температурного поля в робочій комірці апарату високого тиску (АВТ) в процесі спікання крупногабаритних виробів на основі карбіду бору при тиску 0,5–1,0 ГПа та температурі 1700–1750 °С. Оскільки є чітка кореляція між температурою спікання, щільністю матеріалу та характеристиками міцності (твердість, ударна в'язкість) спеченого виробу [11–13], тому є важливим забезпечення допустимого – не більше 50 градусів — перепаду температури в заготовці на стадії витримки при завершенні формування властивостей виробу. В зв'язку з цим у роботі розглянуто декілька компоновок робочої комірки АВТ з метою вибору з них такої, з використанням якої досягається малий перепад температури в об'ємі заготовки на стадії витримки. Зазначимо, що на даний час існують публікації по моделюванню теплових полів в АВТ, зокрема робота [14] присвячена вибору оптимальних конструкцій робочої комірки АВТ.

Математична модель

У робочій комірці АВТ у процесі спікання протікає електричний струм промислової частоти 50 Гц. В результаті протікання струму в електропровідних елементах установки діють джоулеві джерела тепла, що призводить до нагрівання цих та інших елементів установки. Оскільки робоча комірка має вісь симетрії і площину симетрії, то в комп'ютерній моделі вибрано чверть осьового перетину робочої комірки АВТ (рис. 1).

Для моделювання електричного і температурного полів використовується аналогічно [15] зв'язана система рівнянь квазістаціонарної електропровідності та нестаціонарної теплопровідності

$$div\left(\sigma\, grad\, U\right)=0\,,\ c\gamma\frac{\partial T}{\partial t}=div\left(\lambda\, grad\, T\right)+\sigma(grad\, U)^2 \tag{1}$$

з початковими

$$U(r,z,0)=0\,,\ \ T(r,z,0)=T_0 \tag{2}$$

і граничними умовами на зовнішніх поверхнях розрахункової області

$$U(r,z,t)=f(t),\qquad \lambda\frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=\alpha_1(T_C-T),\ \ (r,z)\in S_{AB}\,; \tag{3}$$

$$\sigma\frac{\partial U}{\partial n}(r,z,t)=0,\ \ \lambda\frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=\alpha_2(T_C-T),\ \ (r,z)\in S_{B-H}\,; \tag{4}$$

$$\sigma\frac{\partial U}{\partial n}(r,z,t)=0,\ \ \lambda\frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=\alpha_3(T_C-T),\ \ (r,z)\in S_{H-P}\,; \tag{5}$$

умовами на поверхні симетрії

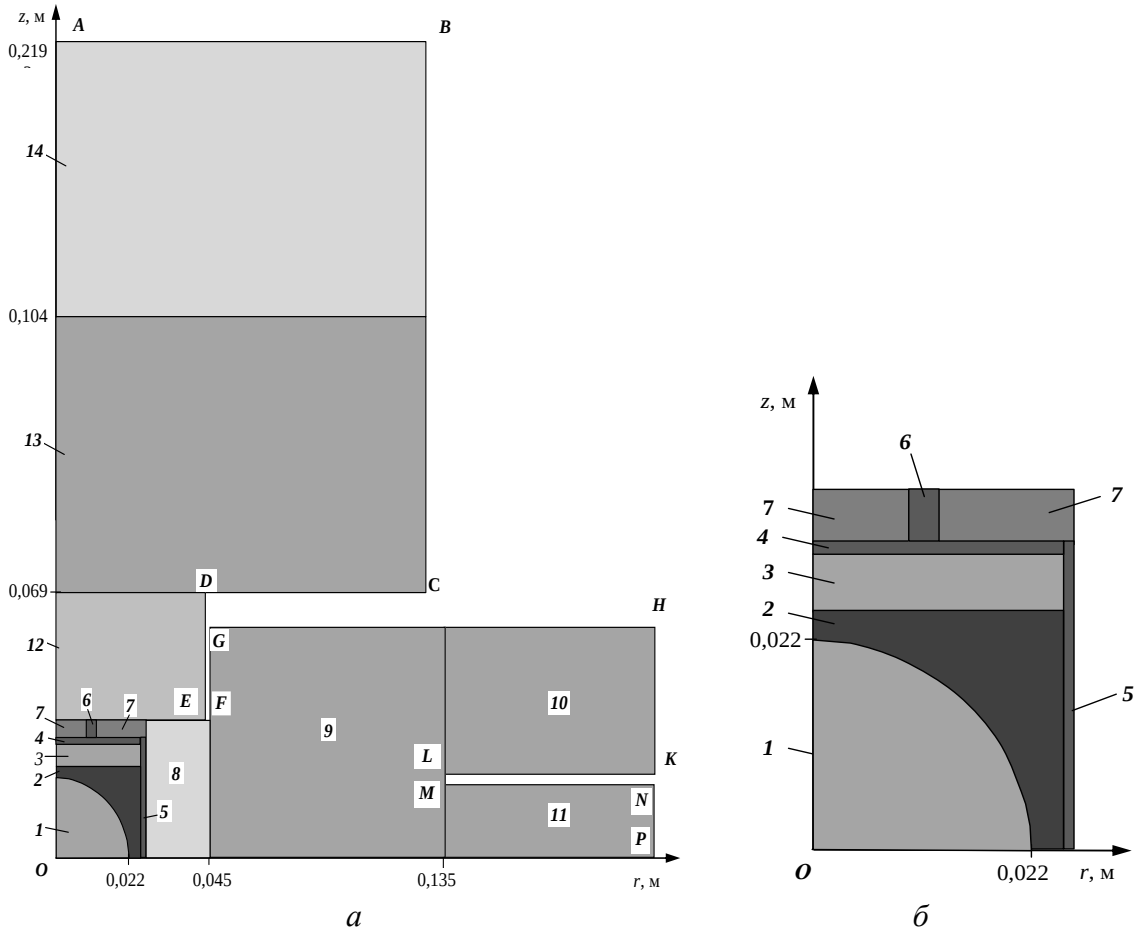
$$U(r,z,t)=0,\ \ \frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=0,\ \ (r,z)\in S_{OP} \tag{6}$$

та на осі симетрії

$$\frac{\partial U}{\partial n}(r,z,t)=0,\quad \frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=0,\ (r,z)\in AO\,, \tag{7}$$

де $U=U(r,z,t)$, $T=T(r,z,t)$ – відповідно діюча величина електричного потенціалу і температура в момент часу t в точці з координатами r і z в циліндричній системі координат; σ, γ, c і λ – питома електропровідність, густина, питома теплоємність і коефіцієнт теплопровідності відповідно, які є

функціями температури і координат точки; T_0 – початкова температура (20 ºС), T_C – температура зовнішнього повітряного середовища (20 ºС); $\alpha_1 = 30$ Вт/(м^2·град) – ефективний коефіцієнт теплообміну з плитою від пресу, розрахований на основі апроксимації теплового потоку через блок решти пластин пресу з урахуванням експериментальних даних про температуру цього блоку до 40 ºС [14]; $\alpha_2 = 15$ Вт/(м^2·град) – коефіцієнт конвективного теплообміну із зовнішнім повітряним середовищем і $\alpha_3 = 1000$ Вт/(м^2·град) – коефіцієнт теплообміну на поверхнях елементів АВТ, які охолоджуються потоком води в процесі спікання.



а *б*

Рис. 1. Схеми робочої комірки АВТ (чверть осьового перетину): а – загальна компоновка, б – збільшений вигляд; 1 – порошковий зразок (B_4C), 2 – засипка (ZrO_2); 3 – шар засипки (Al_2O_3), 4 – дисковий нагрівач (МГ-1), 5 – циліндричний нагрівач (МГ-1), 6 – кільцевий електропровідник (МГ-1), 7 – горизонтальний теплоізолятор (травертин), 8 – вертикальний теплоізолятор (літографський камінь), 9, 10, 11 обойма (сталь 35ХГСА), 12 – пуансон (сталь Р6М5, 13, 14 – плити від пресу (сталь Х12М і ШХ15)

Останні дві величини було розраховано з урахуванням швидкості потоку зовнішнього середовища (повітря або води), його теплофізичних і кінематичних властивостей та форми охолоджуваних поверхонь. Через S_{B-H} і S_{H-P} позначено контури BCDEFGH і HKLMNP (рис. 1 *а*). На поверхнях контакту елементів робочої комірки нехтували контактними тепловими і електричними опорами, які при тиску більшому ніж 500 МПа стають незначними.

При моделюванні теплофізичних властивостей матеріалу заготовки в процесі спікання під тиском 500 МПа було використано, аналогічно [15], спрощений підхід з урахуванням зміни пористості від температури $\theta = \theta(T)$ в процесі спікання під тиском. При моделюванні зміни пористості від температури в процесі спікання було використано графік експериментальних даних зміни пористості із статті Ji W. зі співавторами [13] в залежності від температури в процесі спікання при тисках, більших від 80 МПа. В [13] нагрівання до 1700 ºС проводили за 800 с, потім витримували при температурі 1700 ºС протягом 200 с. Графік зміни пористості від температури наведено на рис. 2. Для моделювання питомої теплоємності було використано формулу [16]

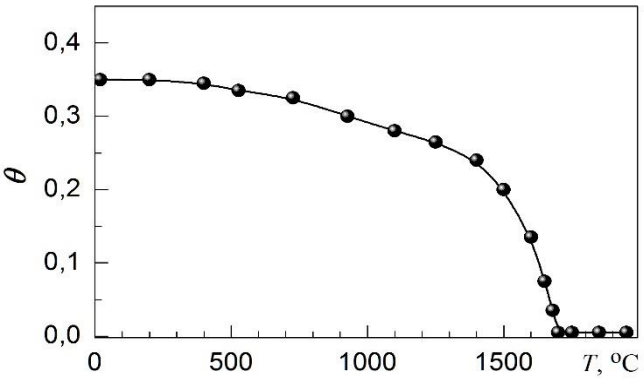


Рис. 2. Моделювання зміни пористості в процесі спікання як функції температури (за результатами роботи 13])

$$C(T) = C_{\text{c}}(T)\left(1-\theta(T)\right). \tag{8}$$

При моделюванні коефіцієнта теплопровідності пористого зразка в процесі спікання було прийнято, що при кімнатній температурі теплопровідність його матеріалу дорівнює 2,6 Вт/(м·град): в цю величину, як зазначено в [15], суттєвий «внесок» дає коефіцієнт теплопровідності оксиду бору B_2O_3, а при досягненні температури 1700 ºС коефіцієнт теплопровідності матеріалу зразка дорівнює величині 10,2 Вт/(м·град) коефіцієнту теплопровідності карбіду бору B_4C при залишковій пористості 0,005 Вт/(м·град). Для моделей коефіцієнта теплопровідності та питомої електропровідності пористого зразка використано формули [15]

$$\lambda(T) = \begin{cases} \lambda_{\text{c}}(T)\left(1-\frac{3}{2}\theta(T)-\frac{1}{2}\theta^2(T)\right)\cdot\left(1+K_\lambda\cdot 10^{-b\frac{T}{T_\sigma}}\right)^{-1}, & T_0+273\le T\le 1973\ K, \\ \lambda_{\text{c}}(T)\left(1-\frac{3}{2}\theta(T)-\frac{1}{2}\theta^2(T)\right), & T>1973\ K, \end{cases} \tag{9}$$

$$\sigma(T) = \begin{cases} \sigma_{\text{c}}(T)\frac{1-\theta(T)}{1+2\theta(T)}\cdot\left(1+K_\sigma\cdot 10^{-a\frac{T}{T_\sigma}}\right)^{-1}, & T_0+273\le T\le 1973K, \\ \sigma_{\text{c}}(T)\frac{1-\theta(T)}{1+2\theta(T)}, & T>1973K, \end{cases} \tag{10}$$

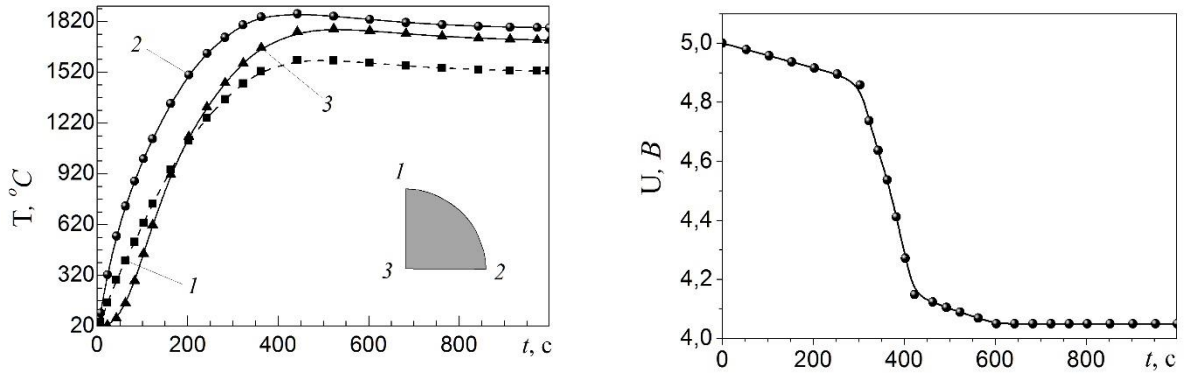
де $K_\lambda = 16{,}68$, $b = -3{,}68$, $K_\sigma = 5{,}667\cdot 10^7$, $a = -10{,}753$, $T_\sigma = 1973\text{K}$. У виразах (8) — (10) через $C_{\text{c}}(T)$, $\lambda_{\text{c}}(T)$, $\sigma_{\text{c}}(T)$ позначено відповідно температурну залежність питомої теплоємності, коефіцієнта теплопровідності та питомої електропровідності суцільного матеріалу. Вирази для цих функцій наведено в [15].

Результати обчислень та їх обговорення

Для розв'язання задачі (1) – (7) використовується метод скінченних елементів (МСЕ) у програмному комплексі ANSYS [17]. Обчислення проведені з відносною похибкою 10^{-3}. В місцях передбачуваних великих градієнтів електричного потенціалу і температури

проводилось згущення сітки скінченних елементів у розрахунковій області. При спіканні в умовах високих тисків і температур відбувається деформування зразка та елементів робочої комірки АВТ. В моделі розміри зразка вибирались такими, як у спеченого виробу; враховувалась лише деформація дискового графітового нагрівача *4* (рис. 1). Відомо, що при прикладенні тиску величиною 0,5–1,0 ГПа графіт непружно деформується і величина деформації є більшою за 20% [18, 19]. Тому при тиску 0,5 ГПа і більше графітовий нагрівач сильно деформується в напрямі дії прикладеного тиску від пресу АВТ. В результаті такого деформування суттєво зменшується його товщина. Це може помітно впливати як на інтенсивність джерел тепла у цьому нагрівачеві, так і на їх перерозподіл у всій комірці АВТ. Крім того, в процесі спікання відбувається стискання шару засипки із порошку оксиду алюмінію Al_2O_3 і засипки з оксиду цирконію ZrO_2. Нижче наведено результати моделювання температурного поля послідовно в чотирьох схемах робочої комірки АВТ: в кожній наступній схемі було змінено якийсь один геометричний параметр порівняно із попередньою схемою.

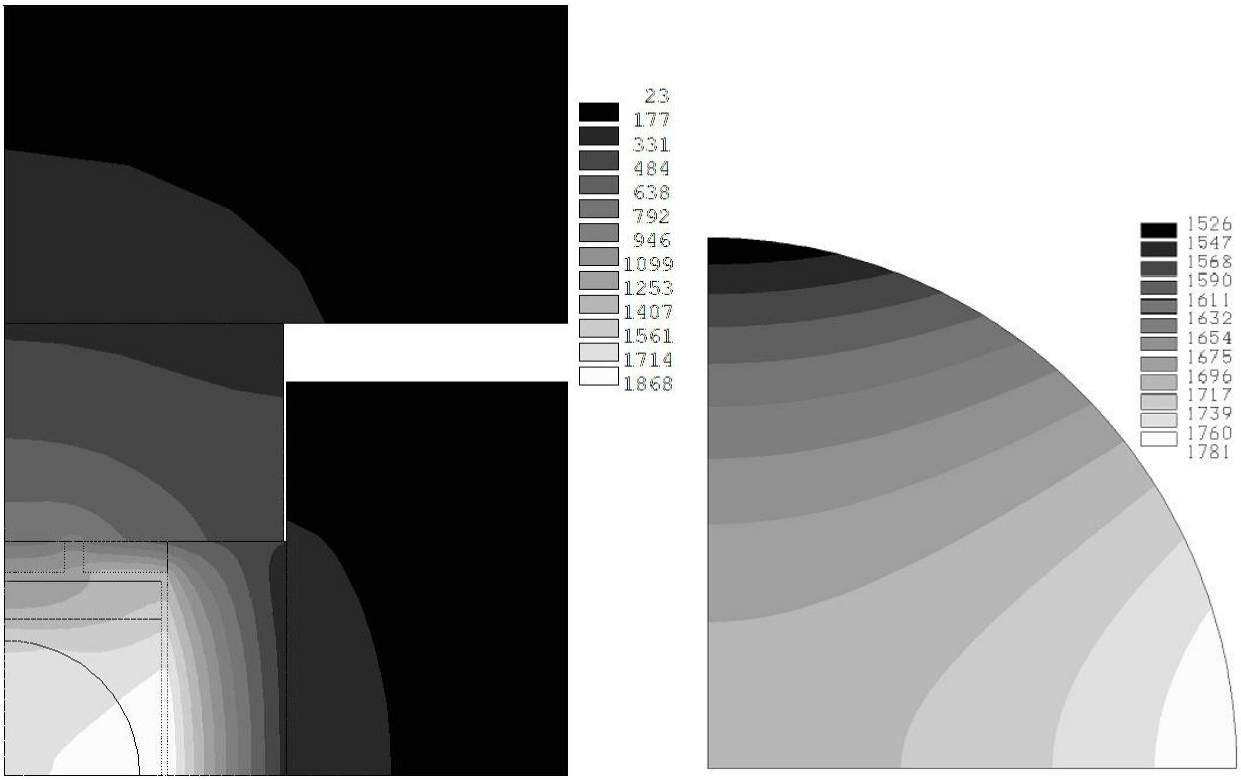
Схема 1. Спочатку було проведено обчислення температури без врахування деформації графітового дискового нагрівача 4 (рис. 1). Нагрівання до робочої температури $T_р$ = 1700–1750 °С відбувається протягом перших 400 с, а далі триває витримка протягом 800 с при цій температурі (рис. 3 *а*). Зміна в часі електричного потенціалу (рис. 3 *б*) відповідає практичним режимам спікання зразків із карбіду бору, в яких його величина близька до 5 В.



а *б*

Рис. 3. Зміна в процесі спікання розрахованої температури (а) в точках зразка та електричного потенціалу (б)

Із рис. 3 *а* видно, що перепад температури ΔT в зразку з моменту досягнення рівня $T_р$ і до завершення спікання практично не змінюється. В цьому випадку розрахований перепад температури в зразку в процесі спікання на стадії витримки є досить великим і дорівнює 250–260 градусів (рис. 3 *а*, 4*а*). Як бачимо з рис. 4 *а*, зони максимальної інтенсивності теплових джерел комірки знаходяться в об'ємах електропровідних дискового і циліндричного нагрівачів. Під впливом температурного поля цих зон відбувається формування температурного поля в зразку так, що зони максимальної T_{max} і мінімальної T_{min} температури в ньому знаходяться на його поверхні біля площини симетрії $z = 0$ і поблизу осі симетрії Oz відповідно. Тому для зменшення перепаду температури в зразку потрібно вирівнювати температуру його поверхні.

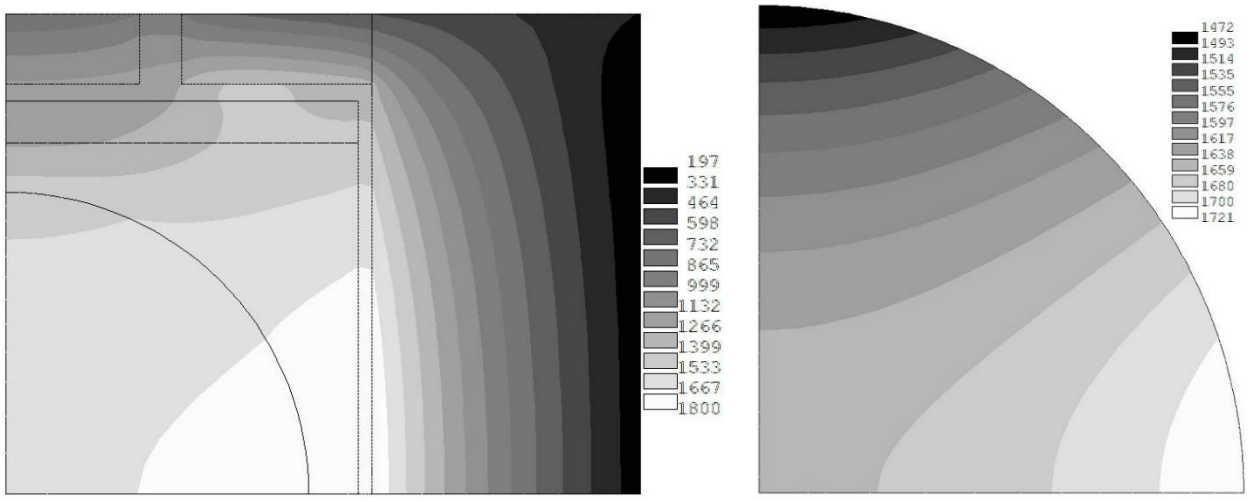


а *б*

Рис. 4. Розрахований розподіл температури в чверті осьового перетину об'єму комірки (а) та зразка (б) при завершенні витримки в момент часу 1000 с

Схема 2. В цій схемі враховано деформацію графітового дискового нагрівача в результаті його стискання тиском 0,5 ГПа. При такому тиску величина деформації становить більше 20 % [19], тому в обчисленнях товщину дискового нагрівача було вибрано 0,0012 м, тобто на 20% меншою порівняно з початковою 0,0015 м. Картини розподілу температури і потенціалу подібні до таких самих для схеми 1, однак кількісні результати трохи інші: перепад температури в заготовці менший і знаходиться в межах 220–230 градусів; об'ємна потужність теплових джерел в дисковому нагрівачі майже вдвічі більша, проте ці джерела діють в меншому об'ємі.

Схема 3. Для посилення впливу теплових джерел дискового нагрівача на формування температурного поля в зразку в процесі спікання в цій схемі комірки порівняно зі схемою 2 було зменшено товщину засипки з порошку Al_2O_3 із 0,006 м до 0,003 м. При цьому зменшено також висоту циліндричного нагрівача 5 (рис. 1), внаслідок чого зменшився об'єм дії в ньому теплових джерел (рис. 5 *а*) і їх перерозподіл призвів до зростання перепаду температури в зразку до 249 ºС (рис. 5 *б*). Характер розподілу температури в зразку на стадії витримки для цих трьох схем є однаковим: зони максимальної T_{max} і мінімальної T_{min} температури в ньому знаходяться на його поверхні біля площини симетрії $z = 0$ і поблизу осі симетрії Oz відповідно. Однак в схемі 3 більш помітною є дія теплового джерела в дисковому нагрівачеві. Тому, як було зазначено вище, зменшення відстані від цього джерела до верхньої частини поверхні зразка, як і до всього зразка в цілому, очевидно, сприятиме вирівнюванню температури поверхні зразка і зменшенню в ньому перепаду температури. Зменшити вказану відстань можна, зокрема, зменшивши зовнішній радіус R_k кільцевого електропровідника *6* (рис. 1).



а *б*

Рис. 5. Розрахований розподіл температури в чверті комірки (а) та зразка (б) в момент часу 1000 с при товщині 0,0012 м здеформованого дискового нагрівача та зменшеній до 0,003 м товщині шару засипки із окису алюмінію Al_2O_3

Схема 4. У попередніх трьох схемах зовнішній радіус R_k кільцевого електропровідника дорівнював 0,025 м. У схемі 4 величину R_k було зменшено та виконано послідовно обчислення для різних значень R_k. За результатами обчислень встановлено, що при зменшенні R_k від 0,025 до 0,018 м перепад температури в зразку зменшується, а при подальшому зменшенні радіуса R_k перепад температури зростає (рис. 6).

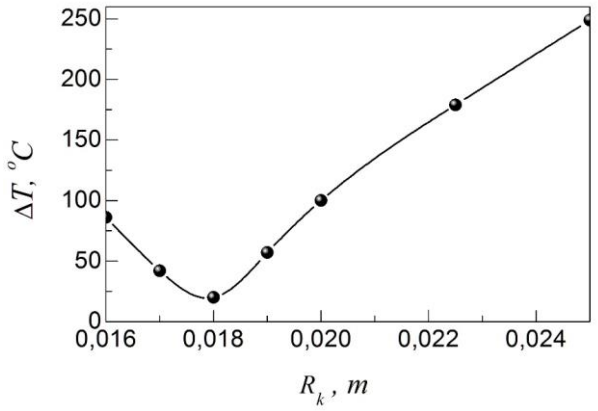
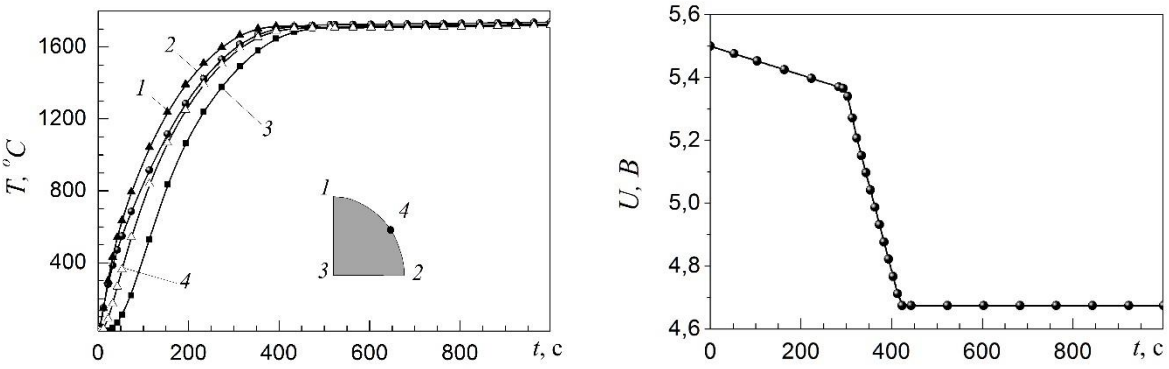


Рис. 6. Вплив зовнішнього радіуса кільцевого електропровідника на перепад температури в зразку в процесі спікання

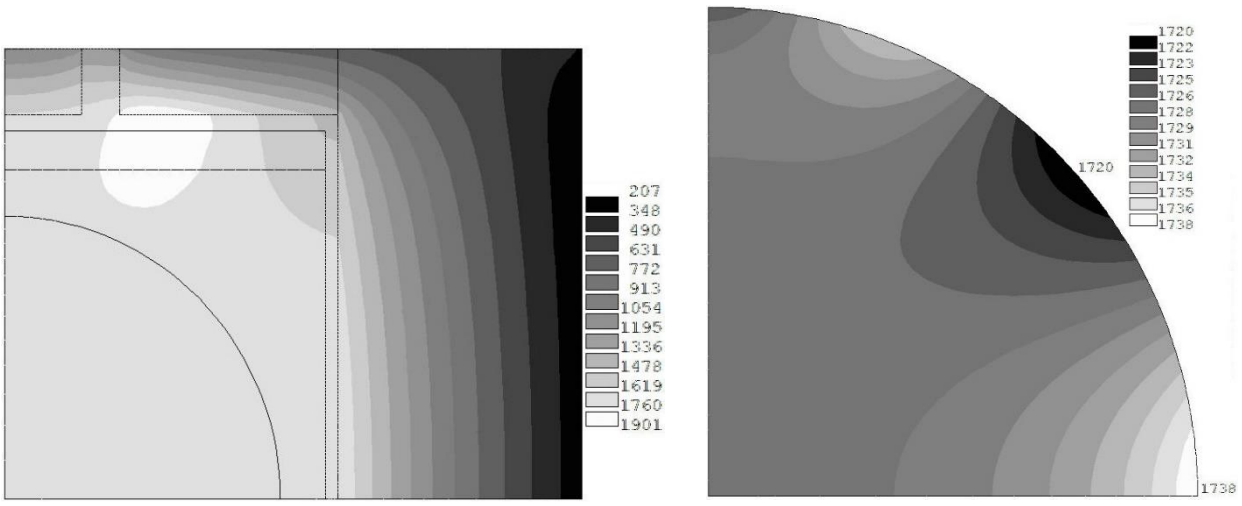
Результати обчислень при R_k = 0,018 м наведено на рис. 7 і 8. В цьому випадку перепад температури в зразку на стадії витримки від 450 с до 1000 с порівняно з попередніми схемами є меншим більше ніж в 10 разів і знаходиться в межах 18–23 градусів (рис. 7 *а,* 8 *б*). Отже, температурне поле в зразку є практично однорідним. Мінімальна температура в зразку досягається в середній частині четвертини його поверхні, а максимальна температура досягається в точці 2 поверхні зразка (рис. 8 *б*), яка лежить в площині симетрії z = 0. З рис. 8 *б* видно, що по обидва боки від зони мінімальної температури майже симетрично відносно неї знаходяться зони з підвищеними температурами. Звідси випливає, що ця схема комірки є близькою до оптимальної для даної температури витримки. Як випливає з результатів обчислень, для цього випадку градієнт електричного потенціалу в дисковому нагрівачеві є більшим в 1,2–1,8 разів порівняно із трьома попередніми схемами, що зумовлює відповідне

збільшення потужності теплових джерел. Як видно з рис. 8 *а*, в комірці схеми 4 відбувається перерозподіл зон максимальної температури: зона максимальних температур зміщується із об'єму циліндричного нагрівача в об'єм дискового нагрівача. Оскільки від початку процесу спікання і до моменту досягнення максимальної пористості між температурою і пористістю в процесі спікання є взаємно однозначна відповідність (рис. 2), із забезпеченням однорідності температурного поля в зразку забезпечується також однорідність густини спеченого зразка, а, отже, і однорідність його фізико-механічних властивостей.



а *б*

Рис. 7. Зміна в процесі спікання розрахованої температури (а) в точках зразка та електричної напруги (б) при товщині 0,0012 м здеформованого дискового нагрівача, зменшеній до 0,003м товщині шару засипки із окису алюмінію Al_2O_3 та радіусі 0,018 м кільцевого графітового електропровідника



а *б*

Рис. 8. Розрахований розподіл температури в чверті осьового перетину зразка (а) та в об'ємі комірки (б) в момент часу 1000 с при товщині 0,0012 м здеформованого дискового нагрівача, зменшеній до 0,003м товщині шару засипки із окису алюмінію Al_2O_3 та радіусі 0,018 м кільцевого графітового електропровідника.

Отже, з наведених результатів обчислень випливає, що суттєвий вплив на картину температурного поля в об'ємі зразка має величина радіуса кільцевого електропровідника робочої комірки АВТ.

Таким чином, у результаті комп'ютерних експериментів показано, що шляхом вибору геометричних параметрів конструктивних елементів робочої комірки АВТ можна вибрати таку її конструкцію, при використанні якої можна забезпечити в крупногабаритному зразку в процесі спікання практично однорідне температурне поле та однорідність щільності і фізико-механічних властивостей спеченого зразка.

Висновки

Виконано комп'ютерне моделювання температурного поля в робочій комірці АВТ в процесі спікання крупногабаритних зразків із карбіду бору при температурах 1700–1750 ºС і тиску 0,5–1,0 ГПа. Враховано залежність теплофізичних властивостей матеріалу зразка від пористості і температури в процесі спікання, а також деформацію деяких елементів комірки АВТ.

За результатами моделювання встановлено, що істотний вплив на розподіл температури в об'ємі зразка має величина радіуса кільцевого електропровідника робочої комірки АВТ. Показано, що шляхом вибору величини радіуса кільцевого електропровідника комірки АВТ можна забезпечити в зразку в процесі спікання практично однорідне температурне поле та однорідність щільності його матеріалу і фізико-механічних властивостей.

Розроблена модель температурного поля в АВТ в процесі спікання та отримані результати можуть бути використані при проектуванні обладнання та його використанні для спікання крупногабаритних виробів.

На основе метода конечных элементов разработана компьютерная модель температурного поля в рабочей ячейке аппарата высокого давления (АВД) в процессе спекания крупногабаритных изделий из карбида бора при температурах 170–1750 °С. Учтена зависимость теплофизических свойств образца от пористости и температуры в процессе спекания. Показано, что путем выбора геометрических параметров конструктивных элементов ячейки АВД можно выбрать такую ее конструкцию, при использовании которой можно обеспечить в крупногабаритных образцах в процессе спекания практически однородное температурное поле и однородность плотности и физико-механических свойств испеченного образца.

Ключевые слова: *карбид бора, спекание, высокое давление, температурное поле, компьютерное моделирование*

V. A. Dutka, A. L. Maystrenko, O. I. Borimsky, V. G. Kulich

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

MODELING OF THE THERMAL STATE OF A HIGH PRESSURE APPARATUS CELL DURING THE SINTERING OF LARGE-SIZED CARBIDE BORON PRODUCTS

On the basis of the finite element method, a computer model of the temperature field in the working cell of the high pressure apparatus (HPA) was developed during the sintering of large-sized products from boron carbide at a temperatures of 1700 ... 1750 ° C. The dependence of the thermophysical properties of the sample on porosity and temperature during the sintering process is taken into account. It is shown that by choosing the geometric parameters of the structural elements of the cell HPA it is possible to select such construction, in which it is possible to provide a practically homogeneous temperature field and homogeneity of density and physical properties of the sintered sample.

Key words*: boron carbide, sintering, high pressure, temperature field, computer modeling*

Література

1. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наукова думка, 1988. – 216 с.
2. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber et. al. // International Materials Reviews. – 2010. – V. 55. – N 1. – P. 4–39.

3. Thevenot F. A review on Boron Carbide // Key Engineering Materials. – 1991. – V. 56–57. – P. 59–88 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.scientific.net/KEM.56-57.59.
4. Исследование аэроабразивного износа горчепрессованных материалов системы B_4C – TiB_2 / В. В. Ивженко, А. О. Крыль, Я. А. Крыль и др. // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 3. – С. 57–64.
5. Skorokhod V V, Krstic V. D. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C – TiB_2 particulate sintered composites I. Pressureless Sintering and microstructure evolution. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2000. – V. 39. – N 7-8. – P. 414–423.
6. Rothe S., Kalabukhov S., Frage N. Hartmann S. Field assisted sintering technology. Part I: Experiments, constitutive modeling and parameter identification // GAMM-Mitt. – 2016. – 39. – N 2. – P. 114–148.
7. Investigation on microstructural and mechanical properties of B4C–aluminum matrix composites prepared by microwave sintering / E. Ghasali, M. Alizadeh, T. Ebadzadeh et al.// J. Matter. Technol. – 2015. – V. 4(4). – P. 411–415.
8. Formation of polycrystalline boron carbide with elevated fracture toughness / A. A. Shul'zhenko, D. A. Stratiichuk, G. S. Oleinik et. al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2005. – Vol. 44. – No. 1-2. – Pp. 75–85.
9. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering / P. Badica, S. Grasso, H. Borodianska et. al. // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2014. – V. 122. – N 4. – P. 271–275.
10. Singhal S. K., Singh B. P. Sintering of Boron Carbide under High Pressures and Temperatures // Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. – 2006. – V. 13. – P. 129–134.
11. Sintering dense boron carbide without grain growth under high pressure / L. Liu, X. Li, Q. He et. al. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – N 3. – P. 1289–97.
12. Plastic deformation and sintering of alumina under high pressure / F. Liu, D. He, P. Liu et. al. // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – P. 233504-233504.4.
13. Sintering boron carbide ceramics without grain growth by plastic deformation as the dominant densification mechanism / W. Ji, S. S. Rehman, W. Wang et. al. // Scientific Reports. – 2015. – P. 1–8 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.nature.com/scientificreports.
14. Моделювання температурних полів в ростовому об'ємі комірки високого тиску шестипувансонного АВТ при вирощуванні кристалів алмазу методом Т-градієнта / Т. С. Панасюк, О. О. Лєщук, В. В. Лисаковський та ін. // Сверхтв. материалы. – 2017. – № 6. – С. 25–32.
15. Дутка В. А., Майстренко А. Л., Кулич В. Г. Вплив конструктивних параметрів технологічної установки на перепад температури в заготовці при високошвидкісному спіканні під тиском // Сверхтв. материалы. – 2019. – (Прийнято до друку).
16. Continuum modeling of B_4C densification during Spark Plasma Sintering / J. Liu, F. Zeng, Z. Zou et al. // J. Mater. Res. – 2017. – P. 1–9 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.cambridge.org/core.
17. Денисов М. А. Математическое моделирование теплофизических процес-сов: ANSYS и CAE-проектирование. – Екатеринбург: Уральск. Федеральн. Ун-т, 2011. – 149 с.
18. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: спр-к / под ред. В. П. Соседова. – Москва: Металлургия, 1975. – 336 с.
19. Paterson M. S., Edmond J. M. Deformation of graphite at high Pressures. // Carbon. – 1972. – V. 10. – P. 29–34.

Надійшла 27.06.19

References

1. Kislyi, P. S., Kuzenkova, M. A., Bodnaruk, N. I., & Hrabchuk, B. L. (1988). *Carbid bora [Boron carbide]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K. et. al. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews, 55, 1,* 4–39.
3. Thevenot. F. (1991). A review on Boron Carbide. *Key Engineering Materials, 56-57,* 59–88.
4. Ivzhenko, V. V., Kryl, A. O., Kryl, Ya. A., et al. (2014). Issledovanie aeroabrazivnoho iznosa goriachepressovannykh materialov sistemy B4C–TiB2 [Investigation of aero-abrasive wear of B4C–TiB2 gas-pressed materials]. *Sverkhtverdyye materialy. – J. Superhard materials, 3,* 57–64 [in Russian].
5. Skorokhod, V V, & Krstic, V. D. (2000). Processing, microstructure, and mechanical properties of B4C – TiB2 particulate sintered composites I. Pressureless Sintering and microstructure evolution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 39, 7-8,* 414–423.
6. Rothe, S., Kalabukhov, S., Frage N. & Hartmann, S. (2016). Field assisted sintering technology. Part I: Experiments, constitutive modeling and parameter identification. *GAMM-Mitt., 39, 2.* 114–148.
7. Ghasali, E., Alizadeh, M., Ebadzadeh, T. et al. (2015). Investigation on microstructural and mechanical properties of B4C–aluminum matrix composites prepared by microwave sintering. *J. Matter. Technol., 4(4),* 411–415.
8. Shul'zhenko, A. A., Stratiichuk, D. A., Oleinik, G. S. et. al. (2005). Formation of polycrystalline boron carbide with elevated fracture toughness. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 44, 1-2,* 75–85.
9. Badica, P., Grasso, S., Borodianska, H. et. al. (2014) Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan, 122, 4,* 271– 275.
10. Singhal, S. K., & Singh, B. P. (2006). Sintering of Boron Carbide under High Pressures and Temperatures. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 13,* 129–134.
11. Liu, L., Li, X., He, Q. et. al. (2018). Sintering dense boron carbide without grain growth under high pressure. *J. Amer. Ceram. Soc., 101, 3,* 1289–97.
12. Liu, F., He, D., Liu, P. et. al. (2013). Plastic deformation and sintering of alumina under high pressure. *Journal of Applied Physics, 114,* 233504-233504.4.
13. Ji, W., Rehman, S. S, Wang, W. et. al. (2015). Sintering boron carbide ceramics without grain growth by plastic deformation as the dominant densification mechanism. *Scientific Reports, 1–8.* – Retrieved from: http://www.nature.com/scientificreports.
14. Panasiuk, T. S., Leshchuk, O. O., Lysakovskii, V. V., et al. (2017). Modeliuvannia temperaturnykh poliv v rostovomu obemi komirky vysokoho tysku shestypuansonnoho AVT pry vyroshchuvanni krystaliv metodom T-hradienta [Modeling of temperature fields in the growth volume of high-pressure cell of a six-punch HPA during the growth of diamond crystals by the T-gradient method]. *Sverkhtverdyye materialy. – J. Superhard materials, 6,* 25–32 [in Ukrainian].
15. Dutka, V. A., Maistrenko, A. L., Kulich, V. H. (2019). Vplyv konstruktyvnykh parametriv tekhnolohichnoi ustanovky na perepad temperatury v zahotovtsi pry vysokoshvidkisnomu spikanni pid tyskom [The influence of the design parameters of the technological installation on the temperature drop in the workpiece during high-speed sintering under pressure]. *Sverkhtverdyye materialy. – J. Superhard materials,* accepted for publication [in Ukrainian].
16. Liuб J., Zeng, F., Zou, Z., et al. (2017). Continuum modeling of B_4C densification during Spark Plasma Sintering. *J. Mater. Res.,* 1–9. Retrieved from https://www.cambridge.org/core.

17. Denisov, M. A. (2011). *Matematicheskoe modelirovanie teplofizicheskikh protsessov: ANSYS i CAE-proyektirovaniye [Mathematical modeling of thermophysical processes: ANSYS and CAE-design]*. Yekaterinburg, Ural'sk. Federal'n. Un-t [in Russian].
18. Sosedov, V. P. (Eds). (1975). *Svoistva konstruktsionnykh materialov na osnove uhleroda: spravochnik [Properties of carbon-based construction materials: a Handbook]*. Moscow: Metallurgy [in Russian].
19. Paterson, M. S., & Edmond, J. M. (1972). Deformation of graphite at high Pressures. *Carbon, 10,* 29–34.

УДК 622.24.051:536.2 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-418-427

В. А. Дутка, канд. техн. наук; **А. Л. Майстренко,** чл.-кор. НАН України;
В. Г. Кулич, канд. техн. Наук

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ; E-mail: vadutka@ukr.net

ВИКОРИСТАННЯ МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ МІНІМІЗАЦІЇ ПЕРЕПАДУ ТЕМПЕРАТУРИ В ЗАГОТОВЦІ З КАРБІДУ БОРУ ПРИ ВИСОКОШВИДКІСНОМУ СПІКАННІ ПІД ТИСКОМ

З використанням методу скінчених елементів виконано моделювання температурного поля в робочій комірці технологічної установки високошвидкісного спікання під тиском (ВШСТ) порошкових заготовок із карбіду бору. Враховано залежність властивостей порошкової заготовки від пористості та температури. Проведено комп'ютерне дослідження впливу схеми комірки на перепад температури в заготовці. За результатами моделювання вибрано схеми робочої комірки установки ВШСТ і відповідні режими нагрівання, при яких протягом 100–150 с досягається температура спікання 2000 ºС, а перепад температури в заготовці на стадії витримки дорівнює 13–30 градусів. Реалізація вибраних схем робочої комірки в технологічній установці ВШСТ дала змогу отримати однорідність мікротвердості матеріалу спеченого виробу.

Ключові слова: *високошвидкісне спікання під тиском, карбід бору, моделювання,перепад температури, однорідність мікротвердості*

Вступ

Високу міцність виробів на основі карбіду бору B_4C вдається отримати при умовах, коли спечений матеріал має високу щільність, малий розмір зерна структури [1] та однорідність термомеханічних властивостей. Для цього спікання сумішей на основі B_4C необхідно проводити при високих температурах під тиском та при якнайменшій тривалості спікання. Актуальним при таких умовах є забезпечення допустимого – не більше 50 градусів – перепаду температури в заготовці на стадії витримки.

Порошкові суміші на основі карбіду бору залежно від добавок та розмірів зерен спікають в графітових прес-формах при тиску 30–100 МПа за температури 1800–2200 ºС [1, 2]. Температуру спікання можна знизити на 200...300 градусів, а тривалість спікання скоротити, використовуючи спосіб високошвидкісного спікання під тиском (ВШСТ) при збільшенні тиску до 500 МПа [3] з використанням пуансонів із матеріалів, міцніших ніж графіт. На даний час є широкий спектр способів швидкісного спікання під тиском [4, 5] металевих та керамічних композицій.

В даній роботі для зменшення перепаду температури в заготовці в процесі ВШСТ виконано комп'ютерне моделювання температурного поля в робочій комірці технологічної установки для різних схем її робочої комірки.

Математична модель

В комп'ютерній моделі вибрано чверть осьового перетину робочої комірки технологічної установки (рис. 1).

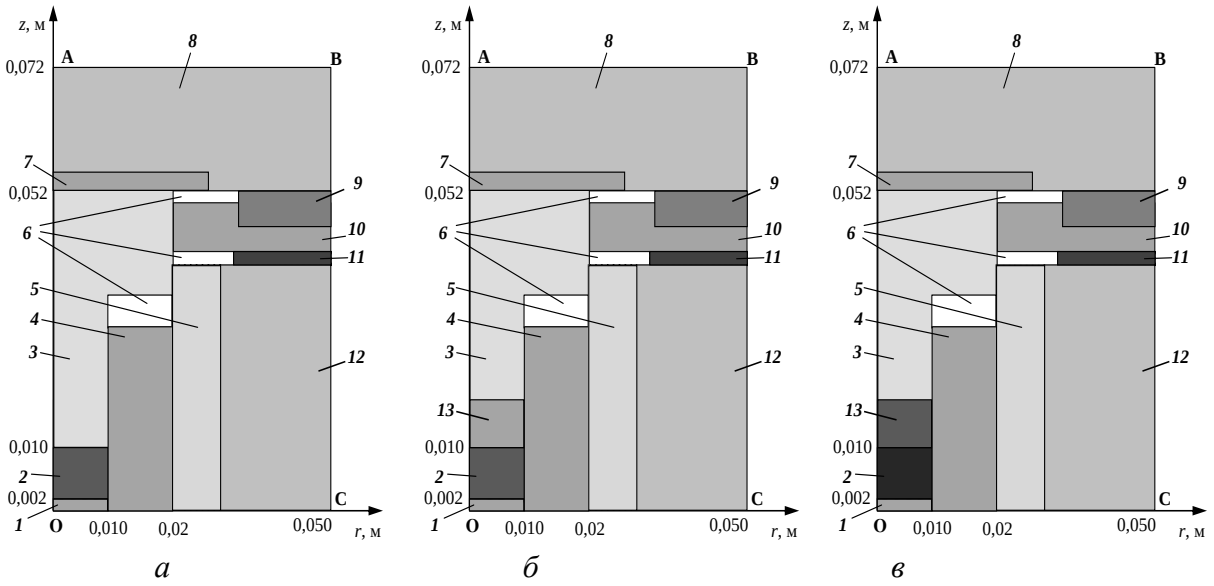


Рис. 1. Схеми робочої комірки технологічної установки ВШСТ (чверть осьового перетину): а – схема I, б – схема II, в – схема III; 1 – графітова прокладка (МПГ-6) ,2 – брикет (B_4C); 3 – пуансон (Mo), 4 – прес-форма (МПГ-6), 5 – контейнер (літографський камінь), 6 – повітряні порожнини, 7 – контактна пластина (латунь), 8 – пластина пресу (сталь 35ХГСА), 9 – пружний наповнювач (термостійка гума), 10 – роздільна пластина (сталь 35ХГСА), 11 – електроізоляційна пластина (кварц), 12 – обойма (сплав ЕІ); 13 – теплоізоляційний диск (б – графіт МПГ-6, в – ZrO_2

Для моделювання електричного і температурного полів використовується зв'язана система рівнянь квазістаціонарної електропровідності та нестаціонарної теплопровідності

$$div(\sigma\, grad\, U)=0,\ c\gamma\frac{\partial T}{\partial t}=div(\lambda\, grad\, T)+\sigma(grad\, U)^2 \qquad (1)$$

з початковими умовами

$$U(r,z,0)=0,\ \ T(r,z,0)=T_0 \qquad (2)$$

і граничними умовами на зовнішніх поверхнях S_{AB} і S_{BC} розрахункової області

$$U(r,z,t)=f(t),\qquad \lambda\frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=\alpha_2(T_C-T),\ \ (r,z)\in S_{AB}, \qquad (3)$$

$$\sigma\frac{\partial U}{\partial n}(r,z,t)=0,\quad \lambda\frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=\alpha_1(T_C-T),\ \ (r,z)\in S_{BC}, \qquad (4)$$

умовами симетрії на поверхні S_{OC}

$$U(r,z,t)=0,\ \ \frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=0,\ \ (r,z)\in S_{OC} \qquad (5)$$

та на осі симетрії *Oz*

$$\frac{\partial U}{\partial n}(r,z,t)=0,\quad \frac{\partial T}{\partial n}(r,z,t)=0,\ (r,z)\in AO, \tag{6}$$

де $U=U(r,z,t)$, $T=T(r,z,t)$ – відповідно діюча величина електричного потенціалу і температура в момент часу t в точці з координатами r і z в циліндричній системі координат; σ, γ, c і λ – питома електропровідність, густина, питома теплоємність і коефіцієнт теплопровідності відповідно, які є функціями температури і координат точки; T_0 – початкова температура (20 ºС), T_C – температура зовнішнього повітряного середовища (20 ºС); $\alpha_1=15$ Вт/(м^2·град) – коефіцієнт конвективного теплообміну; $\alpha_2=50$ Вт/(м^2·град) – ефективний коефіцієнт теплообміну із плитою від пресу. В (1) – (6) використано загальновживані позначення. Між поверхнями, що утворюють повітряні порожнини *6* (рис. 1), враховується променевий теплообмін із коефіцієнтами випромінювання: для графіту – 0,8, латуні – 0,7, молібдену – 0,8, сталі і латуні – 0,7, літографського каменю і кварцу – 0,6.

На поверхнях контакту: пуансону і заготовки, пуансону і прес-форми, пуансону і контейнера, пуансону і роздільної пластини; заготовки і прес-форми, заготовки і прокладки; прес-форми і контейнера; контейнера і обойми задаються умови електричного і теплового контактів [6, 7]

$$q_C\big|_1=q_C\big|_2=\lambda_C(T,p,r,z)(T_1-T_2), \tag{7}$$

$$j_C\big|_1=j_C\big|_2=\sigma_C(T,p,r,z)(U_1-U_2), \tag{8}$$

де q_C і j_C – відповідно тепловий потік та густина електричного струму на поверхні контакту, індексами 1 і 2 позначено значення величин по одну та по другу сторони поверхні контакту; λ_C і σ_C – контактні коефіцієнт теплопровідності та питома електропровідність, p – тиск. Величини контактних тепло- та електропровідностей були задані як функції температури з урахуванням тиску на поверхнях контакту та використанням даних [6, 7]:
величину контактної теплопровідності було вибрано рівною $3{,}0\cdot10^4$,Вт/(м^2·град), а величину контактної питомої електропровідності σ_C вибрано залежною від температури (табл. 1).

Таблиця 1. **Залежність контактної електропровідності від температури**

T, ºС	0	100	300	500	800	1000	1400	1900	2500
$\sigma_C\cdot10^{-6}$, Ом$^{-1}$·м$^{-2}$	3,0	3,2	3,4	3,5	4,2	5,0	5,3	6,1	7,4

Відомо [1, 2], що високої щільності зразки з карбіду бору отримують при температурі 2050–2150 ºС, а при використанні добавок її можна знизити до 1800–2000 ºС. В комп'ютерних експериментах було вибрано температуру спікання заготовки 2000 ºС. Значення теплофізичних властивостей матеріалів було вибрано за даними [1, 8–11].

При моделюванні теплофізичних властивостей матеріалу заготовки враховується їх залежність від пористості θ [12]

$$C(T)=C_c(T)\big(1-\theta(T)\big),\ \lambda(T)=\lambda_c(T)\left(1-\frac{3}{2}\theta(T)-\frac{1}{2}\theta^2(T)\right),\ \sigma(T)=\sigma_c(T)\frac{1-\theta(T)}{1+2\theta(T)} \tag{9}$$

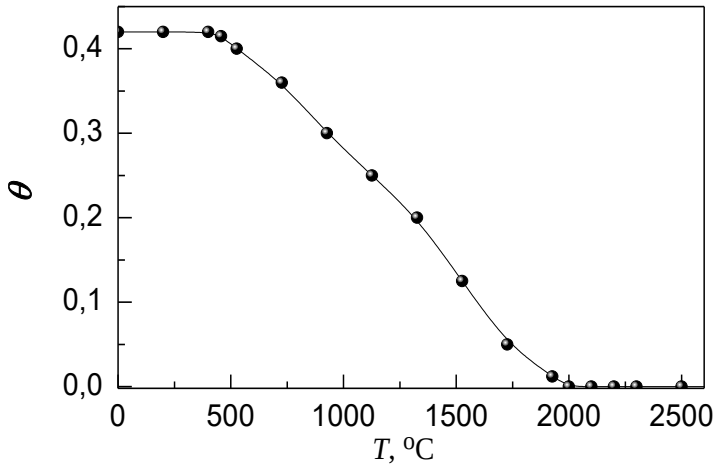


Рис. 2. Зміна пористості від температури в процесі спікання [12]

і від температури, де $C_c(T)$, $\lambda_c(T)$, $\sigma_c(T)$ – питома теплоємність, коефіцієнт теплопровідності, питома електропровідність суцільного матеріалу відповідно. При цьому, використовуючи експериментальні дані [12], враховується зміна пористості від температури. Графік функції $\theta = \theta(T)$ наведено на рис. 2.

Формули для $\lambda(T)$ і $\sigma(T)$ були скореговані таким чином

$$\lambda(T) = \begin{cases} \lambda_c(T)\left(1-\frac{3}{2}\theta(T)-\frac{1}{2}\theta^2(T)\right)\cdot\left(1+K_\lambda\cdot 10^{-b\frac{T}{T_\sigma}}\right)^{-1}, & T_0+273\le T\le 2273\ K, \\ \lambda_c(T)\left(1-\frac{3}{2}\theta(T)-\frac{1}{2}\theta^2(T)\right), & T>2273\ K, \end{cases}$$

$$\sigma(T) = \begin{cases} \sigma_c(T)\frac{1-\theta(T)}{1+2\theta(T)}\cdot\left(1+K_\sigma\cdot 10^{-a\frac{T}{T_\sigma}}\right)^{-1}, & T_0+273\le T\le 2273K, \\ \sigma_c(T)\frac{1-\theta(T)}{1+2\theta(T)}, & T>2273K, \end{cases}$$

($K_\sigma = 5{,}667\cdot 10^7$, $a = -10{,}753$, $T_\sigma = 2273$K, K_λ = 16,866, b = –3,680), що значення коефіцієнту теплопровідності при 20 ºС дорівнює 1,97 Вт/(м·град), електропровідності – $1{,}342\cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$ (виміряне при 20 ºС і 500 МПа), а при температурі 2000 ºС величини $\lambda(T)$ і $\sigma(T)$ відповідно дорівнюють коефіцієнту теплопровідності і питомій електропровідності ущільненого матеріалу з карбіду бору B_4C, обчисленим за формулами (9) при залишковій пористості 0,02. Детальний опис моделювання властивостей B_4C-зразка в процесі спікання наведено в [13].

Результати обчислень та їх обговорення

Для розв'язання задачі (1) – (8) використовується метод скінченних елементів у комплексі ANSYS [14]. Розрахункова область (рис. 1) розбивається на 8-вузлові елементи з квадратичною апроксимацією електричного потенціалу та температури. Розв'язання результуючої системи нелінійних рівнянь відносно вузлових значень потенціалу та температури виконується методом Ньютона-Рафсона у поєднанні з методом випромінювань. Обчислення проведено з відносною похибкою 10^{-2}.

Спочатку було виконано обчислення для трьох схем *I*, *II* і *III* технологічної установки (рис. 1). При переході від схеми *I* до схеми *III* перепад температури в заготовці на стадії витримки при 2000 ºС зменшується від 310 до 50 градусів – криві *1*, *2* і *3* на рис. 3. Якщо в

схемі *III* збільшити висоту теплоізоляційного диску із ZrO_2 від 0,008 м до 0,012 м, то перепад температури в заготовці можна зменшити на 30% – до 35 ºС (крива *4* на рис. 3). Для цього випадку на рис. 4 наведено графіки зміни в часі електричного потенціалу пластини пресу та температури в чотирьох точках поверхні зразка, а на рис. 5 і 6 – картини температурного поля в комірці і в заготовці. З рис. 4 *б* і 6 видно, що під час нагрівання до температури витримки 2000 ºС перепад температури в заготовці ΔT доходить до 290 ºС, однак по мірі досягнення 2000 ºС величина ΔT суттєво зменшується і прямує до 35 ºС. Це є підставою для забезпечення однорідності фізико-механічних властивостей спеченого виробу.

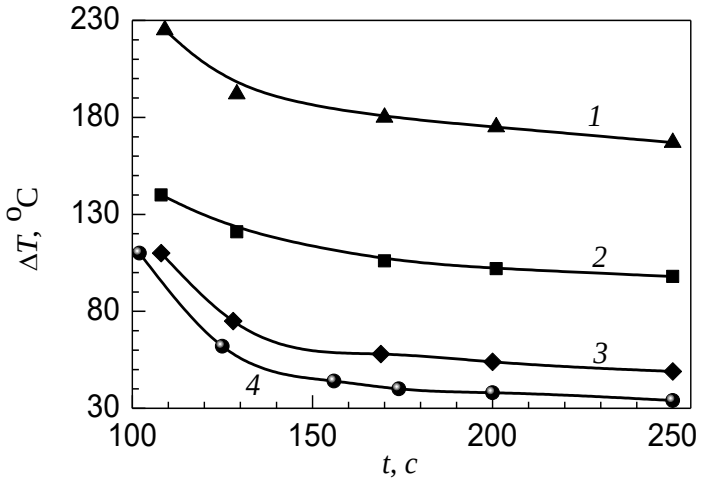
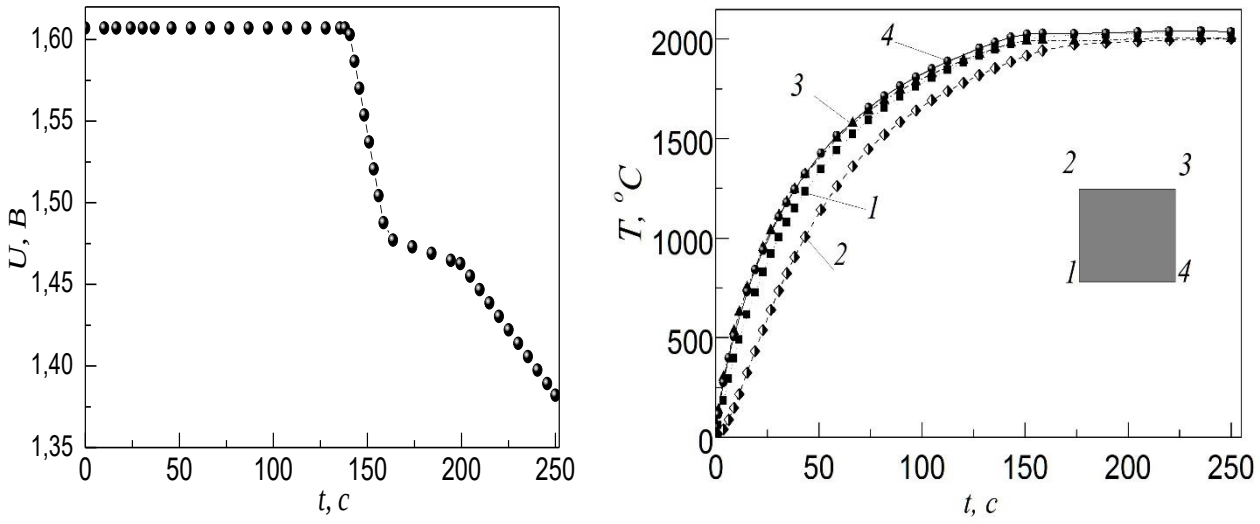
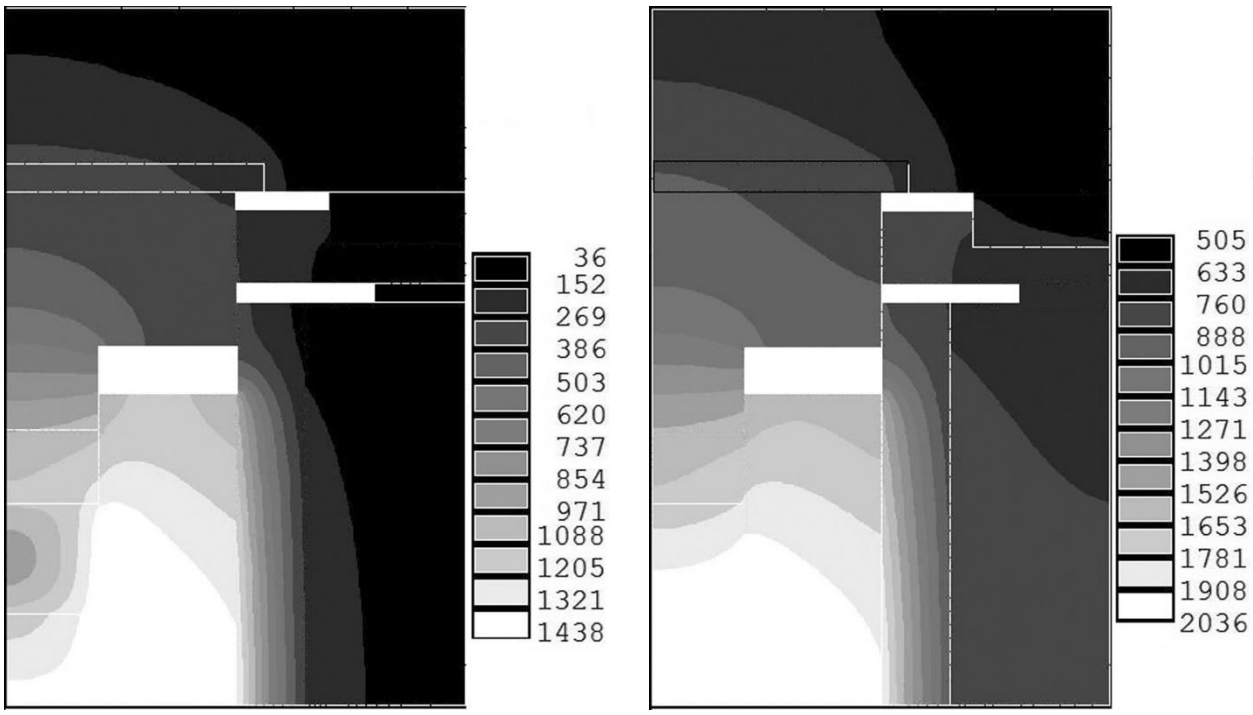


Рис. 3. Зміна в часі обчисленого перепаду температури ΔT в заготовці при використанні схеми III (із ZrO_2-диском, рис. 1в) при різній товщині Δr стінки графітової прес-форми: 1 – Δr = 0,005 м, 2 – Δr = 0,010 м, 3 – Δr = 0,015 м, висота диску $h_д$ = 0,008 м; 4 – Δr = 0,015 м, $h_д$ = 0,012 м



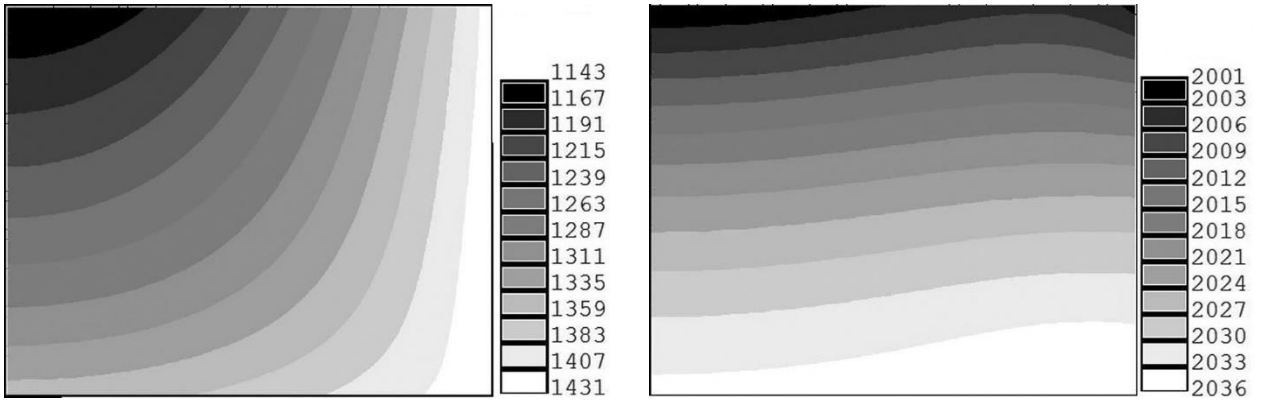
а *б*

Рис. 4. Зміна електричного потенціалу (а) та температури (б) в точках 1, 2, 3 і 4 зразка в процесі спікання при використанні схеми III (рис. 1в): *товщина стінки графітової прес-форми Δr = 0,015 м, висота диску $h_д$ = 0,012 м*



а *б*

Рис. 5. Розрахований розподіл температури Т (ºС) в технологічній установці зі схемою ІІІ в різні моменти спікання: а – 100 с, б – 250 с

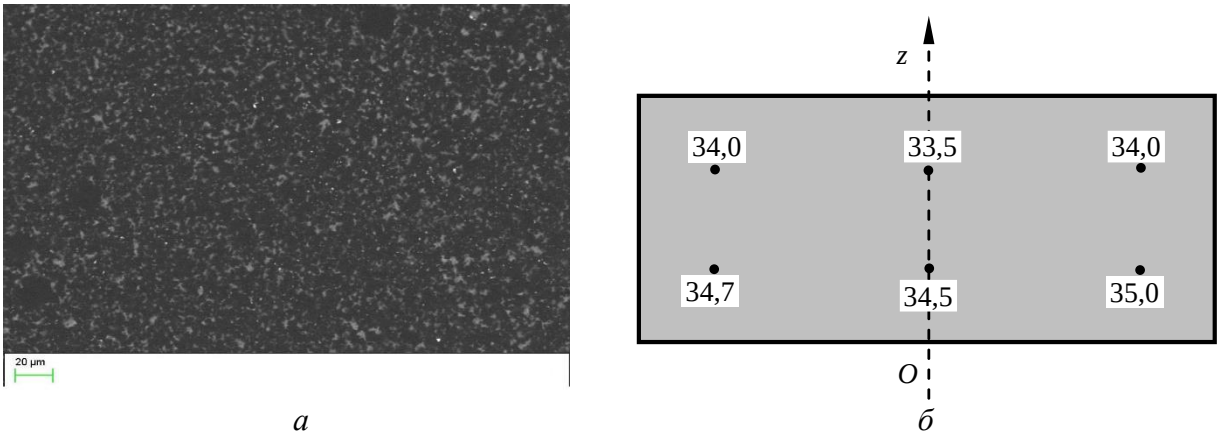


а *б*

Рис. 6. Розрахований розподіл температури Т (ºС) в заготовці в установці зі схемою ІІІ в різні моменти спікання: а – 100 с, б – 250 с

Схему *ІІІ* робочої комірки технологічної установки було використано при ВСШТ брикетів на основі карбіду бору B_4C. В дослідженнях використовувався порошок карбіду бору виробництва ПАТ ”Запорізький абразивний комбінат” із середньою зернистістю 3,15 мкм. Два брикети з порошкової суміші на основі B_4C одночасно спікались в технологічній установці під тиском 185 МПа. Вимірювалась густина спечених зразків, зернистість і твердість. Густину спечених зразків вимірювали методом гідростатичного зважування. Рентгеноструктурний аналіз фазового складу проводився в центрі рентгеноструктурного аналізу “RIGAKU” Національного технічного університету України ”КПІ” на універсальному дифрактометрі Ultima IV RIGAKU і дифрактометрі ДРОН–4.13001. Дослідження структури матеріалу

спеченого зразка і вимірювання твердості проводились у площині осьового перетину зразка. Твердість визначали методом індентування з використанням алмазної піраміди Кнупа при навантаженні на індентор 9,8 Н. Густина дослідних зразків дорівнює 2,43…2,46 г/см^3. Завдяки швидкоплинності процесу ВШСТ зернистість матеріалу в результаті спікання зростає незначно і її середня величина становила 3,67 мкм. На рис. 7 зображено фрагмент мікроструктури спеченого зразка та результати вимірювання мікротвердості в площині осьового перетину спеченого зразка.



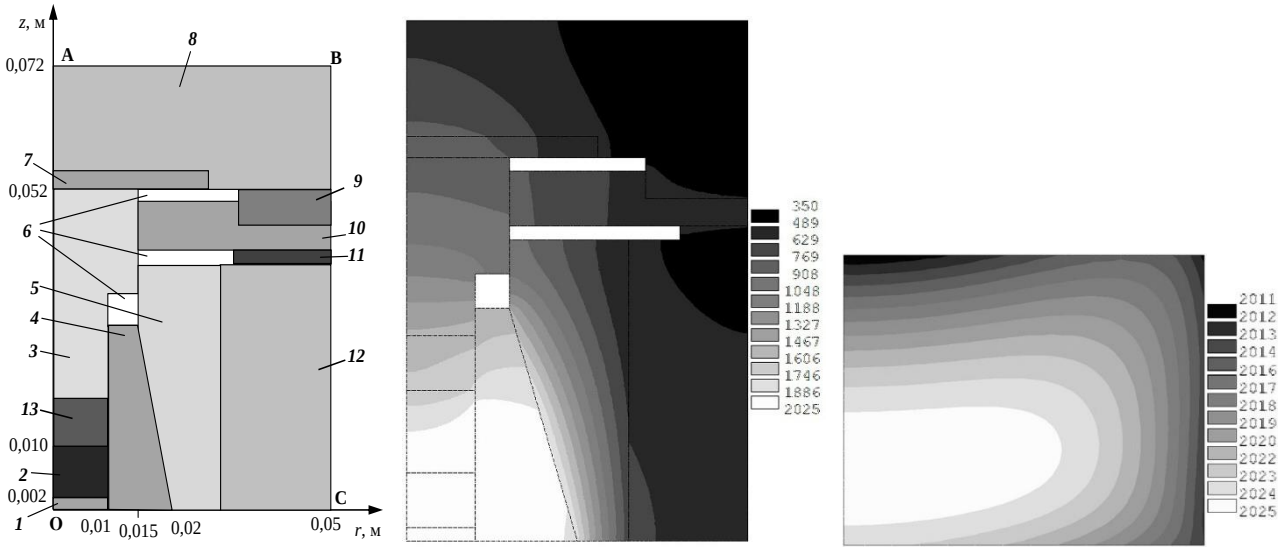
а *б*

Рис. 7. Фрагмент мікроструктури спеченого зразка із B_4C (домішки заліза від 3 до 8%) – (а) та розподіл мікротвердості (ГПа) в площині осьового перетину спеченого зразка із B_4C діаметром 20 і висотою 10 мм – (б)

З рис. 7 *а* видно, що матеріал спеченого зразка має рівномірно розподілену мікроструктуру. На рис. 7 *б* чорними кружечками позначено точки площини, в яких вимірювалась мікротвердість.

Видно, що різниця між максимальним і мінімальним значеннями мікротвердості знаходиться в межах 5% від її середнього значення, що свідчить про практично рівномірний розподіл мікротвердості в об’ємі спеченого зразка. Таким чином, наведені дані підтверджують доцільність використання схеми *III* комірки технологічної установки для забезпечення невеликого перепаду температури в об’ємі зразка на стадії витримки в процесі ВШСТ і отримання рівномірного розподілу мікротвердості та інших фізико-механічних властивостей в спеченому зразку.

Як бачимо з рис. 5 і 6, перепад температури в зразку зумовлений неоднорідністю потужності теплових джерел в прес-формі. Цю неоднорідність можна іще зменшити, змінивши форму зовнішньої поверхні прес-форми, зменшивши зовнішній радіус її торця до 0,015 м (рис. 8 *а, б*). В результаті перепад температури в зразку зменшується іще в 2,5 рази і на момент завершення витримки 250 с дорівнює 14 градусів (рис. 8 *в*), що є ще більш сприятливою умовою для забезпечення однорідності властивостей спеченого зразка. Зауважимо, що ідею зменшення неоднорідності теплових джерел у прес-формі можна реалізувати також за допомогою інших схем, крім запропонованої схеми *IV*.



а *б* *в*

Рис. 8. Розрахункова схема IV комірки (а), розрахований розподіл температури в ній (б) та в зразку (в) в момент 250 с завершення витримки

Висновки

1. Виконано комп'ютерне моделювання температурного поля в робочій комірці технологічної установки ВШСТ порошкових заготовок із карбіду бору. Враховано залежність властивостей порошкової заготовки від пористості та температури. Встановлено, що на перепад температури в заготовці суттєво впливає товщина стінки графітової прес-форми, її конфігурація та висота теплоізоляційного диску на шляху відтоку тепла від заготовки.

2. За результатами моделювання показано, що шляхом вибору схеми комірки можна на стадії витримки отримувати в заготовці однорідне температурне поле (із перепадом температури 14 градусів), що є важливою умовою забезпечення однорідності фізико-механічних властивостей в спеченому виробі.

3. За результатами лабораторних експериментів встановлено, що використання однієї зі схем комірки дає змогу отримати практично однорідний розподіл мікротвердості матеріалу спеченого виробу.

С использованием метода конечных элементов выполнено моделирование температурного поля в рабочей ячейке установки высокоскоростного спекания под давлением (ВССД) порошковых заготовок из карбида бора. Учтены зависимости свойств порошковой заготовки от пористости и температуры. Проведено компьютерное исследование влияния схемы ячейки на перепад температуры в заготовке. По результатам моделирования выбрано схемы рабочей ячейки установки ВССД и соответствующие режимы нагрева, при которых в течение 100–150 с достигается температура спекания 2000 °С, а перепад температуры в заготовке на стадии выдержки составляет 13–30 градусов. Реализация выбранных схем рабочей ячейки в технологической установке ВШСТ позволила получить однородность микротвердости материала испеченного изделия.

Ключевые слова: *высокоскоростное спекание под давлением, карбид бора, моделирование, перепад температуры, однородность микротвердости*

V. A. Dutka, A. L. Maystrenko, V. G. Kulich
V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

USING OF MODELLING FOR MINIMIZATION OF TEMPERATURE DROP IN B_4C-SAMPLE DURING HIGH-SPEED SINTERING UNDER PRESSURE

Using the finite element method, a simulation of the temperature field in the work cell of the technological unit during high-speed sintering under pressure (HSSP) of the powder boron carbide samples was performed. The dependence of the properties of the powder billet on porosity and temperature is taken into account. A computerized study of the effect of the cell circuit on the temperature drop in the B_4C-sample is carried out. According to the results of simulation, the schemes of the working cell of HSSP-unit and the corresponding heating regimes have been selected, during which the temperature reach 2000 ºC within 100–150 s, and the temperature drop in the preform during the dwell stage is 13–30 degrees. Implementation of the selected schemes of the working cell of HSSP in the technological unit allowed to obtain homogeneity of the microhardness of the material of the sintered product.

Key words: *high-speed sintering under pressure, boron carbide, modeling, temperature difference, uniformity of microhardness*

Література

1. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наукова думка, 1988. – 216 с.
2. Уплотнение порошка карбида бора при горячем прессовании / И. Т. Остапенко, В. В. Слезов, Р. В. Тарасов и др. // Порошковая металлургия. – 1979. – № 5. – С. 38–43.
3. Майстренко А. Л., Иванов С. А., Переяслов В. П., Волошин М. Н. Интенсивное электроспекание алмазосодержащих композиционных материалов // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 5. – С. 39–45.
4. Wang X., Fang Z., Sohn H. Y. Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide Sintered by an Ultra-High-Pressure Rapid Hot Consolidation Process // Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Mater. Engquist. – Denver, US. – 2007. – P. 8–10.
5. Ultrahigh-pressure consolidation and deformation of tantalum carbide at ambient and high temperatures / D. Lahiri, V. Singh, G. R. Rodrigues et al. // Acta Materialia. – 2013. – V. 61. – P. 4001–4009.
6. Electric Contact Resistance in Spark Plasma Sintering Tooling Setup / X. Wei, D. Giuntini, A. L. Maximenko, et. al. // J. of the American Ceramic Society. – 2015.– N 3 – P. 1–35.
7. Rothe S., Kalabukhov S., Frage N. Hartmann S. Field assisted sintering technology. Part I: Experiments, constitutive modeling and parameter identification // GAMM-Mitt. – 2016. – 39. – N 2. – P. 114–148.
8. Thevenot F. A review on Boron Carbide // Key Engineering Materials. – 1991. – V. 56–57. – P. 59–88.
9. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
10. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединенния: справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
11. Моргунова Н. Н., Клыпин Б. А., Бояршинов В. А. Сплавы молибдена. – М.: Металлургия, 1975. – 392 с.
12. Continuum modeling of B_4C densification during Spark Plasma Sintering / J. Liu, F. Zeng, Z. Zou, et al. // J. Mater. Res. – 2017. – P. 1–9. – режим доступу: https:/www.cambridge.org/core.
13. Дутка В. А., Майстренко А. Л., Кулич В. Г. Вплив конструктивних параметрів технологічної установки на перепад температури в заготовці при високошвидкісному спіканні під тиском // Сверхтв. Материалы. – 2019. – (Прийнято до друку).
14. Денисов М. А. Математическое моделирование теплофизических процес-сов: ANSYS и CAE-проектирование. – Екатеринбург: Уральск. Федеральн. Ун-т, 2011. – 149 с.

Надійшла 24.06.19

References

1. Kislyi, P. S., Kuzenkova, M. A., Bodnaruk, N. I., & Hrabchuk B. L. (1988). *Carbid bora [Boron carbide]* . Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Ostapenko, I. T., Slezov, V. V., Tarasov, R. V. et al. (1979) Uplotneniye poroshka karbida bora pri goryachem pressovanii [Compaction of boron carbide powder during hot pressing]. *Poroshkovaya metallurgia. – Powder Metallurgy, 5,* 38–43 [in Russian].
3. Maystrenko, A. L., Ivanov, S. A., Pereyaslov, V. P., & Voloshin, M. N. (2000). Intensivnoye elektrospekaniye almazosoderzhashchikh kompozitsionnykh materialov [Intensive electropacking of diamond-containing composite materials]. *Sverkhtverdye materialy. – J. of Superhard materials, 5*, 39–45 [in Russian].
4. Wang, X., Fang, Z., & Sohn H. Y. (2007). Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide Sintered by an Ultra-High-Pressure Rapid Hot Consolidation Process. *Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Mater. Engquist.* (pp. 8–10). Denver, US.
5. Lahiri, D., Singh, V., Rodrigues, G. R. et al. (2013) Ultrahigh-pressure consolidation and deformation of tantalum carbide at ambient and high temperatures. *Acta Materialia, 61,* 4001–4009.
6. Wei, X., Giuntini, D., Maximenko, A. L. et. al. (2015) Electric Contact Resistance in Spark Plasma Sintering Tooling Setup. *Journ. of the American Ceramic Society. – 3,* 1–35.
7. Rothe, S., Kalabukhov, S., Frage, N., Hartmann, S. (2016) Field assisted sintering technology. Part I: Experiments, constitutive modeling and parameter identification. *GAMM-Mitt.*, 39, *2.* 114–148.
8. Thevenot F. (1991) A review on Boron Carbide / *Key Engineering Materials, 56-57,* 59–88.
9. Khimushin F. F. (1969) *Zharoprochnyye stali i splavy [Heat-resistant steels and alloys]*. Moskva: Metallurgiia [in Russian].
10. Samsonov, G. V., & Vinitskiy, I. M. (1976) *Tugoplavkiye soyedinenniya: spravochnik [Refractory Connections: a Handbook]*. Moskva: Metallurgiia [in Russian].
11. Morgunova, N. N., Klypin, B. A., & Boyarshinov, V. A. (1975) *Splavy molibdena [Molybdenum alloys]*. Moskva: Metallurgiia [in Russian].
12. Liu, J., Zeng, F., Zou, Z., et al. (2017) Continuum modeling of B_4C densification during Spark Plasma Sintering. *J. Mater. Res,* 1–9. Retrieved from https:/www.cambridge.org/core.
13. Dutka, V. A., Maystrenko, A. L., Kulich V. H. (2019) Vplyv konstruktyvnykh parametriv tekhnolohichnoyi ustanovky na perepad temperatury v zahotovtsi pry vysokoshvydkisnomu spikanni pid tyskom [Influence of structural parameters of the technological unit on the temperature difference in the preform at high-speed sintering under pressure]. *Sverkhtverdyye materialy. – J. of Superhard materials, (Accepted for publication)* [in Ukrainian].
14. Denisov, M. A. (2011) *Matematicheskoye modelirovaniye teplofizicheskikh protsessov: ANSYS i CAE-proyektirovaniye [Mathematical modeling of thermophysical processes: ANSYS and CAE-design]*. Yekaterinburg, Ural'sk. Federal'n. Un-t [in Russian].

УДК 669.018.25:537.528:621.762.3 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-428-436

Е. В. Липян, канд. техн. наук; **О. Н. Сизоненко**, д-р техн. наук[1];
Н. А. Олейник, канд. техн. наук[2]

[1]*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, просп. Богоявленский 43А, 54018 г. Николаев, Украина, E-mail: sizonenko43@rambler.ru*
[2]*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074 г. Киев, Украина, E-mail: oleynik_nonna@ukr.net*

СТРУКТУРА КАРБИДОТИТАНОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ СИНТЕЗОМ

Рассмотрены закономерности формирования структуры карбидотитановых твердых сплавов методом искро-плазменного спекания порошковой шихты, полученной в результате высоковольтной электроразрядной обработки исходной железотитановой порошковой смеси в углеводородной жидкости. Подтверждена эффективность применения высокоэнергетичных методов электроразрядного синтеза для воздействия на структуру материала. Получили развитие исследования по созданию принципа синтеза материалов в две стадии. На первой стадии происходит подготовка поверхности порошков титана и железа, синтез наноуглерода различных аллотропных модификаций и синтез карбида титана при высоковольтной электроразрядной обработке с удельной энергией от 4,5 до 27 МДж/кг. На второй стадии при искро-плазменном спекании при температуре от 1000 до 1100 °С при времени выдержки до 20 мин происходит синтез карбидотитанового твердого сплава с высокими физико-механическими характеристиками. Исследование микроструктуры методами оптической и электронноoптической микроскопии и рентгенофазового анализа позволило выявить особенности формирования структуры твердых сплавов с применением двустадийного подхода, обуславливающие их свойства. Показано появление и увеличение количества упрочняющих фаз карбида титана и интерметаллида в компакте, а также уменьшение пористости в нем с возрастанием удельной энергии обработки порошковой шихты от 4,5 до 18 МДж/кг и образование свободного углерода при повышении энергии до 27 МДж/кг.

Ключевые слова: *высоковольтный электрический разряд, твердый сплав, порошок, карбид титана, кермет, порошковая шихта, искро-плазменное спекание*

Введение

Растущий с каждым годом дефицит вольфрамового и кобальтового сырья и их высокая стоимость делают актуальными задачи создания новых и совершенствования существующих составов безвольфрамовых и экономно легированных инструментальных материалов для режущих и штамповых инструментов, деталей машин, работающих в условиях интенсивного абразивного воздействия [1–6]. Оценка стоимости и доступности титанового и железного порошкового сырья подтверждает перспективность поиска путей создания карбидотитановых твердых сплавов (КТТС) со стальной (железной) связкой [5–8]. Целесообразным является рассмотрение высокоэнергетических методов, использующих специальные физические эффекты для повышения качества как шихты, так и готового изделия [9].

Перспективным является принцип синтеза КТТС в две стадии с учетом возможности эффективного использования метода диспергирования, активации и синтеза полидисперсных микро- и наноразмерных композиционных порошков за счет выделения необходимых дисперсных фаз при воздействии высоковольтных электрических разрядов (ВЭР) на исходные смеси порошков титана и железа на первой стадии и использование метода искро-плазменного спекания (ИПС) для консолидации порошковой шихты, полученной в результате ВЭР обработки, которые обеспечат сохранение зерногетерофазной структуры КТТС на второй стадии [10–14].

Вопросы, касающиеся закономерностей изменения дисперсного и фазового состава порошков от параметров ВЭР, в частности удельной энергии, рассмотрены в работах [10–14]. Выполненные исследования позволили сделать вывод об увеличении дисперсности по экспоненциальному закону и появлении в структуре материала карбидной фазы, количество которой возрастает с увеличением удельной энергии воздействия на порошковую композицию при ее ВЭР обработке в углеводородной жидкости.

В работе [12] рассмотрена связь и установлены закономерности дисперсного и фазового состава порошков и физико-механических свойств КТТС, консолидированных из порошков после ВЭР. При этом вопросы, касающиеся структуры таких сплавов, рассмотрены не были.

Целью данной работы является изучение закономерностей формирования структуры карбидотитановых твердых сплавов методом ИПС порошковой шихты, полученной в результате ВЭР обработки исходной железотитановой порошковой смеси в углеводородной жидкости.

Объекты и методы исследования

В качестве исходных материалов использовались порошки титана марки ПТХ-6-2 по ТУ 48-10-78-83 и железа марки ПЖР 3.200.26-30 по ГОСТ 9849-86. Смесь порошков, содержащая 80 масс.% Ti и 20 масс.% Fe, подвергалась воздействию ВЭР в керосине марки ТС-1 (сорт высший) по ГОСТ 10227-86. Схема и внешний вид рабочей камеры и стенда подробно описаны в работе [11]. Параметры обработки были подобраны для наиболее эффективного воздействия на обрабатываемые порошки [10–14]. Удельная энергия $W_{уд}$ обработки была выбрана на основании полученной эмпирической зависимости и составляла 4,5; 9; 18 и 27 МДж/кг (все значения кратны минимальной энергии 4,5 МДж/кг, варьирование осуществлялось за счет смены количества циклов).

Консолидация порошковой композиции осуществлялась в вакууме (~ 100 Па) на универсальном экспериментальном комплексе «ГЕФЕСТ-10», генератор которого обеспечивает пропускание через порошок суперпозиции постоянного и переменного тока амплитудой 1,1 кА с частотой переменной составляющей 10 кГц при давлении прессования 60 МПа. Параметры спекания выбирались на основе предварительных исследований с учетом анализа диаграмм состояния и составляли: скорость роста температуры ~ 20 °С/с, температура изотермической выдержки ~ 1050 °С/с, время изотермической выдержки до 20 мин, скорость охлаждения ~ 10 °С/с.

Определение относительной износостойкости выполнялось по ГОСТ 17367–71 с использованием в качестве эталона промышленного твердого сплава марки ВК8 при абразивном износе на машине трения СМЦ-2 по схеме «ролик-колодка» при сухом трении на алмазном круге зернистостью 160/80. Линии трения исследовались на оптическом микроскопе БИОЛАМ И.

Исследования структуры поверхности образцов, микрорентгеноспектральный анализ элементного состава и измерение относительной электропроводности выполнялись на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе РЭММА-102. Шлифы для исследования протравливали в смеси азотной и плавиковой кислот в соотношении 3 к 1 при выдержке 20–30 с.

Исследование фазового состава порошков выполнялось методом рентгенофазового анализа. Регистрация дифрактограмм осуществлялась при помощи дифрактометра Rigaku Ultima IV при CuKα излучении. Идентификация фаз на дифрактограммах осуществлялась по базам JCPDS ICDD PDF2 и POW COD.

Результаты и обсуждение

На структуру и механические свойства в наибольшей степени влияет температура спекания. Оптимальной считается температура, при которой количество жидкой фазы

достаточно для активации усадки и образования мелкозернистой структуры. Низкая растворимость TiC в Fe обусловливает уменьшение объема жидкой фазы при спекании и усложняет процессы перекристаллизации. Это затормаживает рост карбидных зерен. При одинаковом составе оптимальная температура спекания повышается с повышением содержания карбидной фазы. С целью получения структуры образца с минимальной пористостью и равномерным распределением по величине карбидных зерен, продолжительность спекания выбирают значительно больше, чем необходимо для полного уплотнения [5, 7–9].

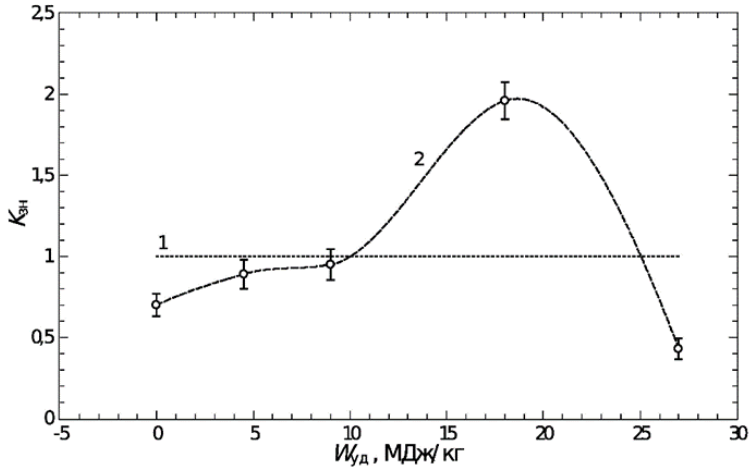


Рис. 1. Относительная износостойкость $K_{зн}$ твердых сплавов марки ВК8 (1) и синтезированных из шихты после ВЭР (2)

На рис. 1 приведена зависимость изменения относительной износостойкости образцов при абразивном износе от удельной энергии обработки порошков.

Как показано на рис. 1, для промышленного твердого сплава (эталон) наблюдается значительный абразивный износ – потеря массы составляет ~ 8,5 г на 1 км пути. Для образцов, спеченных из исходного порошка, значение относительной износостойкости на ~ 30 % ниже, чем для образца из сплава марки ВК8 (потеря массы в абсолютных единицах составляет 4,2 г на 1 км пути). Обработка порошков при значениях удельной энергии 4,5 и 9 МДж/кг приводит к повышению сопротивления абразивному износу практически до уровня ВК8, а повышение удельной энергии до 18 МДж/кг – к возрастанию относительной износостойкости в ~ 2 раза по сравнению с промышленным сплавом ВК8. Дальнейшее повышение удельной энергии до 27 МДж/кг приводит к резкому падению износостойкости (до 6 г/км).

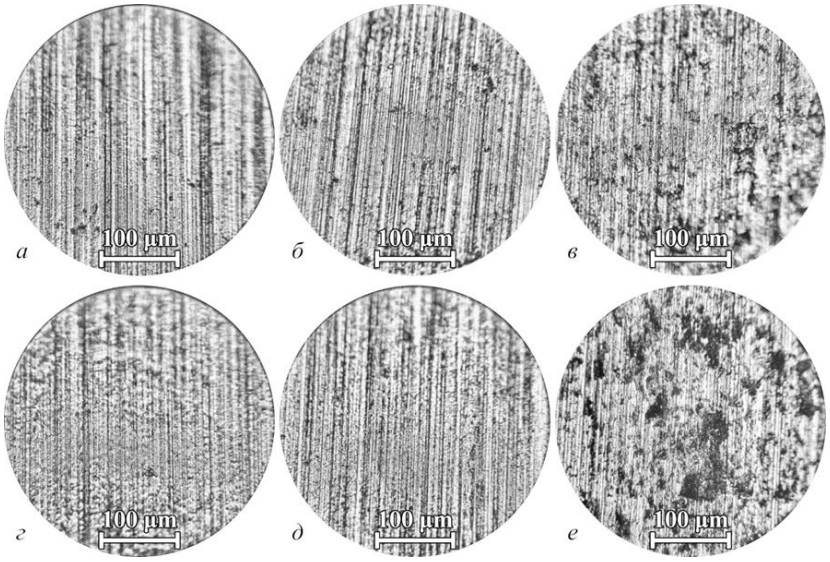


Рис. 2. Микроструктура после абразивного износа образцов сплава ВК8 (а), спеченных из исходной шихты (б) и после ВЭР обработки с удельной энергией 4,5 (в), 9 (г), 18 (д) и 27 МДж/кг (е) (оптический микроскоп, × 40)

При использовании алмазного круга в качестве контртела происходит явление «вырывания» упрочняющих частиц карбидов с металлической матрицы [5]. В этих условиях полученные образцы КТТС превосходят промышленные ТС по износостойкости. Фотографии линий трения (см. рис. 2)

показывают равномерность износа образцов КТТС, полученного из порошков после ВЭР с удельной энергией воздействия 9 и 18 МДж/кг (рис. 2 *г, д*).

Образец ВК8 (рис. 2, *а*) изнашивается менее равномерно, заметны как следы вырывания карбидов, так и срезания связки. В микроструктуре материала, полученного из порошка после ВЭР при удельной энергии 4,5 МДж/кг (рис. 2, *в*), заметны пятна, вероятно, свободного углерода. Большие пятна свободного углерода наблюдаются для материала, полученного из порошка после ВЭР при удельной энергии 27 МДж/кг (рис. 2, *е*).

В структуре материала, спеченного из исходного порошка, поры имеют относительно небольшой объем (см. рис. 2 *а*, рис. 3 *а*).

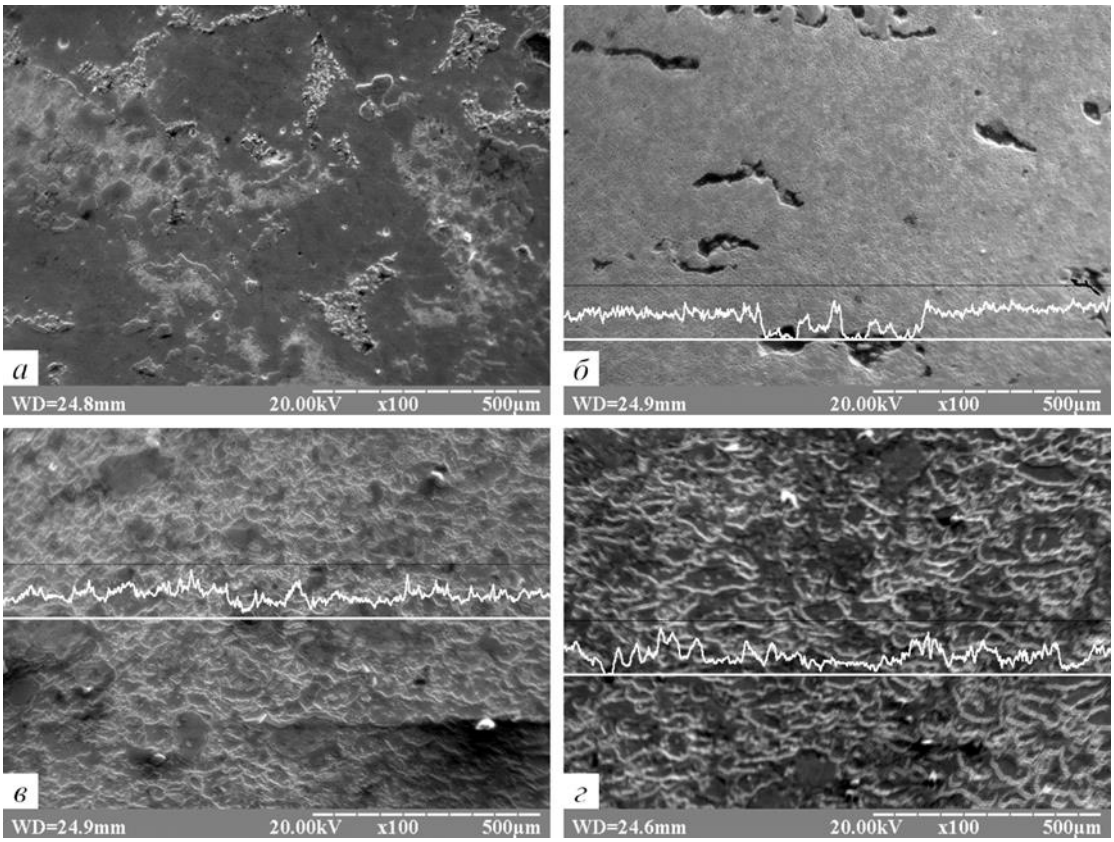


Рис. 3. Микроструктура и относительная электропроводность образцов, спеченных из исходной шихты (а), после ВЭР обработки с удельной энергией 4,5 (б), 9 (в), 18 МДж/кг (г) (электронный микроскоп, ×100)

Как следует из рис. 2, 3, в результате ВЭР воздействия уже при удельной энергии 4,5 МДж/кг изменяется структура получаемого компакта, наблюдается увеличение количества пор (рис. 2 *в*, рис. 3 *б*). При повышенной удельной энергии до 18 МДж/кг (рис. 2 *г–д* и рис. 3 *в–г*) наблюдается увеличение количества частиц карбида титана. С повышением энергии до 27 МДж/кг в структуре появляются большие «пятна» размером до ~ 50 мкм, содержащие карбид титана и свободный углерод (см. рис. 2, *е*).

Исследование относительной электропроводности структуры (рис. 3, белые кривые, белая прямая – направление измерений), свидетельствует об уменьшении пористости структуры при увеличении удельной энергии при синтезе порошковой шихты, а также об увеличении количества карбидной фазы (которая вызывает уменьшение электропроводности). Микроэлектронные фотографии, приведенные на рис. 3 *в, г* (травление структуры,

вытравленые участки – карбид титана) показывают динамику роста карбидного каркаса с увеличением величины $W_{уд}$.

Анализ консолидированных ИПС порошковых композиций свидетельствует о появлении в структуре материала карбидной фазы, количество которой возрастает с увеличением удельной энергии воздействия на порошковую композицию при ее ВЭР обработке. При этом для образцов, полученных по композиции, синтезированных при значениях $W_{уд}$ 4,5 и 27 МДж/кг, наблюдаются большая пористость и наличие включений свободного углерода. Структура образцов из композиции, синтезированных при $W_{уд}$ 9 и 18 МДж/кг имеет карбидную каркасную структуру (см. рис. 4 *в, г*), что по литературным данным для безвольфрамовых TiC, в отличие от традиционных TiC и сталей, не должно вызывать ухудшения свойств [5].

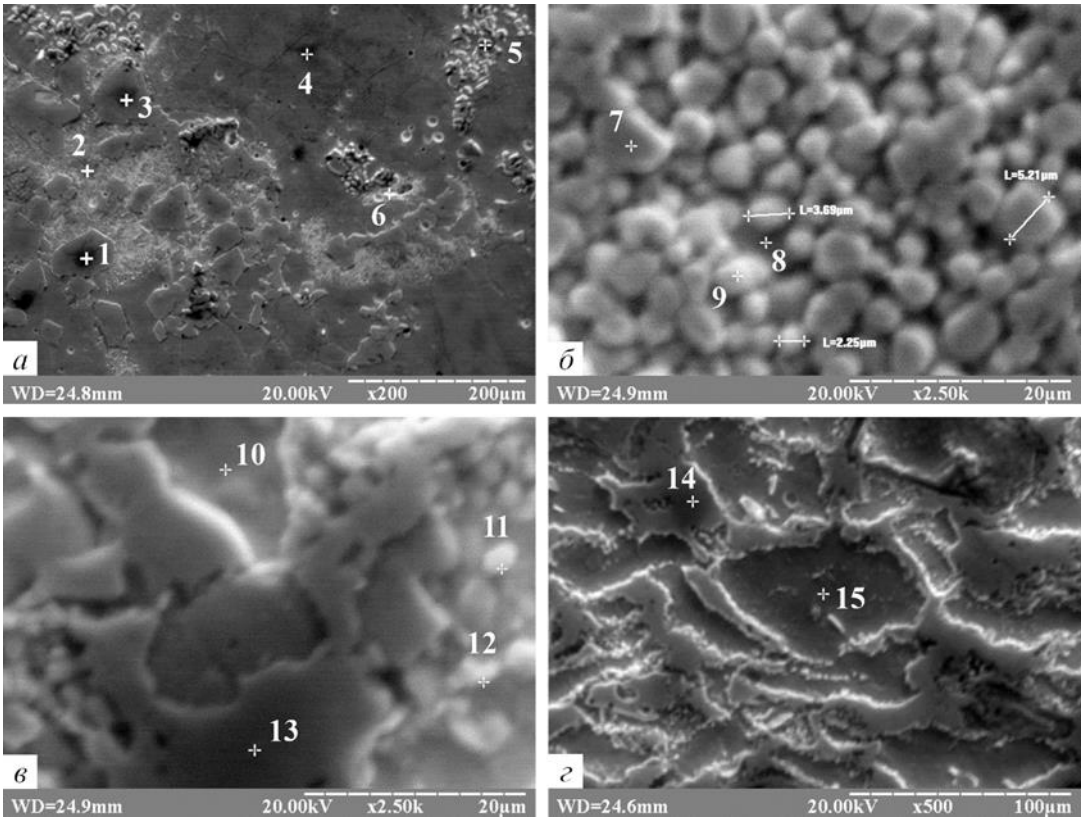


Рис. 4. Микроструктура и фазовый состав образцов, спеченных из исходной шихты (а) и после ВЭР обработки с удельной энергией 4,5 (б), 9 (в) и 18 МДж/кг (г) (электронный микроскоп): 1 – 57,05 % Ti, 42,95 % Fe; 2 – 54,57 % Ti, 45,43 % Fe; 3 – 56,45 % Ti, 43,55 % Fe; 4 – 70,79 % Ti, 29,21 % Fe; 5 – 94,64 % Ti, 5,36 % Fe; 6 – 68,58 % Ti, 31,42 % Fe; 7 – 97,96 % Ti, 2,04 % Fe; 8 – 70,83 % Ti, 29,17 % Fe; 9 – 89,05 % Ti, 10,95 % Fe; 10 – 83,14 % Ti, 16,86 % Fe; 11 – 92,99 % Ti, 7,01 % Fe ; 12 – 85,37 % Ti, 14,63 % Fe; 13 – 98,53 % Ti, 1,47 % Fe; 14 – 97,43 % Ti, 2,57 % Fe;15 – 71,57 % Ti, 28,43 % Fe

Результаты рентгенофазовых исследований (см. рис. 5) свидетельствуют о том, что ИПС вызывает химические превращения, изменяя фазовый состав компактов по сравнению с порошковой шихтой (см. [12]).

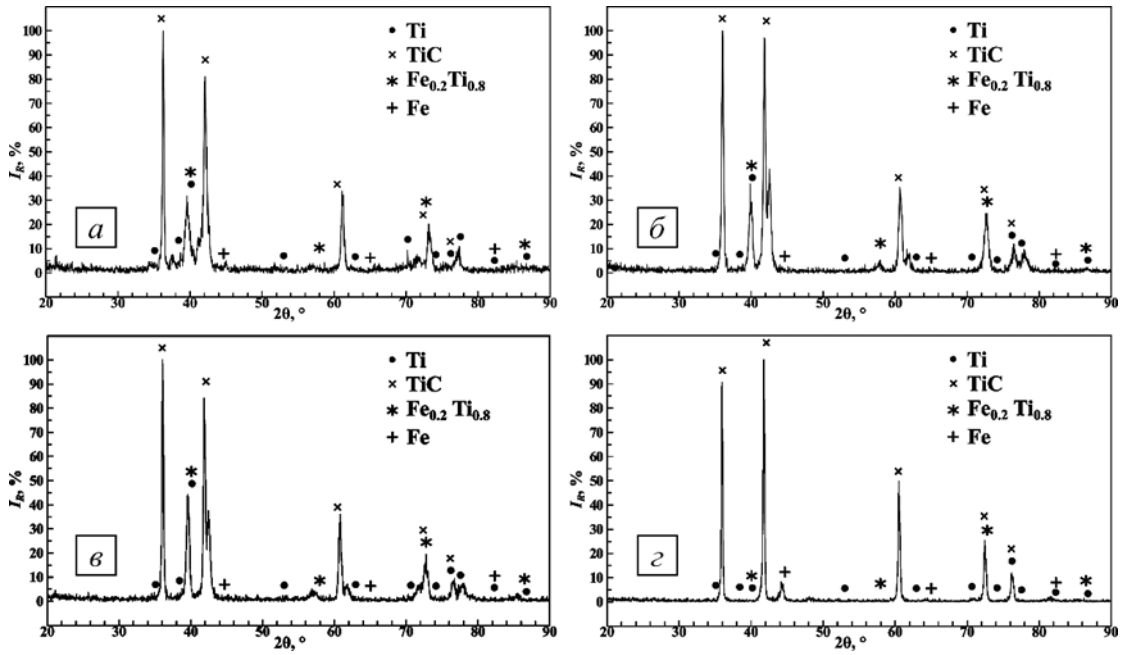


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, спеченных из порошковой смеси после ВЭР обработки с удельной энергией 4,5 (а), 9 (б), 18 (в) и 27 МДж/кг (г)

Как следует из рис. 5, при этом возрастает содержание карбида титана, а также появляются фазы интерметаллидов. Если для образцов, консолидированных из шихты, синтезированной при $W_{уд}$ 4,5 МДж/кг, хорошо заметны пики, соответствующие железу, то с возрастанием удельной энергии до 9 и 18 МДж/кг, свободного железа в образце практически не остается. С увеличением удельной энергии от 4,5 до 18 МДж/кг возрастает и количество упрочняющей интерметаллидной фазы состава $Fe_{0,2}Ti_{0,8}$. С возрастанием удельной энергии до 27 МДж/кг в составе образцов вновь фиксируются пики железа и наблюдается полное исчезновение интерметаллидов, что вызвано отсутствием свободного титана (который образует карбид) для реакции с железом. С увеличением энергии обработки при синтезе порошковой шихты во всем диапазоне рассматриваемых энергий количество карбида титана возрастает.

Выводы

Приведенные в работе результаты исследований закономерностей формирования структуры карбидотитановых твердых сплавов методом искро-плазменного спекания порошковой шихты, полученной в результате ВЭР обработки исходной железотитановой порошковой смеси в углеводородной жидкости, и анализ консолидированных порошковых композиций позволяют заключить, что в структуре материала в результате вышеописанной обработки обработки образуется карбидная фаза, количество которой возрастает с увеличением удельной энергии воздействия на порошковую композицию при ее высоковольтной электроразрядными обработке. При этом для образцов, синтезированных при значениях удельной энергии 4,5 и 27 МДж/кг наблюдаются большая пористость и наличие включений свободного углерода. Образцы, синтезированные при 9 и 18 МДж/кг, имеют карбидную каркасную структуру, упрочненную интерметаллидной составляющей.

Розглянуто закономірності формування структури карбідотитанових твердих сплавів методом іскро-плазмового спікання порошкової шихти, отриманої в результаті високовольтної електророзрядної обробки вихідної залізотитанової порошкової суміші у вуглеводневій рідині. Підтверджено ефективність застосування високоенергетичних методів електророзрядного синтезу для впливу на структуру

матеріалу. Отримали розвиток дослідження зі створення принципу синтезу матеріалів у дві стадії. На першій стадії відбувається підготовка поверхні порошків титану і заліза, синтез нановуглецю різних алотропних модифікацій і синтез карбіду титану при високовольтній електророзрядній обробці з питомою енергією від 4,5 до 27 МДж/кг. На другій стадії при іскро-плазмовому спіканні при температурі від 1000 до 1100 °С при часі витримки до 20 хв відбувається синтез карбідотитанового твердого сплаву з високими фізико-механічними характеристиками. Дослідження мікроструктури методами оптичної та електроннооптичної мікроскопії та рентгенофазового аналізу дозволило виявити особливості формування структури твердих сплавів із застосуванням двостадійнoого підходу, що обумовлюють їх властивості. Показано появу та збільшення кількості зміцнюючих фаз карбіду титану та інтерметаліду в компакті, а також зменшення пористості в ньому зі зростанням питомої енергії обробки порошкової шихти від 4,5 до 18 МДж/кг і появу вільного вуглецю при підвищенні енергії до 27 МДж/кг.

Ключові слова: *високовольтний електричний розряд, твердий сплав, порошок, карбід титана, кермет, порошкова шихта, іскро-плазмове спікання*

Ye. V. Lypian, O. M. Syzonenko[1], N. O. Oliinyk[2]
[1]Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine
[2]V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

STRUCTURE OF TITANIUM CARBIDE HARD METALS OBTAINED BY ELECTRIC DISCHARGE SYNTHESIS METHODS

The regularities of the formation of titanium carbide hard metals structure by the method of spark-plasma sintering of the powder mixture, obtained as a result of high-voltage electrical discharge processing of the initial iron-titanium powder mixture in a hydrocarbon liquid, are considered. The effectiveness of the use of high-energy methods of electric-discharge synthesis for influencing the structure of the material was confirmed. The development of the principle of two stages materials synthesis was received. At the first stage, the surface preparation of titanium and iron powders, the synthesis of nanocarbon of various allotropic modifications and the synthesis of titanium carbide at high-voltage electrical discharge processing with specific energy from 4.5 to 27 MJ/kg take place. At the second stage, during spark-plasma sintering at the temperature of from 1000 to 1100 °C, with a dwell time of up to 20 minutes, a synthesis of titanium carbide hard metals with high physical and mechanical characteristics occurs. The study of the microstructure by the methods of optical and electron microscopy and X-ray phase analysis made it possible to reveal the features of the formation of the hard metals structure using the two-stage approach, which determine their properties. The appearance and increase in the number of hardening titanium carbide and intermetallic phases in a compact are shown, as well as a decrease in porosity of compact with an increase in the specific energy of powder batch processing from 4.5 to 18 MJ/kg and the formation of free carbon with an increase in energy to 27 MJ/kg.

Key words: *high-voltage electric discharge, hard metals, cemented carbides, powder, titanium carbide, cermet, powder mixture, spark plasma sintering*

Литература

1. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учеб. пособие для вузов. – Москва: МИСИС, 2001. –428 с.
2. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 416 с.
3. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов и др. ; под ред. Ю. В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
4. Ortner H. M., Ettmayer P., Kolaska H. The history of the technological progress of hardmetals // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – V. 44. – P. 148–159.
5. Кюбарсепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. – Таллинн: Валгус, 1991. – 164 с.
6. Витрянюк В. К., Степанчук А. Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: Випол, 2011. – 248 с.

7. Кульков С. Н., Гнюсов С. Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама / Отв. ред. Е. Ф. Дударев. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.
8. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Р. Карбидостали. – М.: Металлургия, 1988. – 144 с.
9. Ypadhyaya G. S. Powder metallurgy technology. – Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. – 160 p.
10. Effect of high-voltage electrical discharge treatment of diamond powders on their mechanical characteristics / O. N. Sizonenko, N. A. Oleinik, G. A. Petasyuk et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2013. – V. 52, N 7/8. – P. 365–369.
11. Effect of high-voltage discharge on the particle size of hard alloy powders / O. N. Sizonenko, G. A. Baglyuk, A. I. Raichenko et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2011. – V. 49, N 11/12. – P. 630–636.
12. Липян Е. В., Сизоненко О. Н. Электроразрядная подготовка шихты для получения карбидотитановых твердых сплавов. – Наукові нотатки: міжвуз. зб. (за галузями знань «Технічні науки»). – Луцьк: ЛНТУ, 2017. – Вип. 59. – С. 350–357.
13. Влияние обработки высоковольтным электрическим разрядом на морфометрические характеристики алмазных порошков / Г. П. Богатырева, О. Н. Сизоненко, Н. А. Олейник и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. трудов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 272–277.
14. Электроразрядный синтез наноразмерных металл-углеродных композиционных порошков / О. Н. Сизоненко, Г. А. Баглюк, А. И. Райченко и др. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: щоквартальний зб. наук. праць. – К.: РВВ ІМФ, 2012. – Т. 10. – Вип. 1. – С. 135–144.

Поступила 05.06.19

References

1. Panov, B. S., & Chuvilin, A. M. (2001). *Tekhnologiia i svoistva spechennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered hard metals and products made from them].* Moscow: MISIS [in Russian].
2. Falkovskii, V. A., & Kliachko, L. I. (2005). *Tverdye splavy [Hard metals]*. Moscow: Ruda i metally [in Russian].
3. Babich, B. N., Vershinina, E. V., Glebov, V. A. et al. (2005). *Metallicheskie poroshki i poroshkovye materialy [Metal powders and powder materials].* Iu. V. Levinskii (Ed.). Moscow: EKOMET [in Russian].
4. Ortner, H. M., Ettmayer, P., & Kolaska, H. (2014). The history of the technological progress of hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, *44*, 148–159.
5. Kiubarsepp, Ya. (1991). *Tverdye splavy so stalnoi sviazkoi [Hard metals with steel bond].* Tallinn: Valgus [in Russian].
6. Vitrianiuk, V. K., & Stepanchuk, A. N. (2011). *Spechennye bezvolframovye tverdye splavy [Sintered tungstenless cemented carbides]*. – Kyiv: Vipol [in Russian].
7. Kulkov, S. N., & Gniusov, S. F. (2006). *Karbidostali na osnove karbidov titana i volframa [Sintered carbide steels based on titanium and tungsten carbides].* E. F. Dudarev (Ed.). Tomsk: NTL [in Russian].
8. Gurevich, Yu. G., Narva, V. K., & Frage, N. R. (1988) *Karbidostali [Sintered carbide steels]*. – Moscow: Metallurgiia [in Russian].
9. Ypadhyaya, G. S. (2002). *Powder metallurgy technology.* Cambridge: Cambridge International Science Publishing.

10. Sizonenko, O. N., Oleinik, N. A., Petasyuk, G. A., et al. (2013). Effect of high-voltage electrical discharge treatment of diamond powders on their mechanical characteristics. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, *52, 7-8,* 365–369.
11. Sizonenko, O. N., Baglyuk, G. A., Raichenko, A. I., et al. (2011). Effect of high-voltage discharge on the particle size of hard alloy powders. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, *49, 11-12*, 630–636.
12. Lypian, Ye., & Sizonenko, O. (2017). Jelektrorazrjadnaja podgotovka shihty dlja poluchenija karbidotitanovyh tverdyh splavov [Electric discharge preparation of the powder mixture for titanium carbide hard metals obtainment]. *Naukovi notatky – Scientific notes*, *59*, 350–357 [in Russian].
13. Bogatyreva, G. P., Sizonenko, O. N., Oleinik, N. A., et al. (2011). Vliianie obrabotki vysokovoltnym elektricheskim razriadom na morfometricheskie kharakteristiki almaznykh poroshkov [Effect of treatment of high-voltage electrical discharge on morphometric characteristics of diamond powders]. *Porodorazrushaiushchii i metaloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock cutting and metalworking tools – equipment and technology of its manufacture and use*, *14*, 272–277 [in Russian].
14. Sizonenko, O. N., Bagliuk, G. A., Raichenko, A. I., et al. (2012). Elektrorazriadnyi sintez nanorazmernykh metall-uglerodnykh kompozitcionnykh poroshkov [Electrical discharge synthesis of nanosized metal-carbon composite powders]. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii – Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, *10, 1,* 135–144 [in Russian].

УДК 621.923: 621.922 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-436-440

В. І. Лавріненко, д-р техн. наук; **В. Г. Полторацький, О. О. Пасічний,** кандидати технічних наук; **Г. А. Петасюк,** д-р техн. наук[1]; **В. Ю. Солод, Д. Г. Музичка,** кандидати технічних наук[2]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, e-mail: lavrinenko@ism.kiev.ua
[2]Дніпровський державний технічний університет МОН України, вул. Дніпробудівська, 2а, 51918, Кам'янське, e-mail: v_solod@ukr.net

АНАЛІЗ НАЯВНОГО ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ОКСИДІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ТЕРМОСТІЙКИМИ ОКСИДАМИ АЛМАЗНИХ ШЛІФПОРОШКІВ З МЕТОЮ ДОПРАВЛЕННЯ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЗОНУ ОБРОБКИ

Визначені обмеження до вибору оксидів, які можуть нас зацікавити при модифікуванні термостійкими оксидами шліфпорошків синтетичного алмазу та компактів на основі мікропорошків cBN, структурованих вуглецевою зв'язкою. Показано, що до таких оксидів слід віднести значну частину оксидів групи MeO_2 (TiO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2). В меншій мірі можемо застосовувати оксиди Me_2O_3 (N_2O_3, B_2O_3, Al_2O_3), а також MeO (TiO, BaO, BeO, CaO). Визначено, що застосування для модифікації зерен шліфпорошків оксидами типу Me_2O_5 є недоцільним.

Ключові слова: *оксиди, фізичні властивості, модифікація оксидами, алмазні шліфпорошки, компакти на основі мікропорошків cBN*

Вступ

Кисень в процесах різання є важливим чинником зміни триботехнічних характеристик контактних поверхонь [1]. 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 [1]. Примусовий обдув зони різання киснем знижує складові зусилля різання. Іншими варіантами введення кисню в зону обробки, як приклад, є застосування 0,5 %-ного розчину перекису водню в воді або іонізованого повітря [1].

Наявність такого ефекту є важливою для процесів шліфування кругами з надтвердих матеріалів (НТМ). В роботі [2] нами свого часу було визначено, що для підвищення ефективності процесів шліфування кругами з НТМ необхідно застосувати низьку заходів. По-перше, зв'язка робочого шару кругу повинна містити у своєму складі матеріали (Al, Si, Sn, Cu, Ti та ін.), що досить активно окислюються, і необхідно створювати умови для їх окислення у процесі обробки. По-друге, додатковий, наприклад, плазмовий, вплив на робочу поверхню кругу має бути таким, щоб утворювалися оксидні плівки на зв'язці та на зернах НТМ. По-третє, у якості опорних елементів у робочому шарі круга можна ефективно застосовувати оксидні зернисті мінеральні концентрати, насамперед оксидні рутилові (TiO_2) концентрати. В четверте, при обробці полімерних матеріалів і чавунів можна в кругах ефективно застосовувати абразивні матеріали у вигляді різної подробленої оксидної (Al_2O_3) інструментальної кераміки.

Наведене вище було нами реалізовано і описане в роботах [1–3]. Разом з тим, є ще один напрямок, який раніше не розглядався і можливість реалізації якого ми розглянемо в даній статті. Основна ідея цього напрямку роботи полягає в тому, що у якості абразивних порошків у робочому шарі абразивного інструменту застосовуються модифіковані термостійкими оксидами шліфпорошки синтетичного алмазу і аналогічним чином модифіковані шліфпорошки з компактів на основі мікропорошків cBN, структурованих вуглецевою зв'язкою. Як наслідок, це дозволить ефективно доправляти оксиди безпосередньо в зону обробки абразивними зернами.

Результати дослідження та їх обговорення

Розглянемо характеристики оксидів, для вибору типів оксидів найбільш придатними для використання з поставленою вище цілю.

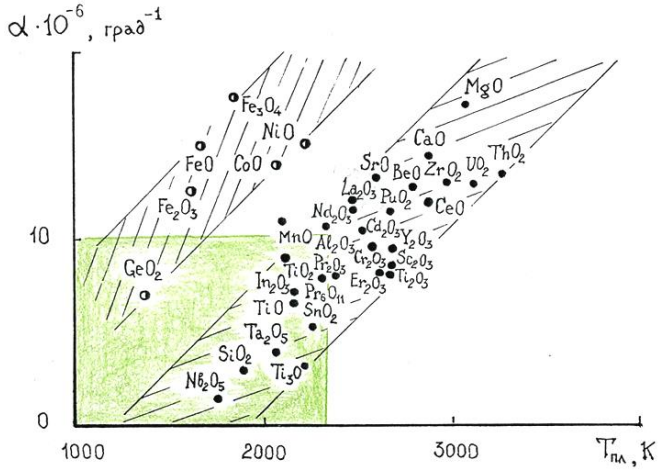


Рис. 1. Кореляційний зв'язок між температурою плавлення і коефіцієнтом лінійного термічного розширення оксидів

Їх властивості досить детально подані у роботах [4, 5]. Перед тим, як перейти до розгляду можливостей впливу їх властивостей на досягнення вказаних вище ефектів, проаналізуємо взаємозв'язок даних по тепловому розширенню і іншим властивостям оксидів і карбідів, наведених в роботах [4, 5]. Відомо [6], що теплове розширення тісно пов'язане з параметрами, що характеризують стан твердого тіла, і для металів існують такі залежності, але ми не знайшли таких узагальнених даних для оксидів і карбідів. При цьому відомо, що у металів коефіцієнт лінійного теплового розширення (КЛТР) елементів є тим меншим, ніж є вищою температура

плавлення металу. Для оксидів, як нами встановлено внаслідок аналізу масиву даних робіт [4, 5], спостерігається зворотня залежність: із зростанням температури плавлення ($T_{пл}$) оксидів їх коефіцієнт розширення зростає (рис. 1). Тобто: зростає $T_{пл}$ і зростає КЛТР. З рис. 1 видно, що оксиди металів восьмої групи – заліза, кобальту та нікелю, а також германію – займають окрему область, паралельну основній.

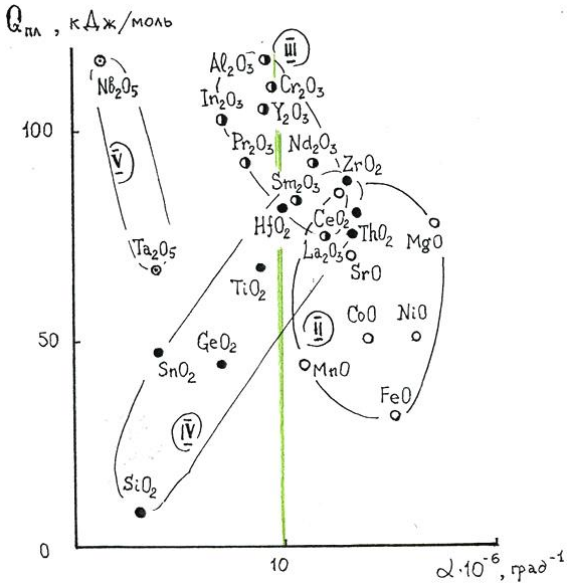


Рис. 2. Кореляційний зв'язок між коефіцієнтом лінійного термічного розширення і прихованою теплотою плавлення оксидів (римськими цифрами позначені валентності металів оксидів)

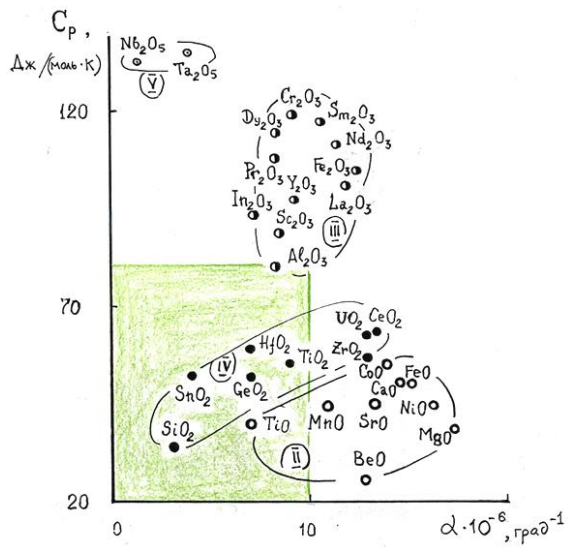


Рис. 3. Кореляційний зв'язок між коефіцієнтом лінійного термічного розширення і питомою мольною теплоємністю оксидів (римськими цифрами позначені валентності металів оксидів)

Очевидного взаємозв'язку теплового розширення і теплоти плавлення, характерного для металів [43], в оксидах не спостерігається (рис. 2). При цьому видно, що вони розподіляються на групи в залежності від валентності металу в оксиді. А от якщо зростає КЛТР, то поведінка прихованої теплоти плавлення є неоднозначною. Для MeO_2 – зростає, для Me_2O_5 та Me_2O_3 – спадає, а ось MeO – є кластером.

Аналогічне групування спостерігається і при аналізі зв'язку КЛТР і стандартної мольної теплоємності оксидів (рис. 3). Аналіз зв'язку густини і теплоємності свідчить, що із зростанням густини оксидів стандартна теплоємність дещо зростає (рис. 4). Значне зростання спостерігається для оксидів, що мають склад Me_2O_3. В цілому спостерігається описане вище групування за валентністю металу оксиду. Відтак, оксиди мають низку характерних особливостей, аналіз яких може нагодитися, наприклад при поясненні поведінки керамік при нагріві чи виборі оксидів для модифікування оксидами поверхні зерен.

Враховуючи отримані нами [1, 2, 3] експериментальні дані по введенню оксидів в зону контакту шліфувального кругу і оброблюваного виробу та надані вище аналітичні кореляційні залежності, нами було визначено, що для проведення модифікування зерен шліфпорошків застосування оксидів із КЛТР більшим за $10 \cdot 10^{-6}$, град$^{-1}$ є недоцільним. Іншим обмеженням, на наш погляд, є обмеження за температурою плавлення таких оксидів – не більш як 2300 К (див. рис. 1), значенню питомої мольної теплоємності – не більше 80 Дж/(моль·К) (див. рис. 3 та 4) та густиною оксидів – не більш як $5 \cdot 10^3$ кг/м^3 (рис. 4).

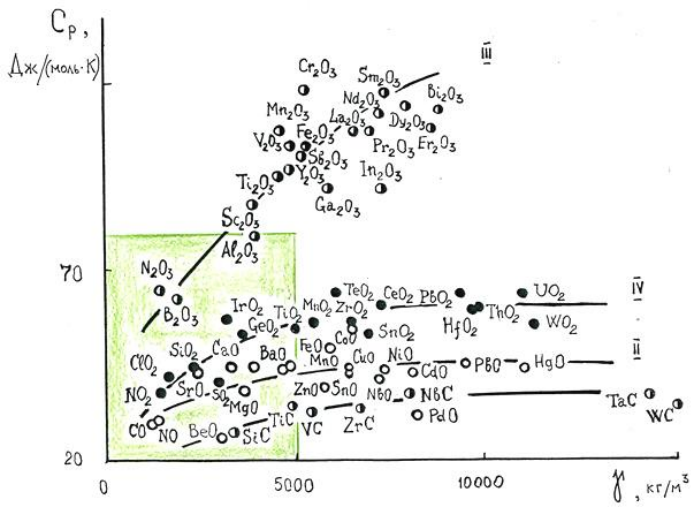


Рис. 4. Кореляційний зв'язок між коефіцієнтом густиною і питомою мольною теплоємністю оксидів та карбідів (римськими цифрами позначені валентності металів оксидів)

Висновки

Враховуючи наведені вище обмеження, до оксидів які можуть нас зацікавити при модифікуванні термостійкими оксидами шліфпорошків синтетичного алмазу і компактів на основі мікропорошків cBN, структурованих вуглецевою зв'язкою, слід віднести значну частину оксидів групи MeO_2 (TiO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2). В меншій мірі можемо застосовувати оксиди Me_2O_3 (N_2O_3, B_2O_3, Al_2O_3), а також MeO (TiO, BaO, BeO, CaO). Застосування для модифікації оксидів типу Me_2O_5 на наш погляд є недоцільним.

Установлены ограничения применительно к выбору оксидов, которые могут нас заинтересовать при модифицировании термостойкими оксидами шлифпорошков синтетического алмаза и компактов на основе микропорошков cBN, структурированных углеродной связкой. Показано, что к таким оксидам следует отнести значительную часть оксидов группы MeO_2 (TiO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2). В меньшей степени можем использовать оксиды Me_2O_3 (N_2O_3, B_2O_3, Al_2O_3), а также MeO (TiO, BaO, BeO, CaO). Определено, что использование для модификации зерен шлифпорошков оксидами типа Me_2O_5 нецелесообразно.

Ключевые слова: *оксиды, физические свойства, модификация оксидами, алмазные шлифпорошки, компакты на основе микропорошков cBN*

V. I. Lavrinenko, V. G. Poltoratskiy, O. O. Pasichnyi, G. A. Petasyuk[1], V. Yu. Solod[2], D. G. Muzichka[2]

[1]V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

[2]Dniprovsk State Technical University, Ukraine

ANALYSIS OF THE EXISTING RELATIONSHIP BETWEEN THE PHYSICAL PROPERTIES OF OXIDES FOR TO OBTAIN MODIFIED HEAT RESISTANCE OXIDES OF DIAMOND POWDERS WITH THE AIM OF DELIVERY OXIDE MATERIALS IN PROCESSING ZONE

Defined limits to the choice of oxides which may be of interest to us at modified forging art heat resistance oxides powders of the sinthetic diamond and compacts on the basis micropowders of the cBN, structured by carbon binder. It is shown that such oxides include a significant portion of the MeO_2 group of oxides (TiO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2). To a lesser extent can apply Me_2O_3 oxides (N_2O_3, Al_2O_3, B_2O_3), and Meo (TiO, BaO, BeO, CaO). Determined that the application for the modification of powders of the oxide type Me_2O_5 it is not feasible to.

Key words: *oxide, physical properties, modification of oxide, diamond powders, compacts on the basis micropowders of the cBN*

Литература

1. Лавріненко В. І., Новіков М. В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопедичний довідник / під загальною ред. академіка НАНУ М.В. Новікова. – К.: ІНМ НАН України, 2013. – 456 с.

2. Lavrinenko V. I,. Solod V. Yu., Oxidation or oxide materials in the machining zone in superabrasive grinding –a factor of influence on the grinding performance // J. Superhard Mater. – 2016. – V. 38. – N 6. – P. 417–422.
3. Lavrinenko V. I., Solod V. Yu., Sytnik B. V., Nikitin Yu. I., The use of bearing elements in structure of superabrasive wheel working layer to improve the wheel performance // J. Superhard Mater. – 2011. – V. 33. – N 1. – P. 54–59.
4. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1985. – 560 с.
5. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред.. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
6. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 294 с.

Надійшла 09.04.19

Refrences

1. Lavrinenko, V. I., & Novikov, M. V. (Ed.). (2013). *Nadtverdi abrasyvni matetially v mekhanoobrobtsi. Entsykloped. Dov. [Superabrasive Materials in Machining, Encyclopedic Handbook]*. Kyiv: Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine [in in Ukrainian].
2. Lavrinenko, V. I., & Solod, V. Yu. (2016). Oxidation or oxide materials in the machining zone in superabrasive grinding – a factor of influence on the grinding performance. *Journal of Superhard Materials. 38, 6,* 417–422.
3. Lavrinenko, V. I., Solod, V. Yu., Sytnik, B. V., & Nikitin, Yu. I. (2011). The use of bearing elements in structure of superabrasive wheel working layer to improve the wheel performance. *Journal of Superhard Materials, 33, 1,* 54–59.
4. Samsonov, G. V., & Vinnitskii, I. M. (1985) *Tugoplavkie soedinenija [Refractory compounds]*. Moskva: Metalyrgija [in Russian].
5. G. V. Samsonov (Ed.). (1978). *Fiziko-chimicheskie svoistva okislov: Spravochnik [Physico-chemical properties of oxides: Guide]*. Moskva: Metalyrgiia [in Russian].
6. Novikova, S. I. (1974) *Teplovoe rashirenie tverduh tel [Thermal expansion of solids]*. Moskva: Nayka [in Russian].

УДК 621.315 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-441-448

В. І. Часник, канд. техн. наук[1], **Д. В. Часник**, пров. наук. співр.[2],
І. П. Фесенко, д–р техн. наук[3], **П. Я. Радченко,** канд. техн. наук [4], **О. М. Кайдаш**[3],
О. І. Гетьман[4], доктора технічних наук

[1]*Державне підприємство НДІ «Оріон», вул. Е. Потьє, 8А, м. Київ, Україна*
[2]*Український НДІ спеціальної техніки та судових експертиз Служби безпеки України, (ІСТЕ СБУ), вул. М. Василенка, 3, м. Київ, Україна*
[3]*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна,*
[4]*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, Україна,*
E–mail: igorfesenko@ukr.net

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ПОРОШКУ МОЛІБДЕНУ НА ФОРМУВАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ AlN–КОМПОЗИТІВ

Вільним спіканням одержано композити системи AlN–Mo з різним розміром частинок молібдену та діелектричними властивостями: діелектричною проникністю ε в діапазоні 22–34 і тангенсом кута діелектричних втрат $tg\delta$ = 0,008–0,016 на частоті f = 2,9–3,1 ГГц, придатні для об'ємних поглиначів мікрохвильового діапазону в сповільнювальній системі потужної лампи біжучої хвилі імпульсного режиму.

Ключові слова: *нітрид алюмінію, молібден, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат, об'ємний поглинач мікрохвильової енергії*

Композити на основі нітриду алюмінію мають структуру матричного типу (так звані СМС–композити[1]), коли в керамічній матриці розподілені дисперсні частинки тугоплавкого металу – молібдену або вольфраму. Матеріали на основі AlN придатні для поглиначів мікрохвильового діапазону у потужних ЛБХ[2]. Для одержання необхідних діелектричних властивостей матеріалів важливо, щоб частинки металу розташовувалися в керамічній матриці на мінімальній відстані, однак достатній для того, щоб матеріал зберігав високі значення електричного опору [1–3]. Це означає, що при виготовленні, наприклад, матеріалу AlN–Mo повинні використовуватись порошки молібдену з певними заданими характеристиками дисперсності. У процесі підготовки шихти і наступного спікання порошкових заготовок дисперсність металічної фази повинна змінюватися так, щоб включення молібдену мали визначені розміри і були рівномірно розташовані в матриці AlN.

У роботі досліджена еволюція дисперсності порошку молібдену при виготовленні композитів AlN–Mo та її вплив на властивості матеріалів. Для цієї мети мікроструктура спечених композитів була співставлена з їх діелектричними властивостями, були обґрунтовані вимоги для вихідного порошку молібдену та рекомендовані методи одержання таких порошків.

Методика

Порошок молібдену марки МПХ (середній розмір частинок ≈ 70 мкм) виготовлений на заводі Победіт (Владикавказ, РФ). Порошок молібдену має три основні складові: об’ємні

[1] Композити з керамічною матрицею
[2] ЛБХ — лампа біжучої хвилі

правильно огранені частинки з розмірами ≈ 20 мкм; зростки та ланцюжки частинок з елементами правильного огранювання ≈ 10 мкм; зростки дрібних (1–5 мкм) частинок. Далі у тексті будемо позначати його МП_К.

Інший використаний нами молібденовий порошок МПЧ (ТУ 48–19–69–80) містить Mo ≥ 99,7%, кисню – до 0,2% та є дрібнішим – до 92% частинок розміром до 5 мкм. Позначимо його як МП_С. Експериментальні партії порошків молібдену одержували відновленням триоксиду молібдену воднем у прохідній печі.

Шихту виготовили спільним розмелом порошків на високоенергетичному планетарному активатору МПФ–1 (Гефест, Санкт–Петербург, РФ) протягом 3 хв. Для консолідації порошкових заготовок одержаних холодним пресуванням застосовували технологію вільного спікання в шахтній печі опору СШВ–1,25/25–И1 в атмосфері азоту високої чистоти при тиску 0,12 МПа.

Визначення дисперсності порошків і металографічний аналіз мікроструктури були проведені з використанням оптичного мікроскопу типу NU2. Аналіз структури спечених матеріалів AlN–Mo проведено по шліфах при збільшення зображення ×1180 (з використанням імерсійної олії).

Кількісна оцінка параметрів дисперсності металічної фази була отримана за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень “SIAMS–600” (Simagis Image Analysis SIAMS–600, Ekaterinburg, 620151, Russia; 2004; www.simagis.com). Були визначені: розподіл за розмірами середнього діаметру Фере. Діаметр Фере (D) – це середня проекція частинки по 20 напрямкам від 0° до 171° із кроком 9°; максимальний, мінімальний і середній діаметр Фере відповідно (D_{max}, D_{min}, D_{avr}). Для виготовлених матеріалів проведений рентгенівський фазовий аналіз та досліджено морфологію частинок порошків за допомогою растрового електронного мікроскопа.

Результати досліджень

Вимоги до вихідного порошку молібдену були визначені на основі аналізу мікроструктури спечених композитів з необхідними діелектричними властивостями та аналізу вихідного порошку молібдену МП_К, який використовували при виготовленні матеріалу [1]. Паралельно був проаналізований порошок молібдену МП_С (див. табл. 1 та рис. 1).

Таблиця 1. **Параметри Фере для двох типів порошку молібдену**

Параметри Фере	D_{min}, мкм	D_{max}, мкм	D_{avr}, мкм
МП_К	3	200	92
МП_С	9	250	63

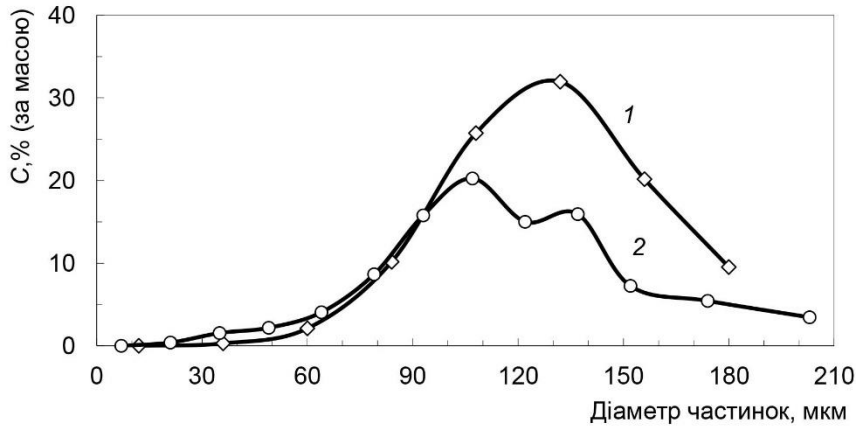


Рис. 1. Гранулометричний склад різних вихідних порошків молібдену: МП_К (1) та МП_С (2)

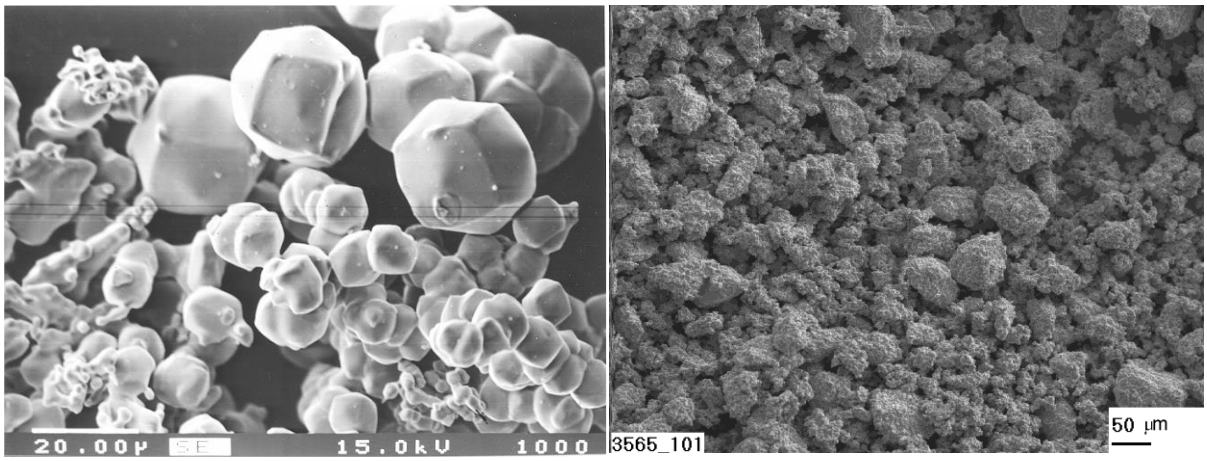
На основі аналізу були прийняті вимоги до порошку молібдену по його дисперсності, що зведені у табл. 2.

Таблиця 2. **Вимоги до розподілу вихідних порошків Mo за фракціями**

Фракція порошку молібдену		
≤ 10 мкм	10–110 мкм (основна)	≥ (110–200)мкм
≤ 15%	≥ 80%	≤ 5%

Рентгенівський фазовий аналіз порошків молібдену у вихідному стані та композитів з додаванням Mo показав, що на рентгенограмах вихідних порошків присутні тільки лінії молібдену, після спікання на рентгенограмах композитів зафіксовано появу сильних ліній карбіду молібдену Mo_2C.

Як видно з приведених даних електронної мікроскопії (рис. 2), порошки молібдену складаються з агломератів дрібних частинок.



а *б*

Рис. 2. Мікрофотографії порошку Mo: а – МП_К; б – МП_С

Однак, порошок МП_К містить також агломерати з великих монокристалічних частинок. Діелектричні властивості композитів AlN–Mo з використанням молібденового порошку МП_К були вищі, ніж при використанні молібденового порошку МП_С, що, ймовірно, пов'язано з більшим подрібненням агрегатів дрібних частинок порошку МП_С при підготовці шихти спільним розмелюванням порошків. Таким чином, хоча гранулометричний склад порошків укладався у встановлені границі фракцій, міцність самих частинок виявилася недостатньою, і після помелу вміст дрібних фракцій збільшився.

Порошки молібдену МП_С одержані відновленням триоксиду молібдену воднем, що проходить дві основні стадії: триоксид молібдену → диоксид молібдену → метал. Об'ємний ефект перетворення MoO_3 у метал складає приблизно 70%. Частинки молібдену мають пористу структуру дендритів, поперечного розміру 0,3–0,5 мкм. Зв'язок між окремими дендритами є відносно слабким і суто механічним. Така пориста структура відразу ж змінюється при спіканні псевдокристала молібдену. При 1000 °С за 5 хвилин зв'язані ділянки щільно припікаються, але на границях з’являються пори розміром до 5 мкм. Огрубіння структури різко гальмує усадку пористого матеріалу, і загальна лінійна усадка зразків не перевищує 5%.

Оскільки для використання в композитах AlN–Mo необхідні саме грубозернисті порошки, додатково проводився відпал дрібнішого порошку молібдену МП_С за температури 1000–1500 °С та була визначена його дисперсність (табл. 3 і рис. 3).

Таблиця 3. **Характеристики дисперсності відпалених за різної температури молібденових порошків МП_С**

Режим відпалу	Розміри частинок, мкм			Вміст фракції, %		
	мінім.	макс.	середн.	Розмір фракції, мкм		
				≤ 10	10–110	≥ 110
1000 °С, 1год	9	191	59	1,4	97,3	1,3
1000 °С, 2 год	9	206	65	1,8	96,0	2,2
1300 °С, 1год	9	191	59	1,5	97,5	≤ 1,0
1400 °С, 1год	9	219	62	3,0	92,3	4,7
1500 °С, 1год	9	243	83	3,1	84,9	12,0

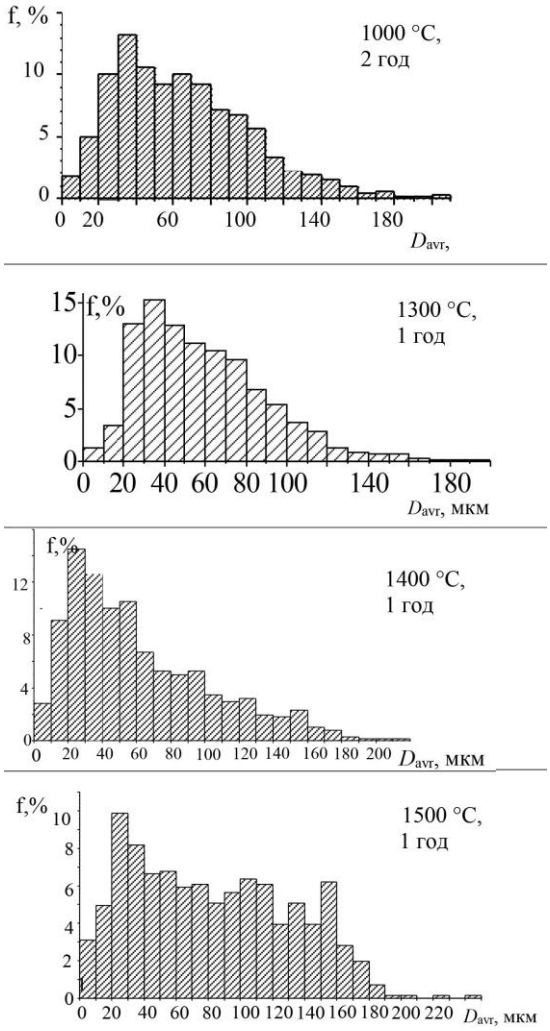
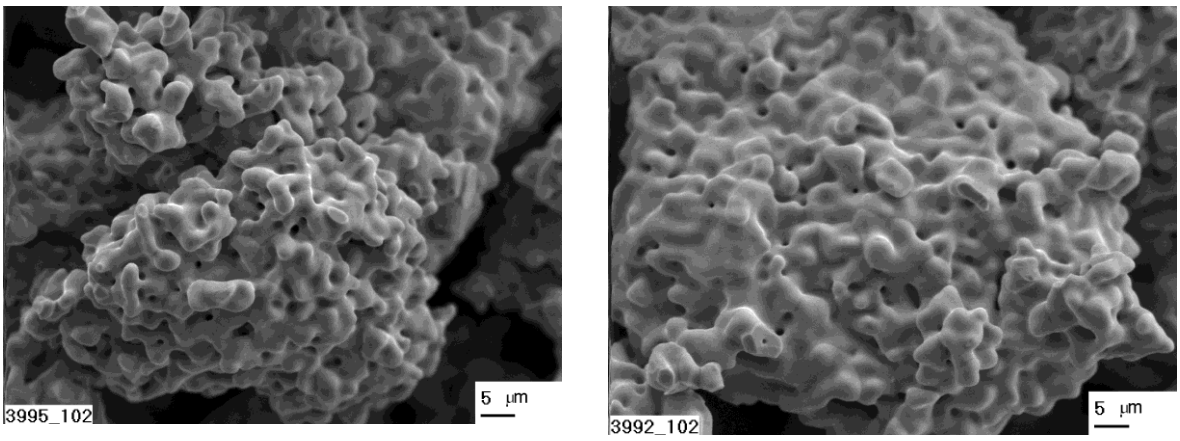


Рис. 3. Гістограми розподілу частинок за розмірами молібденових порошків МП_С відпалених за температури 1000–1500 °С

Як видно з табл. 3, при підвищенні температури відпалу відбувається укрупнення порошку за рахунок збільшення частки великих фракцій, збільшується середній розмір частинок. Мінімальний розмір частинок після відпалу практично не змінився. Ймовірно, відбувається спікання частинок між собою, а при 1500 °С великі частинки можуть бути крихкими, і тому вміст частинок дрібної фракції дещо збільшився. Загальна картина виду порошку змінюється мало, але чітко видно, як відбувається спікання частинок. Характерний вигляд частинок порошку молібдену, відпаленого за різної температури, наведений на мікрофотографіях рис. 4.

Таким чином, промисловий порошок молібдену МП_С після додаткового високотемпературного відпалу може бути використаний для одержання композитів AlN–Mo.



а *б*

Рис. 4. Електронномікроскопічні фотографії частинок відпалених порошків молібдену МП_С за температури: 1400 °С (а); 1500 °С (б)

Вивчення структури композитів AlN-Mo

Результати аналізу структури композитів двох близьких складів представлені в табл. 4.

Таблиця 4. **Результати аналізу мікроструктури композитів AlN–Mo**

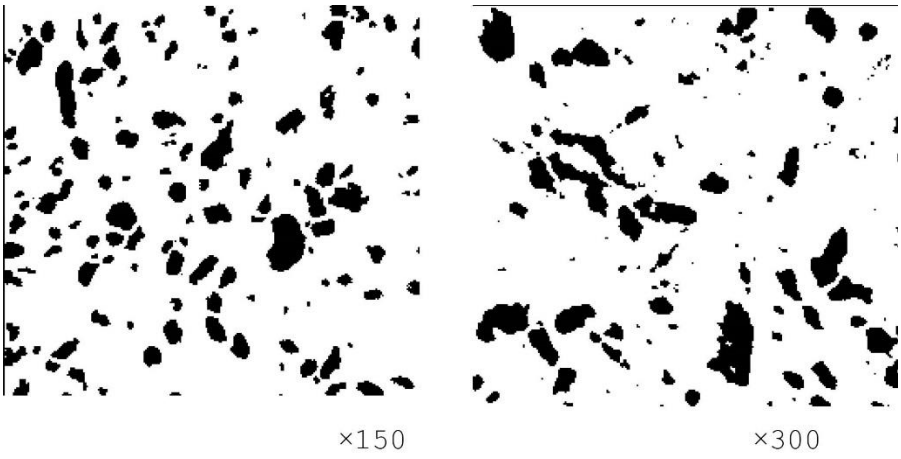
Склад матеріалу, % (мас.)	AlN–36%Mo (№ 1)	AlN–38%Mo (№ 2)
Параметри Фере (розподіл частинок Mo за розмірами)		
D_{min}, мкм	1,6	0,5
D_{max}, мкм	59,7	54,0
D_{avr}, мкм	12,5	7,8
Параметри структури композиту		
Об’ємна частка Mo, %	13,7	17,7
Відстань між частинками Mo, мкм	76,8	55,5

Вивчення мікроструктури AlN–38%Mo композитів

Була вивчена мікроструктура AlN–композитів з 38% (за масою) Mo, при виготовленні яких були використані різні порошки молібдену. Аналіз проведений по шліфах, при цьому в ряді випадків за великі частинки були прийняті скупчення дрібних частинок молібдену, які не були зруйновані при помелі у планетарному млині (табл. 5 і рис. 5).

Таблиця 5. **Параметри зображень структури AlN–38%Mo матеріалів, виготовлених з молібденового порошку МП_К**

Час розмелу шихти матеріалу складу AlN–38%Mo, хв	Число частинок на 1 мкм^2, ×10^3	Середній діаметр частинок Mo, мкм	Середня відстань між частинками Mo, мкм
2	0,4	10,2	11,2
6	1,1	11,6	73,1
10	1,4	8,9	79,0



а *б*

Рис. 5. Мікроструктура гетерофазних матеріалів AlN–38%(за масою)Mo, виготовлених з шихти, розмеленої протягом 2 хв (а) та 10 хв (б)

В табл. 6, 7 зведені відомості про склад композиту, характеристики мікроструктури (де D_{avr} – середній розмір частинок Mo у структурі) та діелектричні властивості одержаних композитів.

Таблиця 6. **Взаємозв'язок складу композиту та характеристики структури AlN–матеріалів**

№	Вміст Mo у AlN–композиті, % за масою / % за об'ємом	Вид зразка	D_{avr}, мкм (×1180)	Об'ємна частка Mo, %
1	46% / 21,6% початок перколяції МоЧ	диск	2,5	16,2
2	47% / 22,4% за порогом перколяції МоЧ	диск	2,2	15,2
3	48% / 23% за порогом перколяції МоЧ	пластина	1,8	18,2

Таблиця 7. **Властивості композитів AlN–Mo: діелектрична проникність ε, тангенс кута діелектричних втрат *tg*δ, електричний опір *R*, частота *f***

Склад композиту, у % за об'ємом / (за масою)	Вид Mo	ε	$tg\delta \times 10^3$	*R*, кОм	*f*, ГГц
AlN–16,6%Mo / (38%)	МП_К 10 хв	24 ± 1	8,5 ± 0,5	$> 10^6$	2,90
AlN–16,6%Mo / (38%) +0,3%C	МП_К 3 хв	34 ± 1	18 ± 2	6–200	3,07
AlN–15,3%Mo / 36%	МП_С	22 ± 1	16 ± 1	$> 10^6$	2,86
AlN–16,0%Mo / 37%	МП_С	25 ± 1	33 ± 2	$> 10^6$ 10^4	2,87

Таким чином, діелектричні властивості одержаних композитів AlN–Mo залежать не тільки від вмісту та дисперсності вихідних порошків молібдену, а також від міцності частинок металу, яка повинна забезпечувати їх стійкість під час виготовлення шихти композиту

спільним помелом порошків щодо утворення невеликої долі дрібних фракцій з розміром частинок менше 10 мкм.

Композити AlN–16,6% (за об'ємом) Mo були розроблені як матеріали об'ємних поглиначів (рис. 6) для сповільнювальної системи потужної ЛБХ [4] імпульсного режиму з фокусуванням електронного пучка за допомогою періодичної магнітної системи на постійних магнітах і низьковольтним сітковим управлінням з вихідною потужністю 120 кВт в діапазоні частот 3,1–3,5 ГГц.



а *б*

Рис. 6. Кільця об'ємних поглиначів мікрохвильового діапазону для сповільнювальної системи потужної ЛБХ імпульсного режиму різних розмірів: ∅30 × ∅17 × 20 мм (а), ∅30 × ∅17 × 7,5 мм (б)

Висновки

Вільним спіканням одержано СМС–композити AlN–Mo з різним розміром частинок молібдену та діелектричними властивостями: діелектричною проникністю ε в діапазоні 22–34 і тангенсом кута діелектричних втрат $tg\delta$ = 0,008–0,016 на частоті f = 2,9–3,1 ГГц, придатні для об'ємних поглиначів мікрохвильового діапазону в сповільнювальній системі потужної лампи біжучої хвилі імпульсного режиму.

Свободным спеканием получено композиты системы AlN–Mo с различным размером частиц молибдена и диэлектрическими свойствами: диэлектрической проницаемостью ε в диапазоне 22–34 и тангенсом угла диэлектрических потерь tgδ = 0,008–0,016 на частоте f = 2,9–3,1 ГГц, пригодные для объемных поглотителей микроволнового диапазона в замедляющей системе мощной лампы бегущей волны импульсного режима.

Ключевые слова: *нитрид алюминия, молибден, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, объемный поглотитель микроволновой энергии*

Chasnyk V. I., Chasnyk D. V., Fesenko I. P., Radchenko P. Ya., Kaidash O. M., Hetman O. I.
[1]*State Enterprise "Research Institute "Orion"*
[2]*Ukrainian Research Institute of Special Equipment and Forensics of the Security Service of Ukraine*
[3]*V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine*
[4]*Institut for Problems of Material Sciences NAS of Ukraine*

INFLUENCE OF MOLYBDEN POWDER DISPERSION ON FORMATION OF AlN–COMPOSITE DIELECTRIC PROPERTIES

Composites of the AlN–Mo system with different molybdenum particle sizes and dielectric properties: dielectric permittivity ε in the range 22–34 and the tangent of the dielectric loss tgδ = 0.008–0.016 at the

frequency f = 2.9–3.1 GHz were obtained by pressureless sintering, suitable for volume absorbers of the microwave range in delay system a powerful pulse lamp running wave.

Key words: *aluminum nitride, molybdenum, dielectric permittivity, tangent of the dielectric loss, volume absorber of microwave energy*

Література

1. Микроволновые диэлектрические свойства композитов AlN–Mo, полученных свободным спеканием / В. И. Часнык, И. П. Фесенко, О. И. Гетьман и др. // Тезисы докладов 3–й Межд. конф. *HighMatTec,* 3–7 октября 2011. – К.: Изд. ИПМ НАНУ, 2011. – С. 358.
2. Часнык В. И. Поглотители на основе СВЧ–энергии на основе нитрида алюминия с высоким уровнем поглощения // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2014. – № 4. – С. 8–12.
3. Кайдаш О. М., Олійник Г. С. , Кузенкова М. А. Алюмонітридні функціональні матеріали, одержані з нанодисперсних та мікронних порошків гарячим пресуванням та вільним спіканням: монографія / І. П. Фесенко, М. М. Прокопів, В. І. Часник та ін.; ред. М.В. Новіков. – К.: ІВЦ АЛКОН, 2015. – 172 с.
4. Электроника СВЧ. Техника и технология. Каталог продукции НИИ «Орион». Электровакуумные приборы. – Киев, 2010. – С. 213.

Надійшла 20.05.19

References

1. Chasnyk V. I., Fesenko I. P., Getman O. I., et al. (2011). Mikrovolnovye dielektricheskie svoistva kompositov AlN–Mo, poluchennykh svobodnym spekaniem [Microwave dielectric properties of pressureless–sintered AlN–Mo composites] Proceedings from HighMatTec ’11: *III mezhdunarodnaia konferentsiia HighMatTec (3–7 oktiabria 2011 hoda) 3nd Intern. confer. HighMatTec* (p. 358). Kiev: Izd. IPM NANU [in Russian].
2. Chasnyk V. I. (2014). Poglotiteli na osnove SVCH–energii na osnove nitrida alyuminiya s vysokim urovnem pogloshcheniya [Absorbers based on high–absorption aluminum nitride based microwave energy]. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature – Technology and design in electronic equipment, 4,* 8–12 [in Russian].
3. Fesenko I. P. , Prokopiv M. M. , Chasnyk V. I. , et al. (2015). *Alyumonitrydni funktsional'ni materialy, oderzhani z nanodyspersnykh ta mikronnykh poroshkiv haryachym presuvannyam ta vil'nym spikannyam [Aluminitride functional materials obtained from nanodispersed and micron powders by hot pressing and free sintering].* M. V. Novikov (Ed.), K.: IVTS ALKON [in Russian].
4. Microwave electronics. Technique and technology. (2010). *Product Catalog Research Institute "Orion". Electrovacuum devices*. Kiev [in Russian].

УДК 620.22-419:621.921:549.611.21 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-449-455

В. Г. Полторацкий, канд. техн. наук; **А. А. Бочечка**, **В. И. Лавриненко**[1], доктора технических наук; **О. В. Лещенко**; **О. О. Пасичный**, канд. техн. наук; **Ю. П. Ущаповский**; **В. А. Скрябин**[1]; **В. Ю. Солод**[2], канд. техн. наук

[1] Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
Украина, 04074, Киев, ул. Автозаводская, 2,
E-mail: vg.poltoratsky@gmail.com; olesh@ism.kiev.ua
[2] Днепровский государственный технический университет МОН Украины
Украина, 51918, Каменское, ул. Днепростроительная, 2а

АБРАЗИВНАЯ СПОСОБНОСТЬ СТАВРОЛИТОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА*. ПРИМЕНЕНИЕ СТАВРОЛИТА В АБРАЗИВНЫХ ПАСТАХ И В ШЛИФОВАЛЬНОМ ИНСТРУМЕНТЕ

Определенаабразивная способность ставролитового минерального концентрата зернистости 160/125, 125/100 производства Вольногорского горно-металлургического комбината и приведены сравнительные данные абразивной способности порошка синтетического алмаза АС6 125/100. Определение абразивной способности образцов проводилось на оборудовании УАС-2М конструкции ИСМ НАНУ согласно «Методике определения абразивной способности шлифовальных порошков синтетических алмазов с использованием специального шлифовального состава».

Исследованы возможности эффективного использования природных минеральных зернистых концентратов зернистости 100/80 в рабочем слое алмазных кругов в качестве опорных элементов для повышения эксплуатационных характеристик шлифовальных кругов в процессе шлифования. Результаты исследований абразивной способности образцов ставролитового концентрата показали, что ставролит можно использовать в композициях для производства специальных типов инструмента и паст, предназначенных для получения поверхности высокого качества. Добавка ставролитового концентрата в связку алмазно-абразивных кругов позволяет получить значительную (до 25 %) экономию сверхтвердых материалов (алмаза и кубического нитрида бора) и тем самым снизить стоимость кругов, что существенно влияет на технико-экономические показатели механической обработки, а также повысить качество обрабатываемой поверхности.

***Ключевые слова**: абразивная способность; ставролит; синтетический алмаз; кубический нитрид бора; абразивные пасты; шлифовальный инструмент; шероховатость поверхности; качество обработки поверхности*

Введение

Концентраты минералов титана и циркония, представляющие собой продукты переработки титано-циркониевой руды, являются природным минеральным сырьем, обладающим абразивными свойствами. В настоящее время на Вольногорском горно-металлургическом комбинате — одном из ведущих предприятий металлургической отрасли Украины по производству концентратов редких металлов — значительно увеличена добыча и повышено качество основных продуктов обогащения руды: рутилового (свыше 95 % TiO_2), ильменитового (свыше 63 % TiO_2), цирконового, ставролитового, дистен-силиманитового концентратов. Из-за относительно низкой стоимости сырья эти концентраты пользуются большим спросом в Украине и за рубежом.

* Украина

Абразивные свойства ставролитового минерала хорошо известны, особенно при пескоструйной обработке. Ставролит – минеральный абразив общего назначения, используемый для удаления тонких покрытий, ржавчины и окалины. Угловато-округлая форма зерен минерала идеально подходит для применения в тех случаях, где требуется минимальный профиль поверхности. Ставролит отлично подходит для чистовой отделки и обычно используется для обработки металлоконструкций, включая резервуары и башенные конструкции, для пескоструйной обработки конструкционной и листовой стали [1–3].

Чтобы расширить область применения как ставролитового концентрата, так и смесей минерала со сверхтвердыми материалами (алмаз, кубический нитрид бора) для изготовления абразивного шлифовального инструмента, была определена абразивная способность ставролитового концентрата производства Вольногорского комбината. Возможности использования некоторых зернистых минеральных концентратов в алмазно-абразивном инструменте были рассмотрены в [5]. В нашей работе представлены результаты использования ставролитового концентрата в абразивных пастах и в шлифовальном инструменте.

Цель исследования – определение абразивной способности ставролитового минерального концентрата для возможного применения в абразивных пастах и в шлифовальном инструменте, для снижения стоимости механической обработки, а также повышения качества обработанной поверхности.

Материалы, оборудование, методы исследования

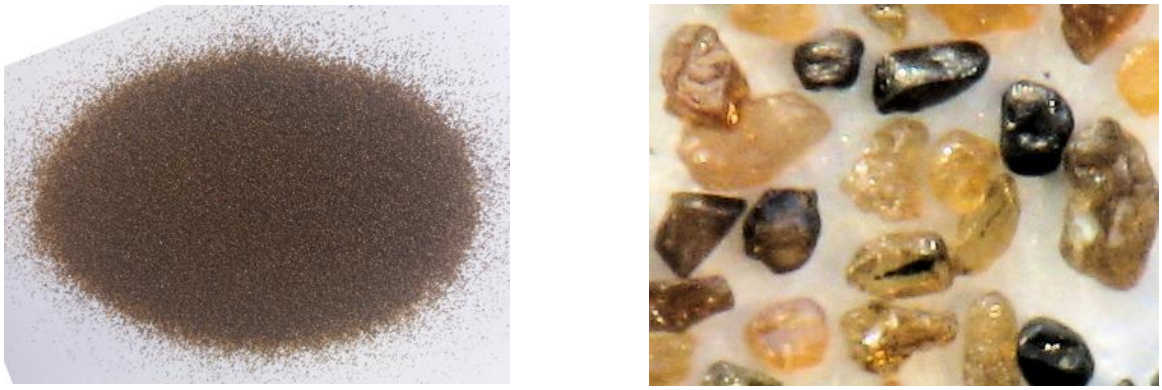
Объект исследования – порошок ставролитового концентрата производства Вольногорского горно-металлургического комбината (ТУ У 14-10-022-99). Минералогический состав ставролитового концентрата: ставролит – 81-86 %; кианит, силлиманит – 0,5–1,5 %; ильменит – 5–7 %; циркон – 1–1,5 %; турмалин – 7–10 %; кварц – 0,1–0,5 %. Исследуемые образцы ставролитового концентрата производства Вольногорского комбината содержат: $TiO_2 + Al_2O_3$ – 50,60 %, SiO_2 – 27,8 %.

Ставролитовые концентраты относятся к группе зернистых концентратов средней прочности (разрушающая нагрузка – 2,8-3,0 Н). Ставролит – минерал класса силикатов, островной силикат** алюминия и железа с дополнительными анионами. Химический состав минерала ставролита – $Fe^{2+}_2Al_9O_6(SiO_4)_4(O,OH)_2$; твердость по шкале Мооса – 7–7,5; плотность – 3,7–3,8 г/см³ [4].

Прочность ставролита Вольногорского рудного месторождения зернистости: 200/160 – 4,3 Н, 160/125 – 3,4 Н; твердость по шкале Мооса – 7,5; плотность – 3,7 г/см^3; насыпная плотность (без встряхивания) – 2,02, насыпная плотность (со встряхиванием) – 2,25; коэффициент текучести – 0,73; удельная поверхность – 1,021 м^2/г; коэффициент формы ($К_ф$) – 1,38; коэффициент изометрии – 0,72.

При исследовании образцов материала видно, что ставролитовый концентрат представляет собой смесь зерен разных размеров (250–100 мкм) разного цвета (коричневатые и желто-оранжевые оттенки цвета натурального янтаря, черный) (рисунок).

** Островные силикаты, т.е. силикаты с изолированными тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и изолированными группами тетраэдров.



а *б*

Рисунок. Общий вид образца концентрата ставролита (а), зерна материала (б)

Определение абразивной способности образцов порошка ставролитового концентрата проводилось на оборудовании УАС-2М (установка абразивной способности конструкции ИСМ НАНУ) согласно методике ИСМ НАНУ М 28.5–267:2006 «Методика определения абразивной способности шлифовальных порошков синтетических алмазов с использованием специального шлифовального состава».

Суть метода заключается в определении разности масс образцов-тестеров из твердого сплава ВК6 (или шарикоподшипниковой стали ШХ15) до и после шлифования алмазным шлифовальным порошком (базовый компонент специального шлифовального состава) на установке абразивной способности в течение 20 мин.

Установка УАС-2М представляет собой настольный плоскошлифовальный станок с горизонтально расположенной планшайбой из керамики 22ХС, диаметр планшайбы – 110 мм.

Параметры рабочего режима установки при определении абразивной способности дисперсного материала следующие: частота вращения планшайбы – 100 об./мин; частота двойных ходов по планшайбе обоймы с образцами-тестерами, которые обрабатываются исследуемым дисперсным материалом, – 60 ход./мин; ход обоймы – 50 мм; масса груза, который прижимает образцы-тестеры к планшайбе. – 2 кг; длительность рабочего цикла установки при определении абразивной способности образцов дисперсного материала – 20 мин.

Образцы-тестеры, с помощью которых определяется абразивная способность дисперсного материала, изготовлены из шарикоподшипниковой стали ШХ15 и твердого сплава ВК6, имеют форму цилиндра: диаметр – 11 мм, высота – 10 мм.

Исследуемый дисперсный материал в составе специальной шлифовальной смеси равномерно распределяется по планшайбе до включения установки. Закрепленные в обойме установки образцы-тестеры прижимаются к планшайбе грузом с усилием 20 Н, далее при включении установки начинается процесс определения абразивной способности дисперсного материала. Образцы-тестеры взвешивают до и после процесса шлифования.

Согласно стандарту процедуры испытаний каждый образец дисперсного материала испытывается дважды. Среднее арифметическое значение 2-х испытаний является нормативным показателем абразивной способности дисперсного материала.

Шероховатость обрабатываемой поверхности контролировалась с помощью профилометра-профилографа модели SurfTest SJ-201 фирмы Mitutoyo (Япония).

Результаты

Результаты определения абразивной способности образцов ставролитового концентрата зернистости 125/100 приведены в табл. 1. В качестве эталона для сравнения также указано значение абразивной способности синтетического алмазного порошка АС6 125/100 (ДСТУ 3292-95) – образец № 11, т.к. шлифовальные порошки такой зернистости чаще всего используются в абразивном шлифовальном инструменте и в пастах.

Таблица 1. **Абразивная способность ставролитового концентрата.**

Образец №	Абразивная способность, мг			Образец №	Абразивная способность, мг	
	по ШХ15	по ВК6			по ШХ15	по ВК6
1	3,5	1,5		6	6,0	2,3
2	4,0	1,8		7	5,7	2,0
3	4,2	1,7		8	6,3	2,1
4	3,8	1,4		9	6,5	2,2
5	4,1	1,5		10	7,2	2,6
1	3,5	1,5		6	6,0	2,3
				11	150,7	123,5

Таким образом, абразивная способность вольногорского ставролитового концентрата по стали ШХ15 составляет 5,08 ± 1,21, для сравнения: абразивная способность порошка синтетического алмаза АС6 125/100 составляет 150,7; абразивная способность ставролитового концентрата по твердому сплаву ВК6 – 1,89 ± 0,38, абразивная способность АС6 125/100 – 123,5.

Зерна концентрата ставролита имеют в основном округлую изометрическую форму с гладкой поверхностью, для зерен всех фракций $К_ф$ = 1,35-1,46. Дополнительная сортировка материала на вибростолах позволяет выделить фракции зерен с более округлой формой ($К_ф \approx$ 1). Такой более однородный материал, а также смеси таких фракций ставролита и высокопрочных алмазных порошков марки АС200, могут быть использованы в шлифовально-режущем и в сверлильном инструменте.

Также была определена абразивная способность специально изготовленных мазеподобных абразивных паст, содержащих ставролит зернистости 160/125 и 125/100 (табл. 2). Пасты изготовлены на универсальной основе (вазелин, стеарин, олеиновая кислота, эмульсионный воск), поэтому пасты смываются водой и органическими растворителями (бензин, спирт, керосин).

Сравним шероховатость поверхности при обработке кругами с кубонитом (кубический нитрид бора, cBN) и со ставролитом в рабочем слое. Учитывая овализированную форму зерен ставролита (рисунок, *б*), логично предположить, что шероховатость обработанной ставролитом поверхности будет ниже по сравнению с обработанной кубонитом. Для этого были изготовлены и испытаны шлифовальные круги формы 12А2-45° 100×5×3×32 на связке В2-01 двух типов с относительной концентрацией 100 % в рабочем слое шлиф-порошков кубонита КВ (1 тип) и ставролита (2 тип) зернистости 100/80, Исследования, проведенные при шлифовании стали марки Р6М5, показали, что при доводочной производительности обработки 100 мм^3/мин шероховатость (Ra) поверхности, обработанной кругом с рабочим слоем: из кубонита – 0,24–0,25 мкм, из ставролита – 0,11–0,13 мкм, т,е обработка кругами с рабочим слоем со ставролитом ощутимо – примерно в 2 раза – снижает шероховатость поверхности по сравнению с обработкой кубонитом.

Таблица 2. **Абразивная способность абразивных паст, содержащих ставролит**

Образец №	Состав пасты	Абразивная способность, мг			
		по Бронза	по Медь	по Сталь 10	по ВК8
1	Ставролит 125/100 – 16 г, концентрация ставролита – 45 %	38.95	44.20	7.40	1.30
2	Ставролит 160/125 – 16 г, концентрация ставролита – 45 %	96.40	118.60	10.40	3.60
3	Ставролит 160/125 – 10 г, АС6 160/125 – 6 г, концентрация ставролита – 40 %	478.40	570.50	78.80	12.20

Стоимость 1 карата (0.2 г) ставролита в $1{,}5–2{,}0\cdot10^3$ раз меньше стоимости 1 карата порошка синтетического алмаза или порошка кубонита соответствующей зернистости. Поэтому добавка ставролита в связку алмазно-абразивных кругов позволяет получить значительную (до 25 %) экономию сверхтвердых материалов (алмаза, кубонита) и тем самым снизить стоимость кругов, что существенно влияет на технико-экономические показатели механической обработки, а также повысить качество обработанной поверхности [5].

Выводы

1. Определена абразивная способность ставролитового минерального концентрата зернистости 125/100 производства Вольногорского комбината. зернистости 100/80. Приведены сравнительные данные абразивной способности синтетического алмаза АС6 125/100.

2. Определена абразивная способность абразивных паст зернистости 160/125, 125/100, содержащих как ставролит, так и смесь ставролита с порошком синтетического алмаза АС6 125/100.

3. Исследования, проведенные при шлифовании стали марки Р6М5, показали, что при доводочной производительности обработки 100 мм^3/мин шероховатость (Ra) поверхности, обработанной кругом с рабочим слоем из кубонита: 0,24–0,25 мкм, ставролита: 0,11–0,13 мкм, т.е обработка кругами с рабочим слоем со ставролитом ощутимо – примерно в 2 раза – снижает шероховатость поверхности по сравнению с обработкой кубонитом.

4. Стоимость 1 карата (0.2 г) ставролита в $1{,}5–2{,}0\cdot10^3$ раз меньше стоимости 1 карата порошка синтетического алмаза или порошка кубонита соответствующей зернистости. Поэтому добавка ставролита в связку алмазно-абразивных кругов позволяет получить значительную (до 25 %) экономию сверхтвердых материалов (алмаза, кубонита) и тем самым снизить стоимость кругов, что существенно влияет на технико-экономические показатели механической обработки, а также повысить качество обработанной поверхности.

5. Результаты наших исследований образцов концентрата ставролита показали, что ставролитовый концентрат может быть использован в составах для производства специальных типов инструмента и паст, предназначенных для получения поверхности более высокого уровня качества. Дополнительная сортировка материала на вибростолах позволяет выделить фракции зерен с более округлой формой ($К_ф \approx 1$). Такой более однородный материал, а также смеси таких фракций ставролита и высокопрочных алмазных порошков марки АС200, могут быть использованы в шлифовально-режущем и сверлильном инструменте.

Визначено абразивну здатність ставролітового мінерального концентрату зернистості 160/125, 125/100 виробництва Вільногірського гірничо-металургійного комбінату та наведено

порівняльні дані абразивності порошку синтетичного алмазу АС6 125/100. Визначення абразивної здатності зразків проводилося на обладнанні УАС-2М конструкції ІСМ НАНУ згідно з «Методикою визначення абразивної здатності шліфувальних порошків синтетичних алмазів з використанням спеціального шліфувального складу».

Досліджено можливості ефективного використання природних мінеральних зернистих концентратів в робочому шарі алмазних кругів як опорних елементів для підвищення експлуатаційних характеристик шліфувальних кругів в процесі шліфування. Результати досліджень абразивності зразків ставролітового концентрату показали, що ставроліт можна використовувати в композиціях для виробництва спеціальних типів інструменту та паст, призначених для отримання поверхні високої якості. Добавка ставролітового концентрату до зв'язки в алмазно-абразивних кругах дозволяє отримати значну (до 25 %) економію надтвердих матеріалів (алмазу та кубічного нітриду бору) і тим самим знизити вартість кругів, що істотно впливає на техніко-економічні показники механічної обробки, а також підвищити якість оброблюваної поверхні.

***Ключові слова**: абразивна здатність; ставроліт; синтетичний алмаз; кубічний нітрид бору; абразивні пасти; шліфувальний інструмент; шорсткість поверхні; якість обробки поверхні*

V. G. Poltoratskiy, **O. O. Bochechka**, **V. I. Lavrinenko**, **O. V. Leshchenko**, **O. O. Pasichnyy**, **Yu. P. Ushchapovskiy**; **V. A. Skriabin**[1]; **V.Yu. Solod**[2]
[1]*V.Bakul Institute of Superhard Materials, NAS of Ukraine*
[2]*Dniprovskiy State Technical University*

ABRASIVE ABILITY OF STAUROLITE MINERAL CONCENTRATE[*]. USE OF STAVROLIT IN ABRASIVE PASTES AND IN GRINDING TOOLS

The abrasive ability of a staurolite mineral concentrate of 160/125, 125/100 grain size produced by Vilnohirsk Mining and Metallurgical Combine is determined and comparative data of the abrasivity of AC6 125/100 synthetic diamond powder is indicated. Determination of abrasive ability of samples was carried out on the UAS-2M equipment (design of the ISM NASU) according to the "Method for determining the abrasive ability of grinding powders of synthetic diamonds using a special grinding composition".

The production potential of the effective use of natural mineral granular concentrates in the working layer of diamond wheels as the supporting elements to improve the operational characteristics of grinding wheels during the grinding process was analyzed. The results of the studies of the abrasiveness of staurolite concentrate samples have shown that the staurolite can be used in compositions for the production of special types of tools and pastes intended to achieve high-quality surface treatment. Adding staurolite concentrate to a binder of diamond-abrasive wheels results in the considerable (up to 25 %) saving of superhard materials (diamond and cubic boron nitride) and thereby reduces the cost of the wheels. That considerably affects the technical and economic performance of machining, as well as improves the quality of the processed surface.

***Key words:** abrasive ability; staurolite; synthetic diamond; cubic boron nitride; abrasive pastes; grinding tools; surface roughness; surface finish quality*

Литература

1. Klein C., Hurlbut (Jr.) C. S. Manual of Mineralogy. 20th ed. – New York: Wiley, 1985. – 596 p.
2. DuPont [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www2.dupont.com/ Directories/en_CA/Products_Services_Index/Building_Construction_Materials_Maintenance_Supplies/Sandblasting_Materials.html.
3. Marco Abrasives: Staurolite [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.marco.us/ abrasives/staurolite.
4. Texan Stone: Staurolite [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.texanstone.com/products##staurolite.

[*] Ukraine

5. Исследование возможностей эффективного использования минеральных зернистых концентратов в качестве опорных элементов в рабочем слое алмазных кругов. / В. И. Лавриненко, В. Ю. Солод, Б. В. Сытник и др. // Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 1. – С. 75–83.

Поступила 20.05.19

References

1. Klein, C., Hurlbut (Jr.), C. S. (1985). *Manual of Mineralogy. 20th ed*. New York: Wiley.
2. DuPont. (2013). *www2.dupont.com*. Retrieved from http://www2.dupont.com/Directories/en_CA/Products_Services_Index/Building_Construction_Materials_Maintenance_Supplies/Sandblasting_Materials.html.
3. Marco Abrasives: Staurolite. (2018). *www.marco.us*. Retrieved from http://www.marco.us/abrasives/staurolite.
4. Texan Stone: Staurolite. (2018). *www.texanstone.com*. Retrieved from https://www.texanstone.com/products##staurolite.
5. Lavrinenko, V. I., Solod, V. Yu., Sytnik, B. V., et al. (2012). Issledovanie vozmozhnosteieffektivnohoispolzovaniia mineralnykh zernistykh kontsentratov v kachestve opornykh elementov v rabochem sloe almaznykh kruhov [The study of possibility of efficient use of mineral grain concentrates as bearing elements in diamond wheel working layer]. *Sverkhtverdye materialy – Journal of Superhard Materials, 34, 1,* 56–62 [in Russian].

УДК 621.762; 546.261 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-455-461

О. М. Кайдаш, д-р техн. наук

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

ВПЛИВ КИСНЮ НА РІДКОФАЗНЕ СПІКАННЯ КЕРМЕТІВ З НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ TiN–Ni

Вивчено вплив дисперсності тугоплавкої складової, температури та атмосфери спікання на структуру і фазовий склад керметів TiN–Ni. Встановлено, що підвищення вмісту кисню у нанокомпозиціях помітно погіршує процес ущільнення керметів та приводить до зниження твердості і тріщиностійкості виготовлених матеріалів.

***Ключові слова**: кермет, нанокомпозиція TiN–Ni, рідкофазне спікання, твердість за Віккерсом HV, тріщиностійкість K_{1c}*

Нітрид титану широко відомий як твердий, тугоплавкий, корозійностійкий і зносостійкий матеріал [1–3]. Нітрид титану відноситься до класу металоподібних з'єднань з кубічною граткою типу NaCl і областю гомогенності по азоту (37,5–50,0)% (атомних). Період гратки пов'язаний зі стехіометрією сполуки і змінюється від 0,4212 до 0,4242 нм. Твердість по Віккерсу *HV* сполуки TiN в області гомогенності при підвищенні вмісту азоту зростає з 17 ГПа до 21 ГПа [2].

Для створення керметів придатні метали, що не утворюють стійких нітридів, наприклад нікель. Важливим є добре змочування тугоплавкої сполуки розплавом металу. Однак розплавлений нікель не змочує нітрид титану стехіометричного складу – кут змочування Θ в цій системі дорівнює 100° [4]. При створенні кермета до металічної зв’язки, окрім хорошого змочування, висувають вимогу мінімальної взаємодії між металічною зв’язкою і

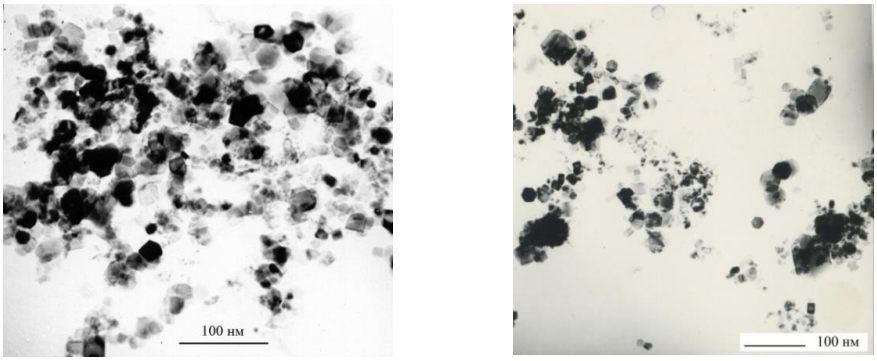
неметалічною тугоплавкою фазою на рівні утворення твердих розчинів, оскільки утворення нових сполук зазвичай приводить до підвищення крихкості матеріалу.

Нанодисперсним порошкам притаманна велика площа поверхні, що поряд з нерівноважністю кристалічної гратки тугоплавкої сполуки призводить до підвищеної здатності до окислення. Відомо, що присутність кисню навіть у малих кількостях значно погіршує процес спікання керметів TiC–Ni [5]. Тому метою дослідження було вивчення процесу спікання у присутності рідкої фази керметів системи TiN–Ni з різним вмістом адсорбованого кисню та рівень фізико–механічних властивостей одержаних матеріалів.

Нанодисперсні суміші системи TiN–Ni виготовили спільним азотуванням порошку титану і нікелю в азотній плазмі в установці ВЧ–розряду у АО «Неомат» (м. Рига, Латвія). Питома поверхня порошків складала 10,2 $м^2/г$. Хімічний склад композицій наведений у табл. 1. Нанодисперсні суміші складалися з характерних для нітриду титану кубічних частинок (рис. 1, *а*), на гранях яких у вигляді куполоподібних острівців (шарових сегментів) осаджувався нікель (рис. 1, *б*), а також з більш крупних сферичних частинок, що є частинками нікелю або титану, покритого шаром нікелю.

Таблиця 1. **Хімічний склад порошкових нанокомпозицій TiN–Ni**

Склад композиції, % (за масою) (№)	Масова частка компонента, %			
	Ti	N	Ni	O
$TiN_{0,90}$	74,8	22,8	–	3,0
$TiN_{0,95}$–25% Ni	56,2	12,9	26,6	3,0
TiN–35% Ni (5)	47,9	11,3	35,0	3,1
TiN–35% Ni (4)	49,5	11,4	34,1	5,0
TiN–35% Ni (3)	49,2	10,1	33,3	7,5
TiN–35% Ni (2)	48,3	10,2	35,1	8,1
TiN–35% Ni (1)	45,3	7,0	35,1	11,8



а *б*

Рис. 1. Мікрофотографії частинок нанодисперсних порошків нітриду титану (а) та нанокомпозиції нітрид титану–нікель (б)

Кінетика усадки пресовок з нанодисперсної композиції TiN–25% Ni в умовах безперервного нагрівання з постійною швидкістю в азоті і у вакуумі показана на рис. 2. Для порівняння наведені криві усадки керметів такого ж складу, одержаних з мікродисперсних порошків. Варто зауважити, що у цьому випадку для виготовлення щільних керметів використаний нітрид титану складу $TiN_{0,83}$ [6], який забезпечує прийнятну усадку в такій системі внаслідок покращення змочування нестехіометричної сполуки внаслідок ослаблення зв'язків Me–Me.

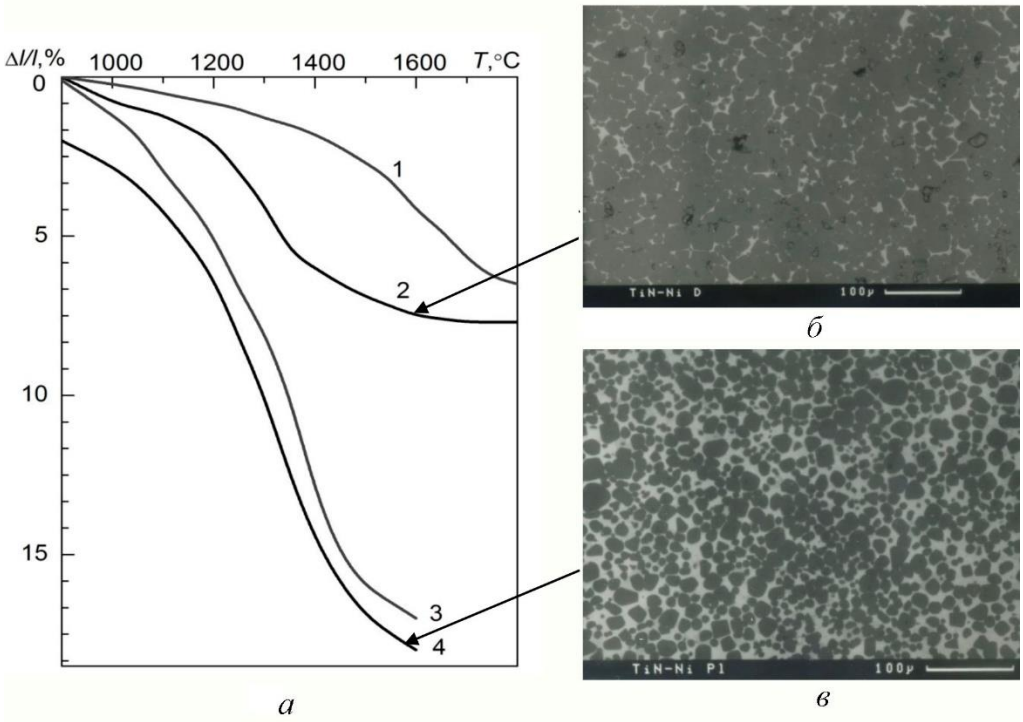


Рис. 2. Усадка керметів TiN–25% Ni (а), виготовлених з мікродисперсних (1, 2) і нанодисперсних (3, 4) композицій при спіканні в середовищі азоту (1, 3) та у вакуумі (2, 4) і зображення шліфів керметів, спечених з мікродисперсних (б) та нанодисперсних (в) вихідних порошків

Ущільнення мікродисперсних композицій починається за температури 950 °С і в основному завершується за появи рідкої фази (рис. 2) [6]. Залишкова пористість досягає 10% і пов’язана з неповним змочуванням нітриду титану розплавленим нікелем. Нанодисперсні порошки у вакуумі починають ущільнюватися на 200°–300° раніше, ніж мікродисперсні, швидкість їх усадки суттєво вища і залишкова пористість не перевищує 1%–3% (рис. 2, *в*).

При спіканні в азоті швидкість усадки уповільнюється (див. криві 1 та 3 на рис. 2), що пояснюється погіршенням умов розтікання нікелю внаслідок збільшення крайового кута змочування у азоті в порівнянні з вакуумом в наближенням складу нітриду титану до стехіометричного, який, як відомо, практично не змочується металічним розплавом.

Встановлено, що в процесі рідкофазного спікання нанокомпозиції за температури 1400 °С протягом 90 хв. розмір зерна нітриду титану не перевищує 1,2 мкм (рис. 3). Підвищення температури спікання до 1600 °С призводить до значного росту зерна, його розмір збільшується на порядок і стає співрозмірним з розміром зерна керметів, виготовлених з мікродисперсних порошків. Мікроструктура кермету з нанодисперсних композицій відрізняється більш рівномірним розподілом металічної зв’язки по об’єму і відсутністю пор, що, очевидно, пов’язано з покращенням змочування. Зерна нітриду титану мають округлу

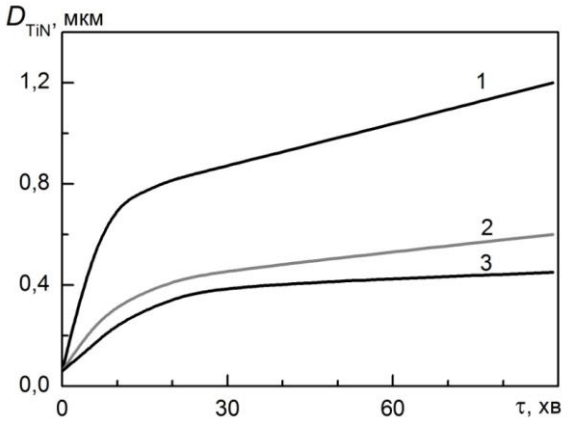


Рис. 3. Ріст зерна TiN в нанодисперсній композиції TiN–25% Ni за температури спікання: 1 – 1400 °С, 2 – 1200 °С, 3 – 1100 °С

форму, що вказує на процес розчинення–переосадження, який відбувається у присутності рідкої фази, якщо компонентам притаманна деяка взаємна розчинність.

Із зростанням температури спікання у вакуумі для обох систем змінюється і склад зв’язки (металічної фази) – спостерігається спочатку утворення твердого розчину Ni–Ti, а потім починаючи з 1200 °С – інтерметаліду $TiNi_3$ (табл. 2). Утворення інтерметаліду призводить до підвищення крихкості керметів і погіршує його механічні властивості.

Таблиця 2. **Зміна складу зв'язки при спіканні у вакуумі керметів TiN–Ni, виготовлених з композицій мікронного і нанодисперсного розміру**

$T_{сп}$, °С	Склад зв'язки кермету TiN–25% Ni, виготовленого з:	
	мікронної композиції	нанодисперсної композиції
вихідний	Ni	Ni, Ti*
900	Ni	Ni, Ti*
1200	Ni(Ti), $TiNi_3$*	Ni(Ti), Ti*, $TiNi_3$*
1400	Ni(Ti), $TiNi_3$	Ni(Ti), $TiNi_3$
1600	$TiNi_3$, Ni(Ti)*	$TiNi_3$, Ni(Ti)*

* сліди фази

Склад зв'язки у керметах значною мірою впливає на властивості матеріалу. Спікання в вакуумі приводить до розчинення у нікелевій зв’язці до 22,8% титану (табл. 3).

Таблиця 3. **Склад зв'язки при рідкофазному спіканні кермету TiN–25% Ni в залежності від атмосфери спікання за 1600 °С**

Атмосфера спікання	Склад зв'язки	Вміст елементів, % (за масою)	
		Ni	Ti
Вакуум	$TiNi_3$, Ni(Ti)*	77,2 ± 0,6	22,8 ± 0,3
Азот	Ni(Ti)	90,7 ± 0,7	9,3 ± 0,2
Комбінована	Ni(Ti), $TiNi_3$	93,7 ± 0,8	6,3 ± 0,2

* сліди фази

Спікання в атмосфері азоту дозволяє зберегти зв’язку металічною (в’язкою), а у випадку комбінованого спікання – відпал у вакуумі до 1100 °С з подальшим спіканням у азоті – розчинення титану у нікелевій зв’язці вдається мінімізувати. Одночасно атмосфера спікання може уповільнити ріст зерна у керметі (рис. 4). Внаслідок цього в таких матеріалах вдається підвищити границю міцності під час згинання з 609 МПа до 677 МПа.

Зроблені висновки підтверджуються результатами роботи [7] де показано, що внаслідок різної усадки і температури утворення рідкої фази у керметах з різною стехіометрією $TiC_{0,95}$–Ni і $TiC_{0,7}$–NiTi можливо одержати відмінну мікроструктуру. Зокрема, зміна крихкої Ni зв'язки у $TiC_{0,95}$–Ni на пластичну Ni–Ti зв'язку у $TiC_{0,7}$–(Ni, Ti) забезпечила значне підвищення в'язкості руйнування та границі міцності під час згинання для кермету $TiC_{0,7}$–NiTi при одночасному зниженні твердості та модуля пружності *E*.

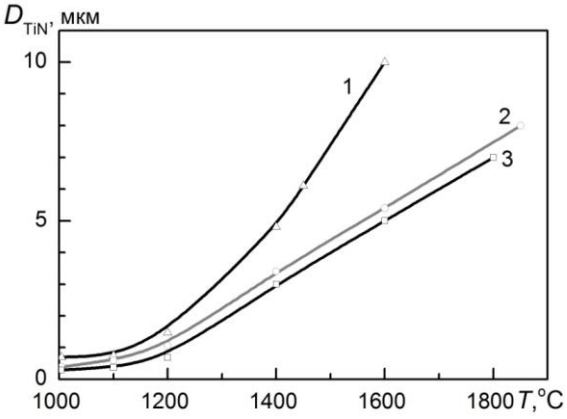


Рис. 4. Ріст зерна TiN в нанодисперсній композиції TiN–25% Ni в залежності від температури і середовища спікання: 1 – вакуум 5×10^{-3} Па, 2 – комбінована (вакуум до 1100 °С, далі – спікання у азоті), 3 – атмосфера азоту

Нами встановлено, що присутність кисню у вихідних нанодисперсних композиціях помітно погіршує як процес ущільнення керметів (рис. 5), так і негативно впливає на рівень фізико–механічних властивостей спечених матеріалів – зі збільшенням вмісту кисню одночасно знижується і твердість за Віккерсом *HV*, і тріщиностійкість K_{Ic} (рис. 6).

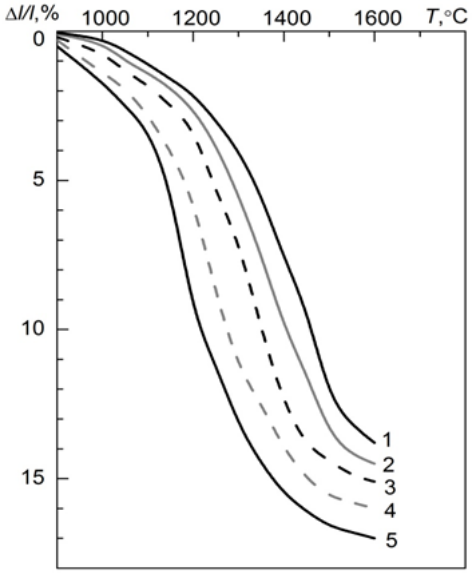


Рис. 5. Усадка керметів TiN–35% Ni при спіканні в середовищі азоту в залежності від вмісту кисню у вихідних нанодисперсних композиціях: 11,8% (1); 8,1% (2); 7,5% (3); 5,0% (4); 3,1% (5). % (за масою)

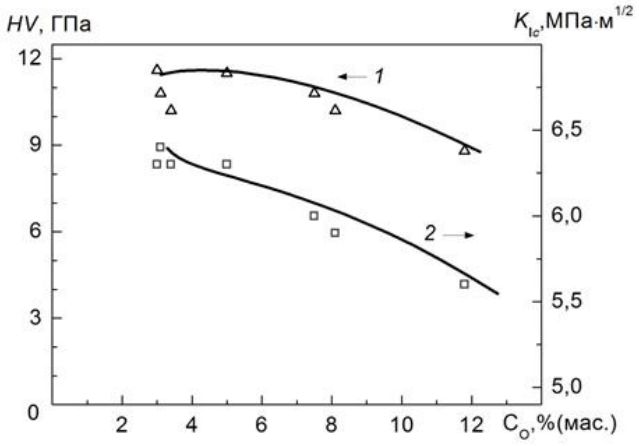


Рис. 6. Вплив вмісту кисню у вихідних нанодисперсних композиціях TiN–Ni на рівень фізико-механічних властивостей спечених керметів: твердості за Віккерсом HV (1) та тріщиностійкості K_{Ic} (2)

Твердість за Віккерсом *HV* отриманих матеріалів менша 12 ГПа і нижча твердості гарячепресованих матеріалів з мікродисперсних порошків. В'язкість руйнування (тріщиностійкість) K_{Ic} не перевищує 6,5 МПа·м$^{1/2}$. Зниження твердості і в'язкості руйнування матеріалів, виготовлених з нанопорошків з підвищеним вмістом кисню, пов'язане з уповільненням усадки внаслідок погіршення процесу змочування, зростанням залишкової пористості, істотним збільшенням розміру зерна та присутністю збагачених киснем фаз на міжзернових границях, що знижують їх чистоту і міцність. Таким чином, найкращим із вивчених є склад кермету з найменшим вмістом кисню (3%).

Висновки

1. Показана принципова можливість отримання керметів на основі нітриду титану. Встановлено, що рідкофазне спікання керметів TiN–Ni можна активувати внаслідок покращення змочування шляхом зменшенням дисперсності тугоплавкої складової до нанорозмірного діапазону за рахунок зниження поверхневої енергії сполуки внаслідок напруженого стану гратки. Вивчений вплив дисперсності тугоплавкої складової, температури та атмосфери спікання на структуру і фазовий склад керметів TiN–Ni.

2. Границя міцності під час згинання виготовлених керметів складає 609 МПа–677 МПа. Твердість за Віккерсом отриманих матеріалів менша 12 ГПа і нижча твердості гарячепресованих матеріалів з мікродисперсних порошків. Тріщиностійкість K_{Ic} керметів не перевищує 6,5 МПа·м$^{1/2}$. Зниження твердості і тріщиностійкості матеріалів, виготовлених з нанокомпозицій з підвищеним вмістом кисню, пов'язане з істотним збільшенням розміру зерна, зростанням залишкової пористості та присутністю на міжзернових границях збагачених киснем фаз, що знижують їх чистоту і міцність.

Изучено влияние дисперсности тугоплавкой составляющей, температуры и атмосферы спекания на структуру и фазовый состав керметов TiN–Ni. Установлено, что повышение содержания кислорода в нанокомпозициях заметно ухудшает процесс уплотнения керметов и приводит к снижению твердости и трещиностойкости изготовленных материалов.

***Ключевые слова**: кермет, нанокомпозиция TiN–Ni, жидкофазное спекание, твердость по Виккерсу HV, трещиностойкость K_{Ic}*

O. M. KAIDASH
Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine

EFFECT OF OXYGEN ON LIQUID-PHASE SINTERING CERMETS FROM NANODISPERSED SYSTEMS TiN–Ni

The effect of the refractory component dispersion, the sintering temperature and atmosphere on the structure and phase composition of TiN–Ni cermets has been studied. It has been established that an increase of the oxygen content in nanocompositions considerably deteriorates the compaction of cermets and this leads to a decrease in hardness and fracture toughness of the produced materials.

***Key words:** cermet, TiN – Ni nanocomposition, liquid phase sintering, Vickers hardness HV, fracture toughness K_{Ic}*

Література

1. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – Imprint: William Andrew, Noyes publication, 1996. – 362 p.
2. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // Hand–book of Ceramic Hard Materials, Ed. R. Riedel. – V. 1. Weinheim ; New York: Wiley–VCH, 2000. – P. 202–252.

3. Kaidash O. N., Marinich M. A., Kuzenkova M. A., Manzheleev I. V. Corrosion resistance of cermets based on titanium nitride // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1991. – V. 30. – N 1. – P. 69–73.
4. Fukuhara M., Mitani H. On the sintering of the TiN_x–Ni binary mixed powder compacts // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metall. – 1979. – V. 26. – P. 143–148.
5. Tahtinen D. K., Tikkanen M. H. On the Wetting Problems in Sintering of TiC Based Hard Metall // Powder Met. Int. – 1979. – V. 11. – N 2. – P. 80.
6. Kaidash O. N. Activated sintering and interaction in the titanium nitride – nickel system // Ceramics International. – 1998. – V. 24. – N 2. – P. 157–162.
7. Liu B., Huang Sh., Humbeeck J. V., Vleugels J. Pressureless liquid–phase sintered TiC_x–NiTi/Ni cermets // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – N 12. – P. 9512–9521.

Надійшла 05.02.19

References

1. Pierson, H. O. (1996). *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*. Imprint: William Andrew, Noyes publication.
2. Lengauer, W. (2000). Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. *Hand–book of Ceramic Hard Materials.* V. 1. Ed. R. Riedel. Weinheim; New York: Wiley–VCH.
3. Kaidash, O. N., Marinich, M. A., Kuzenkova, M. A., et al. (1991). Corrosion resistance of cermets based on titanium nitride. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramicsб 30, 1,* 69–73.
4. Fukuhara, M., & Mitani, H. (1979). On the sintering of the TiN_x–Ni binary mixed powder compacts. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metall., 26,* 143–148.
5. Tahtinen, D. K., & Tikkanen, M. H. (1979). On the Wetting Problems in Sintering of TiC Based Hard Metall. *Powder Met. Int., 11, 2,* 80.
6. Kaidash, O. N. (1998). Activated sintering and interaction in the titanium nitride–nickel system. *Ceram. Intern., 24, 2,* 157–162.
7. Liu, B., Huang, Sh., Humbeeck, J. V., et al. (2017). Pressureless liquid–phase sintered TiC_x–NiTi/Ni cermets. *Ceramics Intern., 43, 12,* 9512–9521.

УДК 621.371 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-462-468

Ю. Д. Філатов, В. І. Сидорко, С. В. Сохань, доктори технічних наук,
С. В. Ковальов, А. М. Панова[1]**, В. А. Ковальов**[2]**,** кандидати технічних наук;
В. В. Гаращенко, канд. фіз.-мат. наук, **А.Г. Вєтров**, інженер[1]

[1]*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, E-mail: filatov@ism.kiev.ua*
[2]*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», пр. Перемоги 37, 03056 м. Київ, E-mail: urchyshynoks@ukr.net*

ВПЛИВ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСНОЇ СИСТЕМИ НА ПОКАЗНИКИ ПОЛІРУВАННЯ ПІДКЛАДОК ІЗ СИТАЛУ

Метою даного дослідження є вивчення закономірностей впливу реологічних властивостей дисперсної системи на показники процесу полірування ситалових підкладок. На основі кластерної моделі зняття оброблюваного матеріалу під час полірування та теорії Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека показано, що середнє значення потенціалу взаємодії зерен полірувального порошку з оброблюваною поверхнею та концентрація частинок шламу в зоні контакту зерна полірувального порошку з оброблюваною поверхнею з урахуванням їх розподілу за площами поверхні суттєво залежать від товщини проміжку між елементарними ділянками контактних поверхонь оброблюваної деталі та притиру, яка визначається в залежності від режиму полірування (номінального тиску притискання оброблюваної деталі до притиру та відносної швидкості їх переміщення), коефіцієнтів поверхневого натягу та динамічної в'язкості дисперсної системи, кутів змочування дисперсною системою відповідно поверхонь оброблюваної деталі та притиру. Встановлено, що реологічні характеристики полірувальної дисперсної системи суттєво впливають на інтенсивність видалення оброблюваного матеріалу з поверхні під час полірування та несуттєво впливають на шорсткість обробленої поверхні. При поліруванні підкладок з ситалу СТ-50-1 досягається висока продуктивність зняття оброблюваного матеріалу та низька шорсткість обробленої поверхні, що задовольняє вимогам, що висуваються до ситалових підкладок.

***Ключові слова**: полірування, реологічні властивості, дисперсна система, шорсткість*

Вступ

У відповідності до кластерної моделі зняття оброблюваного матеріалу під час полірування [1–3] продуктивність полірування та шорсткість оброблених поверхонь визначаються концентрацією частинок шламу, що видаляються із оброблюваної поверхні під час обробки, яка суттєво залежить від відстані між поверхнями оброблюваної деталі та притиру, тобто товщини проміжку між елементарними ділянками контактних поверхонь, в якому знаходиться дисперсна система (полірувальна суспензія). Ця товщина визначається реологічними властивостями та поверхневими явищами в дисперсній системі та залежить від динамічної в'язкості суспензії, коефіцієнту поверхневого натягу, кутів змочування нею поверхонь оброблюваної деталі та притиру.

Разом з тим, процеси взаємодії зерен полірувального порошку з оброблюваною поверхнею під час полірування деталей електронної техніки та оптичних систем із оптичного скла, кераміки, ситалів, оптичних та напівпровідникових кристалів за допомогою полірувальної суспензії вивчені недостатньо, а причини впливу реологічних властивостей дисперсної системи на показники процесу полірування остаточно не з'ясовані.

Метою даного дослідження є вивчення закономірностей впливу реологічних властивостей дисперсної системи на показники полірування плоских поверхонь підкладок із ситалу.

Дослідження впливу реологічних властивостей дисперсної системи на показники полірування ситалу

Під час механічного полірування оптичних поверхонь за допомогою полірувальної суспензії на кожне зерно полірувального порошку за умови відсутності його хімічної взаємодії з оброблюваною деталлю діє результуюча сила молекулярного притягання, яка є сумою сили Ван-дер-Ваальса, сили електростатичної взаємодії, електричної сили подвійного шару, капілярної та гравітаційної сил. Кількісне порівняння сил діючих на зерна полірувального порошку, розмір яких менше 1 мкм, показує, що капілярні сили, які пов'язані з поверхневим натягом суспензії, проявляються у макроскопічному масштабі і визначають сили притягання між оброблюваною деталлю та притиром, за абсолютною величиною є найбільшими. При взаємодії полірувального порошку з оброблюваною поверхнею найбільшими за абсолютною величиною є ван-дер-ваальсові сили. Сили подвійного шару, які виникають внаслідок зарядження зерен полірувального порошку та електризації оброблюваної поверхні, приблизно на порядок величини менші, а силами електростатичної взаємодії та тяжіння можна знехтувати [4–6]. У відповідності до кластерної моделі зняття оброблюваного матеріалу під час полірування [1–3] та теорії Дерягіна-Ландау- Фервея-Овербека [6, 7–10] середнє значення потенціалу взаємодії зерен полірувального порошку з оброблюваною поверхнею та концентрація частинок шламу в зоні контакту зерна полірувального порошку з оброблюваною поверхнею з урахуванням їх розподілу за площами поверхні суттєво залежать від товщини проміжку між елементарними ділянками контактних поверхонь оброблюваної деталі та притиру/

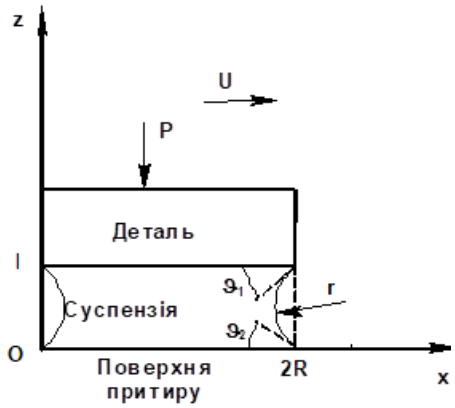


Рис. 1. Схема контакту поверхонь оброблюваної деталі та притиру

Розглядаючи гідродинамічну схему (рис. 1) контакту поверхонь притиру та оброблюваної деталі [1], можна визначити величину проміжку l між елементарними ділянками контактних поверхонь, яка визначається формулою:

$$l = \frac{1}{p_a}[\sigma(\cos\vartheta_1 + \cos\vartheta_2) - 2\eta U], \quad (1)$$

де: p_a – номінальний тиск притискання оброблюваної деталі до притиру; σ – коефіцієнт поверхневого натягу; η – динамічна в'язкість дисперсної системи; U – відносна швидкість переміщення деталі та притиру; ϑ1, ϑ2 – кути змочування дисперсною системою відповідно поверхонь оброблюваної деталі та притиру.

В'язкість суспензії при різних концентраціях дисперсної фази визначалась за допомогою віскозиметра мод. ВЗ-246, густина – за допомогою «Density Meter DMA 35N», коефіцієнт поверхневого натягу – крапельним методом та за висотою підняття рідини у капілярі, кути змочування дисперсним середовищем поверхонь оброблюваної деталі та притиру – за допомогою мікроскопу «Мир-12».

Залежність густини дисперсної системи від концентрації дисперсної фази (рис. 2) є лінійною функцією, що має вигляд $\rho = \rho_0(\alpha_1 k + \beta_1)$ (де $\rho_0 = 1{,}028$ г/см^3 — густина дисперсного середовища; $\alpha_1 = 1{,}582\cdot10^{-3}$, $\beta_1 = 1{,}017 \approx 1$ — коефіцієнти, які визначено методом найменших квадратів, похибка апроксимації — 0,5 %). Залежність кінематичної в'язкості дисперсної системи від концентрації дисперсної фази (рис. 3) можна апроксимувати лінійною функцією вигляду $\nu = \nu_0(\alpha_2 k + \beta_2)$ (де $\nu_0 = 0{,}93\cdot10^{-6}$ м^2/с – коефіцієнт кінематичної в'язкості дисперсного

середовища; $\alpha_2 = 0{,}018$, $\beta_2 = 0{,}857$ – коефіцієнти, які визначено методом найменших квадратів, похибка апроксимації менше 1 %).

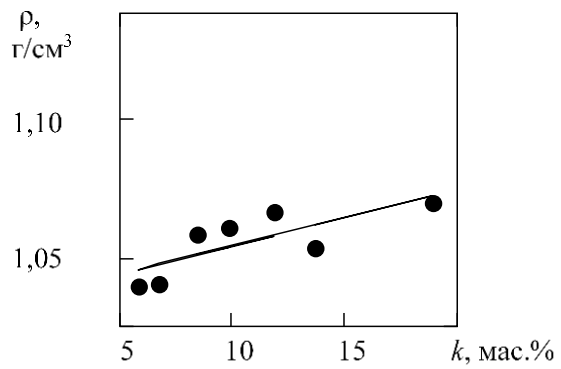


Рис. 2. Залежність густини дисперсної системи від концентрації дисперсної фази

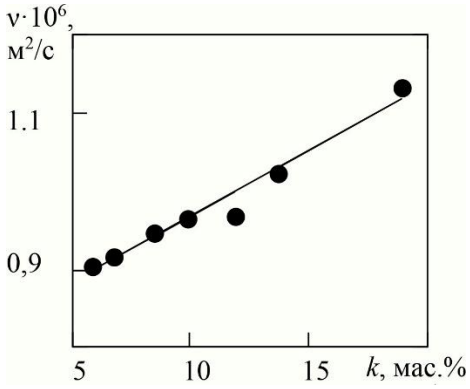


Рис. 3. Залежність кінематичної в'язкості дисперсної системи від концентрації дисперсної фази

Залежність динамічної в'язкості дисперсної системи $\eta(k) = \nu(k)\cdot\rho(k)$ від концентрації дисперсної фази (рис. 4) можна апроксимувати лінійною функцією вигляду $\eta = \eta_0(\alpha_3 k + \beta_3)$ (де $\eta_0 = 0{,}956\cdot10^{-3}$ Па·с — коефіцієнт динамічної в'язкості дисперсного середовища; $\alpha_3 = 0{,}02$, $\beta_3 = 0{,}87$ — коефіцієнти, які визначено методом найменших квадратів, похибка апроксимації менше 1 %). Залежність динамічної в'язкості дисперсної системи від об'ємної долі частинок дисперсної фази може бути представлена у відповідності до рівняння $\eta = \eta_0(\beta_4 + \alpha_4\varphi)$ (де $\alpha_4 = 7{,}28$, $\beta_4 = 0{,}87$ – коефіцієнти, що визначені методом найменших квадратів, похибка апроксимації – 1 %). Це рівняння значно відхиляється від рівняння Ейнштейна для колоїдних систем ($\beta \neq 1$), яке дає завищенні приблизно на 10 % результати розрахунку по відношенню до даних експерименту, а коефіцієнт форми $\alpha_4 > 2{,}5$ свідчить про значне відхилення форми порошку від сферичної. За формулою Куна коефіцієнт форми для частинок полірувального порошку, що мають вигляд еліпсоїдів обертання з осями $a = 556$ нм та $b = 262$ нм, складає $\alpha_k = 2{,}5 + (a/b)^2/16 = 7{,}68$, що практично співпадає з $\alpha_4 = 7{,}28$ (відхилення не перевищує 5%).

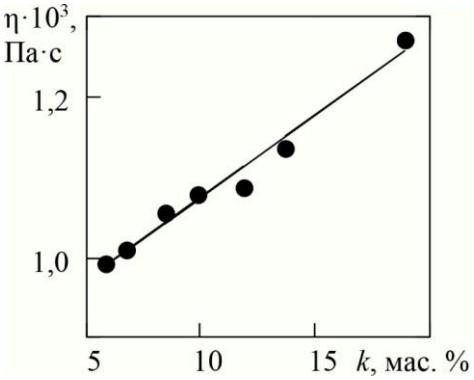


Рис. 4. Залежність в'язкості дисперсної системи від концентрації дисперсної фази

Вивчення закономірностей впливу реологічних властивостей дисперсної системи на показники полірування здійснювалось при поліруванні плоских поверхонь підкладок із ситалу марки СТ-50-1 розмірами 60×48×0,5 мм на верстаті мод. 2ШП-200М на притирі з поліуретану діаметром 150 мм за традиційною технологією при зусиллі притискання деталі до притиру – 70 Н, частоті обертання притиру – 90 об/хв., довжині штриху – 80 мм, середній температурі в зоні контакту інструмента та оброблюваної деталі 300 К. Коефіцієнт поверхневого натягу дисперсної системи при концентрації дисперсної фази 18 мас. % складав 51 мН/м, а кути змочування поверхонь притиру з пінополіуретану та ситалу марки СТ-50-1 складали відповідно 39° і 51°. Величина проміжку l між елементарними ділянками контактних поверхонь оброблюваної деталі і притиру визначалась у відповідності до формули (1) і складала 2,9 мкм.

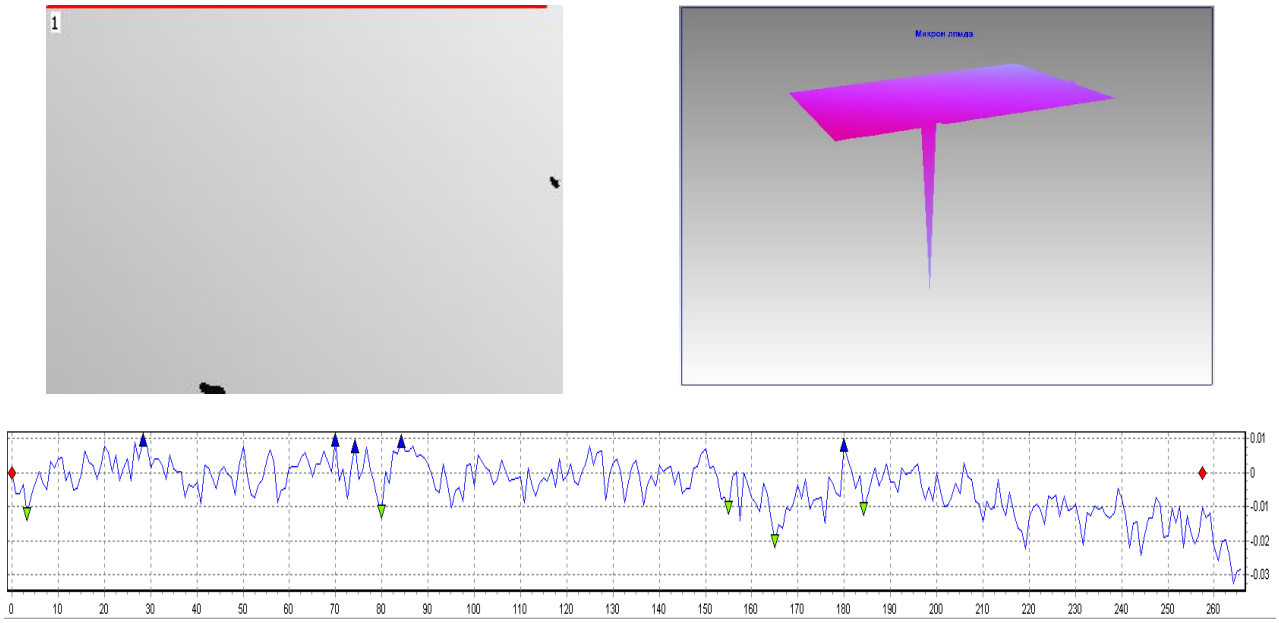
Полірування ситалу марки СТ-50-1 (склокерамічного матеріалу зі складом: SiO_2 – 60,5%, Al_2O_3 – 13,5%, CaO – 8,5%, MgO – 7,5%, TiO_2 – 10%, густина 2,65 г/см^3, коефіцієнт теплопровідності 1,4 Вт/(м·К), статична діелектрична проникність 8,5, енергія зв'язку 3,9 еВ, частоти власних коливань молекулярних фрагментів (за спектрами ІЧ-поглинання, Фур'є-спектрометр Nicolet 6700): 640,96; 719,40; 848,86; 892,17; 1001,89; 1037,99 см$^{-1}$)) характеризувалось наступними параметрами і характеристиками процесу утворення та видалення з оброблюваної поверхні частинок шламу. Енергія взаємодії мікро- і наночастинок полірувального порошку з поверхнею, що полірується, характеризується сталою Ліфшиця – 62 меВ, сталою Гамакера – 2,35 зДж, параметр розподілу частинок шламу за площами поверхні (розподіл Пуассона) – 0,5, кількість молекулярних фрагментів в частинці шламу – 123, найбільш ймовірний розмір частинок шламу – 3,9 нм, площа їх поверхні – 51 нм^2, середнє значення потенціалу взаємодії між зернами полірувального порошку (середній розмір 0,4 мкм) та оброблюваною поверхнею 0,12 зДж. Теоретично розрахована величина продуктивності полірування ситалу марки СТ-50-1 за таких умов складає $1{,}9 \cdot 10^{-12}$ м^3/с (2,55 мкм/год.) і знаходиться у відповідності до експериментально визначеної величини, яка відповідає величині лінійного зняття оброблюваного матеріалу 2,0 мкм/год. (відхилення результатів розрахунку від експериментальних даних складає 5 %).

Аналіз впливу реологічних характеристик полірувальної дисперсної системи на продуктивність полірування ситалових підкладок показав, що при збільшенні концентрації дисперсної фази в'язкість дисперсної системи підвищується приблизно на 10–25 %, що призводить до зменшення величини проміжку між елементарними ділянками контактуючих поверхонь. В той же час коефіцієнт поверхневого натягу дисперсної системи несуттєво зменшується, що не призводить до зміни товщини її прошарку між поверхнями оброблюваної деталі та притиру. Сумарне зменшення величини проміжку між поверхнями притиру і оброблюваної поверхні не приводить до підвищення ефективності їх взаємодії, внаслідок чого продуктивність зняття оброблюваного матеріалу під час полірування практично не змінюється.

Реологічні характеристики полірувальної дисперсної системи несуттєво впливають на формування нанорельєфу обробленої поверхні, що знаходиться у повній відповідності до кластерної моделі зняття оброблюваного матеріалу під час полірування. Шорсткість обробленої за даних умов поверхні підкладки з ситалу марки СТ-50-1 визначалась за модельними профілографами, що отримані за допомогою методу комп'ютерного моделювання [1, 2]. Параметри шорсткості складали: $Ra = 5{,}9 \pm 0{,}2$ нм, $Rq = 6{,}1 \pm 0{,}2$ нм, $R\max = 10{,}1 \pm 0{,}9$ нм. Цим параметрам шорсткості відповідає $Rz = 0{,}029$ мкм.

При експериментальній оцінці шорсткості оброблених за даних умов поверхонь за допомогою безконтактного інтерференційного 3D профілографу «Micron-alpha» (рис. 5) були отримані наступні значення параметрів шорсткості (усереднені за 10 вимірами): $Ra = 6{,}2$ нм, $Rq = 8{,}2$ нм, $Rz = 0{,}031$ мкм, які незначно відрізняються від розрахункових значень (середня величина відхилення результатів розрахунку параметрів шорсткості від експериментальних даних менше 10 %).

Слід зауважити, що підкладки з ситалу СТ-50-1, які застосовуються в радіоелектронній техніці при виробництві плівкових інтегральних мікросхем, характеризуються підвищеними вимогами за шорсткістю робочої поверхні, що регламентуються за параметром шорсткості $Rz \leq 0{,}032$ мкм, які є більш жорсткі у порівнянні з оптичними поверхнями, для яких $Rz \leq 0{,}05$ мкм.



Sample №8, Angle 0, Ra(8)=0.005881; Rq(8)=0.007498; Rz(8)=0.02415

Рис. 5. Параметри шорсткості полірованої поверхні підкладки з ситалу марки СТ-50-1

Висновки

Таким чином, в результаті аналізу впливу реологічних властивостей дисперсної системи на показники процесу полірування ситалових підкладок встановлено, що коефіцієнти поверхневого натягу та динамічної в'язкості полірувальної дисперсної системи несуттєво впливають на інтенсивність видалення оброблюваного матеріалу з поверхні під час полірування. Показано також, що реологічні характеристики полірувальної дисперсної системи несуттєво впливають на шорсткість обробленої поверхні. При поліруванні підкладок з ситалу СТ-50-1 за допомогою запропонованої дисперсної системи досягається висока продуктивність зняття оброблюваного матеріалу та низька шорсткість обробленої поверхні, що задовольняє вимогам, що висуваються до ситалових підкладок згідно міжнародних стандартів.

Целью данной работы является изучение закономерностей влияния реологических свойств дисперсной системы на параметры процесса полирования ситалловых подложек. На основе кластерной модели удаления обработанного материала при полировании и теории Дерягина-Ландау- Фервея - Овербека показано, что среднее значение потенциала взаимодействия зерен полировального порошка с обрабатываемой поверхностью и концентрация частиц шлама в зоне контакта зерна полировального порошка с обрабатываемой поверхностью с учетом их распределения по площади поверхности существенно зависит от толщины зазора между элементарными участками контактных поверхностей детали и притира, которая определяется в зависимости от режима полирования (номинальное давление прижима детали к притиру и относительная скорость их перемещения), коэффициентов поверхностного натяжения и динамической вязкости дисперсной системы, углов смачивания дисперсной системой соответственно поверхности детали и притира. Установлено, что реологические характеристики полирующей дисперсной системы несущественно влияют на интенсивность удаления обработанного материала с поверхности при полировании и незначительно влияют на шероховатость обработанной поверхности. При полировании подложек из ситалла СТ-50-1 достигается высокая производительность удаления обрабатываемого материала и низкая шероховатость обработанной поверхности, что удовлетворяет требованиям для ситалловых подложек.

***Ключевые слова**: полирование, реологические свойства, дисперсная система, шероховатость*

Y.D. Filatov, V.I. Sidorko, S.V. Sokhan, S.V. Kovalev, A.N. Panova[1], V.A. Kovalev[2], V.V. Garaschenko, A.G. Vetrov[1]

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

[2]National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic"

INFLUENCE OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE DISPERSE SYSTEM ON POLISHING INDICATORS SUBSTRATE FROM SITALL

The purpose of this study is to study the laws of the influence of the rheological properties of the dispersed system on the parameters of the polishing process of the sitall substrates. On the basis of the cluster model of removal of the treated material during polishing and the Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek theory, it is shown that the average value of the interaction potential of the grains of the polishing powder with the treated surface and the concentration of the slurry particles in the contact area of the grain of the polishing powder with the treated surface, taking into account their distribution for the surface depends essentially on the thickness of the gap between the elemental sections of the contact surfaces of the workpiece and the tool, which is determined depending on the mode of polishing (the nominal pressure of pressing the workpiece to the tool and relative speed of their movement), the coefficients of surface tension and the dynamic viscosity of the dispersed system, the angles of wetting by a dispersed system, respectively, surfaces of the workpiece and tool. It has been established that the rheological characteristics of the polishing dispersion system significantly affect the intensity of removal of the treated material from the surface during polishing and insignificantly affect the roughness of the treated surface. When polishing the substrates from the sitall ST-50-1, high productivity of removing the treated material is achieved and the low roughness of the treated surface, which satisfies the requirements for the sitall substrates.

***Key words**: polishing, rheological properties, disperse system, roughness*

Література

1. Філатов Ю. Д., Сідорко В. І., Філатов О. Ю., Ковальов С. В. Фізичні засади формоутворення прецизійних поверхонь під час механічної обробки неметалевих матеріалів: Монографія. – К.: Наукова думка, 2017.– 248 с.
2. Filatov Yu. D., Modeling and experimental study of surfaces optoelectronic elements from crystal materials in polishing / J. Zhang et al. (eds.), Simulation and Experiments of Material-Oriented Ultra-Precision Machining, Springer Tracts in Mechanical Engineering, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019. – P. 129–165.
3. Образование частиц шлама и износа полировального порошка при полировании нитрида алюминия / Ю. Д. Филатов, В. И. Сидорко, С. В. Ковалев и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 20. – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2017. – С. 516–522.
4. Suratwala T. I., Materials Science and Technology of Optical Fabrication. – New York: Wiley–VCH, 2018. – 416 p.
5. Yao J., Han H., Hou Y., Gong E., Yin W., A Method of Calculating the Interaction Energy between Particles in Minerals Flotation // Mathematical Problems in Engineering. – 2016. – V. 2016. – Article ID 8430745. – 13 p.; doi: 10.1155/2016/8430745
6. Chen G., Ni Z., Bai Y., Li Q., Zhao Y., The role of interactions between abrasive particles and the substrate surface in chemical-mechanical planarization of Si-face 6H-SiC // RSC Adv. – 2017. – N 7. – P. 16938–16952.
7. Филатов Ю. Д. Взаимодействие частиц шлама с частицами износа полировального порошка при полировании оптоэлектронных элементов // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 4. – С. 71–81.
8. Дерягин Б. В., Абрикосова И. И., Лифшиц Е. М. Молекулярное притяжение конденсированных тел. // Успехи физ. наук. – 2015. – Т. 185. – № 9. – С. 981–1001.

9. Sato N., Aoyama Y., Yamanaka J., Toyotama A., Okuzono T., Particle Adsorption on Hydrogel Surfaces in Aqueous Media due to van der Waals Attraction // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – N 6099. – P. 1–10.
10. Lin G., Guo D., Xie G., Jia Q., Pan G., In situ observation of colloidal particle behavior between two planar surfaces // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – V. 482. – P. 656–661.

Надійшла 28.05.19

References

1. Filatov, Yu. D., Sidorko, V. I., Filatov, O.Yu., Kovalov, S. V. (2017). *Fizychni zasady formoutvorennia pretsyziinykh poverkhon pid chas mekhanichnoi obrobky nemetalevykh materialiv [Physical principles of precision surfaces forming during machining of non-metallic materials]*. – Kyiv.: Naukova dumka [in Ukrainian].
2. 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.* J. Zhang et al. (eds.). Springer Tracts in Mechanical Engineering, Springer Nature Singapore Pte Ltd.
3. Filatov, Y. D., Sidorko, V. I., Kovalev, S. V. et al. (2017). Obrazovanie chastits shlama i iznosa polirovalnogo poroshka pri polirovanii nitrid aliuminiia [The formation of particles of sludge and deterioration of the polishing powder when polishing aluminum nitride]. *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,* 516–522 [in Russian].
4. Suratwala, T. I. (2018). Materials Science and Technology of Optical Fabrication. *Lawrence Livermore National Lab, The American Ceramik Society.* New York: Wiley–VCH.
5. Yao, J., Han, H., Hou, Y., Gong, E., Yin, W. (2016). A Method of Calculating the Interaction Energy between Particles in Minerals Flotation. *Mathematical Problems in Engineering. 2016, 8430745*, 13.
6. Chen, G., Ni, Z., Bai, Y., Li, Q., Zhao, Y. (2017). The role of interactions between abrasive particles and the substrate surface in chemical-mechanical planarization of Si-face 6H-SiC. *RSC Adv., 7,* 16938–16952.
7. Filatov, Yu. D. (2018). Interaction between Debris Particles and Polishing Powder Wear Particles in Polishing Optoelectronic Components. *Journal of Superhard Materials, 40, 4,* 71–81.
8. Deriahin, B. V., Abrykosova, I. I., Lifshyts, E. M. (2015). Molekuliarnoe prytiazhenie kondensirovannykh tel. *Uspekhy fyzicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences, 185, 9.* 981–1001 [in Russian].
9. Sato, N., Aoyama, Y., Yamanaka, J., Toyotama, A., Okuzono, T. (2017). Adsorption on Hydrogel Surfaces in Aqueous Media due to van der Waals Attraction. *Scientific Reports, 7, 6099,* 1–10.
10. Lin, G., Guo, D., Xie, G., Jia, Q., Pan, G. (2015). In situ observation of colloidal particle behavior between two planar surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., 482,* 656–661.

УДК 628.483: 620.193 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-469-476

І. О. Гнатенко, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, В. А. Лукаш, кандидати технічних наук; **А. Л. Майстренко,** чл.-кор. НАН України; **Г. А. Базалій, С. Д. Заболотний**

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

ВПЛИВ ЗВАРЮВАННЯ ТЕРТЯМ З ПЕРЕМІШУВАННЯМ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ВИСОКОМІЦНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Сучасні вимоги до конструкційних матеріалів передбачають підвищення їх експлуатаційних характеристик і можливостей застосування сучасних технологій зварних з'єднань. Результати досліджень впливу зварювання тертям з перемішуванням на корозійну стійкість високоміцних алюмінієвих сплавів систем Al-Li (2099); Al-Cu-Mg (2219); Al-Zn-Cu (7075) наведено у роботі. Дослідження проведено гравіметричним та металографічним методами. Мікроструктуру матеріалу досліджували на оптичному мікроскопі МИМ — 8М при збільшенні × 225 та фотографували за допомогою камери відео-окуляра. Розмір зерна визначали методом січних. Підготовку зразків для дослідження проводили з використанням розчину гідроксиду натрію та розчину азотної кислоти. Випробування стійкості зразків до міжкристалітної корозії проводили у водному розчині натрію хлористого та соляної кислоти. Випробування стійкості зразків до розшаровуючої корозії проводили із застосуванням водного розчину натрію хлористого, калію двохромовокислого, калію азотнокислого, азотної кислоти. Встановлено, що сплави 2099, 7075 та 2219 менш чутливі до розшаровуючої корозії, ніж до міжкристалітної. В ряду зменшення корозійної стійкості до міжкристалітної корозії сплави можна розмістити наступним чином 2099(max)>7075>2219(min). Після зварювання корозійна стійкість сплавів знижується. На прикладі сплаву 2219 показано, що в результаті зварювання тертям з перемішуванням утворюється структура, відмінна від структури вихідного сплаву. Структура складається з трьох зон: зона зварного з'єднання, перехідна зона, зона термічного впливу. В зоні зварного з'єднання відбувається подрібнення зерна сплаву, розмір зерна зменшується в 10 разів, з 150 мкм до 15 мкм.

Ключові слова: *зварювання тертям з перемішуванням, корозійна стійкість, міжкристалітна корозія, розшаровуюча корозія, високоміцні алюмінієві сплави*

Високоміцні алюмінієві сплави завдяки значній корозійній стійкості (КС) та низькій щільності знайшли широке застосування в якості конструкційних матеріалів у транспорті, будівництві, у нафтопереробній промисловості та ін. Сучасні вимоги до створення виробів передбачають застосування матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками, а також сучасних технологій виготовлення елементів із застосуванням зварних з'єднань [1].

Інноваційним методом зварювання, який широко застосовується в останні роки для зварювання алюмінієвих, магнієвих та інших сплавів, є метод зварювання тертям з перемішуванням (ЗТП) [2–4]. Проте, алюмінієві сплави мають схильність до утворення тріщин при зварюванні та роззміцнення під впливом термічного нагріву при зварюванні.

Під терміном «корозія металів чи сплавів» розуміють вибіркове руйнування під хімічним або електрохімічним впливом навколишнього середовища, що спричиняють окислювально-відновлювальні реакції, які спонтанно виникають і розвиваються на поверхні та проникають вглиб металу [5]. Небезпечними видами корозії алюмінієвих сплавів є розшаровуюча корозія (КР) та міжкристалітна корозія (МКК). КР розвивається в напрямку максимальної пластичної деформації і призводить до відшаровування частинок і пластин металу та повного руйнування його при досить тривалій витримці. МКК – місцева корозія металу, яка призводить до структурних перетворень на границях зерен металу там, де

виникають умови для утворення хімічної та електрохімічної корозії, що призводить до вибіркового руйнування границь зерна.

Таким чином, для розроблення нових сплавів, зварювальних з'єднань та технологій їх отримання необхідні дослідження їх корозійної стійкості.

Мета роботи – дослідження впливу зварювання тертям з перемішуванням на корозійну стійкість високоміцних алюмінієвих сплавів.

Методика

Дослідження корозійної стійкості до розшаровуючої та міжкристалітної корозії проводили на зразках алюмінієвих сплавів 2099 (система Al-Li), 2219 (система Al-Cu-Mg) та 7075 (система Al-Zn-Cu) вихідних та після ЗТП. Дослідження зразків алюмінієвих сплавів на стійкість до міжкристалітної та розшаровуючої корозії проводили з використанням методик, які наведено у роботах [6, 7]. Ступінь міжкристалітної корозії визначали за глибиною проникнення корозії металографічним методом. Розшаровуючу корозію визначали за ступенем ураження поверхні розшаруваннями та сумарною довжиною торців з тріщинами. Мікроструктуру матеріалу досліджували на оптичному мікроскопі МИМ – 8М при збільшенні × 225 та фотографували за допомогою камери відео-окуляра. Розмір зерна визначали методом січних. Ступінь ураження поверхні при розшаровуючій корозії визначали часткою у відсотках площі з відшаруваннями на кожній поверхні зразка. Загальну довжину торців з тріщинами для кожного зразка (L) визначали у відсотках за співвідношенням:

$$L = \frac{\sum_{i=1}^{n} L_i}{\Pi} \cdot 100$$

де L_i – довжина ділянки торця, що уражений тріщинами, мм; Π - периметр зразка, мм.

В якості узагальненого напівчисельного показника розшаровуючої корозії використовували бал умовної шкали − надалі РСК Бал [7].

Також КС досліджували гравіметричним методом. Встановлювали кількісну оцінку корозії – питому зміну маси (%/г або %/год), яка дорівнює відношенню зміни маси зразка до ($m_{вих.}$) та після випробування ($m_{обробл.}$) до маси вихідного зразка ($m_{вих.}$) в одиницю часу випробувань. Чим менша питома зміна маси, тим більша стійкість матеріалу до корозії.

Для дослідження корозійної стійкості проводили підготовку та випробування зразків у однакових умовах. Для цього зразки розташовували у хімічному посуді. При занурюванні у розчин зразки знаходились не вище 20 мм від поверхні розчину, не контактували між собою та мали ідентичні умови проведення випробувань. Відношення об'єму розчину до площі поверхні зразка складало не менш 6 $см^3/см^2$. Проводили очистку поверхні зразків в органічних розчинниках та попередню хімічну обробку впродовж 2–5 хвилин у 5–10% розчині натрію гідроксиду при температурі розчину 45–60 °С, а потім обробляли у 25–30% розчині азотної кислоти. В подальшому зразки промивали у дистильованій воді, висушували та витримували у ексикаторі з силікагелем впродовж не менш 24 годин та передавали на дослідження.

Випробування стійкості зразків до міжкристалітної корозії проводили у водному розчині натрію хлористого (30 г/л) та соляної кислоти (10 г/л). Обробку проводили при температурі розчину 25^0С впродовж 24 годин. Зразки промивали, висушували та витримували у ексикаторі з силікагелем впродовж 24 годин.

Випробування стійкості зразків до розшаровуючої корозії проводили із застосуванням водного розчину натрію хлористого (225 г/л), калію двохромовокислого (10 г/л), калію азотнокислого (50 г/л), азотної кислоти (5,5 г/л). Обробку проводили при температурі розчину 25^0С впродовж 48 годин.

Для дослідження мікроструктури зварного з'єднання методом ЗТП виготовляли шліфи, їх поверхню протравлювали реактивом, що має у складі 5 мл HF, 17 мл HNO_3 та 78 мл H_2O (час травлення становив 60 с).

Результати дослідження та обговорення

Результати дослідження наведено у таблицях 1− 4, рис. 1, 2.

Таблиця 1. **Середнє значення питомої втрати маси зразків сплавів 2099, 2219 та 7075 після випробування корозійної стійкості**

Сплав	Система	Зразок сплаву	Середнє значення питомої втрати маси зразка сплаву			
			за міжкристалітної корозії		за розшаровуючої корозії	
			%/год	умов. од.	%/год	умов. од.
2099	Al-Li	вихідний	0,00580	1,0	0,00077	0,13
		після ЗТП	0,01456	1,0	0,00643	0,44
7075	Al-Zn-Cu	вихідний	0,02263	1,0	0,00110	0,05
		після ЗТП	0,03366	1,0	0,00170	0,05
2219	Al-Cu-Mg	вихідний	0,088150	1,0	0,00100	0,01
		після ЗТП	0,09530	1,0	0,00200	0,02

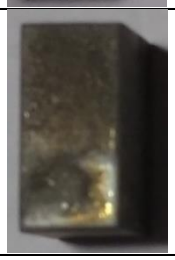
З табл. 1 видно, що найменше значення питомої втрати маси при корозійних випробовуваннях на розшаровуючу корозію та на міжкристалітну корозію має сплав 2099 (система Al–Li). Сплави 2219 та 7075 (системи Al–Cu–Mg та Al–Zn–Cu, відповідно) мають більше значення питомої втрати маси.

Після зварювання зразки більш інтенсивно втрачають масу, що свідчить про інтенсифікацію корозійних процесів. Якщо прийняти швидкість зміни маси при випробовуваннях на міжкристалітну корозію за одиницю, то швидкість зміни маси при розшаровуючій корозії вихідних зразків знаходиться у інтервалі 0,01–0,13 умов. од., зразків після ЗТП – 0,02–0,44 умов. од. Це свідчить про більшу схильність до міжкристалітної корозії всіх досліджуваних сплавів. Після зварювання зразки більш інтенсивно втрачають масу, що свідчить про інтенсифікацію корозійних процесів. Якщо прийняти швидкість зміни маси при корозійних випробовуваннях вихідних зразків за одиницю, то швидкість зміни маси зразків після ЗТП збільшиться при випробуваннях на міжкристалітну корозію в 1,08–2,51 рази; на розшаровуючу корозію – в 1,57–8,35 рази.

Зовнішній вигляд досліджуваних зразків після випробовувань на міжкристалічну корозію наведено в табл. 2.

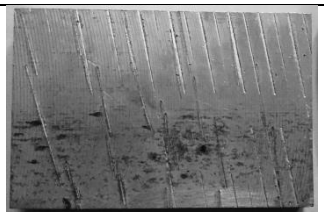
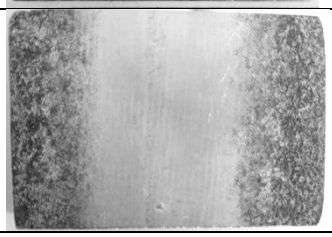
Як видно з табл. 2, зразки сплавів 2219 та 7075 після зварювання при випробуваннях на міжкристалітну корозію мають найбільші пошкодження поверхні (темні окислені ділянки). Сплав 2099 найбільш стійкий до дії реактивів і має найвищу корозійну стійкість, проте він також втратив блиск і на поверхні виявилась зона зварного з'єднання.

Таблиця 2. **Зовнішній вигляд зразків алюмінієвих сплавів вихідних та після ЗТП після випробувань на міжкристалітну корозію**

Стан зразку сплаву	Сплав		
	2099	2219	7075
Вихідний			
Після ЗТП			

Зовнішній вигляд досліджуваних зразків після випробовувань на розшаровуючу корозію наведено в табл. 3.

Таблиця 3. **Зовнішній вигляд зразків алюмінієвих сплавів вихідних та після ЗТП після випробувань на розшаровуючу корозію**

Стан зразку сплаву	Сплав		
	2099	2219	7075
Вихідний			
Після ЗТП	-		

З табл. 3 видно, що зразки із сплаву 2099 найменше кородують порівняно із двома іншими сплавами. Слід зазначити, що на поверхні зразка із сплаву 2099 також є ділянки, уражені корозією, проте їх кількість менша, ніж на поверхні інших двох зразків сплавів. При огляді зразків із сплаву 2099 видно, що ділянок менше, але глибина ураження більша, ніж у сплавів 2219 та 7075.

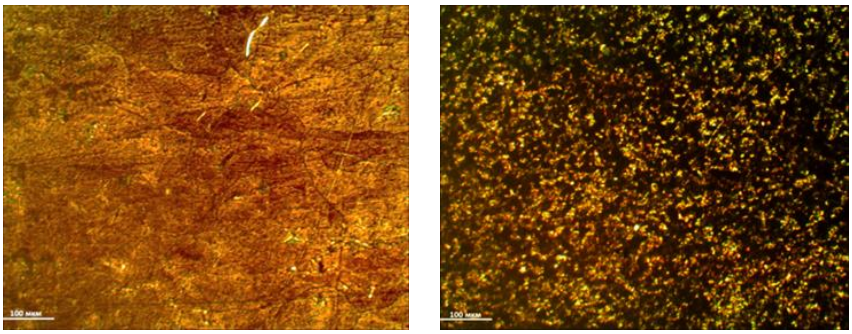
В табл. 4 наведено показник розшаровуючої корозії кожного зі сплавів.

Таблиця 4. **Показник розшаровуючої корозії зразків алюмінієвих сплавів**

Сплав	Показник розшаровуючої корозії зразку сплаву, РСК Бал	
	вихідний	після ЗТП
2099	3−4	4
2219	5	6−7
7075	7	8−9

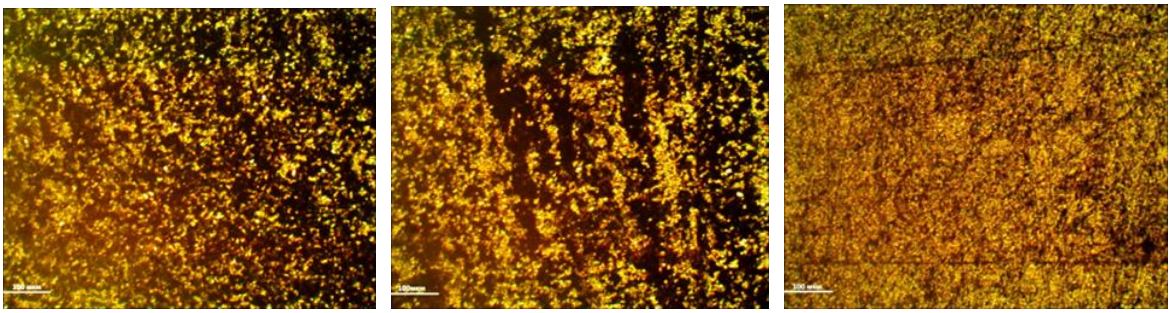
Отримані значення РСК Балу корозії ще раз підтверджують те, що сплав 2099 має найвищу (серед досліджуваних сплавів) корозійну стійкість. Також видно, що в процесі зварювання зразки сплавів дещо втрачають свої антикорозійні властивості і на їх поверхні з'являються додаткові осередки ушкоджень корозією.

На прикладі сплаву 2219 показано вплив ЗТП на структуру сплаву (рис.1, 2).



а *б*

Рис.1. Структура зразку сплаву 2219 до ЗТП (а) та його зварного з'єднання (б)



а *б* *в*

Рис. 2. Структура зварного з'єднання зразку сплаву 2219: а – зона зварювання, б – перехідна зона, в - зона термічного впливу

Як випливає з рис.1, структура зони термічного впливу відмінна від структури вихідного сплаву.

Структуру в зоні зварного з'єднання та навколо нього можна розподілити на окремі зони: а – зона зварювання, б – перехідна зона, в – зона термічного впливу (рис. 2). Середній розмір зерна сплаву до зварювання становить 100–150 мкм, а після зварювання в зоні зварювання – 10–15 мкм.

Висновки

Результати досліджень з корозійної стійкості високоміцних алюмінієвих сплавів систем Al–Li; Al–Cu–Mg; Al–Zn–Cu дають змогу зробити наступні висновки:

- сплави, які досліджували у роботі, менш чутливі до розшаровуючої корозії, ніж до міжкристалітної;
- найвищу корозійну стійкість до розшаровуючої корозії має сплав 2099 (РСК Бал 3−4), сплави 7075 та 2219 мають приблизно однакову стійкість до розшаровуючої корозії (РСК Бал 7−8);
- найвищу корозійну стійкість до міжкристалітної корозії має сплав 2099. Виходячи із визначених під час корозійних випробовувань значень питомої втрати маси, сплави можна розмістити наступним чином в ряду зменшення їх корозійної стійкості до міжкристалітної корозії: 2099(max)>7075>2219(min);
- в порівнянні з вихідними сплавами корозійна стійкість зварних з'єднань до розшаровуючої та міжкристалітної корозії знижується;
- на прикладі сплаву 2219 показано, що в результаті зварювання утворюється структура, відмінна від структури вихідного сплаву. Структура має три зони: зону зварного з'єднання (зварний шов); перехідну зону; зону термічного впливу. В зоні зварного з'єднання відбувається подрібнення зерна сплаву, розмір зерна зменшується в 10 разів, з 150 мкм до 15 мкм.

Современные требования к конструкционным материалам предусматривают повышение их эксплуатационных характеристик и возможностей применения современных технологий сварных соединений. Результаты исследования влияния сварки трением с перемешиванием на коррозионную стойкость высокопрочных алюминиевых сплавов систем Al-Li (2099); Al-Cu-Mg (2219); Al-Zn-Cu (7075) приведены в работе. Микроструктуру материала исследовали с использованием оптического микроскопа МИМ – 8М при увеличении × 225 и фотографировали с помощью камеры видео-окуляра. Размер зерна вычисляли методом секущих. Подготовку образцов для исследования проводили с использованием раствора гидроксида натрия и раствора азотной кислоты. Испытания стойкости образцов к межкристаллитной коррозии проводили в водном растворе хлорида натрия и соляной кислоты. Испытания стойкости образцов к расслаивающей коррозии проводили с применением водного раствора хлористого натрия, бихромата калия, калия азотнокислого, азотной кислоты. Установлено, что сплавы 2099, 7075 и 2219 менее подвержены расслаивающей коррозии, чем межкристаллитной. В ряду уменьшения коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии сплавы можно разместить следующим образом 2099(max)>7075>2219(min). После сварки коррозионная стойкость сплавов снижается. На примере сплава 2219 показано, что в результате сварки трением с перемешиванием создается структура, отличная от структуры исходного сплава. Структура состоит из трех зон: зона сварного соединения, переходная зона, зона термического влияния. В зоне сварного соединения происходит дробление зерна сплава, размер зерна сплава уменьшается в 10 раз, с 150 мкм до 15 мкм.

Ключевые слова: *сварка трением с перемешиванием, коррозионная стойкость, межкристаллитная коррозия, расслаивающая коррозия, высокопрочные алюминиевые сплавы*

I. Hnatenko, N. Oliinyk, G. Ilnitska, V. Lukash, A. Maistrenko, G. Bazaliy, S. Zabolotnyi
V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

THE EFFECT OF FRICTION STIR WELDING ON CORROSION RESISTANCE OF HIGH STRENGTH ALUMINUM ALLOYS

Modern requirements for structural materials include an increase in performance and the possibility of using modern technologies of welded joints. The results of the study of the influence of friction stir welding on the corrosion resistance of high-strength aluminum alloys of systems: Al-Li (2099); Al-Cu-Mg (2219); Al-Zn-Cu (7075) are given in the work. The microstructure of the material was examined using an MIM-8M

optical microscope at × 225 magnification and photographed using a video eyepiece camera. Grain size was calculated by the section method.

Sample preparation for the study was performed using sodium hydroxide solution and nitric acid solution. Tests of sample resistance to intergranular corrosion were carried out in an aqueous solution of sodium chloride and hydrochloric acid. Testing of the resistance of samples to exfoliating corrosion was performed using an aqueous solution of sodium chloride, potassium dichromate, potassium nitrate, nitric acid.

It was found that alloys 2099, 7075 and 2219 are less susceptible to exfoliating corrosion than intergranular. In a series of reducing corrosion resistance to intergranular corrosion, the alloys can be placed as follows: 2099(max)>7075>2219(min). After welding, the corrosion resistance of the alloys is reduced. By the example of alloy 2219, it was shown that as a result of friction stir welding, a structure different from that of the original alloy is created. The structure consists of three zones: a welded joint zone, a transition zone, a heat-affected zone. In the zone of the welded joint, the grain of the alloy is crushed, the grain size of the alloy is reduced by a factor of 10, from 150 μm to 15 μm.

Keywords: *friction stir welding, corrosion resistance, intergranular corrosion, exfoliating corrosion, high-strength aluminum alloys*

Література

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1 (34). – С. 3–33.
2. Моделирование тепловых процессов для улучшения структуры металлов и сплавов методом трения с перемешиванием /А. Л. Майстренко, В. А. Лукаш, С. Д. Заболотный и др. // Автоматическая сварка. – 2015. – № 1. – С. 5–14.
3. Threadgill P. L., Leonard A. J., Shercliff H. R., Withers P. J. Friction stir welding of aluminium alloys // Int. Mater. Rev. – 2009. – 54, № 2. – P. 49–93.
4. Зеленин В. И., Полещук М. А., Зеленин Е. В. и др. Восстановление плит медных кристаллизаторов непрерывной разливки стали методом наплавки трением с перемешиванием / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Вып. 13. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – С. 476–479.
5. Задачи по химии. Коррозия металлов. Виды коррозии метал лов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/korroziya-metallov.html.
6. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. ГОСТ 9.021-74. – М: Издательство стандартов, 1978. − 5 с.
7. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на расслаивающую коррозию. ГОСТ 9.904-82. − М: Издательство стандартов, 1983. − 10 с.

Надійшла 06.06.19.

References

1. Kablov, E. N. (Eds.). (2015). Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTS RF po realizatsii «Strategicheskikh napravleniy razvitiya materialov i tekhnologiy ikh pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC RF on the implementation of the «Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030»]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii – Aviation materials and technologies, 1 (34),* 3–33 [in Russian].

2. Maistrenko, A. L., Lukash, V. A., Zabolotnyi, S. D., et al. (2015) Modelirovaniye teplovykh protsessov dlya uluchsheniya struktury metallov i splavov metodom treniya s peremeshivaniyem [Simulation of thermal processes to improve the structure of metals and alloys by friction with mixing]. *Avtomaticheskaya svarka – Automatic Welding, 1*, 5–14 [in Russian].
3. Threadgill, P. L., Leonard, A. J., Shercliff, H. R., & Withers, P. J. (2009). Friction stir welding of aluminium alloys. *Int. Mater. Rev, 2, 54*, 49–93.
4. Zelenin, V. I., Poleshchuk, M. A., Zelenin, Ye.V., et al. (2010). Vosstanovleniye plit mednykh kristallizatorov nepreryvnoy razlivki stali metodom naplavki treniyem s peremeshivaniyem [Restavration of plates of copper crystallizers for continuous casting of steel by friction]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument – tekhnika i tekhnolohiya eho izhotovleniya i primeneniya [Rock Destruction and Metal-Working Tools –Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications], 13*, 476–479 [in Russian].
5. Zadachi po khimii. Korroziya metallov. Vidy korrozii metal lov [Tasks in chemistry. Corrosion of metals. Types of metal corrosion]. *zadachi-po-khimii.ru*. Retrived from http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/korroziya-metallov.html [in Russian].
6. Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (1978). *Aluminiy i splavy aluminiyevye. Metody uskorennykh ispytaniy na mezhkristallitnuyu korroziyu [Unified system of protection against corrosion and aging. Aluminum and aluminum alloys. Methods of accelerated tests for intergranular corrosion]*. HOST 9.021-74. M.: Izdatelstvo standartov [in Russian].
7. Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (1983). *Aluminiy i splavy aluminiyevye. Metody uskorennykh ispytaniy na rasslaivayushchuyu korroziyu [Unified system of protection against corrosion and aging. Aluminum and aluminum alloys. Methods of accelerated tests for i exfoliating corrosion]*. HOST 9.904-82. M.: Izdatelstvo standartov [in Russian].

УДК 620.22–621.921.34 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-476-487

В. А. Мечник, Н. А. Бондаренко, доктора технических наук,
В. Н. Колодницкий, канд. физ.-мат. наук, **С. Н. Дуб,** д-р техн. наук[1];
В. И. Закиев, И.М. Закиев, кандидаты технических наук[2]

[1]Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074 г. Киев, E-mail: bond@ism.kiev.ua
[2]Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова 1, 03058 г. Киев, Украина, E-mail: post@nau.edu.ua

ТРИБОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ Fe–Cu–Ni–Sn И Fe–Cu–Ni–Sn–VN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Представлены результаты исследований механических и трибологических свойств (нанотвердость, модуль упругости, сила трения, коэффициент трения и износ) композиционных материалов Fe–Cu–Ni–Sn и Fe–Cu–Ni–Sn–VN, полученных методами порошковой металлургии. Показано, что использование 3% (мас.) нанодисперсного порошка VN в шихте 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn, в которой размер зерен составлял≈2000–5000 нм, позволяет увеличить нанотвердость с 2,68 до 5,37 ГПа и уменьшить модуль упругости с 199 до 125 ГПа. В результате параметры H/E и H^3/E^2, описывающие стойкость материала упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации, увеличиваются соответственно в 3,3 и 20 раз, а сила трения и объем

канавки износа уменьшаются – в 1,8 и 16 раз. Обсуждаются причины изменения силы трения спеченных композитов при наноиндентировании и различный характер их износа. Показано, что для прогнозирования износостойкости исследуемых композитов может использоваться параметры H/E и H^3/E^2.

***Ключевые слова**: композит, горячее прессование, сила трения, коэффициент трения, износ*

Введение

Разработка композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) с нанокомпозитными матрицами является одной из приоритетных задач материаловедения. Это связано с тем, что физико-механические свойства нанокомпозитных материалов отличаются от свойств грубозернистых аналогов [1, 2].

Известно, что твердость материалов Cu–Fe с нанокристаллической структурой в 2-7 раз выше, чем твердость грубозернистых аналогов [3, 4]. Согласно [4] рост микротвердости в нанокомпозите Cu–Fe обусловлен формированием границ раздела с повышенной плотностью дислокаций, так как Cu и Fe имеют разные (ГЦК и ОЦК) структуры. Вопреки традиционному для крупнозернистых материалов представлению о прямой связи прочности и модулей упругости, приближение к наноразмерной области зерен вызывает в наноструктурных материалах скачкообразное уменьшение модулей Юнга (*E*) и сдвига (G) при одновременном увеличении прочности и износостойкости [5]. Такие эффекты появляются, когда средний размер зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм [6]. Поэтому для существенного повышения прочности и износостойкости важно добиться максимально возможного уменьшения размера зерна в процессе изготовления КАМ. Кроме того, металлические матрицы в отличие от полимерных и керамических обладают наилучшим соотношением между прочностью и пластичностью.

Особый интерес представляют КАМ на основе металлических матриц системы Fe–Cu–Ni–Sn, которые широко используются для изготовления инструментов для камнеобрабатывающей промышленности [7, 8]. Изучению свойств КАМ с крупнозернистой матрицей Fe–Cu–Ni–Sn, полученных методами порошковой металлургии, посвящено много работ. Например, в [9] установлено, что структура матрицы композита алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn), полученного спеканием с последующей горячей допрессовкой, состоит из твердого раствора Fe–Cu и соединений Cu_9NiSn_3, $NiSn_3$. В то время как структура переходной зоны алмаз–матрица в отличие от структуры матрицы зависит от параметров горячей допрессовки. Было показано [9], что оптимизация параметров горячей допрессовки позволяет в переходной зоне взамен частиц графитового углерода сформировать наночастицы Fe_3C. В результате этого износостойкость композита увеличилась в 2 раза. В [10] разработана методика расчета параметров структуры переходной зоны, при которых обеспечивается повышение трибологических свойств композита алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn), полученного спеканием с последующей горячей допрессовкой.

Было показано, что механизм повышения эксплуатационных свойств этого КАМ заключается в связывании графитового углерода с железом в виде карбида железа (Fe_3C). Известно положительное влияние диборида хрома (CrB_2) [11], карбида вольфрама (WC) [12] и некоторых добавок [13] на структуру и свойства КАМ. Влияние нанокристаллического состояния на физико-механические свойства матрицы Fe–Cu–Ni–Sn изучено очень мало и в литературе почти не обсуждается. В [14] было показано, что прессованием смеси Fe-32% (мас.) Cu–9% (мас.) Ni–8% (мас.) Sn с добавлением 3% (мас.) нанокристаллического порошка нитрида ванадия (VN) и последующим горячим прессованием в вакууме удалось уменьшить размер ферритного зерна в композите с 5–50 мкм до 20–400 нм. При этом структура металлической матрицы состоит из пересыщенного твердого раствора азота и ванадия в α-

железе, интерметаллида Cu_9NiSn_3, первичных и вторичных фаз VN. Все это должно привести к улучшению механических и трибологических свойств композита.

Металлические матрицы КАМ с трибологическим назначением должны обладать малым абразивным износом, высокой усталостной прочностью, а также высокими упругими и пластическими свойствами. Согласно [15], низкий абразивный износ обычно связан с высокой твердостью, что также неоднократно наблюдалось для КАМ [7, 9–11]. В связи с этим при определении трибологических характеристик КАМ следует учитывать, что твердость матрицы H связана с упругими и пластическими свойствами. Для большинства объемных материалов высокой твердости характерно большое значение модуля упругости E, поэтому такие материалы являются хрупкими. Однако для многих материалов, в том числе нанокомпозитных, было замечено, что их износостойкость, как и стойкость упругой деформации разрушения, пропорциональна H/E [16, 17]. Параметр H/E часто называют индексом пластичности материала. Для оценки сопротивления материала пластической деформации по данным наноиндентирования применяется параметр H^3/E^2 [18, 19]. Отсюда следует, что для повышения стойкости материала к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости.

Экспериментальные определения нанотвердости H, модуля упругости E, параметров H/E, H^3/E^2, а также исследование связи этих параметров со структурой и трибологическими характеристиками рассматриваемых композитов не проводили. Кроме того, на трибологические свойства материалов оказывают влияние прочность, нагрузка, скорость скольжения, шероховатость, коэффициент трения. В литературе большинство указанных свойств исследуются раздельно друг от друга и соответствуют разным по природе материалам и структурным состояниям. Это в свою очередь затрудняет выполнить анализ общих или отличительных закономерностей рассматриваемых материалов

Цель настоящей работы – исследовать механические и эксплуатационные свойства композитов 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn и 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN, полученных методом холодного прессования и последующего спекания в вакууме при температуре 1000 °С и давлении 30 МПа в течение 12 мин.

Материалы и методы исследования

Композиты диаметром 10 мм и толщиной 8 мм получены из смеси порошков 51% (мас.) Fe–32% (мас.) Cu–9% (мас.) Ni–8% (мас.) Sn (образец 1) и 49,47% (мас.) Fe–31,04% (мас.) Cu–8,73% (мас.) Ni–7,76% (мас.) Sn–3% (мас.) VN (образец 2) методом прессования при комнатной температуре и последующего спекания в вакууме [14]. Для приготовления смесей использовали порошки железа ПЖ1М2, меди ПМС-1, никеля ПНЕ, олова ПО-1 с размером зерен от 5 до 50 мкм и нитрида ванадия (CAS RN 24646-85-3, «ONYXMET, Poland») с размерами зерен от 0,1 до 0,7 мкм. Смеси порошков перемешивали всухую в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 часов. Прессование приготовленных смесей осуществляли при комнатной температуре на гидравлическом прессе в стальных пресс-формах при давлении 500 МПа. Затем спекание прессовок проводили в вакууме в графитовых пресс-формах при температуре 1000 °С в течение 12 мин при окончательном давлении 30 МПа. Для сравнения спекли образец 3 диаметром 10 мм и толщиной 8 мм из смеси порошков 51% (мас.) Fe–32% (мас.) Cu–9% (мас.) Ni–8% (мас.) Sn методом прессования при комнатной температуре и последующего спекания в печи с горячей допрессовкой. Средний размер зерен в этой смеси составляет 5–50 мкм.

Спекание образца 3 осуществляли в стальной пресс-форме при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующей горячей допрессовкой при давлении 160 МПа [10, 11].

Микромеханические (нанотвердость *H* и модуль упругости *E*) испытания проводили на нанотвердомере Nano Indenter II фирмы «MTS Systems Corporation» (USA) индентором Берковича при нагрузке 5 мН. Скорость роста нагрузки была постоянной и равной 0,2 мН/с. Твердость и модуль упругости находили при анализе кривой разгрузки индентора по методу Оливера и Фара [20].

Трибологические испытания материалов на износостойкость проводили на приборе «Микрон-гамма» с возвратно-поступательным механизмом трения [21]. В качестве контртела использовался алмазный конический индентор с радиусом закругления 50 мкм. Амплитуда возвратно-поступательных движений образца относительно индентора составляла 2 мм при нагрузке на индентор 500 мН и скорости перемещения 20 мм/с. Испытания проводили при комнатной температуре.

Износ дорожек трения измерялся на бесконтактном интерференционном 3D профилометре «Micron-alpha» [22], который регистрирует неровности поверхности с нанометрической точностью.

Результаты исследования и их обсуждение

Механические свойства. Результаты исследования нанотвердости (*H*), модуля упругости (*E*), стойкости материала к упругой деформации разрушения (*H/E*) и сопротивления материала пластической деформации (H^3/E^2) для спеченных образцов с различной дисперсностью приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Механические характеристики спеченных образцов**

№ п/п	Состав	*T*, °C	Размер зерен, нм	*H*, ГПа	*E*, ГПа	*H/E*	H^3/E^2, МПа
1	Fe-Cu-Ni-Sn	1000	400–800	4,56	191	0,024	2,60
2	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	1000	20–400	5,37	125	0,043	9,91
3	Fe–Cu–Ni–Sn	800	2000–5000	2,68	199	0,013	0,49

*Учитывая относительно малый (5–50 нм) [14] размер зерен VN, нанотвердость определяли для железосодержащих участков.

Из табл. 1 видно, что механические характеристики спеченных образцов значительно различаются. В образце 1, полученного из шихты 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn холодным прессованием при давлении 500 МПа и последующим спеканием в вакууме при температуре 1000 °C и давлении 30 МПа в течение 12 мин, значения *H, E, H/E* и H^3/E^2, составляют 4,56 ГПа, 191 ГПа, 0,024 и 2,60 МПа соответственно. При ведении 3% VN в состав шихты 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn твердость в образце 2 увеличивается от 4,56 до 5,37 ГПа, а модуль упругости уменьшается от 191 до 125 ГПа.

При этом наблюдается резкое увеличение соотношений *H/E* (от 0,024 до 0,043) и H^3/E^2 (от 2,60 до 9,91 ГПа). Причиной повышения *H, H/E,* H^3/E^2 и снижении *E* в образце 2 по сравнению с образцом 1 может быть уменьшение размера зерен и отсутствие остаточного (непревращенного) аустенита (ГЦК-фазы).

Согласно данным [14] структура образца 2 состоит из пересыщенного твердого раствора азотом и ванадием в α-железе (размер зерен ~20–400 нм) и смеси нанодисперсных фаз VN, VO_2, что и улучшает механические характеристики. В образце 1 выявлено как ОЦК-фазы α-Fe, так и ГЦК-фазы γ-Fe, и фазы Cu_9NiSn_3 с более крупными зернами (400–800 нм). Это в свою очередь ухудшает механические характеристики и может привести к увеличению износа [16]. Подобные значения *H* и *H/E* при низком модуле упругости *E* (~114 ГПа) получены и при исследовании

многокомпонентных титановых сплавов, для которых характерна нанокристаллическая структура [23]. Следует отметить, что в [5] также было обнаружено уменьшение упругих модулей Cu и Ni на 10–15%. Самые низкие значения H (2,68 ГПа), H/E (0,013), H^3/E^2 (0,49 ГПа) были зафиксированы для образца 3 (табл. 1), полученного из шихты 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn холодным прессованием и последующим спеканием с горячей допрессовкой.

Наблюдаемое ухудшение механических характеристик этого образца обусловлено крупнозернистой структурой и наличием остаточного (непревращенного) аустенита. Размер зерен в этом случае составлял 2000–5000 нм [9]. Из представленных данных видно, что механические свойства спеченных образцов определяются особенностями их структуры, составом и методом получения.

Спеченный образец 1 с размером зерен 400–800 нм имеет нанотвердость в 1,7 раза выше при одинаковом модуле упругости по сравнению с крупнозернистым образцом 3 (размер зерен ≈ 2000–5000 нм). В результате чего стойкость материала к упругой деформации разрушения (H/E) увеличивается примерно в 1,9 раз, а сопротивление материала пластической деформации (H^3/E^2) – в 5,3 раз. Уменьшение размера ферритного зерна с 400–800 до 20–400 нм в образце 2 по сравнению с образцом 1 приводят к 1,5-кратному уменьшению модуля упругости и повышению нанотвердости от 4,56 до 5,57 ГПа. Эти особенности ведут за собой 1,8-кратное увеличение H/E и 3,8-кратное увеличение H^3/E^2. Полученные результаты указывают, что для образца 2 по сравнению с образцами 1 и 3 следует ожидать повышенную износостойкость. В ряде работ также наблюдали улучшение механических свойств различных материалов, в том числе нанокомпозитных. Например, в [3] было показано, что твердость композита системы Cu–Fe с наноразмерной структурой в 2–7 раз выше, чем твердость грубозернистых аналогов. В [24] также было показано, что наноструктурный сплав Ti–24Nb–4Zn–7,9Sn с ОЦК-решеткой обладает достаточно высокой твердостью и низким модулем упругости. Обнаружено уменьшение упругих модулей Cu и Ni на 10–15% и в работе [5].

Таким образом, установлено, что при уменьшении размера зерна наблюдается улучшение механических характеристик спеченных композитов. При этом стойкость материала к упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации повышаются в композитах с более высокой твердостью и более низком модуле упругости. Наиболее интригующим из изложенных результатов является указание на возможную большую износостойкость мелкозернистых структур по сравнению с крупнозернистыми.

*Трибологические свойства***.** Зависимость силы трения $F_{тр}$ от наработки при возвратно-поступательном движении алмазного индентора радиусом закругления 50 мкм по поверхности исследуемых образцов приведены на рис. 1.

В четных (обратных) циклах нагружения значения силы трения $F_{тр}$ для образца 1 значительно выше по сравнению с нечетными (прямыми) циклами (рис. 1, *а*). С каждым новым циклом погружения увеличивается площадь контакта сопряжения с конической поверхностью индентора, что должно сопровождаться снижением контактного давления. Процессы контактного взаимодействия стабилизируются после начального этапа, что и является причиной стабилизации силы трения $F_{тр}$. Сила трения $F_{тр}$ для образца 2 в обратных и прямых циклах нагружения выравниваются (рис. 1, *б*).

Некоторое снижение силы трения $F_{тр}$ для образца 2 по сравнению с образцом 1 обусловлено наличием нанодисперсных фаз VN и VO_2, способствующих формированию более плотной структуры. Существенное увеличение силы трения $F_{тр}$ в образце 3 (рис. 1, *в*) по сравнению с образцами 1 и 2 обусловлено крупнозернистой структурой и ухудшением механических свойств (табл. 1).

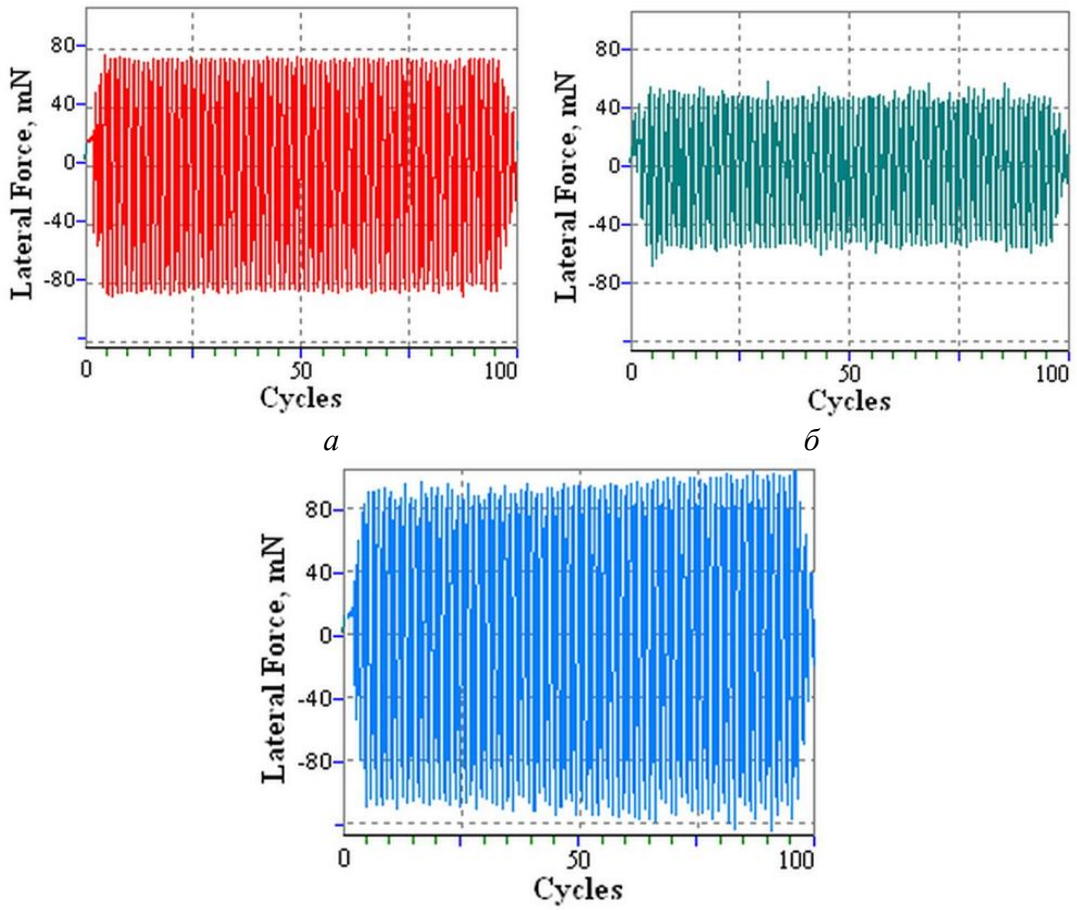


Рис. 1. Зависимости силы трения для образцов 1 (a), 2 (b) и 3 (c) от количества возвратно-поступательных движений.

Характерной особенностью образцов 1 и 2 является и то, что с ростом циклов нагружения сила трения $F_{тр}$ ведет себя стабильно (рис. 1, *а, б*). В то время как для образца 3 с ростом числа циклов нагружения наблюдается тенденция к увеличению силы трения $F_{тр}$ (рис. 1, *в*). Следует отметить, что увеличение силы трения приводит к увеличению коэффициента трения и контактной температуры и, как следствие, к увеличению износа. Можно отметить общую закономерность, присущую образцам 1 и 2, – понижение силы трения и, как следствие, коэффициента трения, вследствие формирования мелкозернистой структуры и наличие более твердых нанодисперсных фаз [14].

Для качественной и количественной оценки трибологических характеристик спеченных образцов при возвратно-поступательном трении представлены двумерные топографии с профилограммами поперечных сечений и трехмерные изображения участков 200 × 130 мкм дорожек трения (рис. 2). Сравнительный анализ топографии участков дорожек трения показал, что для образцов 1 и 2 ширина (рис. 2, *а, в*) и глубина (рис. 2, *б, г*) канавки износа имеет меньшие значения, чем соответственно ширина (рис. 2, *д*) и глубина (рис. 2, *е*) канавки износа для образца 3. Наименьшее значение глубины канавки износа (рис. 2, *в*) и, как следствие, наибольшая износостойкость наблюдается для наноструктурного образца 2. Для образца 1 с более крупным размером зерна глубина канавки износа имеет большее значение (рис. 2, *б*) и еще большее для крупнозернистого образца 3 (рис. 2, *е*).

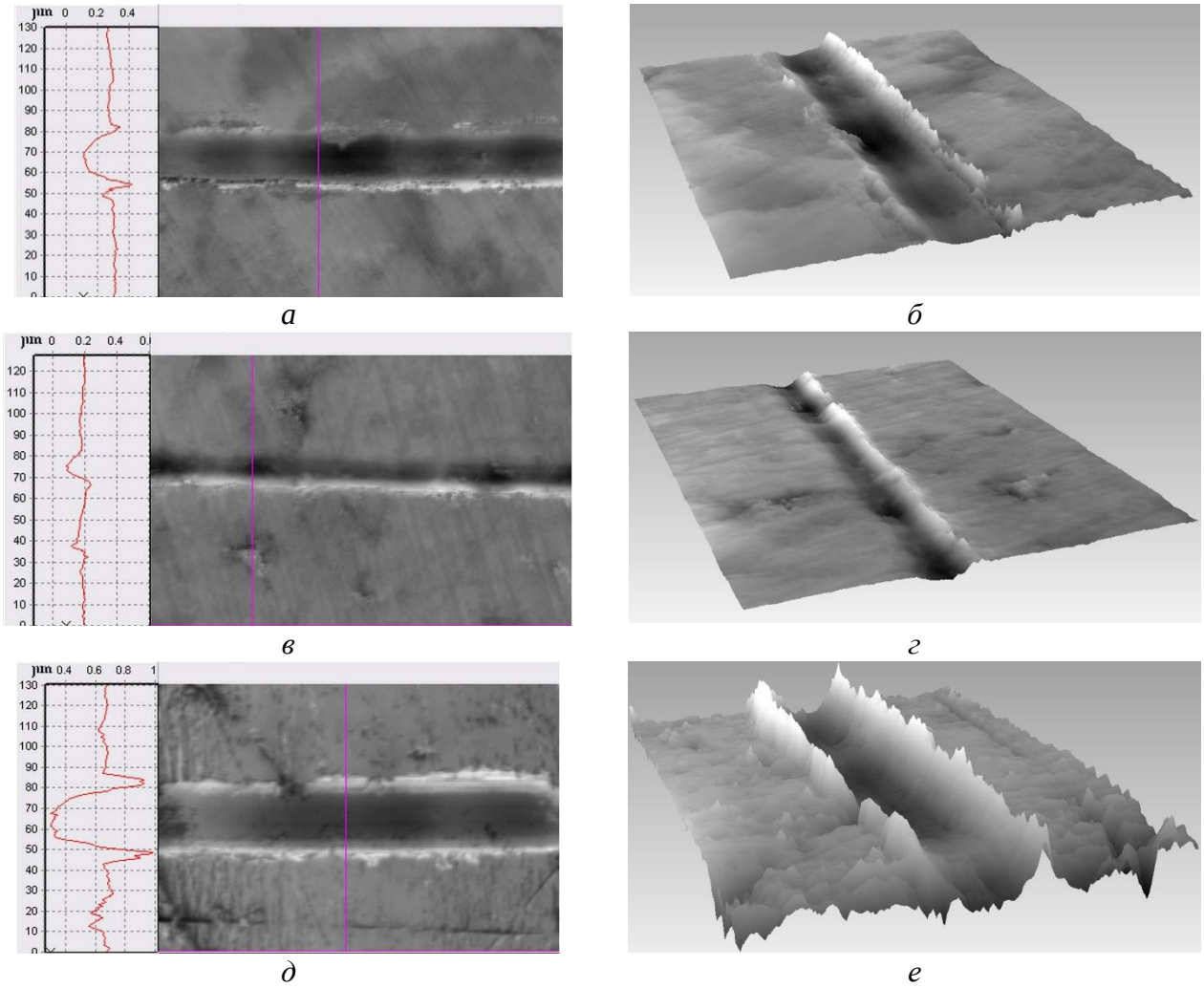


Рис. 3. 2D топографии (а, в, д) и 3D (б, г, е) изображения участков 200 × 130 мкм дорожек трения образцов №1 (а, б), №2 (в, г) и №3 (д, е)

Таким образом, из полученных данных следует, что на износостойкость спеченных образцов определяющее влияние оказывают размер зерен и микромеханические характеристики (H, E, H/E и H^3/E^2).

В табл. 2 представлены результаты исследования объема дорожки трения (V) и коэффициента трения (μ) при возвратно-поступательном трении. При этом износостойкость оценивали по объему дорожек трения (V), а коэффициент трения (μ) как отношение силы трения и нагрузки ($F_{тр}/P_N$).

Таблица 2. **Трибологические характеристики спеченных образцов**

№ п/п	Состав	Сила трения $F_{тр}$, мН	Объем дорожки трения V, мкм^3	Коэффициент трения μ
1	Fe–Cu–Ni–Sn	76	12,6	0,152
2	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	50	3,11	0,1
3	Fe–Cu–Ni–Sn	92	50,3	0,184

Из анализа полученных данных следует, что наноструктурный образец 2 в отличие от крупнозернистых образцов 1 и 3 характеризуется наибольшей износостойкостью и наименьшим коэффициентом трения. Так среднее значение объема дорожки трения участка 200 × 130 мкм для образца 2 составляет 3,11 мкм^3, что соответственно в 4 и в 16 раз меньше объема дорожки трения для образцов 1 и 3. В этом случае значение коэффициента трения μ составляло 0,1, что соответственно в 1,5 и в 1,8 раз меньше, чем для крупнозернистых образцов 1 и 3.

Наиболее износостойким является образец 2, у которого параметры (H/E), (H^3/E^2) имеют наибольшие значения (табл. 1). Такое повышение обеспечивается структурой образца 2, содержащей фазу α-Fe с размером зерна 20–400 нм, а также упрочняющих наноразмерных частиц нитрида ванадия (VN) и оксида ванадия (VO_2) [14]. Следовательно, особенности структуры нанокомпозита 2 приводят к отличиям его физико-механических и трибологических свойств от свойств крупнозернистых аналогов (образцы 1 и 3).

Таким образом, наноструктурный образец 2, в отличие от крупнозернистых образцов 1 и 3 позволяет существенно повысить механические свойства, снизить коэффициент трения и в значительной степени увеличить износостойкость. Это обстоятельство указывает на целесообразность его использования для изготовления КАМ и инструментов на их основе для камнеобрабатывающей промышленности. Увеличение износостойкости наноструктурных металлических материалов по сравнению с их крупнозернистыми аналогами обнаружено и в других работах. Так, при уменьшении размера зерна никеля от 10000 нм до 10 нм скорость износа уменьшается более чем на два порядка [25].

Таким образом, установлено, что методом холодного прессования смесей 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn и 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN с размером зерен 2000–5000 нм с последующим их спеканием в вакууме получены нанокомпозиты с повышенными механическими и трибологическими характеристиками. Высокие значения параметров H, H/E, H^3/E^2 при относительно низком значении модуля упругости являются показателем высокой износостойкости спеченных композитов.

Эти параметры в свою очередь существенно зависят от размерного эффекта. Для прогнозирования износостойкости таких композитов можно использовать параметры H/E и H^3/E^2, характеризующие стойкость материала упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации соответственно. Оптимальным с точки зрения механических и трибологических характеристик является композит 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN, у которого размер зерен после спекания составляет 20–400 нм. Этот композит обладал наибольшими H, H/E, H^3/E^2 и наименьшими значениями модуля упругости и объемного износа. Полученные результаты могут быть использованы для разработки композиционных алмазосодержащих материалов в качестве рабочих элементов в отрезных кругах, канатных пилах и шлифовальных инструментах для камнеобрабатывающей промышленности.

Выводы

1. Композит 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn, полученный методом холодного прессования и последующего спекания в вакууме (образец 1) имеет значения твердости 4,56 ГПа, модуля упругости 191 ГПа, стойкости материала к упругой деформации разрушения 0,024, сопротивления материала пластической деформации 2,60 МПа, силы трения 76 мН, объема канавки износа 12,6 мкм^3 и коэффициента трения 0,152.

2. Использование 3% (мас.) нанодисперсного порошка VN в исходной шихте 51Fe–32–Cu–9Ni–8Sn, в которой средний размер зерен составляет≈2000–5000 нм (образец 2), позволяет повысить нанотвердость до 5,37 ГПа и снизить модуль упругости до 125 ГПа. В

результате параметры H/E и H^3/E^2 возрастают в 3,3 и 20 раз соответственно, а сила трения и объем канавки износа уменьшаются в 1,8 и 16 раз.

3. Основными причинами улучшения механических и трибологических свойств образца 2 по сравнению с образцом 1 является формирование более мелкозернистой микроструктуры, состоящей из пересыщенного α-твердого раствора (ОЦК-фаза α-Fe) с размером зерен 20–400 нм, первичных и вторичных фаз нитридов ванадия с размером зерен 5–100 нм.

4. Причиной резкого снижения механических и трибологических свойств композита 51Fe-32-Cu-9Ni-8Sn (образец 3), полученного методом холодного прессования и дальнейшего спекания с горячей допрессовкой, в отличие от композитов 1 и 2 является формирование крупнозернистой структуры с размером зерна 2000–5000 нм, состоящей из фаз α-Fe, γ-Fe, Cu_9NiSn_3.

5. Установлена взаимосвязь между структурой, механическими и трибологическими свойствами композиционных материалов. Чем большие H H/E, H^3/E^2 и меньшие значения E композиционных материалов, тем выше их эксплуатационные характеристики.

6. Для прогнозирования износостойкости исследуемых композиционных материалов можно использовать параметры H/E и H^3/E^2, описывающие стойкость материала к упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации соответственно.

Представлені результати досліджень механічних і трибологічних властивостей (нанотвердість, модуль пружності, сила тертя, коефіцієнт тертя і знос) композиційних матеріалів Fe–Cu–Ni–Sn і Fe–Cu–Ni–Sn–VN, спечених методами порошкової металургії. Показано, що використання 3% (мас.) нанодисперсійного порошку VN у шихті 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn, у якій розмір зерен складав ≈5000–2000 нм, дозволяє підвищити нанотвердость з 2,68 до 5,37 ГПа і зменшити модуль пружності з 199 до 125 ГПа. В результаті параметри H/E і H^3/E^2, що описують стійкість матеріалу пружній деформації руйнування і опір матеріалу пластичній деформації, збільшуються відповідно в 3,3 і 20 разів, а сила тертя і об'єм канавки зносу зменшуються – в 1,8 і 16 разів. Обговорюються причини зміни сили тертя спечених композитів при наноіндентуванні і різний характер їх зносу. Показано, що для прогнозування зносостійкості досліджуваних композитів можна використовувати параметри H/E і H^3/E^2.

Ключові слова: *композит, гаряче пресування, сила тертя, коефіцієнт тертя, знос*

V. A. Mechnik, N. A. Bondarenko, V. M. Kolodnitskyi, S. N. Dub[1]; **V. I. Zakiev, I. M. Zakiev**[2]
[1]*V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine*
[2]*National Aviation University*

TRIBOLOGY OF Fe–Cu–Ni–Sn AND Fe–Cu–Ni–Sn–VN COMPOSITES OBTAINED BY POWDER METALLURGY METHODS

Study results of the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN composite materials (nanohardness, elastic modulus, friction force, coefficient of friction, wear) obtained by powder metallurgy methods are presented. It was shown that the use of 3 wt% nano-dispersed VN powder in the 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn charge, in which the grain size was ~2000–5000 nm, makes it possible to increase the nanohardness from 2.68 to 5.37 GPa and reduce the elastic modulus from 199 to 125 GPa. As a result, the parameters H/E and H^3/E^2, which describe the resistance of the material to the elastic deformation of failure and the resistance of the material to plastic deformation, increase by 3.3 and 20 times, respectively, and the friction force and the volume of the wear groove decrease by 1.8 and 16 times, respectively. The reasons for the change in the mechanical characteristics of sintered composites during nanoindentation and the different nature of their wear are discussed. The interrelation of the microstructure with mechanical and tribological properties is established. It is shown that the parameters H/E and H^3/E^2 can be used to predict the wear resistance of the composites under study.

Key words: *composite, hot pressing, friction force, coefficient of friction, wear*

Литература

1. Glester H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure //Acta Mater. – 2000. – 48. – P. 1–29.
2. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives // Nanostructured Materials. – 1992. – 1. – P. 1–19.
3. Zhiwei W. U., Zhang J., Chen Yi., Liang M. Effect of rare earth addition on microstructural, mechanical and electrical characteristics of Cu–6%Fe microcomposites // J. Rare Earths. – 2009. – 27. – N 1. – P. 87–91.
4. He L., Ma E. Processing and microhardness of bulk Cu–Fe // Nanostruct. Mater. – 1996. – 7. – N 3. – P. 327–339.
5. Akhmadeev N. A., Kobelev N. P., R.R. Mulyukov R. R. The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure // Acta Metall. Mater. – 1993. – 41. – N 4. – P. 1041–1046.
6. Gusev A. I. Effects of the nanocrystalline state in solids // Phys. Usp. – 1998. – 41. – N 1. – P. 49–76.
7. Mechnyk V. A. Diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composite materials with predictable stable characteristics // Materials Science. – 2013. – 48. – N 5. – P. 591–600.
8. Development and application of the Cu–Ni–Fe–Sn-based dispersion-hardened bond for cutting tools of superhard materials / A. A. Zaitsev, D. A. Sidorenko, E. A. Levashov, et al. // Journal of Superhard Materials. – 2012. – 34. – N 4. – P. 270–280.
9. Mechnik V. A. Production of diamond−(Fe−Cu−Ni−Sn) composites with high wear resistance // Powder Metallurgy and Metal Ceram. – 2014. – 52. – P. 577–587.
10. Mechnik V. A., Bondarenko N. A., Kuzin N. O., Lyashenko B. A. The role of structure formation in forming the physicomechanical properties of composites of the diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) system // Journal of Friction and Wear. – 2016. – 37. – P. 377–384.
11. Mechnik V. A. Effect of hot recompaction parameters on the structure and properties of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn–CrB_2) composites // Powder Metall. Met. Ceram. – 2014. – 52. – P. 709–721.
12. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal–matrix composites as studied by Raman spectroscopy / D. A. Sidorenko, A. A. Zaitsev, A. N. Kirichenko, et al. // Diamond and Related Materials. – 2013. – 38. – P. 59–62.
13. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete / A. A. Zaitsev, D. A. Sidorenko, E. A. Levashov, et al. //Journal of Superhard Materials. – 2014. – 32. – P. 423–431.
14. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN metal matrix for diamond containing composites / V. A. Mechnik, N. A. Bondarenko, S. N. Dub, et al. // Materials Characterization. – 2018. – 146. – P. 209–216.
15. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. – New York: Wiley-Interscience, 1995. – 336 p.
16. Leyland A., Matthews A. On the significance of the *H*/*E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // Wear. – 2000. – 246. – P. 1–11.
17. Transition from polimer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties / N. V. Novikov, M. A. Voronkin, S. N. Dub, et al. // Diamond and Related Materials. – 1997. – 6. – P. 574–578.

18. Soldan J., Musil J. Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films // Vacuum. – 2006. – 81. – P. 531–538.
19. Musil J. Tribological and mechanical properties of Nanocrystalline n-TiC/a-C nanocomposites thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2010. – 28. – N 2. – P. 244–249.
20. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – 7. – P. 1564–1583.
21. Storchak M., Zakiev I., Träris L. Mechanical properties of subsurface layers in the machining of the titanium alloy $Ti_{10}V_2Fe_3Al$ // Journal of Mechanical Science and Technology. – 2018. – 32. – N 1. – P. 315–322.
22. Micro-mechanical properties of bio-materials / V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, et al. // Proc. SPIE 5959. Medical Imaging. 595916 (23 September 2005), Event: Congress on Optics and Optoelectronics. 2005, Warsaw, Poland, doi:10.1117/12.628396.
23. Mechanical properties of multicomponent titanium alloy / S.A. Firstov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, et al. // Strength of Materials. – 2010. – 42. – P. 622–630.
24. Vang. Elactic deformation 486ehavior of Ti–24Nb–4Zn–7,9Sn for biomedical application / Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun, et al. // Acta Biomaterialia. – 2007. – 3. – N 2. – P. 277–286.
25. Robertson A., Erb U., Palumbo G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials // Nanostructured Materials. – 1999. – 12. N 5-8. – P. 1035–1040.

Поступила 18.04.19

References

1. Glester, H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *J Acta Mater., 48,* 1–29.
2. Gleiter, H (1992). Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. *Nanostructured Materials, 1,* 1–19.
3. Zhiwei, W.U., Zhang, J., Chen, Yi, et al. (2009). Effect of rare earth addition on microstrucural, mechanical and electrical characteristics of Cu–6%Fe microcomposites. *J. Rare Earths., 27, 1,* 87–91.
4. He, L., Ma, E. (1996). Processing and microhardness of bulk Cu-Fe. *Nanostruct. Mater., 7, 3,* 327–339.
5. Akhmadeev, N.A., Kobelev, N.P., Mulyukov, R.R., et at. (1993). The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure. *Acta Metall. Mater, 41, 4,* 1041–1046.
6. Gusev, A.I. (1998). Effects of the nanocrystalline state in solids. *Phys. Usp., 41,* 49–76.
7. Mechnyk, V. A. (2013). Diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composite materials with predictable stable characteristics. *Materials Science, 48,* 591–600.
8. Zaitsev, A. A., Sidorenko, D. A., Levashov, E. A., et al. (2012). Development and application of the Cu-Ni-Fe-Sn-based dispersion-hardened bond for cutting tools of superhard materials. *J. of Superhard Materials, 34,* 270–280.
9. Mechnik, V. A. (2014). Production of diamond−(Fe−Cu−Ni−Sn) composites with high wear resistance. *Powder Metallurgy and Metal Ceram., 52,* 577–587.
10. Mechnik, V. A., Bondarenko, N. A., Kuzin, N. O., et al. (2016). The role of structure formation in forming the physicomechanical properties of composites of the diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) system. *J. of Friction and Wear, 37,* 377–384.

11. Mechnik, V. A. (2014). Effect of hot recompaction parameters on the structure and properties of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn–CrB_2) composites. *Powder Metall. Met. Ceram., 52*, 709–721.
12. Sidorenko, D. A., Zaitsev, A. A., Kirichenko, A. N., et al. (2013). Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal–matrix composites as studied by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials, 38,* 59–62.
13. Zaitsev, A. A., Sidorenko, D. A., Levashov, E. A., et al. (2010). Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete *J. of Superhard Materials, 32,* 423–431.
14. 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,* 209–2016.
15. Rabinowicz, E. (1995). *Friction and Wear of Materials*. – New York: Wiley-Interscience.
16. Leyland, A., & Matthews, A. (2000). On the significance of the *H*/*E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear, 246,* 1–11.
17. Novikov, N. V., Voronkin, M. A., Dub, S. N., et al. (1997). Transition from polimer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties. *Diamond and Related Materials, 6,* 574–578.
18. Soldan, J., & Musil, J. (2006). Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films. *Vacuum, 81,* 531–538.
19. Musil, J. (2010). Tribological and mechanical properties of Nanocrystalline n-TiC/a-C nanocomposites thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A, 28, 2,* 244–249.
20. Oliver, W. C., & Pharr G. M. (1992). An improved for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res. 7,* 1564–1583.
21. Storchak, M., Zakiev, I., & Träris, L. (2018). Mechanical properties of subsurface layers in the machining of the titanium alloy $Ti_{10}V_2Fe_3Al$. *J. of Mechanical Science and Technology, 32, 1,* 315–322.
22. Zakiev, V., Markovsky, A., Aznakayev E., et al. (2005). *Micro-mechanical properties of bio-materials*, Proc. SPIE 5959, Medical Imaging, 595916 (23 September 2005), Event: Congress on Optics and Optoelectronics, Warsaw, Poland, doi:10.1117/12.628396
23. Firstov, S. A., Gorban, V. F., Krapivka N. A., et al. (2010). Mechanical properties of multicomponent titanium alloy. *Strength of Materials, 42,* 622–630.
24. Hao, Y.L., Li, S.J., S.Y. Sun, S.Y., et al. (2007). Elactic deformation behaviour of Ti–24Nb–4Zn–7.9Sn for biomedical application. *Acta Biomaterialia, 3, 2,* 277–286.
25. Robertson, A., Erb, U., & Palumbo, G. (1999). Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials, 12, 5–8,* 1035–1040.

УДК 621.941: 534.647 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-488-495

Л. М. Девін, д-р техн. наук; С. В. Ричев

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводская 2, 04074 м. Київ, E-mail: ldevin@ism.kiev.ua; richev.sergrey@gmail.com

ПАРАМЕТРИ ПЕРЕРІЗУ ЗРІЗУ ПРИ КОСОКУТНОМУ ТОНКОМУ ТОЧІННІ РАДІУСНИМ ІНСТРУМЕНТОМ

В роботі проведений аналіз впливу кута нахилу ріжучої кромки для радіусного різця при торцевому точінні за допомогою моделювання та шляхом визначення аналітичних залежностей. Для аналізу параметрів перерізу зрізу при косокутному точінні використовували середовище САПР КОМПАС-3D та систему Mathcad. *Встановлені відмінності такого виду обробки від традиційного повздовжнього точіння. З аналізу отриманих результатів зроблено висновок, що радіус різця в плані і кут нахилу ріжучої кромки мають найбільший вплив на середню товщину зрізу.*

Ключеві слова: *тонке точіння, алмазне точіння, параметри перерізу зрізу, косокутне точіння, шорсткість обробленої поверхні*

Зазвичай параметри перерізу зрізу (товщина і ширина) про обробці різанням визначаються через вирази $a = S \cdot \sin\varphi$ та $b = t / \sin\varphi$, де φ – головний кут в плані [1]. Проте, беручи до уваги особливості кінематики і геометричні параметри при косокутному різанні різцем, який має радіусну передню поверхню (кут в плані дорівнює нулю), розрахунок товщини і ширини зрізу для процесу обробки таким інструментом за даними залежностям здійснити неможливо. Так, в публікації [2] для випадку точіння алмазним радіусним різцем було використані наступні формули для розрахунку ширини та товщини зрізу

$$b = r \cdot (\arcsin\frac{S}{2r} + \arcsin\frac{\sqrt{2tr - t^2}}{r}) \quad (1)$$

$$a = \frac{S_1}{b} \quad (2)$$

де *S* – подача; *r* – радіус різця в плані; *t* – глибина різання;

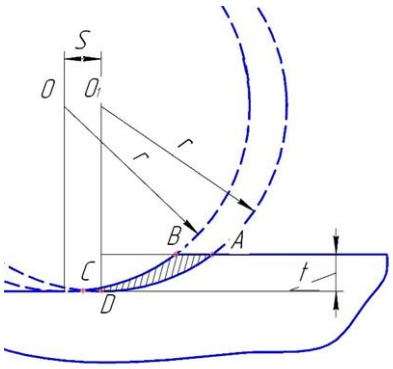


Рис. 1. Параметри перерізу зрізу при точінні радіусним різцем

В даному випадку ширина перерізу визначена як довжина дуги ADC (рис. 1). Середню товщину перерізу в свою чергу визначали як висоту трикутника, що має основу *b*, і площа якого дорівнює площі криволінійного трикутнику ABC.

Площа перерізу зрізу при точінні радіусним різцем графічно за допомогою програми Mathcad представлена на рис. 2 у вигляді площі, визначеної точками перетину 1-3-4 кривих *y(x), g(x)* і прямої *z(x).* Графік побудований для значень $x := 0.005 \ldots \sqrt{2rt - t^2} + S$. Рівняння $y(x) := -\sqrt{r^2 - (x - S)^2} + r$ висловлює криву, яка утворюється різцем при точінні в перетині зрізу. Рівняння $g(x) := -\sqrt{r^2 - (x)^2} + r$ висловлює криву, яка утворюється різцем при точінні в перетині зрізу при попередньому проході з

подачею *S*. Рівняння $z(x) := a$ визначає глибину різання *a*. Точки перетину кривих *y(x)*, *g(x)* одна з іншою і з прямою лінією *z(x)* визначаємо із наступних умов:

$$-\sqrt{r^2-(x-S)^2}+r=t \qquad \begin{pmatrix} b \\ c \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.5S \\ \sqrt{2rt-t^2}+S \end{pmatrix}$$

$$-\sqrt{r^2+(x)^2}+r=t \qquad \begin{pmatrix} b \\ d \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.5S \\ \sqrt{2rt-t^2} \end{pmatrix} \tag{3}$$

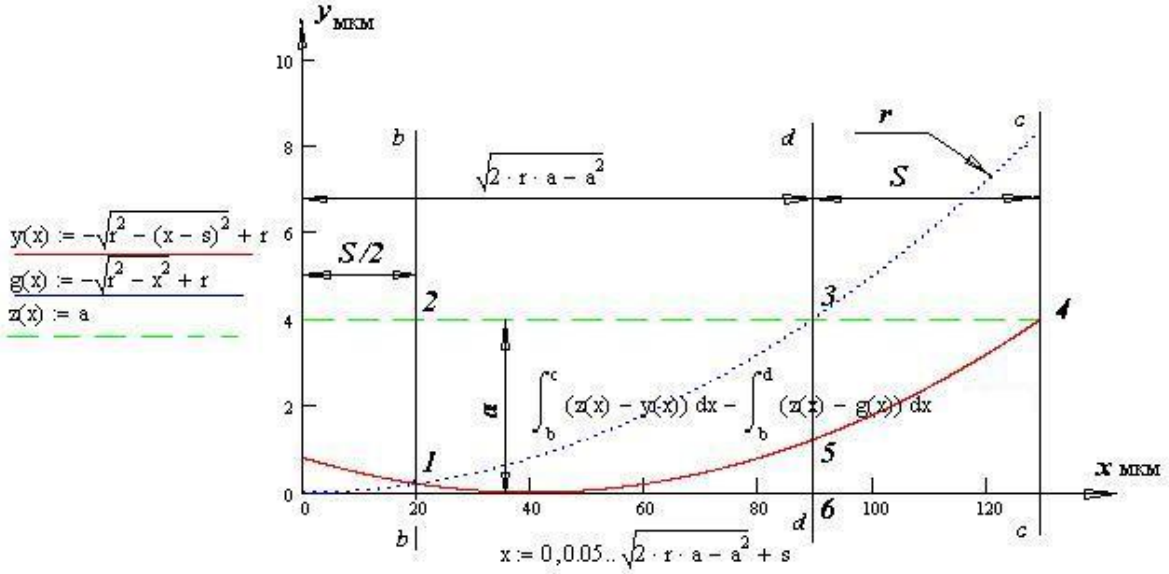


Рис. 2. Площа перерізу зрізу при точінні радіусним різцем

Формула для розрахунку площі перетину зрізу S_1 при тонкому точінні алмазним радіусним різцем буде наступною:

$$S_1 = \int_b^c (z(x)-y(x))dx - \int_b^d (z(x)-g(x))dx \tag{4}$$

де

$\int_b^c (z(x)-y(x))dx$ – площа області 1-2-4-1

$\int_b^d (z(x)-g(x))dx$ – площа області 1-2-3-1

Середню ширину зрізу $b_{ср}$ можливо розрахувати за формулою:

$$b_{cp} \approx \frac{(r\cdot(\arcsin\frac{S}{2r}+\arcsin\frac{\sqrt{2ar-a^2}}{r}))+((r\cdot(\arcsin\frac{S}{2r}+\arcsin\frac{\sqrt{2ar-a^2}}{r})-S)}{2} \tag{5}$$

Тоді формула для середньої товщини перерізу зрізу буде мати наступний вигляд:

$$a_{ср.} = \frac{S_1}{b_{ср.}} \qquad (6)$$

У випадку косокутного різання формули для визначення параметрів перерізу зрізу були запропоновані в роботах багатьох вітчизняних вчених [1, 3, 4], проте вони не задовольняють умовам косокутного торцевого точіння деталей радіусним інструментом. Для аналізу параметрів перерізу зрізу при косокутному точінні ми скористалися 3-D моделюванням. В САПР КОМПАС-3D була створена модель циліндричної заготовки *d*=100 мм, і два сліди траєкторії проходження інструментом з радіусом в плані $r_{в\ пл.}$= 2,5 мм на відстані 35 та 35-*S* мм від центру заготовки в умовах косокутного різання. Переміщення інструменту в даному випадку дорівнювало подачі *S* = 0,1 мм/об, траєкторія обертання моделі – незамкнене коло, для можливості графічного визначення параметрів зрізу, глибина різання t = 0,02 мм, масштаб моделі – 1000:1. Загальний вигляд моделі представлено на рис. 3, параметри перерізу зрізу та визначення площі зрізу показані на рис. 4.

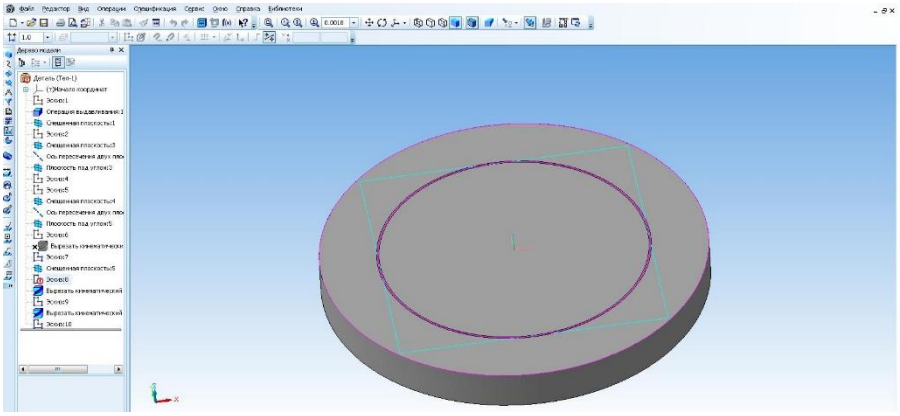


Рис. 3. Загальний вигляд моделі в програмі САПР КОМПАС-3D

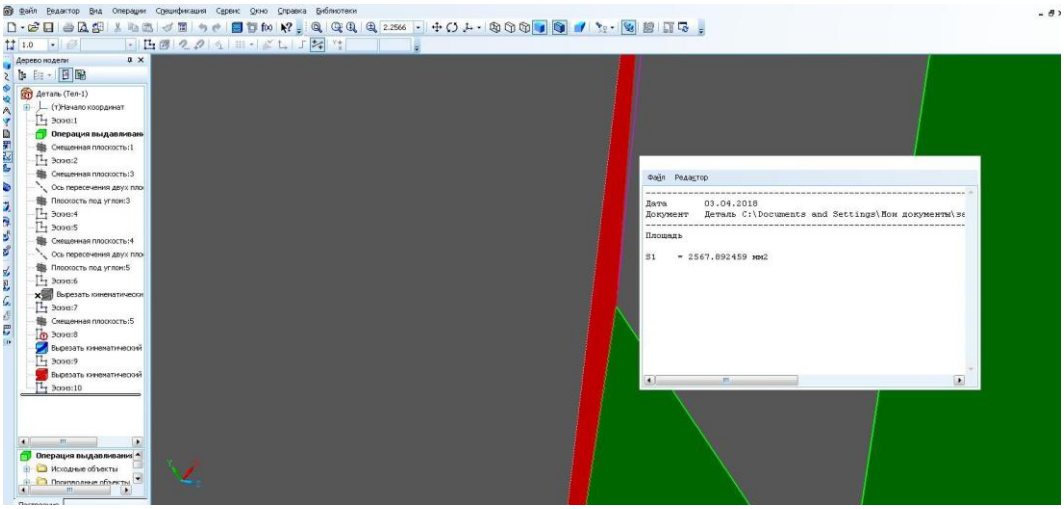


Рис. 4. Розрахунок площі перерізу зрізу в програмі САПР КОМПАС-3D при λ=40°

Як показало моделювання, площа перерізу збільшується головним чином за рахунок зміни величини відрізку 3–4 згідно рис. 2, яку позначимо як S_2. Також процес торцевого косокутного точіння характеризується постійною зміною швидкості різання *V* за рахунок

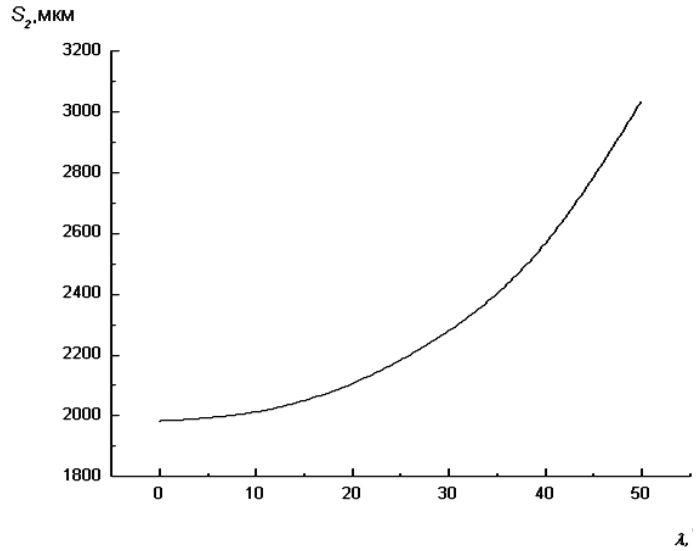


Рис. 5. Графік залежності площі перерізу зрізу S_2 від зміни кута нахилу ріжучої кромки інструмента λ в програмі САПР КОМПАС-3D ($r_{в\ пл.}$ = 2,5 мм, S= 0,1 мм, t = 20 мкм, $L_Д$ – 35 мм)

зміни діаметра оброблюваної деталі при кожному шагу (кроці) інструмента на величину подачі *S*, тобто $S_2 \neq const$ рис. 5).

Для розрахунку S_2 в кожен момент обробки відстань, яку проходить різець від центру заготовки, визначаємо як $L_Д$. Тоді формула для розрахунку S_2 запишеться як:

$$S_2 = \frac{\sin(o)\cdot R_1}{\sin(k)}, \qquad (7)$$

де R_1 – радіус деталі в момент різання, меншої на величину подачі, при косокутному різанні:

$$R_1 = \sqrt{b_1^2 + (L_Д + b_2)^2} \qquad (8)$$

$$b_1 = \sqrt{2rt - t^2}\cdot\sin(\lambda);$$

$$b_2 = \sqrt{\left(2rt - t^2\right)^2 - \left(\sqrt{2rt - t^2}\cdot\sin(\lambda)\right)^2};$$

$$b_2 = \sqrt{\left(2rt - t^2\right)^2 - \left(\sqrt{2rt - t^2}\cdot\sin(\lambda)\right)^2}$$

Кут *o* та *κ* дорівнюють:

$$o = 180 - \arcsin\left[\frac{(L_Д + S)\cdot\sin(180-\lambda)}{R_2} - (180 - \arcsin(\frac{R_2}{R_1}\sin(\arcsin(\frac{(L_Д + S)\cdot\sin(180-\lambda)}{R_2}))))\right] \qquad (9)$$

$$\kappa = \arcsin(\frac{(L_Д + S)\cdot\sin(180-\lambda)}{R_2}), \qquad (10)$$

де R_2 – радіус ще не обробленої деталі, який визначається за формулою

$$R_2 = \sqrt{b_1^2 + (L_Д + b_2 + S)^2} \qquad (11)$$

В цьому випадку рівняння $y(x) := -\sqrt{r^2 - (x-S)^2} + r$ буде записано як $y_\lambda(x) := -\sqrt{r^2 - (x-S_2)^2} + r$, рівняння $g(x) := -\sqrt{r^2 - (x)^2} + r$ залишимо без зміни.

Тоді вирази (12) – (15) будуть наступними:

$$\begin{pmatrix} b_\lambda \\ c_\lambda \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.5\cdot S_3 \\ \sqrt{2rt - t^2} + 0.5\cdot S_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} b_\lambda \\ d_\lambda \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0.5\cdot S_3 \\ \sqrt{2rt - t^2} - 0.5\cdot S_3 \end{pmatrix} \qquad (12)$$

$$b_{cp\lambda} \approx \frac{(r\cdot(\arcsin\frac{S_2}{2r} + \arcsin\frac{\sqrt{2tr - t^2}}{r}) + ((r\cdot(\arcsin\frac{S_2}{2r} + \arcsin\frac{\sqrt{2tr - t^2}}{r}) - S_2)}{2} \qquad (13)$$

$$S_{1\lambda} = \int_{b_\lambda}^{c_\lambda} (z(x) - y_\lambda(x))dx - \int_{b_\lambda}^{d_\lambda} (z(x) - g(x))dx \quad (14)$$

$$a_{cp.\lambda} = \frac{S_{1\lambda}}{b_{cp.\lambda}} \quad (15)$$

де $S_3 = \frac{S}{\cos(\lambda)}$.

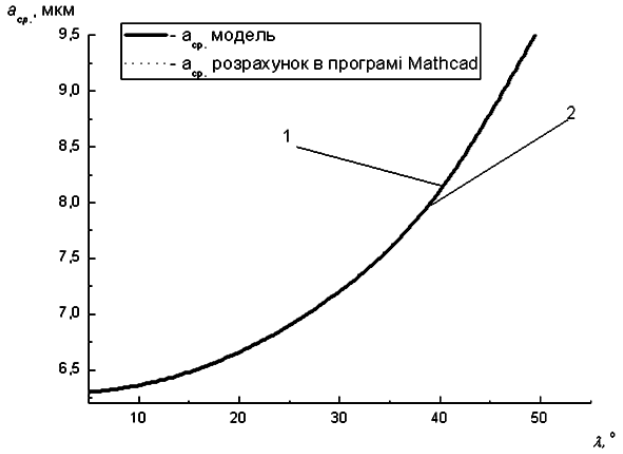
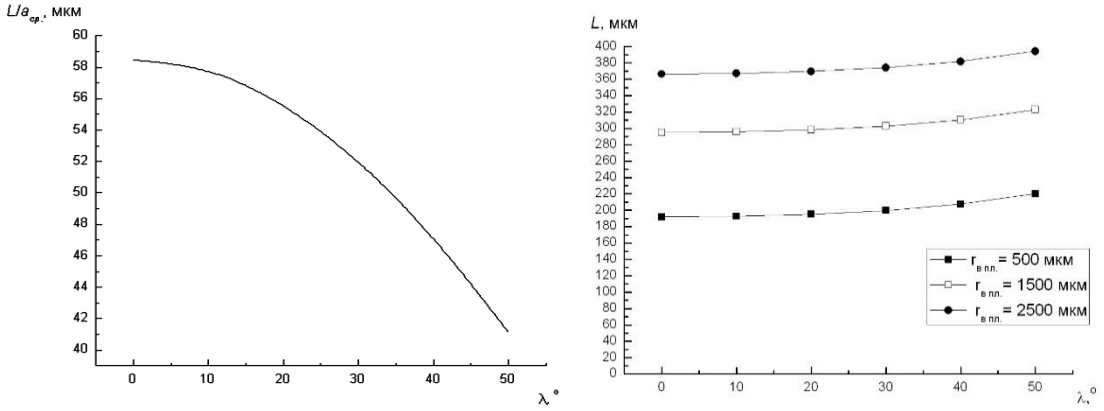


Рис. 6. Графік залежності середньої товщини зрізу від зміни кута нахилу ріжучої кромки інструмента λ – в програмі САПР КОМПАС-3D (1) та розрахунковим методом в програмі Mathcad (2) ($r_{в\,пл.}$ = 2,5 мм, S= 0,1 мм, t = 20 мкм, $L_Д$ – 35 мм)

На рис. 6. представлені порівняльні результати аналітичного розрахунку середньої товщини зрізу, за формулою (15) в пакеті Mathcad та графічно за допомогою моделі в програмі САПР КОМПАС-3D, з якого видно, що криві майже співпали.

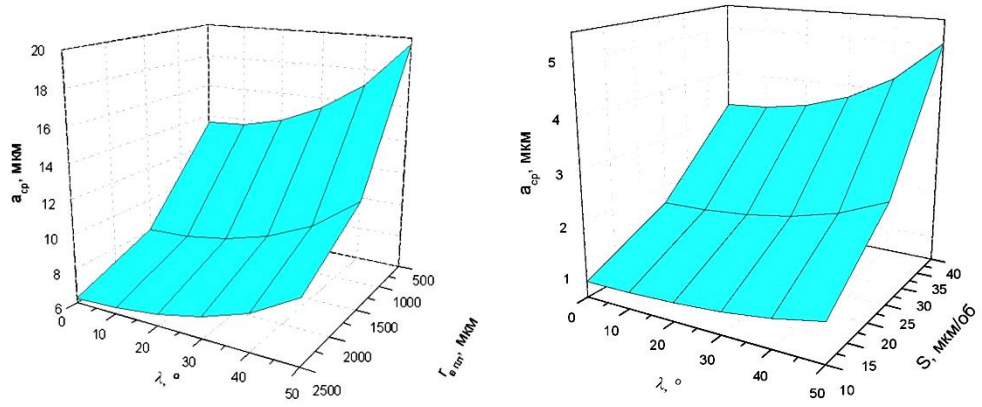
Важливою характеристикою перерізу зрізаного шару матеріалу є довжина активної частини ріжучої кромки *L*. Співвідношення між її величиною та середньою товщиною зрізу a_{sr} визначає ступінь рівномірної пластичної деформації по перерізу зрізу [5]. Ширина контакту відповідає довжині активної частини ріжучої кромки. Відомо [6–9], що великі відношення L/a_{av} підвищують ймовірність виникнення вібрацій в зоні різання. Як видно з графіка на рис. 7, дане співвідношення зростає при зменшенні кута λ, стабілізації значень співвідношень L/ a_{sr} не відбувається при збільшенні λ.



а *б*

Рисунок 7. Вплив кута нахилу ріжучої кромки різця на співвідношення L/a_{sr} (а) ($r_{в\,пл.}$ = 2,5 мм, S= 0,1 мм, t = 20 мкм, $L_Д$ – 35 мм) та довжину активної частини ріжучої кромки в залежності від $r_{в\,пл.}$ (б) в програмі САПР КОМПАС-3D

На рис. 8 показані залежності середньої товщини зрізу від різних факторів обробки.

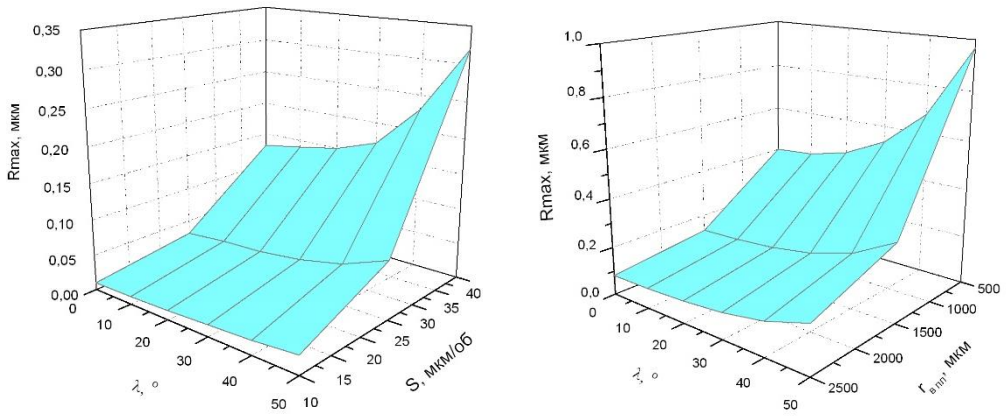


а *б*

Рис. 8. Вплив умов обробки на середню товщину зрізу: а – S= 0,1 мм/об, t = 20 мкм, $L_Д$ – 35 мм; б – $r_{в\,пл.}$ = 1,5 мм, t = 20 мкм, $L_Д$ – 35 мм

Видно, що середня товщина зрізу залежить від радіусу в плані різця, кута нахилу ріжучої кромки, подачі. У діапазоні умов обробки *S* = 0,5–2,0 мм/об; $r_{в\,пл.}$ = 0,5–2,5 мм; λ = (0–50)° середня товщина зрізу знаходиться в межах 0,8–19,7 мкм. З аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що радіус в плані різця і кут нахилу ріжучої кромки мають найбільший вплив на середню товщину зрізу. Так, при збільшенні кута нахилу ріжучої кромки середня товщина зрізу збільшується, і навпаки, при збільшенні радіусу в плані різця зменшується. У порівнянні із зазначеними факторами, зростання подачі в меншій мірі збільшує середні товщини зрізу.

На етапі аналітичного дослідження параметрів, які впливають на висоту мікронерівностей за параметром R_{max}, були проаналізовані головним чином кут нахилу ріжучої кромки радіусного різця λ, радіус різця в плані $r_{в\,пл.}$, та подача *S*. З аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що подача S найбільш інтенсивно впливає на R_{max}, причому чим більший кут нахилу λ, тим інтенсивніше вплив подачі (рис. 9 *а*). З рис 9 *б* можна зробити висновок, що радіус в плані головним чином впливає на шорсткість обробленої поверхні. Чим більший радіус, тим менші значення висоти мікронерівностей обробленої поверхні.



а *б*

Рис. 9. Вплив умов обробки на шорсткість обробленої поверхні R_{max}: а – $r_{в\,пл.}$ = 1,5 мм ; б – S= 40 мкм/хв

Висновки

За допомогою 3-D моделювання проведено аналіз параметрів перерізу зрізу при косокутному торцевому точінні радіусним інструментом, а також уточнено аналітичні розрахунки параметрів перерізу зрізу. Радіус в плані різця і кут нахилу ріжучої кромки мають найбільший вплив на середню товщину зрізу. Так, при збільшенні кута нахилу ріжучої кромки, середня товщина зрізу збільшується. Навпаки, при збільшенні радіусу в плані різця вона зменшується. У порівнянні із зазначеними факторами зростання подачі в меншій мірі збільшує середню товщину зрізу. Довжина активної ділянки різальної кромки при косокутному торцевому точінні радіуснім різцем зі збільшенням кута нахилу ріжучої кромки, на відміну від продольної обробки, збільшується. На етапі дослідження шорсткості обробленої поверхні встановлено, що подача S та радіус в плані головним чином впливає на параметр R_{max}, причому чим більший кут нахилу λ, тим інтенсивніше вплив подачі.

В работе проведен анализ влияния угла наклона режущей кромки для радиусного резца при торцевом точении с помощью моделирования и путем определения аналитических зависимостей. Для анализа параметром сечения среза при косоугольном точении использовали среду САПР КОМПАС-3D и систему Mathcad. Установлены отличия такого вида обработки от традиционного продольного точения. Из анализа полученных результатов сделан вывод, что радиус резца в плане и угол наклона режущей кромки имеют наибольшее влияние на среднюю толщину среза.

***Ключевые слова**: тонкое точение, алмазное точение, параметры сечения среза, косоугольное резание, шероховатость обработанной поверхности*

L.N. Devin, S.V. Rychev
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

CUTTING SECTION PARAMETRS FOR OBLIQUE FINE TURNING WITH A RADIUS TOOL

In this work the influence of the inclination angle of the restraining tool for the radius cutter for face turning is analysed, using simulation and determining the analytical dependencies. For the analysis of the parameters of the cross section at oblique turning, CAD КОМПАС-3D and software Mathcad were used. The differences of this type of processing from the traditional axial turning were established. From the analysis of the obtained results, it was concluded that the cutter's radius in the plan and the inclination angle of the cutter have the greatest impact on the average layer thickness

***Keywords**: fine turning, diamond turning, section cut parameters, oblique turning, surface roughness*

Література

1. Розенберг Ю. А. Резание материалов: Учебник для техн. вузов. – Курган: Изд-во ОАО «Полиграфический комбинат» Зауралье, 2007. – 294 с.
2. Добровольский Г. Г. Введение в механику алмазного микроточения. // Сучасне машінобудування. – 2000. – 3–4 (5–6). – С 37–54.
3. Бобров В. Ф. Влияние угла наклона главной режущей кромки инструмента на процесс резания металлов. – М.: Машиностоение, 1962. – 149 с.
4. Скочко Е. В. Исследование геометрии режущей части и работоспособности инструментов при косоугольном точении: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.03.01 «Процессы механической обработки, станки и инструменты» – К.: КПИ, 1975. – 27 с.
5. Сверхтвердый поликристаллический материал киборит / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, С. А. Божко и др. // Информ. листок о науч.-техн. достижении. – Киев: УкрНИИНТИ, 1985. – 3 с. – № 85–155.
6. Клименко С.А., Манохин А. С. Определение составляющих силы резания при «бреющем» точении // Надійність інструменту та оптимізація технологічних систем: Зб. наук. праць. – Вип. 21. – Краматорськ: ДДМА, 2007. – С. 19–35.

7. *Грановский Г. И.,* Грановский В. Г. Резание металлов: учебник. – М.: Высшая шк. – 1985. – 304 с.
8. Маруи Е., Эмма С., Като С. Автоколебания токарных резцов. Часть 1. Основные характеристики автоколебаний // Тр. ASME. Конструирование. – 1983. – № 2. – С. 105–117.
9. Маруи Е., Эмма С., Като С. Автоколебания токарных резцов. Часть 2. Механизм подвода энергии // Тр. ASME. Конструирование. – 1983. – № 2. – С. 117–128.

Надійшла 02.07.19

Referens

1. Rozenberh, Yu. A. (2007). *Rezanie materialov: Uchebnik dlia tekhnicheskikh VUZov [Cutting materials. Textbook for technical universities]*. Kurhan: Izd-vo OAO “Polihraficheskii kombinat” Zaurale [in Rassian].
2. Dobrovolskii H. H. (2000). Vvedenie v mekhaniku almaznoho mikrotocheniia [Introduction to the mechanics of diamond micro-turning]. *Suchasne mashinobuduvannia – Modern mechanical engineering, 3–4 (5–6),* 37–54 [in Rassian].
3. Bobrov, V. F. (1962). *Vliianie uhla naklonahlavnoi rezhushchti kromki instrumenta yf prozess rezaniia metallov [The influence of the angle of inclination of the main cutting edge of the tool on the metal cutting process]*. Moskwa: Mashinostroenie [in Rassian].
4. Skochko E. V. (1975). Issledovanie heometriirezhushchti chasti I rabotosposobnosti instrumentov pri kosouholnom tochenii [The study of the geometry of the cutting part and the performance of tools with oblique turning]. *Extended abstract of candidate’s thesis*. Kiev [in Russian].
5. Novikov, N. V., Shulzhenko, A. A., Bozhko , S. A., et al. (1985). Sverkhtverdyi polikristallicheskii material kiborit [Superhard polycrystalline material Kiborite]. *Informazionnyi listok o nauchno-tekhnicheskom dostizhenii – Scientific and technological achievement leaflet, 85–155,* 3 [in Russian].
6. Klimenko, S. A., & Manokhin, A. S. (2007). Opredelenie sostavliaiushchikh sily rezaniia pri “breiushchem” tochenii [Determination of the components of the cutting force with "shaving" turning]. *Nadiinist instrument ta optymizatsiia tekhnolohichnykh system – Tool reliability and technological systems optimization, 21,* 19–35 [in Russian].
7. Hranovskii, H. I., & Hranovskii, V. H. (1985). Rezanie metallov: uchebnik [Metal Cutting: A Textbook]. Moskwa: Vysshaia shkola [in Russian].
8. Marui, E., Emma, S., & Kato, S. (1983). Avtokolebaniia tokarnykh reztsov. Chast 1. Osnovnye kharakteristiki avtokoltbanii [Self-oscillations of turning tools. Part 1. The main characteristics of self-oscillations]. *Trudy ASME. Konstruirovanie – Proceedings of ASME. Construction, 2,* 105–117 [in Russian].
9. Marui, E., Emma, S., & Kato, S. (1983). Avtokolebaniia tokarnykh reztsov. Chast 2. Mekhanism podvoda enerhii [Energy supply mechanism]. Trudy ASME. Konstruirovanie – Proceedings of ASME. Construction, 2, 117–128 [in Russian].

УДК 53.06.621.923.546.1 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-496-500

В. Н. Ткач д-р физ.-мат. наук., **А. П. Денисенко**, **В. В. Белорусец**, **Т. Н. Беляева**, **Е. Ф. Кузменко**

Институт сверхтвердых материалов им В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074 г. Киев, E-mail: tkach@ism.kiev.ua

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СТЕКЛА ПРИ ШЛИФОВАНИИИ ПОЛИРОВАНИИ. МЕХАНИЗМ ЕГО УДАЛЕНИЯ

Проведенные нами исследования и анализ существующих точек зрения на механизм диспергирования стекла при шлифовании и полировании специальным инструментом со связанным абразивом показало их различия. Так характер разрушения частиц стекла, собранного при его шлифовании, однозначно говорит о его хрупком разрушении при обработке. В случае взаимодействия стекла и инструмента в присутствии воды при полировании была обнаружена стружка в виде пластинок коллоидного происхождения, полученных в результате гидролиза стекла, впоследствии образующих конгломераты.

Ключевые слова: *инструмент со связанным абразивом, трибохимический процесс полирования, когезия активированной рабочей поверхности инструмента, конгломерат коллоидных частиц стекла, частицы стекла полученные в результате его хрупкого разрушения*

Введение

При изготовлении оптических деталей основными процессами для получения точных и чистых поверхностей являются шлифование и полирование при помощи абразивных порошков в свободном и связанном состоянии. Благодаря тому, что большинство оптических материалов обладает высокой хрупкостью, процессы шлифования используются для сообщения изделиям необходимых формы и размеров. Операции шлифования образуют процесс последовательного удаления слоев материала с целью формообразования и измельчения шероховатости оптической поверхности при подготовке ее к полированию как основному заключительному этапу обработки со сложным комплексом физико-химических явлений. Цель настоящей работы – исследование влияния характера диспергирования стекла на показатели обработки.

Исследование влияния параметров процесса на эффективность шлифования и полирования стекла

Анализ опубликованных исследований [1, 3–5], в которых авторы рассматривали работу абразивного зерна при его воздействии на стекло путем давления и одновременного перемещения, показал, что элементарный процесс разрушения стекла зернами заключается в массовом

образовании пересекающихся царапин и трещин, в результате чего частицы стекла выкалываются. Возникающие под воздействием абразивных зерен трещины, неоднократно взаимно пересекаясь, обусловливают удаление мелких осколков стекла с поверхности и распространяются также на некоторое расстояние вглубь.

Таким образом, процесс шлифования хрупких материалов при условиях, обеспечивающих интенсивное разрушение поверхности, представляет собой хрупкое разрушение с образованием царапин, системы трещин и выкалывания материала. Шлифование же при малых нагрузках на зерна абразива и чрезвычайно малой глубине внедрения их в материал может представлять собой разрушение с образованием выдавленных царапин и царапин, сопровождающихся отделением стружки. И в том, и другом случае

микрорельеф обработанной поверхности представляет собой результат многократных пересечений царапин и диспергирования при этом материала.

Наши исследования частиц шлама (стружки) стекла, полученных при шлифовании, показывают характерные следы его хрупкого разрушения и представлены на рис. 1.

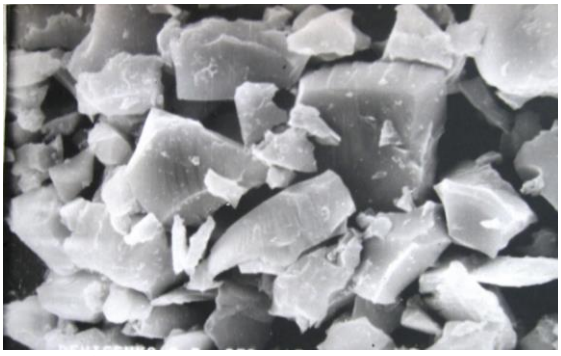


Рис. 1. Шлам оптического стекла К 8, собранного при его шлифовании

Для полирования поверхности обязательно применяются полировальный порошок в свободном состоянии во взаимодействии с поверхностью полирующего инструмента или закрепленный порошок в сочетании с материалом связки инструмента и жидкость (вода), выполняющая многообразные функции. Процесс является сложным комплексом физических и химических явлений.

В работе [1] рассматривается физико-химическая теория процесса полирования, которая исходит из изучения поверхностных свойств силикатных стекол и процесса образования на их поверхности пленки коллоидной кремневой кислоты. Эта пленка чрезвычайно малой толщины образуется на поверхности стекла в результате его энергичного взаимодействия с водой. При полировании порошок адсорбируется поверхностью стекла и связывает ее с полировальником, срывая при движении последнего коллоидную пленку с выступов шлифованной поверхности. Процесс полирования заключается в попеременном возникновении и срывании пленки, в результате чего происходит удаление стекла с поверхности и постепенное ее выравнивание. Таким образом, в теории полирования стекла основной является химическая природа процесса, а механическое удаление материала играет второстепенную вспомогательную роль.

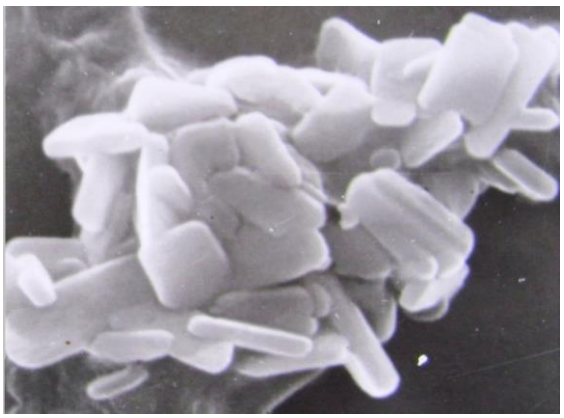


Рис. 2. Конгломерат из коллоидных частиц стекла, собранных при его полировании

При разработке процесса полирования стекла инструментом со связанным абразивом исследовался механизм трибохимического фрикционного взаимодействия рабочего слоя специального полировального круга, изготовленного согласно [2], с обрабатываемым стеклом в присутствии чистой воды. Взаимодействие обрабатываемой поверхности стекла с активной рабочей поверхностью инструмента приводит к дезорганизации и разрыхлению тонкой поверхности пленки обрабатываемого стекла. В результате происходит нарушение связи в граничной области между пленкой и основной массой материала. Ослабленная таким образом пленка в виде пластинок механически удаляется инструментом. Эти пластинки, полученные в результате хемосорбции и гидролиза стекла при его полировании, впоследствии соединяются в конгломераты (рис. 2).

Из приведенных выше наших результатов экспериментальных исследований и сведений, полученных из работ известных авторов [1, 3–5], о процессе полирования нужно отметить следующие особенности, характеризующие сам процесс, а именно:

- резкое уменьшение производительности полирования (в 50−70 раз) при замене воды органическими безводными жидкостям;
- важность образования гидролитического разложения поверхностного слоя стекла и образование кремнеземной пленки, обладающей по сравнению с глубинным стеклом меньшей прочностью, что облегчает ее удаление при полировании;
- разрушение и деформация стекла возрастает при понижении твердости пленки в случае введения в жидкость, соприкасающуюся с твердым телом, поверхностно-активных веществ.

Следует отметить интересную особенность разработанного нами полировального инструмента со связанным абразивом [2], который при полировании стекла при определенных условиях, а именно, минимального количества подачи воды и при максимальном разрыхлении рабочей поверхности полировального инструмента, может привести к нежелательному результату. Во время полирования деталей из стекла инструментом на основании оксида церия вследствие чрезмерной активности этой фрикционной пары образовывается налет на стекле из продуктов полирования стекла и износа инструмента. Этот налет толщиной 5−6 мкм цепко удерживается на поверхности инструмента, создавая дефектообразования на обрабатываемой поверхности стекла. В особых случаях, происходит отрыв (когезия), в первую очередь из-за адсорбции пленки кремнезема на частицах окиси церия, содержащихся на рабочей поверхности инструмента [3, 4]. Технологическим признаком активации до уровня когезии является резкое повышение мощности полирования вплоть до аварийного отрыва на глубину до 1мм поверхности стекла, показанного на рис. 3.

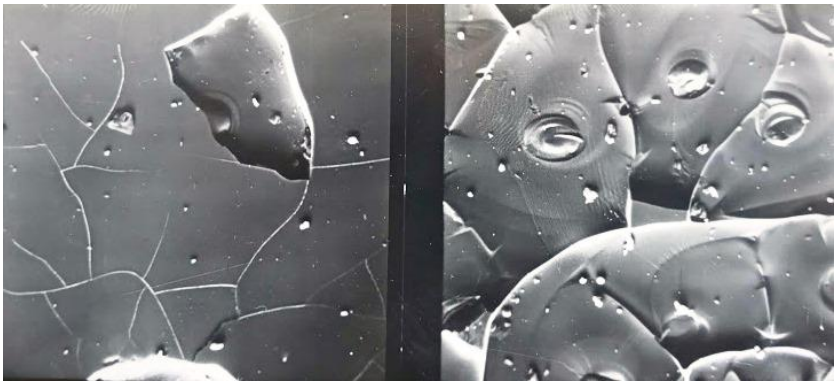


Рис. 3. Следы когезионного разрушения стекла при полировании

Выводы

Рассмотрены различные точки зрения на механизм диспергирования стекла при шлифовании и полировании. Продукты диспергирования (удаления) собирались из отработанной СОЖ и изучались на германиевой или кремневой подложке при помощи растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50XVP и энерго-дисперсионного анализатора рентгеновских спектров INCA 450 (Oxford). Полученные снимки демонстрируют существенное различие между продуктами диспергирования стекла при шлифовании и полировании и указывают на различную природу этих процессов. Из приведенных данных следует, что при шлифовании мы имеем хрупкое разрушение частиц стекла, а полирование происходит, главным образом, вследствие физико-химического взаимодействия стекла и инструмента в присутствии воды путем образования и удаления пленки. Очевидно, что дальнейшее продвижение по пути раскрытия сущности процесса полирования возможно лишь при условии расширения фактической экспериментальной базы, на которую должна опираться любая гипотеза.

Проведені нами дослідження та аналіз існуючих точок зору на механізм диспергування скла при шліфуванні і поліруванні спеціальним інструментом зі зв'язаним абразивом показало їх відмінності. Так характер руйнування частинок скла, зібраного при його шліфуванні, однозначно говорить про його крихке руйнування при обробці. У разі взаємодії скла та інструменту в присутності води при поліруванні була виявлена стружка у вигляді пластинок колоїдного походження, отриманих в результаті гідролізу скла, які згодом утворюють конгломерати.

Ключові слова: *інструмент із зв'язаним абразивом, трибохімічний процес полірування, когезія активованої робочої поверхні інструменту, конгломерат колоїдних частинок скла, частинки скла отримані в результаті його крихкого руйнування.*

V. N. Tkach, A. P. Denisenko, V. V. Belorusets, T. N. Belyaeva, E. F. Kuzmenko
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

GLASS DISPERSION DURING HIS GRINDING AND POLISHING. MECHANISM OF HIS REMOVAL

Our research and analysis of existing points of view on the mechanism of glass dispersion by grinding and polishing with a special abrasive tool showed their differences. Character of the destruction of glass particles, obtained during of grinding, showed its brittle fracture. In case interaction of glass and tools in presents water by polishing were detected chips in the form of plate colloidal origin, as result of hydrolysis of glass with subsequent forming conglomerates.

Key words: *tool with bonded abrasive, tribochemical polishing process, cohesion of the activated tool working surface, conglomerate of colloidal glass particles, glass particles obtained as a result of its brittle fracture.*

Литература

1. Suratwala T. I. Materials Science and Technology of Optikal Fabricationby. – New York: Wiley, 2018.– 416 p.
2. А. с. № 1263513 СССР, МКИ B24 D 3/34. Масса для изготовления полировального инструмента / А. П. Денисенко, В. В. Рогов, В. В. Гужов и др. – Опубл. 15.10.86; Бюл. № 38.
3. Филатов Ю. Д. Взаимодействие частиц шлама с частицами износа полировального порошка при полировании оптоэлектронных элементов // Сверхтв. материалы. − 2018. − № 4. − С. 71–81.
4. Філатов Ю. Д., Сідорко В. І., Філатов О. Ю., Ковальов С. В. Физичні засади формоутворення прецизійних поверхонь під час механічної обробки неметалевих матеріалів. – К.: Наукова думка, 2017. − 248 с.
5. Рогов В. В. Финишная алмазно-абразивная обработка неметаллических деталей. – К.: Наукова думка, 1985. − 264 с.

Поступила 25.06.19

References

1. Suratwala, T. I. (2018). *Materials Science and Technology of Optikal Fabricationby*. New York: Wiley.
2. Denisenko, A. P., Rohov, V. V., Huzhov, V. V., et al. (1986). Patent of SU 1263513 [in Russian].
3. Filatov, Yu. D. (2018). Vzaimodeistvie chastits shlama s chastitsami iznosa polirovalnoho poroshka pri polirovanii optoelektronnykh elementov [Interaction between debris particles and polishing powder wear particles in polishing optoelectronic components]. *Sverkhtverdye materialy − Journal of Superhard Materials, 40, 4,* 71–81.
4. Filatov, Yu. D., Sidorko, V. I., Filatov, O. Yu., & Kovalov, S.V. (2017).

5. *Fizychni zasady formoutvorennia pretsyziinykh poverkhon pid chas mekhanichnoi obrobky nemetalevykh materialiv [Physical principles of formulation of precision khon during mechanical processing of nonmetallic materials]*. Kiev: Naukova dumka [in Ukrainian].
6. Rohov, V. V. (1985). *Finishnaia almazno-abrazivnaia obrabotka nemetallicheskikh detalei [Diamond-abrasive finishing of non-metallic details]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].

УДК 621.921:621.922.079–033.5 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-500-505

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: svetlana0401@ukr.net

ВПЛИВ ПОРОШКІВ НТМ НА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СКЛОКОМПОЗИТАХ ПРИ ТЕРМООБРОБЦІ

Викладено основні результати дослідження впливу порошків алмазу та кубоніту на структурні перетворення в силікатних багатокомпонентних системах, які широко використовуються в інструментальних композиційних матеріалах на керамічних зв'язуючих. Показано, що, введення алмазних мікропорошків АСМ 10/7 підвищує зносостійкість склокомпозиту в 1,3 рази.

Ключові слова: *скло, алмаз, структурні перетворення, абразивовмісні склокомпозити*

При виготовленні абразивних інструментів з надтвердих матеріалів (НТМ) в якості зв'язуючих керамічних зв'язок використовується скло різних систем. Перехід скла в склокристалічний стан призводить, зокрема, до підвищення твердості і зносостійкості матеріалу, що позитивно позначається на працездатності інструменту. Цей момент особливо важливий при використанні в якості зв'язуючих таких складів легкоплавкого скла, що мають низькі механічні характеристики в порівнянні з тугоплавкими.

Цікавим є визначення впливу порошків НТМ (алмазу і кубоніту) на кристалізацію стекол. Як об'єкти досліджень прийняті склади скла в наступних системах: $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$, $PbO–ZnO–B_2O_3$, $PbO–SiO_2–B_2O_3$, $PbO–B_2O_3$ і $PbO–SiO_2$. Введення шліф- і мікропорошків алмазу і кубоніту в скло системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ не впливає за даними диференційно-термічного аналізу (ДТА) на кристалізацію цього скла. Введення алмазу і кубоніту в інші системи скла, крім скла в системі $PbO–SiO_2$, знижує їх кристалізаційну здатність.

Серед досліджених систем скла, виходячи з даних ДТА (рис. 1), порошки алмазу, введені в скло системи $PbO–SiO_2$, підсилюють його кристалізацію. Це скло при термообробці кристалізується за рахунок мікроліквації. Воно має на кривій ДТА максимальний ендотермічний ефект, який через горизонтальний відрізок кривої ДТА переходить в екзотермічний ефект. Відмінною особливістю цього скла в порівнянні з іншими дослідженими є мінімальна протяжність горизонтальної ділянки на кривій ДТА (460–480 °С), а також найбільш інтенсивний екзотермічний ефект (510 °С). Скло спікається і кристалізується при мінімальному вмісті рідкої фази.

Введення в скло мікропорошків алмазу марок АСМ 3/2–14/10 в кількості 25% (за об'ємом) призводить до виникнення другого екзотермічного ефекту кристалізації скла при температурі 650 °С (рис. 1). Зі збільшенням зернистості мікропорошків алмазу кристалізація знижується. Шліфпорошки алмазу практично не впливають на додаткову кристалізацію скла.

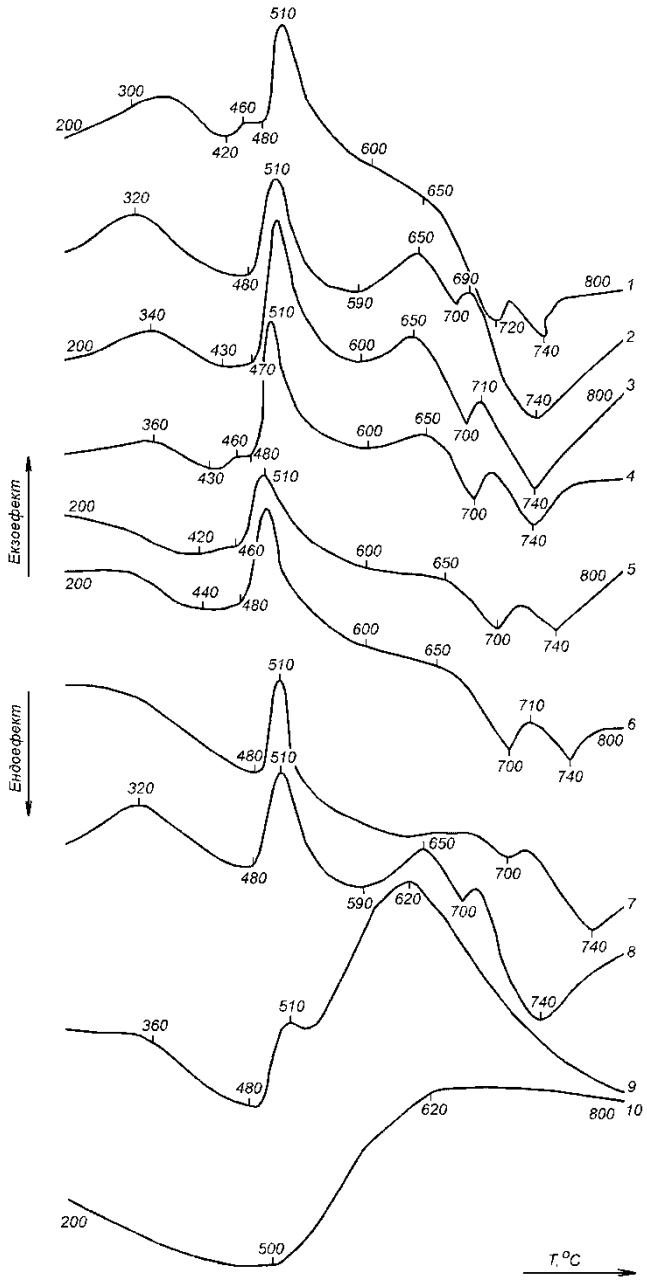


Рис. 1. Криві ДТА скла в системі $PbO–SiO_2$ (1), його композицій з порошками алмазу марок АСМ 3/2 (2), АСМ 10/7 (3), АСМ 14/10 (4), АСМ 28/20 (5), АС6 100/80 (6), мікропорошку алмазу марки АСМ 3/2 (10) та його композицій з склом при 20 (7), 25 (8), 70% (по об'єму) (9)

На кристалізаційну здатність скла впливає і кількість мікропорошку алмазу в склокомпозиціях. Так, при вмісті мікропорошку алмазу марки АСМ 3/2 до 20% (за об'ємом) істотних змін на кривій ДТА не відзначено (див. рис. 1). В інтервалі 25–60% алмазу відбувається посилення кристалізації, при вмісті 70% мікропорошку АСМ 3/2 на кривій ДТА відзначений екзотермічний ефект (620 °С), пов'язаний з його окисленням (початок окислення мікропорошків алмазу – 530 °С). Це свідчить про те, що кількості скла в композиті недостатньо для покриття частинок алмазу і, отже, для їх запобіганню окисленню. Така ж

картина спостерігається при термообробці скла з мікропорошками алмазу АСМ 10/7. При його вмісті 70% і більше відбувається накладення ефекту кристалізації скла на окислення мікропорошку алмазу в області температур 650 °С.

З досліджених систем скла тільки на скло в системі $PbO–SiO_2$ впливає введення порошків кубоніту. Підвищену схильність до кристалізації скло проявляє при вмісті мікропорошків кубоніту 25% (за об'ємом) і більше (рис. 2). При вмісті 70% – на кривій ДТА чітко простежується екзотермічний ефект (700 °С), відповідальний за хімічну взаємодію кубоніту зі склом і його додаткову кристалізацію. Такий же ефект зафіксований при введенні мікропорошків кубоніту марки КМ 10/7, починаючи з 50% фіксується екзотермічний пік вторинної кристалізації скла і хімічної взаємодії в системі при 680 °С.

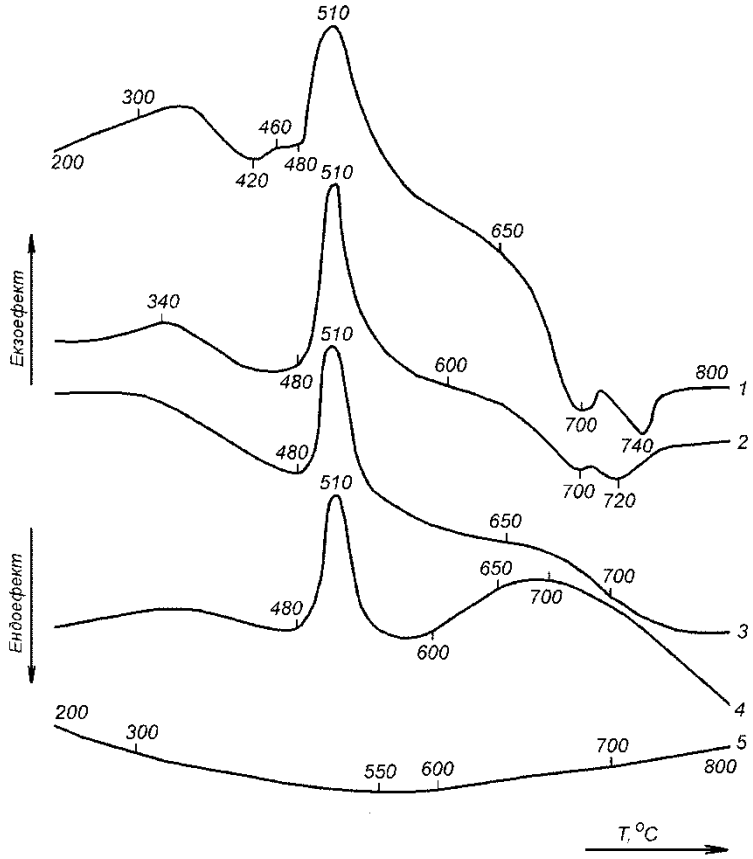


Рис. 2. Криві ДТА скла в системі $PbO–SiO_2$ (1), кубоніту марки КМ 3/2 (5) та їх композицій при вмісті КМ 3/2: 25 (2), 50 (3), 70% (по об'єму) (4)

Для уточнення даних ДТА щодо впливу порошків алмазу і кубоніту на кристалізацію скла в системі $PbO–SiO_2$ методом оптичної спектроскопії в інфрачервоному діапазоні проведені дослідження процесів, що відбуваються. Спектри пропускання сумішей скла з алмазом, що пройшли різну термообробку (рис. 3), показують, що якщо у вихідного скла мінімум пропускання основної смуги лежить в області 850–950 $см^{-1}$, то у силікатів таке крайнє довгохвильове положення смуги можливо в тому випадку, якщо матеріал має острівну структуру, тобто немає безпосереднього зчленування тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$ один з одним. Друга смуга пропускання знаходиться в області 400–450 $см^{-1}$.

Спектр пропускання скла, що пройшов термообробку при 510 °С протягом 1 год (екзотермічний пік на кривій ДТА), відрізняється від спектра вихідного скла. Центр тяжкості смуги в спектрі вихідного скла збігається з положенням самої інтенсивної смуги в спектрі силікату, що утворюється при кристалізації. Якщо контур смуги в спектрі розмитий, то для кристалів вона має чіткий характер з мінімумом пропускання при 900 $см^{-1}$, друга смуга роздвоюється (525 і 480 $см^{-1}$). А в спектрі пропускання композиту «скло–алмаз АСМ 3/2», термообробленого при 510 °С (див. рис. 3), не спостерігається змін у порівнянні зі спектром

закристалізованого скла. У той же час в спектрі того ж композиту, термообробленого при 650 °С, мінімум пропускання основної смуги розділяється на три – 950, 890 і 860 $см^{-1}$.



Рис. 3. Спектри пропускання сумішей скла в системі $PbO–SiO_2$ з алмазом марки АСМ 3/2, термооброблених при 510 (1) і 650 °С (2)

Таким чином, можна припустити, що введення в скло мікропорошків алмазу АСМ 3/2 в кількості 25% (за об'ємом) при термообробці в області другого екзотермічного піку призводить до підвищення кристалізаційної здатності, що підтверджують дані ДТА. У закристалізованому матеріалі містяться кристали метасилікату свинцю (885–890 $см^{-1}$). Крива ДТА такого композиту (див. рис. 1) містить два ендотермічні ефекти, що свідчить про наявність в матеріалі двох видів кристалів – $2PbO·SiO_2$ і $PbO·SiO_2$.

Результати досліджень композиції «скло–кубоніт», що містить 50% (за об'ємом) кубоніту і термооброблений при 510 і 680 °С (піки екзотермічних ефектів на кривих ДТА), показали, що характер спектрів пропускання не змінився. При 680 °С спектр характеризується двома мінімумами пропускання. Перший мінімум при 1100 $см^{-1}$ належить мікропорошку кубоніту КМ 3/2. Другий пік, який в порівнянні з піком скла, закристалізованого при 510 °С (900 $см^{-1}$), зсунутий в область 950 $см^{-1}$, свідчить про наявність в матеріалі кристалів метасилікату свинцю. Про присутність кристалів ортосилікату свинцю свідчать перегини в спектрі в області 890 і 880 $см^{-1}$.

Скло в системі $PbO–SiO_2$ може утворювати декілька кристалічних фаз. За даними [1, 2] в залежності від співвідношення оксидів свинцю і кремнію в вихідному склі по термодинамічній стійкості, починаючи з максимально стійкої сполуки, в інтервалі температур до 1500 °С при співвідношенні оксидів свинцю і кремнію 2:1 утворюються $2PbO·SiO_2$, $4PbO·SiO_2$ і $PbO·SiO_2$. При співвідношенні оксидів 4:1 утворюються $4PbO·SiO_2$, $2PbO·SiO_2$ і $PbO·SiO_2$. Температура плавлення цих сполук становить для $4PbO·SiO_2$ – 720, $2PbO·SiO_2$ – 743, $PbO·SiO_2$ – 764 °С [3]. На кривих ДТА досліджуваного скла в системі $PbO–SiO_2$ (див. рис. 1) нами зафіксовано два ендотермічні ефекти плавлення кристалів при 720 і 740 °С. Це показує, що при кристалізації скла виділяються сполуки $4PbO·SiO_2$ і $2PbO·SiO_2$.

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії дозволили підтвердити й уточнити висновки, зроблені за даними ДТА щодо впливу порошків НТМ на кристалізацію скла.

В даний час відсутня єдина точка зору щодо впливу каталізаторів різної хімічної природи на механізм гетерогенної кристалізації скла. Згідно з відомими даними одним з процесів, що відбуваються при введенні в скло каталізаторів, є розчинення каталізатора в розплаві скла. У міру охолодження скла утворюються нові центри кристалізації, які і

викликають появу кристалічної фази. Другий механізм зводиться до поділу на дві фази розплаву скла. Є й інші підходи до цієї проблеми. Багато що залежить від складу скла, послідовності і складу кристалів, що виділяються, та інших факторів.

Кристалізація досліджуваних систем скла протікає в процесі розшарування склорозплаву на дві фази. З огляду на те, що ці системи скла є легкоплавкими, а температури, при яких в процесі введення порошків НТМ відбувається додаткова кристалізація, лежать в області в'язкотекучого стану матеріалу, можливо припустити, що і в даному випадку кристалізація скла посилюється за рахунок поділу на фази.

Оцінка ефекту введення алмазних мікропорошків АСМ 10/7 в кількості 25% (за об'ємом) на зносостійкість склоалмазних композитів була проведена на прикладі скла двох систем: $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ і $PbO–SiO_2$. Обидва скла практично рівні по зносостійкості і в процесі термообробки кристалізуються, проте ефект додаткової кристалізації встановлений тільки для другого скла. В результаті первинної кристалізації зносостійкість першого скла підвищується в 1,4 рази, а другого – в 1,3 рази. Введення порошків алмазу і вторинна кристалізація збільшують зносостійкість першого скла в 2,2 рази, а другого – в 2,7 рази. Прийнявши до уваги рівну зносостійкість скла вихідних систем, а також практично однаковий ефект підвищення їх зносостійкості за рахунок первинної кристалізації, можна вважати, що в результаті посилення кристалізації за рахунок введення алмазних мікропорошків АСМ 10/7 зносостійкість підвищується в 1,3 рази.

Таким чином, встановлено каталітичний вплив мікропорошків алмазу і кубоніту на процес кристалізації свинцевовмісних систем скла в залежності від їх складу. Отримані результати необхідно враховувати при виготовленні абразивного інструменту з мікропорошків алмазу і кубоніту на керамічних зв'язках на основі свинцевовмісних систем скла при визначенні технологічних параметрів виготовлення і з огляду на призначення інструменту.

Изложены основные результаты исследования влияния порошков алмаза и кубонита на структурные преобразования в силикатных многокомпонентных системах, которые широко используются в инструментальных композиционных материалах на керамических связующих. Показано, что введение алмазных микропорошков АСМ 10/7 повышает износостойкость стеклокомпозита в 1,3 раза.

Ключевые слова: *стекло, алмаз, структурные преобразования, абразивсодержащие стеклокомпозиты.*

S. A. Kukharenko
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

INFLUENCE OF POWDERS OF SHM IN STRUCTURAL CONVERGATIONS OF GLASS-CERAMIC COMPOSITES AT THERMAL PROCESSING

The main results of the study of the effect of diamond and cubonite powders on structural transformations in silicate multicomponent systems, which are widely used in instrumental composite materials on ceramic binders, are presented. The introduction of the ACM 10/7 diamond micropowders has been shown to increase the wear resistance of the glass composite 1.3 times.

Key words*: glass, diamond, structural transformations, abrasive-containing of glass-ceramic*

Література

1. Матвеев Г. М., Элькин Т. Б. Термодинамический анализ реакций силикатообразования в системе $PbO–SiO_2$ // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – С. 25–36.
2. Власов А. Г., Флоринская В. А., Венедиктов А. А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. – Л.: Химия, 1972. – 304 с.

3. Диаграммы состояния силикатних систем. Двойные системы: Справ. / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева / Под ред. Н. А. Торопова. – М.–Л.: Наука, 1965. – 546 с.

Надійшла 27.03.19

References

1. Matveev, G. M., & Elkin, T. B. (1971). Termodinamicheskiy analiz reaktsiy silikatoobrazovaniya v sisteme PbO–SiO_2 [Thermodynamic analysis of silicate formation reactions in the PbO – SiO2 system]. *Stekloobraznyye sistemy i novyye stekla na ikh osnove – Glassy systems and new glasses based on them*. M.: VNIIESM, 25–36 [in Russian].
2. Vlasov, A. G., Florinskaya, V. A., & Venediktov, A. A. (1972). *Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh stekol i kristallov – Infrared spectra of inorganic glasses and crystals*. L.: Khimiia [in Russian].
3. Toropov, N. A., Barzakovskiy, V. P., Lapin, V. V., & Kurtseva, N. N. (1965). *Diagrammy sostoyaniya silikatnikh sistem. Dvoynyye sistemy*: *Spravochnik – State diagrams of silicate systems. Binary Systems: Handbook.* N. A. Toropov (Ed.). Moskwa–Leninhrad: Nauka [in Russian].

УДК 621.921:547.639 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-505-510

В.С. Гаврилова, інж.; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук[2]; **Є.О. Пащенко,** д-р техн. наук[1]**, В. І. Штомпель,** д-р. хім. наук[3]

[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
[3]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, вул. Харківське шосе, 48, 02000 м. Київ, Україна

ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ КОМПОЗИТІВ З МЕТАЛЕВИМИ ПІДКЛАДКАМИ НА СТРУКТУРУ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Проведено рентгеноструктурне дослідження епоксидних нанокомпозитів з різним вмістом полісилоксанових частинок та високодисперсного вуглецевого наповнювача, які були нанесені на поверхні сталі 12Х18Н10Т, сплаву алюмінію Д16, сплаву титану ВТ1-0 та молібдену. Показано, що взаємодія епоксидного полімеру, модифікованого 3 мас.% полісилоксанових частинок, яка відбувається з поверхнями всіх матеріалів, приводить до зміни структури межі поділу фаз, тоді як чистий епоксидний полімер не взаємодіє лише з поверхнею молібдену.

Ключові слова: *епоксидно-полісилоксановий нанокомпозит, аморфна структура, аморфно-кристалічна структура, ширококутове розсіювання рентгенівських променів, тверде мастило для холодного пластичного деформування*

Вступ

Експлуатаційні властивості полімерних покриттів, що застосовуються для формування пар тертя, залежать від хімічної природи, геометричних характеристик поверхні виробів та фізико-хімічних характеристик полімеру, які визначаються структурою, сформованою в

результаті взаємодії між полімерною матрицею, наповнювачами і речовинами виробів, на які наносяться покриття [1]. Дані про закономірності формування структури перехідного шару між полімером і підкладкою мають велике значення для розробки антифрикційного матеріалу з підвищеною адгезією до металевих сплавів і високою зносостійкістю інструменту при холодному пластичному деформуванні виробів з них [2].

Методика експерименту

Було проведено рентгеноструктурне дослідження епоксидного нанокомпозиту з різним вмістом ПСЧ і високодисперсного вуглецевого наповнювача (табл. 1) при нанесенні на підкладки із різних матеріалів, перелік яких наведено в табл. 2.

Таблиця 1. **Склад зразків композита на основі епоксидного полімеру**

№ зразка	Вміст ПСЧ, % (мас.)	Вид антифрикційного наповнювача
1	–	–
2	1	–
3	3	–
4	–	Графіт
5	1	Графіт
6	3	Графіт

Таблиця 2. **Перелік матеріалів підкладок, на які були нанесені зразки епоксидно-полісилоксанового композиту**

Умовне позначення	Матеріал
Ст	Сталь 12Х18Н10Т
Ті	Титановий сплав ВТ1-0
Al	Алюмінієвий сплав Д16
Мо	Молібденовий сплав МТС-9

Аморфну і аморфно-кристалічну структуру нанокомпозитів досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07. Дослідження проводили з застосуванням рентгенооптичної схеми Брегга-Брентано (на «відображення» первинного пучка випромінювання від поверхні зразків). Максимальна роздільна здатність малокутової рентгенівської камери складала ~ 50–100 нм [3].

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuKα-випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 0{,}154$ нм), монохроматизованому Ni-фільтром.

Результати дослідження та їх обговорення

Рентгенівська дифрактограма зразка 1-Ст (ЕП на поверхні сталі 12Х18Н10Т) характеризується проявом дифузного аморфного гало, кутове положення ($2\theta_m$) якого є однаковим ($2\theta_m \approx 16{,}5$ град.) з аморфним гало на дифрактограмі чистого зразка 1 (крива 1), але значно меншої інтенсивності (рис. 1, крива 1-Ст). Крім цього, на дифрактограмі зразка 1-Ст присутній дискретний (судячи з кутової напівширини) дифракційний максимум значної інтенсивності ($2\theta_m = 44{,}8$ град.), на тлі якого має місце прояв ще одного дискретного максимуму значно меншої інтенсивності у вигляді «плеча» при $2\theta_m = 43, 8$ град. (вершини цих двох дифракційних максимумів вказані стрілками з номером дифрактограми). Крім цього, існує прояв і одного малоінтенсивного дискретного максимуму при $2\theta_m = 35{,}9$ град. (крива 1-Ст).

На відміну від зразка 1-Ст, на дифрактограмі зразка 3-Ст спостерігається зміщення аморфного гало з $2\theta_m \approx 17{,}2$ град. до 18,0 град., а також поява двох дискретних дифракційних максимумів незначної інтенсивності ($2\theta_m$ = 34,5 і 36,0 град.) і одного інтенсивного дискретного максимуму при $2\theta_m$ = 45,0 град. (рис. 1, крива 3-Ст).

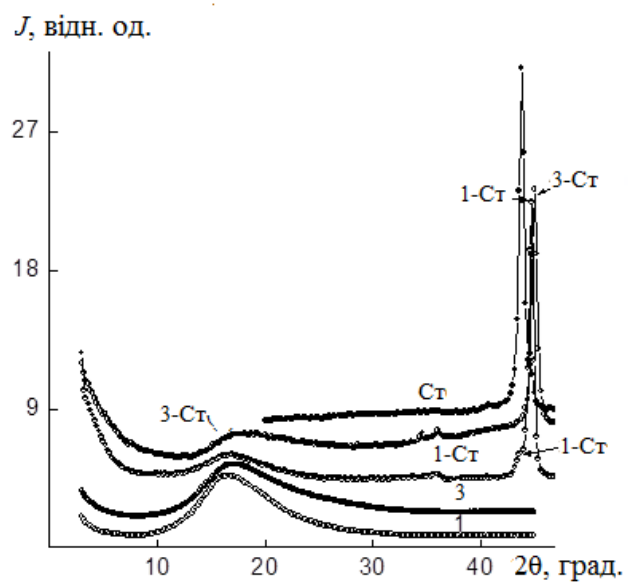


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру (ЕП) та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку із сталі 12Х18Н10Т: цифри відповідають нумерації зразків в табл.1, позначення — матеріалу в табл. 2

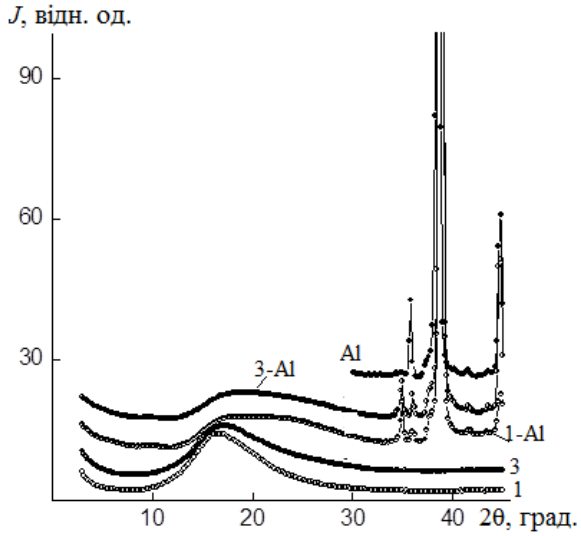


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку із алюмінієвого сплаву Д16: цифри відповідають нумерації зразків у табл. 1, позначення — матеріалу в табл. 2

Примітно, що рентгенівська дифрактограма поверхні сталі в області кутів розсіювання (2θ) від 20 до 47 град. (рис. 1, крива Ст), характеризується проявом лише одного інтенсивного дифракційного максимуму дискретного типу при $2\theta_m$ = 43,8 град. Відповідно до цього, прояв інтенсивного дискретного дифракційного максимуму при $2\theta_m$ = 44,8 град. і одного малоінтенсивного максимуму (35,8 град.) на рентгенівській дифрактограмі зразка 1-Ст вказують на зміну кристалічної структури поверхневого шару сталі в результаті існування взаємодій (переважно водневих зв'язків) на межі розділу ЕП — сталь. Разом з тим, прояв на дифрактограмі 1-Ст дифракційного максимуму незначної інтенсивності у вигляді «плеча» при $2\theta_m$ = 43,8 град. свідчить про те, що, імовірно, не вся поверхня сталевої пластини покрита ЕП (№ 1 в табл. 1). Більш інтенсивні взаємодії зі сталлю, в порівнянні зі зразком 1, характерні для зразка 3 (3-Ст); при цьому спостерігається зміна як аморфної структури ЕП, судячи зі зміщення аморфного гало в область великих кутів, так і кристалічної структури поверхневого шару сталі. Про це свідчить більш значний зсув інтенсивного дифракційного максимуму дискретного типу зразка 3-Ст (до $2\theta_m$ = 45,0 град.) в порівнянні з дифрактограмою зразка 1-Ст, а також прояв двох малоінтенсивних дискретних максимумів при $2\theta_m$ = 34,5 і 36, 0 град. (криві 1-Ст, 3-Ст, Ст).

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків 1 і 3, нанесених на пластини з алюмінієвого сплаву Д16, тобто зразків 1-Al і 3-Al відповідно, виявлено, що існують значні взаємодії як чистого ЕП (1), так і ЕП з 3% ПСЧ (3) з поверхнею сплаву Д16 (рис. 2).

На це вказує зміна форми аморфного гало в однаковій мірі на дифрактограмі 1-Al і 3-Al (рис. 2), а також розщеплення малоінтенсивного мультиплетного дифракційного максимуму при $2\theta_m$ = 35,8 град., який знаходиться на дифрактограмі сплаву Д16 (рис. 2, крива Al), на два синглетних максимуми при $2\theta_m$ = 35,0 і 36,0 град. (рис. 2, криві 1-Al, 3-Al). Крім цього, інтенсивність прояву дискретного максимуму ($2\theta_m$ = 44,8 град.), що характеризує кристалічну структуру сплаву Д16, на дифрактограмі 1-Al є істотно меншою, ніж на дифрактограмі сплаву Д16 (рис. 2, криві 1-Al, Al).

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків 1-Ti і 3-Ti зміни кутового положення і форми аморфного гало не виявлено (рис. 3), однак на дифрактограмі зразка 1-Ti існує прояв дифузного розсіяння рентгенівських променів в області кутів від 3,4 до 6,0 град., яке вказує на структурні прояви близько 1,8 нм, викликані взаємодіями ЕП (№ 1в табл. 2) з поверхнею сплаву титану на межі їхнього розділу.

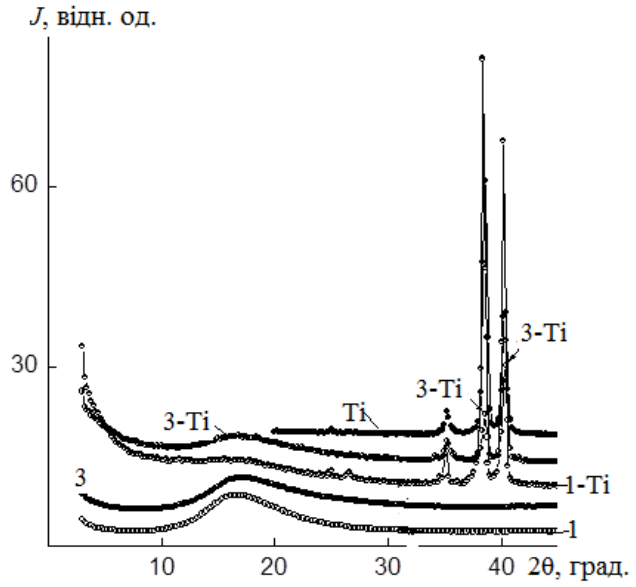


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру (ЕП) та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку із титанового сплаву ВТ1-0: цифри відповідають нумерації зразків в табл. 1, позначення — матеріалу в табл. 2

В результаті цих взаємодій інтенсивність аморфного гало на дифрактограмі зразка 1-Ti зменшилася; при цьому спостерігається прояв двох малоінтенсивних дискретних максимумів при $2\theta_m$ = 24,8 і 26,6 град., а також прояв дифракційних максимумів більш високої інтенсивності ($2\theta_m$ = 38,6 і 40,2 град.), ніж на дифрактограмі сплаву Ti, що характеризують кристалічну структуру титанового сплаву, при незмінному співвідношенні їхніх інтенсивностей (рис. 3, криві 1-Ti, Ti). На відміну від зразка 1-Ti, на дифрактограмі зразка 3-Ti розсіювання рентгенівських променів в області 2θ від 3,4 до 6,0 град. істотно менше, інтенсивність аморфного гало залишилася така ж, як і на дифрактограмі зразка 3 (рис. 3, криві 3, 3-Ti), немає прояву двох малоінтенсивних дискретних максимумів при $2\theta_m$ = 24,8 і 26,6 град., проте значно змінилося співвідношення інтенсивностей основних дифракційних максимумів ($2\theta_m$ = 38,6 і 40,2 град.), що характеризують кристалічну структуру титанового сплаву, а також істотно зменшилася їхня інтенсивність (рис. 3, криві 3-Ti, Ti). Це є проявом значних взаємодій між ЕП з 3% (за масою) ПСЧ і поверхнею титанового сплаву.

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків ЕП і ЕП з 3% ПСЧ, нанесених на молібденові підкладки (рис. 4) виявлено, що, судячи з інтенсивності і кутового положення дифракційних максимумів, взаємодії ЕП (зразок 1 в табл. 2) з молібденом не відбувається, тоді як між ЕП з 3% ПСЧ і Мо існує слабка взаємодія. Це знаходить прояв у незначній зміні форми і кутового положення аморфного гало з 17,2 до 17,8 град. і зміщенні в область великих кутів основного дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру молібдену (рис. 4, криві 3-Мо, Мо).

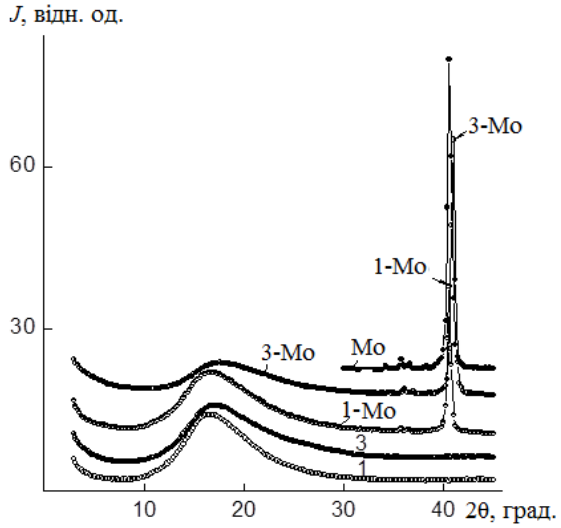


Рис.4. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру (ЕП) та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку: цифри відповідають нумерації зразків в табл. 1, позначення — матеріалу в табл. 2

Висновок

Загалом, проведений аналіз структурних змін зразків епоксидного полімеру і епоксидного полімеру, модифікованого 3% полісилоксанових частинок, які були нанесені на поверхні сталі 12Х18Н10Т, сплаву алюмінію Д16, сплаву титану ВТ1-0 та молібдену, в порівнянні з чистими зразками ЕП і ЕП з 3% ПСЧ, виявив, що взаємодія ЕП, модифікованого 3 мас.% ПСЧ, відбувається з поверхнями всіх сплавів, тоді як чистий ЕП не взаємодіє лише з поверхнею молібдену.

Проведено рентгеноструктурное исследование эпоксидных *нанокомпозитов с различным содержанием полисилоксановых частиц и высокодисперсного углеродного наполнителя, которые были нанесены на поверхности стали 12Х18Н10Т, сплава алюминия Д16, сплава титана ВТ1-0 и молибдена. Показано, что взаимодействие эпоксидного полимера, модифицированного 3 мас.% полисилоксановых частиц, которое происходит с поверхностями всех материалов, приводит к изменению структуры границы раздела фаз, тогда как чистый эпоксидный полимер не взаимодействует только с поверхностью молибдена.*

Ключевые слова: *эпоксидно-полисилоксановый нанокомпозит, аморфная структура, аморфно-кристаллическая структура, широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей, твердая смазка для холодного пластического деформирования*

V. S. Havrylova, S. V. Zhyltsova, E. O. Pashchenko, V. I. Shtompel
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

THE EFFECT OF THE INTERACTION BETWEEN THE POLYMERIC MATRIX OF THE EPOXY-POLYSILOXANE COMPOSITES AND METAL SUBSTRATES ON THE STRUCTURE OF THE PHASE SEPARATION BOUNDARY

An X-ray structural study of epoxy nanocomposites with different contents of polysiloxane particles and highly dispersed carbon filler, which were deposited on the surface of steel 12X18H10T, aluminum alloy D16, titanium alloy VT1-0, and molybdenum was carried out. It was shown that the interaction of an epoxy polymer modified with 3 wt.% polysiloxane particles, which occurs with the surfaces of all materials, leads to a change in the structure of the interface, while the pure epoxy polymer does not interact only with the surface of molybdenum.

Key words: *epoxy-polysiloxane nanocomposite, amorphous structure, amorphous-crystalline structure, wide-angle X-ray scattering, solid lubricant for cold plastic deformation*

Література

1. Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys / V. S. Gavrilova, E. A. Pashchenko, S. V. Zhil'tsova, et al. // Journal of Superhard Materials. – 2017. – N 6. P. 44 –58.
2. Влияние наполнителей и материалов субстрата на структуру полимерной матрицы эпоксидно-полисилоксанового композита / В. С. Гаврилова, Е. А. Пащенко, В. И. Штомпель и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. – Сб. науч. тр. – Выпуск 17. – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля, 2014. – С. 501–506.
3. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наукова думка, 2008. – 248 с.

Надійшла 11.07.19

References

1. 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. of Superhard Materials, 6, P. 44–58.*
2. Havrylova, V. S., Pashchenko, E.A., Shtompel. V.I., at al. (2014). Vliianie napolnitelei i materialov substrata na strukturu polimernoi matritsy epoksidno-polisiloksanovogo kompozita [The influence of fillers and substrate materials on the structure of the polymer matrix of epoxy polysiloxane composite]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument — tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. — Rock cutting and metalworking tools — technique and technology of its production and application, 17,* 501–506 [in Russian].
3. Shtompel, V. I., & Kercha, Yu. Yu. (2008). *Struktura lineinykh poliuretanov [Linear polyurethane structure]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

УДК 621.921 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-510-513

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук, **В. М. Бичихін**; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, **В. В. Шатохін, О. В. Лажевська, І. В. Лещук**, кандидати технічних наук**, А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. Г. Довгань, О. М. Кошкін**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, e-mail: lab6_1@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕНІЛЕНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ СТРУКТУРОВАНИХ МОНТМОРИЛОНІТОМ

Запропоновано використання монтморрілоніта як наповнювача для отримання матеріалів інструментального призначення. Отримано олігомерні сполукии на основі фенілену, структуровані даним наповнювачем. За впливом кількості введеного монтморрілоніта на коливання атомних угруповань ланцюгів олігофенілена вивчена структура отриманого композиційного олігомера. Показана також інтеркаляція алюмосилікатних шарів в міжланцюговий простір олігофенілена.

Ключові слова: *олігомер, наповнювач, інструментальний композит, олігофенілен, монтморілоніт*

Вступ

Монтмориллоніт – один з досліджуваних наповнювачів для полімерів. Дослідницький інтерес до нього пов'язаний з декількома моментами: 1) підвищення необхідних властивостей полімерного матеріалу при введенні наповнювача; 2) особливості поведінки монтмориллоніта в розчинах полімерів 3) доступність сировини.

Щодо першого з зазначених пунктів, то введення монтмориллоніта в полімери і олігомери може приводити до підвищення механічних властивостей прискорення процесу релаксації, а також до підвищення теплостійкості композиційних матеріалів. Причини останнього явища до кінця не з'ясовані. Можливо, це збільшення теплостійкості має три причини: 1) шари монтмориллоніта виступають центрами кристалізації полімеру 2) змінюється кількість стадій термічного розкладання монтмориллоніта і самі стадії зсуваються в область вищих температур 3) монтмориллоніт в полімерах може утворювати фрактальну структуру за рахунок процесу послідовного розшарування, а фрактальність надає матеріалам підвищені механічні властивості і теплостійкість.

В основі підвищення необхідних властивостей, найчастіше, лежить важлива особливість монтмориллоніта, а саме те, що його кристалічна решітка може розшаровуватися (ексфоліювати) в полімері (в процесі полімеризації), в полімерній рідкій суміші або при синтезі олігомерів. В основі ексфоліації лежить процес інтеркаляції – входження молекул полімеру або олігомеру з розчину в міжшаровий простір кристалічної решітки монтморилоніту.

Підвищення вищезгаданих властивостей шляхом введення монтморилоніту може бути цікавим з точки зору розробки матеріалів, в яких потрібно поєднання механічної стійкості та можливості протистояти великим температурам, наприклад, для інструментальних матеріалів. Як полімерну основу для таких матеріалів можливо використовувати поліфенілени – полімери, які також мають даний комплекс властивостей.

Метою даної роботи було вивчення процесу синтезу та структури олігомерів на основі фенілену, що містить монтмориллоніт як наповнювач, а також вплив на цей процес кількості введеного наповнювача.

Експериментальна частина

Для того, щоб вивчити вплив кількості введеного наповнювача олігомери на основі фенілену, що містять монтмориллоніт, були отримані наступним чином:

1) наважки монтмориллоніта 5; 10; 20; 30 г додавали в 100 г води, після чого розчини гріли при температурі 40 °С протягом 4 діб; паралельно з цим 4 наважки фенілену по 25 г розчиняли в 100 гр 10%-ого водного розчину лугу при температурі 60°С і постійному перемішуванні протягом цього ж часу;

2) після 4 діб набряклий у воді монтмориллоніт додавали в 100 г розчину фенілену; отриману суміш перемішували і витримували при температурі 80 °С протягом доби;

3) через добу випадав осад олігомера на основі фенілену з монтморилонітом, після чого його відфільтровували і сушили до тих пір, поки втрата маси при сушінні не стала менше, ніж 0,0002 г.

Структуру олігомери вивчали за допомогою даних ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри олігофенілена реєструвалися на Фур'є-спектрометрі Brucker в області 400–4000 $см^{-1}$. Зразки матеріалу пресувалися в таблетки з оптично чистим бромистим калієм в співвідношенні 1: 3 по масі. Обробка отриманого сигналу з емісійного елемента спектрометра здійснювалася за допомогою Фур'є-перетворення, що значно прискорило проведення аналізів і дозволило отримати великий ряд даних.

Результати та обговорення

ІЧ-спектри синтезованих олігомерів, а також спектр фенілену і спектр монтмориллоніта показані на рис.1:

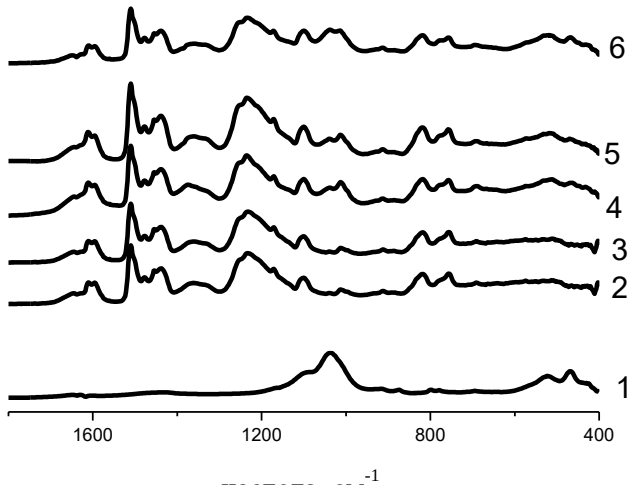


Рис.1. Вплив кількості введеного монтмориллоніта на структуру олігофенілена, де 1 – спектр монтмориллоніта, 2 – спектр фенілену, 3,4,5,6 – спектр олігомера, що містіть 5, 10, 20, 30гр монтмориллоніта відповідно

На рис.1 видно, що росте інтенсивність смуг, які характеризують коливання наступних атомних груп: C=C ароматичного кільця (1610 см$^{-1}$, 1513 см$^{-1}$), C-H в аліфатичній групі (1478 см$^{-1}$), аліфатичного містка -CH_2- (1436 см$^{-1}$), площинне коливання групи –OH (1370 см$^{-1}$), розтягування фенольного угрупування C-C-OH (1234 см$^{-1}$), групи OH в -CH_2OH (1012 см$^{-1}$), викривлення зв'язку Al-Al-OH (916 см$^{-1}$), викривлення зв'язку Si-O (529 і 500 см$^{-1}$). При цьому лінії, що описують коливання атомної групи Si-O в монтмориллоніті, в спектрах олігомерів зміщуються в бік більш низьких частот 514 і 470 см$^{-1}$.

Залишається незмінною інтенсивність смуг, що описують коливання таких атомних груп: C=C ароматичного кільця (1650 см$^{-1}$, 1536 см$^{-1}$, 1450 см$^{-1}$), площинні коливання OH-групи (1330 см$^{-1}$), C-O (1170 см$^{-1}$), ефірного зв'язку C-O-C (1106 см$^{-1}$), C-O в -CH_2OH (1 039 см$^{-1}$).

Аналізуючи ці дані можна припустити, що структура синтезованого олігомеру може мати два види (рис. 2).

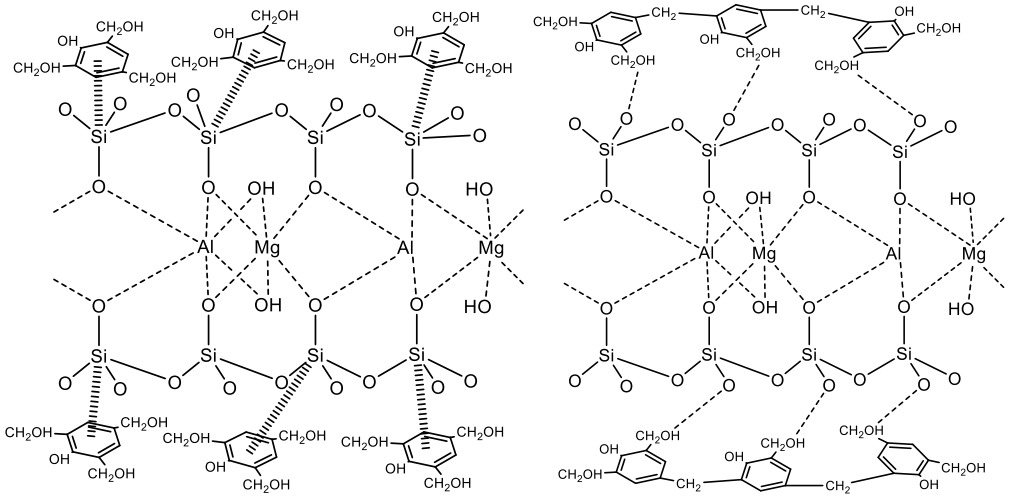


Рис. 2. Координаційні структури в олігомері на основі монтмориллоніту і фенілену

Введення монтмориллоніту слабо впливає на процес олігомеризації фенілену, але при цьому впливає на його структуру – особливо, це стосується алюмосилікатних пакетів монтмориллоніту. Можливо, при розшаруванні ці шари координують навколо себе молекули

фенілену і олігомеру. При цьому можливо відбувається два типи координації: 1) координація ароматичних кілець фенілену з кремнієм (рис. 2 *а*); 2) координація фенольних і метоксільних груп олігомеру навколо кисню (рис. 2 *б*).

Висновки

Були синтезовані олігомери на основі монтмориллоніту і фенілену. Показана можливість розшарування монтмориллоніту в олігомері після синтезу. Результати вивчення ІЧ-спектрів дають можливість припустити, що існує два типи структур в олігомері. При цьому при підвищенні концентрації монтмориллоніту відбувається перехід однієї структури в другу.

Предложено использование монтморилонита как наполнителя для получения материалов инструментального назначения. Получены олигомерные соединения на основе фенилена, структурированные данным наполнителем. По влиянию количества введенного монтморилонита на колебания атомных группировок цепей олигофенилена изучена структура полученного композиционного олигомера. Показана также интеркаляция алюмосиликатных слоев наполнителя в межцепное пространство олигофенилена.

***Ключевые слова**: олигомер, наполнитель, инструментальный композит, олигофенилен, монтмориллонит.*

E.O. Pashchenko, V.M. Bychykhin, D.O. Savchenko, S.A. Kukharenko, V.V. Shatokhin, O.V. Lajevska, I.V. Leshchuk, A.M. Chernenko, S.V. Skorohod, N.A. Shchur, A.G. Dovgan, O.M. Koshkin

V. Bakul Institute for Superhard Materials NASU, 2, Avtozavodska str., 04074, Kiev, e-mail: lab6_1@ukr.net

STUDYING OF PHENYLENE'S OLIGOMERS STRUCTURED WITH MONTMORILLONITE

The usage of montmorillonite as a filler for obtaining materials for instrumental purposes is proposed. Oligomeric compounds based on phenylene, structured by the filler are obtained. The structure of the obtained composite oligomers was studied with the influence of the montmorillonite's amount on the vibrations of the atomic groups of oligophenylene's chains. Intercalation of aluminosilicate layers into the interchain space of oligophenylene is also shown.

***Key words:** oligomer, filler, instrumental composite, oligophenylene, montmorillonite*

Надійшла 10.07.19

УДК 621.921 DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-513-516

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук, **В. М. Бичихін**; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, **В. В. Шатохін, О .В. Лажевська, І.В. Лещюк**, кандидати технічних наук; **А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. Г. Довгань, О. М. Кошкін**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, e-mail: lab6_1@ukr.net

ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ В ОЛІГОМЕРІ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ОЛІГОФЕНІЛЕНУ

Досліджено вплив монтморилоніту на структуру олігомеру на основі фенілену. Вивчено вплив pH реакційного середовища на формування структури отриманого композиційного олігомера. Показано, що підвищення концентрації лужного розчину вихідного олігофенілена приводить до зростання молекулярної маси органічних фрагментів олігомера. При цьому відбувається розшарування монтморилоніта на складові алюмосилікатні пакети. Також було запропоновано механізм утворення додаткових зв'язків типу -Si-O-C- між феніленовими і алюмосилікатними фрагментами. Дані припущення обґрунтовуються результатами ІЧ-спектроскопії.

***Ключові слова**: олігомер, наповнювач, інструментальний композит, олігофенілен, монтморилоніт*

Вступ

Взаємодія шаруватого мінерала монтморілоніта з полімерами – це один з актуальних напрямків полімерного матеріалознавства. Інтерес до цього напрямку пов'язаний з властивостями монтморілоніта і його особливостями взаємодії з макромолекулами полімеру.

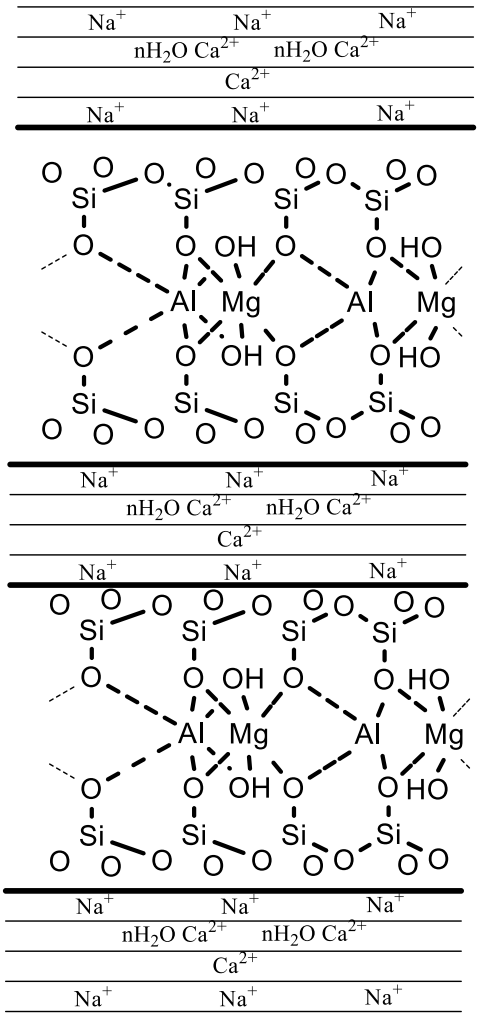


Рис. 1. Кристалічна будова монтморілоніту

Монтморілоніт – мінерал, що має шарувате розташування катіонів та аніонів в кристалічній гратці (рис. 1).

Основними частинами кристалічної решітки монтморілоніту є: 1) алюмосилікатні пакети, що складаються з кремнійкисневих тетраедрів і алюмо-магній-гідроксильних октаедрів; 2) перехідні шари між пакетами, що містять молекули води, катіони натрію, калію, кальцію, магнію.

Пакети пов'язані між собою силами Ван дер Ваальса, в результаті чого під дією зовнішніх факторів, може відбуватися їх розшарування. Зовнішніми факторами можуть бути вплив води, полярних рідин, молекул з розчинів низькомолекулярних органічних речовин, макромолекул з розчинів органічних полімерів.

В результаті взаємодії шаруватих алюмосилікатних пакетів монтморілоніту з макромолекулами полімеру може відбуватися прищеплення макромолекул на поверхні пакетів з утворенням зв'язку Si-O-C. Наявність таких зв'язків може спричиняти підвищення фізичних та механічних властивостей полімерів, змінювати характер взаємодії речовин в газовому стані з поверхнею полімерів, що є цінним при створенні газо-селективних мембран.

Відомо багато прикладів використання матеріалів на основі монтморілоніта. Однак, в літературі немає відомостей щодо використання матеріалів на основі монтморілоніта як зв'язуючого для створення шліфувального інструменту. Наш досвід свідчить про перспективність використання поліфеніленів для створення таких зв'язуючих. Початковим етапом отримання даного класу полімерів є синтез олігомерів.

Метою даної роботи було вивчення впливу кислотності реакційного середовища на синтез олігофеніленів, що містять алюмосилікатні пакети монтморілоніта.

Експериментальна частина

Для того, щоб вивчити вплив pH середовища на синтез, олігомери були отримані в такий спосіб: 1) готували 4 розчини монтморілоніту: 5 г монтморилоніту додавали в 100гр води. Після чого розчини нагрівали протягом 4 діб при температурі 40°C; 2) готували 4 розчини лугу 10; 15; 20; 30% по масі і розчиняли 4 порції фенілену по 25 г, при температурі

60°С і постійному перемішуванні протягом 4 діб; 3) після 4 діб набряклий у воді монтморилоніт додавали в 100 г розчину фенілену; отриману суміш перемішували і гріли при температурі 80 °С протягом доби; 4) через добу випадав осад олігомеру фенілену модифікованого монтморілонітом, який відфільтровували і сушили. Вплив pH середовища на процес отримання олігомерів вивчався за даними ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри оліго- і поліфенілена реєструвалися на Фур'є-спектрометрі фірми Brucker в області 400-4000 $см^{-1}$.

Результати та обговорення

Результати дослідження структури синтезованого олігомеру представлені на рис. 2.

На рис. 2 продемонстроване зростання інтенсивності смуг, що характеризують такі коливання: С=С ароматичного кільця (1610 і 1513 $см^{-1}$), С-Н в аліфатичній групі (1478 $см^{-1}$), -CH_2- зв'язку (1440 $см^{-1}$), коливання групи ОН (1370 і 1330 $см^{-1}$), С-С-ОН фенольного угрупування (1237 $см^{-1}$), С-О-С ефірного угрупування (1106 $см^{-1}$), С-О в -CH_2OH (1039 $см^{-1}$), гідроксильної групи ОН в -CH_2OH (1008 $см^{-1}$). Також з'являються смуги, що описують коливання атомної групи Si-O (514 і 470 $см^{-1}$). Не змінюється інтенсивність смуг, що характеризують коливання С-О в С-О-С (1170 $см^{-1}$).

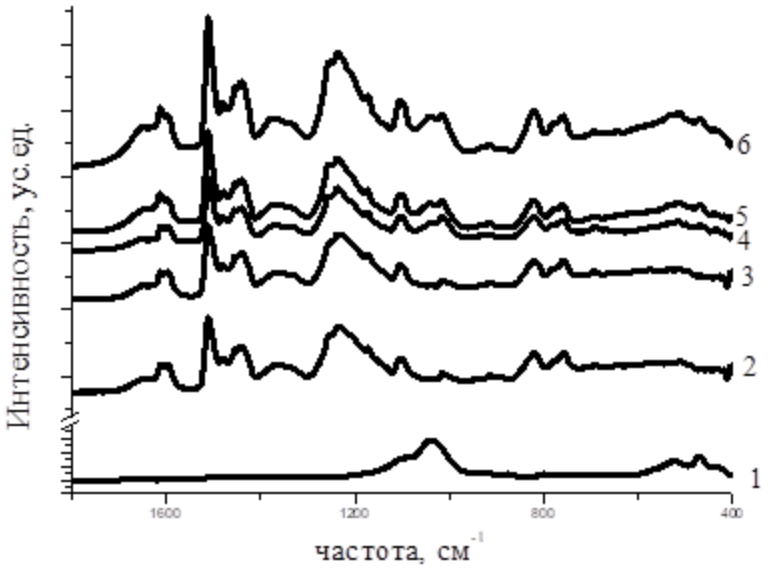


Рис. 2. Вплив кількості введеного лугу на структуру олігофенілену, де 1–спектр монтморілоніту, 2–спектр фенілену, 3,4,5,6-спектр олігомеру, отриманий на основі 10, 15, 20, 30% мас. розчину лугу відповідно

На основі цих даних можна припустити, що введення лугу приводить до утворення олігомерів з хімічними зв'язками -CH_2- і -С-О-С- між частинами органічної складової олігомери, та хімічні зв'язки типу С-О-Si з алюмосилікатними шарами (рис. 3).

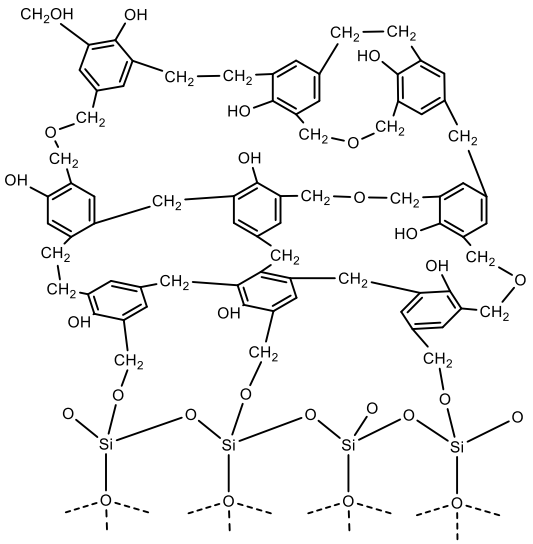


Рис. 3. Фрагмент структури олігофенілена, здатної змінюватись під впливом кислотності реакційного середовища на процес олігомеризації

Існування такої структури можна обґрунтувати наступним чином: відбувається сильне зростання інтенсивності смуг, що відповідають за коливання груп С=С в ароматичному кільці, метиленових містках -CH_2-, ефірних угруповань С-О-С. При цьому смуга 1106 $см^{-1}$, яка відповідає коливанням групи С-О-С, може також вказувати і на коливання С-О-Si. В результаті можна припустити, що в процесі олігомеризації органічні фрагменти фенілену з'єднуються між собою за допомогою містків С-О-С і -CH_2-, а з

алюмосилікатними шарами монтморілоніту утворюють хімічні зв'язки типу C-O-Si. При цьому сам монтморілоніт в процесі олігомеризації розшаровується, входячи до складу олігомеру.

Висновок

Синтез олігомерів на основі фенілену є багатоступеневим процесом. Кислотність середовища впливає на характер і кількість цих ступенів. Особливо сильно цей вплив позначається на органічній складовій олігофенілена, в якій відбувається процес зростання ланцюгів олігомера з попереднім хімічним прищепленням їх на поверхню алюмосилікатних пакетів монтморілоніту.

Исследовано влияние монтмориллонита на структуру олигомера на основе фенилена. Изучено влияние pH реакционной среды на формирование структуры полученного композиционного олигомера. Показано, что повышение концентрации щелочного раствора исходного олигофенилена приводит к росту молекулярной массы органических фрагментов олигомера. При этом происходит расслоение монтмориллонита на составляющие алюмосиликатные пакеты. Также было предложен механизм образования дополнительных связей типа –Si-O-C– между фениленовыми и алюмосиликатными фрагментами. Данные предположения обосновываются результатами ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: *олигомер, наполнитель, инструментальный композит, олигофенилен, монтмориллонит*

E.O. Pashchenko, V.M. Bychykhin, D.O. Savchenko, S.A. Kukharenko, V.V. Shatokhin, O.V. Lajevska, I.V. Leshchuk, A.M. Chernenko, S.V. Skorohod, N.A. Shchur, A.G. Dovgan, O.M. Koshkin
V. Bakul Institute for Superhard Materials NASU, 2, Avtozavodska str., 04074, Kiev, e-mail: lab6_1@ukr.net

THE INFLUENCE OF ACIDITY OF THE ENVIRONMENT ON STRUCTURAL CHANGES AFTER SYNTHESIS IN THE OLIGOMERS ON THE BASIS OF MONTHMORILLONITE AND OLIGOPHENYLENE

The effect of montmorillonite on the structure of phenylene-based oligomer was studied. The influence of the pH of the reaction medium on the formation of the structure of the obtained composite oligomer was studied. It is shown that an increase in the concentration of the alkaline solution of the initial oligophenylene leads to an increase in the molecular weight of the organic fragments of the oligomer. While this process, the exfoliation of montmorillonite into the constituent aluminosilicate packets is occured. A mechanism was also proposed for the formation of additional bonds of the –Si – O – C– type between the phenylene and aluminosilicate fragments. These assumptions are proposed with the results of IR spectroscopy.

Key words: *oligomer, filler, instrumental composite, oligophenylene, montmorillonite*

СОДЕРЖАНИЕ

В. М. Колодніцький, Н. І. Колодніцька
ВІД ВІДКРИТТЯ О. І. ЛЕЙПУНСЬКОГО ДО ДОСЯГНЕНЬ ТВОРЦІВ УКРАЇНСЬКИХ АЛМАЗІВ 3

А. К. Судаков, И. И. Мартыненко, Д. А. Судакова
НАУЧНАЯ ШКОЛА Б.А.М. – ПОКОЛЕНИЯ УЧЕНИКОВ И ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 12

A. Kozhevnykov, A. Dreus, B. Ratov, A. Sudakov
THE DRILL BITS: HISTORY AND MODERN EXPERIENCE 25

Раздел 1

ПОРОДОРАЗРУШАЮЩИЙ ИНСТРУМЕНТ ИЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Р. А. Гасанов, Ш. Х. Бекиров, А. Р.Гасанов, А. И.Зейналов, Д. Р. Гасымова, Т. А. Асланов, Ш. С. Мусаев
АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ КОЛОНН С ОКРУЖАЮЩИММАССИВОМ ПОРОД И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИХ ПРОЕКТИРОВАНИЯ 33

Г. М. Эфендиев, Г. Г. Кулиев, И. А. Пиривердиев, И. И. Джанзаков, С. К. Буктыбаева
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИНФОРМАЦИИ ПРИ ПРИНЯТИИ РЕШЕНИЙ В УПРАВЛЕНИИ ПРОЦЕССОМ БУРЕНИЯ СКВАЖИН 52

Б. Т. Ратов, Б. В. Федоров, А. Р. Байбоз, Д. Р. Коргасбеков
НОВОЕ ЛОПАСТНОЕ ДОЛОТО И ЕГО ИСПЫТАНИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ 62

А. И. Вдовиченко
К ВОПРОСУ О НЕИСЧЕРПАЕМОСТИ ГЛУБИННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ 71

Є. Р. Мрозек, І. І. Наритник, А. І. Вдовиченко
ДОСВІД БУРІННЯ ПОХИЛО-СПРЯМОВАНИХ ТА ГОРИЗОНТАЛЬНИХ СВЕРДЛОВИН ЕЛЕКТРОБУРОМ 78

А. М. Исонкин, В. Н. Ткач
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЙ НА МЕХАНИЗМ ИЗНОСА ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛМАЗОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ГОРНОЙ ПОРОДЫ 85

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
АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ ЗНОШУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО АЛМАЗОВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ 93

А. А. Каракозов, А. П. Закора, С. Н. Парфенюк, А. Ю. Остапюк
ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ ОДНОСЛОЙНЫХ АЛМАЗНЫХ КОРОНОК С НЕЧЁТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ РАДИАЛЬНЫХ РЯДОВ В УКОРОЧЕННОМ СЕКТОРЕ 102

М. С. Попова
АРМИРОВАНИЕ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА КРУПНЫМ СИНТЕТИЧЕСКИМ МОНОКРИСТАЛЛОМ 109

А. К. Судаков, Д. А. Судакова
ИЗОЛЯЦИЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ ГОРИЗОНТОВ БУРОВЫХ СКВАЖИН
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ 115

А. О. Ігнатов
ЗАКОНОМІРНОСТІ РОБОТИ ЗАБІЙНОГО МЕХАНІЗМУ ПОДАВАННЯ ПРИ
ЗАСТОСУВАННІ ГНУЧКОЇ КОЛОНИ БУРИЛЬНИХ ТРУБ..... 126

М. М. Студент, Г. В. Похмурська, А. К. Судаков, А. Р. Дзюбик, А. А. Войтович
МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШАРІВ НАПЛАВЛЕНИХ ЗА ДІЇ
МЕХАНІЧНОЇ ВІБРАЦІЇ ДЕТАЛЕЙ 133

О. М. Давиденко, А. О. Ігнатов
МЕХАНІКА ЕФЕКТИВНОГО РУЙНУВАННЯ ГІРСЬКИХ ПОРІД
ШАРОШКОВО-ЛАНЦЮГОВИМИ ДОЛОТАМИ 148

О. М. Давиденко, А. О. Ігнатов, М. О. Науменко
ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ПРОМИВАЛЬНИХ РІДИН 157

Є. М. Ставичний, А. О. Ігнатов
ОСОБЛИВОСТІ КРІПЛЕННЯ СТОВБУРА СВЕРДЛОВИНИ
У ХЕМОГЕННИХ ВІДКЛАДАХ 164

Раздел 2

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ, КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

О. И. Запорожец, И. А. Петруша, С. Н. Дуб, В. А. Михайловский, Н. А. Дордиенко,
А. А. Галкина, В. Н. Бушля, А. С. Осипов, Ю. А. Мельнийчук, Т. И. Смирнова
УПРУГИЕ СВОЙСТВА И ПЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ
И РЕЖУЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА 175

А. Н. Соколов
НОВЫЕ СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ 188

В. Ю. Долматов, А. О. Дорохов, В. Мюллюмаки, А. Веханен, В. А. Марчуков
ЗОНА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ СИНТЕЗЕ НАНОАЛМАЗОВ НА
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УГЛЕРОДА 199

И. А. Боримский
СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ $BN_{СФ}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЗАТРАВОК
МИКРОПОРОШКОВ $BN_{СФ}$ И $BN_{В}$ 206

Г. А. Петасюк, В. І. Лавріненко, Ю. В. Сирота
КІЛЬКІСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕОМЕТРИЧНОЇ ФОРМОПОДІБНОСТІ ПРОЕКЦІЇ ЗЕРЕН
ШЛІФПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ШИРОКОГО ДІАПАЗОНУ МАРОК 212

А. В. Ножкина, В. И. Костиков
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА
ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 220

Г. Д. Ильницкая, А. Н. Соколов, В. И. Лавриненко, И. Н. Зайцева, В. В. Смоквина, О. О. Пасичный, Т. Н. Беляева, Ю. П. Ущаповский
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ-РАСТВОРИТЕЛЕЙ УГЛЕРОДА Ni–Mn И Fe–Si 227

В. Г. Полторацкий
СОВМЕСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИТЕВИДНОГО И ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА АЛМАЗЕ И cBN ПРИ СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ АБРАЗИВНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОРОШКОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ШЛИФОВАЛЬНОГО ИНСТРУМЕНТА 238

А. С. Осипов, А. М. Исонкин, А. И. Быков, Н. А. Бондаренко, Ю. А. Мельнийчук, И. А. Петруша, Д. А. Стратийчук, Е. В. Слипченко, О. И. Запорожец, Т. И. Смирнова
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АЛМАЗ-$CaMg(CO_3)_2$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ ... 245

K. V. Slipchenko, V. Z. Turkevich, V. M. Bushlya, J.-E. Ståhl
cBN BASED MATERIALS WITH TiN-Al BINDER PHASE: SINTERING, STRUCTURE, PROPERTIES 254

Yu. Yu. Rumiantseva, V. N. Bushlya, I. A. Petrusha, V. Z. Turkevich
INFLUENCE OF REINFORCEMENT BY THE WHISKERS OF Si_3N_4 AND $Mg_2B_2O_5$ ON THE PROPERTIES OF cBN-BASED COMPOSITES 260

М. П. Беженар, Я. М. Романенко, Т. О. Гарбуз
ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ cBN-TiC-Al 270

О.В. Лещенко, В.И. Часнык, А.А. Бочечка, В.Г. Полторацкий
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКОЙ, И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AlN В ПОГЛОТИТЕЛЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 279

В. З. Туркевич, Л. П. Стасюк, Д. А. Стратійчук, В. М. Ткач, А. П. Закора, Ю. О. Мельнійчук, Н. М. Білявіна
ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АТП, СПЕЧЕНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ АКТИВУЮЧИХ ДОБАВОК 286

О. І. Чернієнко, В. В. Гаращенко, Д. В. Соколюк, В. М. Ткач, О. О. Матвійчук, О. О. Бочечка, Е. М. Луцак, Т. О. Куриляк
ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ АЛМАЗУ В АРГОНІ ТА ВОДНІ НА ЗМІНУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП ЇХНЬОЇ ПОВЕРХНІ ТА МОРФОЛОГІЮ ЦИХ ПОРОШКІВ ПІСЛЯ НАПИЛЕННЯ НА НИХ ТИТАНУ ТА ВОЛЬФРАМУ 293

О. В. Савіцький, В. В. Лисаковський, О. В. Бовсунівський
ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТУ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР 299

А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, L. Jaworska, В. Г. Гаргин, Е. Ф. Кузьменко, Л. А. Романко, Э. Н. Луцак, А. А. Шульженко, Н. А. Русинова
СВОЙСТВА КОМПОЗИТА С МЕДНОЙ МАТРИЦЕЙ И ДОБАВКОЙ N-СЛОЙНОГО ГРАФЕНА 304

О. О. Бочечка, Д. В. Соколюк, О М. Ісонкін, Г. Д. Ільницька, В. М. Ткач
ВПЛИВ ПОКРИТТЯ ТИТАНОМ ТА ВОЛЬФРАМОМ ПОВЕРХНІ АЛМАЗНИХ МОНОКРИСТАЛІВ НА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ВИГОТОВЛЕНИХ З НИХ ПОРОДОРУЙНІВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ 312

В. Г. Полторацкий, А. А. Бочечка, В. И. Лавриненко, В. Н. Ткач, Г. А. Петасюк, В. А. Билоченко, О. В. Лещенко, Г. С. Грищенко
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШЛИФПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И КОМПАКТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРОШКОВ cBN ТЕРМОСТОЙКИМИ ОКСИДАМИ И ХЛОРИДАМИ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО НАНЕСЕНИЯ..... 317

М. Н. Сафонова, А. А. Федотов
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ С УПРОЧНИТЕЛЯМИ ИЗ ПОРОШКОВ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА 328

А. М. Кузей, В. Е. Бабич
ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РЕЗАНИИ СТАЛИ АЛМАЗНЫМ КРУГОМ НА ИЗНОС ПОЛИКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА 335

А. П. Возняковский, И. В. Шугалей, И. И. Новикова, И. В. Бойкова, А. Ю. Неверовская, А. А. Возняковский, А. Д. Лапшина
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 2D-ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ В БИОПРЕПАРАТАХ..... 342

Раздел 3

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ И ИНСТРУМЕНТА, ОСНАЩЕННОГО ТВЕРДЫМИ СПЛАВАМИ, В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. С. Панов
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СВЯЗУЮЩЕЙ ФАЗЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА..... 351

В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, С. І. Шестаков, О. М. Барановський
ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ДІЇ ЗОВНІШНЬОГО ОДНООСЬОВОГО ТИСКУ НА ГУСТИНУ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ВК20 ТА ВН20 ПРИ ЇХ КІНЦЕВОМУ СПІКАННІ У ВАКУУМІ 362

М. М. Прокопів, О. В. Харченко
ВПЛИВ УМОВ СПІКАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ ІНСТРУМЕНТУ ІЗ ОСОБЛИВОДРІБНОЗЕРНИСТОГО СПЛАВУ WC-6CO 370

A. F. Lisovsky, S. A. Davidenko
THERMODYNAMICS OF FORMATION LIQUID INTERLAYERS IN COMPOSITE MATERIALS 377

Н. В. Литошенко
ОЦІНКА ЗАЛИШКОВИХ ТЕРМІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ В ТОНКИХ ПРОШАРКАХ КОБАЛЬТОВОЇ ЗВ'ЯЗКИ СПЛАВІВ WC-Co 384

В. П. Ботвинко
ВПЛИВ ЛЕГУЮЧИХ МІКРОДОБАВОК VC, TaC, Cr3C2 НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВН20..... 390

Н. А.Олейник, Г. Д. Ильницкая, Е. П. Виноградова, А. П. Закора, Г. А. Базалий, А. Л. Майстренко, В. Н. Ткач, Г. А. Петасюк
ВОПРОСЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЧАСТИЦ АЛМАЗА ИЗ ШЛАМА ГОРНОЙ ПОРОДЫ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ АЛМАЗНОГО БУРОВОГО И КАМНЕОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА 396

В. И. Лавриненко
АЛМАЗНАЯ ОБРАБОТКА КЕРАМИКИ: АСПЕКТ АБРАЗИВНОГО ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ ШЛАМА 401

В. А. Дутка, А. Л. Майстренко, О. І. Боримський, В. Г. Кулич
МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО СТАНУ КОМІРКИ АПАРАТУ ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ СПІКАННІ КРУПНОГАБАРИТНИХ ВИРОБІВ ІЗ КАРБІДУ БОРУ 407

В. А. Дутка, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич
ВИКОРИСТАННЯ МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ МІНІМІЗАЦІЇ ПЕРЕПАДУ ТЕМПЕРАТУРИ В ЗАГОТОВЦІ З КАРБІДУ БОРУ ПРИ ВИСОКОШВИДКІСНОМУ СПІКАННІ ПІД ТИСКОМ . 418

Е. В. Липян, О. Н. Сизоненко, Н. А. Олейник
СТРУКТУРА КАРБИДОТИТАНОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ СИНТЕЗОМ 428

В. І. Лавріненко, В. Г. Полторацький, О. О. Пасічний,
Г. А. Петасюк, В. Ю. Солод, Д. Г. Музичка
АНАЛІЗ НАЯВНОГО ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ОКСИДІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ТЕРМОСТІЙКИМИ ОКСИДАМИ АЛМАЗНИХ ШЛІФПОРОШКІВ З МЕТОЮ ДОПРАВЛЕННЯ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЗОНУ ОБРОБКИ 436

В. І. Часник, Д. В. Часник, І. П. Фесенко, П. Я. Радченко, О. М. Кайдаш, О. І. Гетьман
ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ПОРОШКУ МОЛІБДЕНУ НА ФОРМУВАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ AlN–КОМПОЗИТІВ 441

В.Г. Полторацкий, А.А. Бочечка, В.И. Лавриненко, О.В. Лещенко, О.О. Пасичный,
Ю.П. Ущаповский, В.А. Скрябин, В.Ю. Солод
АБРАЗИВНАЯ СПОСОБНОСТЬ СТАВРОЛИТОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА. ПРИМЕНЕНИЕ СТАВРОЛИТА В АБРАЗИВНЫХ ПАСТАХ И В ШЛИФОВАЛЬНОМ ИНСТРУМЕНТЕ 449

О. М. Кайдаш
ВПЛИВ КИСНЮ НА РІДКОФАЗНЕ СПІКАННЯ КЕРМЕТІВ З НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ TiN–Ni 455

Ю. Д. Філатов, В. І. Сидорко, С. В. Сохань, С. В. Ковальов, А. М. Панова,
В. А. Ковальов, В. В. Гаращенко, А.Г. Вєтров
ВПЛИВ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСНОЇ СИСТЕМИ НА ПОКАЗНИКИ ПОЛІРУВАННЯ ПІДКЛАДОК ІЗ СИТАЛУ 462

І. О. Гнатенко, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, В. А. Лукаш, А. Л. Майстренко,
Г. А. Базалій, С. Д. Заболотний
ВПЛИВ ЗВАРЮВАННЯ ТЕРТЯМ З ПЕРЕМІШУВАННЯМ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ВИСОКОМІЦНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ 469

В. А. Мечник, Н. А. Бондаренко, В. Н. Колодницкий,
С. Н. Дуб, В. И. Закиев, И. М. Закиев
ТРИБОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ Fe–Cu–Ni–Sn И Fe–Cu–Ni–Sn–VN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ 476

Л. М. Девін, С. В. Ричев
ПАРАМЕТРИ ПЕРЕРІЗУ ЗРІЗУ ПРИ КОСОКУТНОМУ ТОНКОМУ ТОЧІННІ РАДІУСНИМ ІНСТРУМЕНТОМ 488

В. Н. Ткач, А. П. Денисенко, В. В. Белорусец, Т. Н. Беляева, Е. Ф. Кузменко
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СТЕКЛА ПРИ ШЛИФОВАНИИИ ПОЛИРОВАНИИ. МЕХАНИЗМ ЕГО УДАЛЕНИЯ 496

С. А. Кухаренко
ВПЛИВ ПОРОШКІВ НТМ НА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ
В СКЛОКОМПОЗИТАХ ПРИ ТЕРМООБРОБЦІ 500

В. С. Гаврилова, С. В. Жильцова, Є.О. Пащенко, В. І. Штомпель
ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ
КОМПОЗИТІВ З МЕТАЛЕВИМИ ПІДКЛАДКАМИ НА СТРУКТУРУ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ .. 505

Є. О. Пащенко, В. М. Бичихін; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, В. В. Шатохін,
О. В. Лажевська, І. В. Лещук, А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур,
А. Г. Довгань, О. М. Кошкін
ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕНІЛЕНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ
СТРУКТУРОВАНИХ МОНТМОРИЛОНІТОМ..... 510

Є. О. Пащенко, В. М. Бичихін; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, В. В. Шатохін,
О. В. Лажевська, І. В. Лещук, А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур,
А. Г. Довгань, О. М. Кошкін
ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ В
ОЛІГОМЕРІ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ОЛІГОФЕНІЛЕНУ 513

CONTENTS

V. M. Kolodnitskyi, N. I. Kolodnitska
FROM THE DISCOVERY OF O. I. LEIPUNSKY TO THE ACHIEVEMENTS OF THE CREATORS OF UKRAINIAN DIAMONDS 3

A. Sudakov, I. Martynenko, D. Sudakova
SCIENTIFIC SCHOOL B.A.M. – GENERATIONS OF SCIENTIFIC AND INNOVATIVE TECHNOLOGIES..... 12

A. Kozhevnykov, A. Dreus, B. Ratov, A. Sudakov
THE DRILL BITS: HISTORY AND MODERN EXPERIENCE..... 25

Section 1

ROCK-DESTRUCTION TOOL MADE FROM SUPERHARD MATERIALS AND TECHNOLOGY OF ITS APPLICATION

R. A. Hasanov, Sh. Kh. Bekirov, A. R. Hasanov, A. I. Zeynalov, C. R. Gasimova, T. A. Aslanov, Sh. S. Musayev
ANALYSIS OF THE MECHANISM OF THE INTERACTION OF OPERATIONAL COLUMNS WITH THE ENVIRONMENT OF BREEDS AND DEVELOPMENT OF THE TECHNIQUE OF THEIR DESIGN 33

G. M. Efendiyev, H. H. Guliyev, I. A. Piriverdiyev, I. I. Dzhanzakov, S. K. Buktybayeva
METHODS AND MEANS OF IMPROVING THE QUALITY OF INFORMATION DURING DECISION-MAKING IN THE MANAGEMENT OF THE PROCESS OF DRILLING WELLS 52

B. T.Ratov1, B. V. Fedorov, A. R. Baiboz, D. R.Korgasbekov
NEW VANISHING CHIP AND ITS TESTS IN LABORATORY CONDITIONS 62

A. I. Vdovychenko
TO THE QUESTION OF INEXHAUSTIBLE HYDROCARBON RESOURCES 71

Ye. R. Mrozek, I. I. Narytnyk, A. I. Vdovychenko
EXPERIENCE OF DRILLING OF HIDDEN-DIRECTED AND HORIZONTAL BOREHOLES 78

A. M. Isonkin, V. N. Tkach
EFFECT OF THERMODYNAMIC CYCLIC LOADS FOR HIGH-STRENGTH DIAMOND WEAR MECHANISM DESTROYING MOUNTAIN BREED 85

O. Vynohradova, A. Maystrenko, R. Schmegera, A. Manokhin, G. Ilnitska, N. Oliinyk, G. Petasyuk, V. Tkach, O.Vasylchuk, L. Bologova
THE ANALYSIS OF PRODUCTS OF WEAR OF DIAMOND - CONTAINING COMPOSITE MATERIAL..... 93

A. A. Karakozov, A. P. Zakora, S. N. Parfenyuk, A. Yu. Ostapyuk
JUSTIFICATION OF CONSTRUCTIONS OF SINGLE-LAYER DIAMOND CROWNS WITHOBSONGNUM NUMBER OF RADIAL SERIES IN THE REDUCED SECTOR 102

M. S. Popova
REINFORCEMENT OF ROCK CUTTING TOOL BY LARGE SYNTHETIC MONOCRYSTAL... 109

A. Sudakov, D. Sudakova
ABSORBING HORIZONS INSULATION OF DRILLING WELLS THERMOPLASTIC MATERIALS 115

A. O. Ihnatov
CONFORMITIES TO LAW WORK OF BACKWALL DEVICE ARE AT APPLICATION OF COILED TUBING 126

M. Student, H. Pokhmurs'ka, A. Sudakov, A. Dzyubyk, A. Voitovych
MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CLADED LAYERS OF CORE WIRE FOR MECHANICAL VIBRATION OF PARTS 133

O. M. Davydenko, A. O. Ihnatov
MECHANICS OF EFFECTIVE DESTRUCTION OF ROCKS BY CHAIN-DRILLING BITS ROLLINGCUTTER 148

O.M. Davydenko, A.O. Ihnatov, M.O. Naumenko
ESTIMATION OF PROPERTIES OF THE ACTIVATED WASHINGS LIQUIDS 157

Ye. M. Stavychnyi, A. O. Ihnatov
THE SPECIFICS OF FASTENING OF BARREL OF BORE HOLE IN CHEMOGENIC DEPOSITS 164

Section 2

TOOL, STRUCTURAL AND FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON DIAMOND AND CUBIC BORON NITRIDE

O. I. Zaporozhets, I. A. Petrusha, S. N. Dub, V. A. Mykhailovskyi, N. A. Dordienko, A. A. Halkina, V. N. Bushlya, A. S. Osipov, Yu. A. Melniichuk, T. I. Smirnova
ELASTIC PROPERTIES AND PLASTICITY OF THE POLYCRYSTALS AND CUTTING COMPOSITE MATERIALS ON A BASE OF CUBIC BORON NITRIDE 175

A. N. Sokolov
NEW SUPERHARD MATERIALS: THEORY AND EXPERIMENT 188

V. Yu. Dolmatov , A. O. Dorokhov, V. Myllymaki, A. Vehanen, V. A. Marchukov
CHEMICAL REACTIONS ZONE AT NANODIAMONDS DETONATION SYNTHESIS ON PHASE DIAGRAM OF CARBON 199

I. O. Borymskyi
SYNTHESIS OF cBN CRYSTALS WITH APPLICATIONOF hBN AND wBN MICROPOWDERS AS FUSES 206

G. A. Petasyuk, V. I. Lavrinenko, Sirota Yu. V.
QUANTITATIVE STUDIES OF GEOMETRIC SHAPE-SIMILARITY OF PROJECTION OF GRAINS OF GRINDING POWDERS OF SYNTHETIC DIAMOND FOR WIDE RANGE OF MARKS 220

A. V. Nozhkina, V. I. Kostikov
INFLUENCE OF CHEMICALLY ACTIVE CARBON ELEMENTS FOR THERMAL RESISTANCE OF DIAMOND CONTAINERS COMPOSITION MATERIALS 200

G. D. Ilnytska, A. N. Sokolov, V. I. Lavrinenko, I. N. Zaitseva, V. V. Smokvina, O. O. Pasichny,T. N. Beliaeva, Yu. P. Uschapovsky
PHYSICO-MECHANICAL AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC DIAMOND POWDERS, SYNTHESIZED WITH THE USE OF Ni–Mn AND Fe–Si CARBON SOLVENTS 227

V. G. Poltoratskiy
CO-CRYSTALLIZATION OF FILAMENTOUS AND GLOBULAR CARBON ON DIAMOND AND cBN DURING PRODUCTION OF COMPOSITE ABRASIVE THERMOSTABLE POWDERS INTENDED FOR GRINDING TOOLS..... 238

A. S. Osipov, A. M. Isonkin, A. I. Bykov, N. A. Bondarenko, Yu. A. Melniichuk, I. A. Petrusha, D. A. Stratiichuk, K. V. Slipchenko, O. I. Zaporozhets, T.I. Smirnova,
EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON THE CONTENT AND PROPERTIES OF THE DIAMOND-CaMg(CO 3) 2 COMPOSITE OBTAINED BY THERMOBARIC SINTERING..... 245

K. V. Slipchenko, V. Z. Turkevich, V. M. Bushlya, J.-E. Ståhl
cBN BASED MATERIALS WITH TiN-Al BINDER PHASE: SINTERING, STRUCTURE, PROPERTIES 254

Yu. Yu. Rumiantseva, V. N. Bushlya, I. A. Petrusha, V. Z. Turkevich
INFLUENCE OF REINFORCEMENT BY THE WHISKERS OF Si_3N_4 AND $Mg_2B_2O_5$ ON THE PROPERTIES OF cBN-BASED COMPOSITES 260

M. P. Bezhenar, Ya. M. Romanenko, T. O. Garbuz
FEATURES OF THE FORMATION OF THE COMPOSITE STRUCTURE OF cBN-TIC-Al SYSTEM..... 270

O. V. Leshchenko, V. I. Chasnyk, O. O. Bochechka, V. G. Poltoratskiy
USING COMPOSITE DIAMOND-CONTAINING MATERIALS STRUCTURED WITH CARBON BINDER AND CERAMIC MATERIALS BASED ON AlN IN MICROWAVE RADIATION ABSORBERS 279

V. Z. Turkevich, L. P. Stasiuk, D. A. Stratiichuk, V. N. Tkach, A. P. Zakora, Yu. A. Melniichuk,N. N. Beliavina
INVESTIGATION OF THE STRUCTURE FORMATION DURING SINTERING PCD IN HPHT CONDITION..... 286

O. I. Chernienko, V. V. Garashchenko, D. V. Sokoliuk, V. M. Tkach, O. O. Matviichuk, O. O. Bochechka, E. M. Lutsak, T. O. Kuryliak
INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN AN ARGON AND HYDROGEN ON CHANGES IN THE FUNCTIONAL GROUPS ON THE SURFACE OF NANOSIZED DIAMOND POWDER; MORPHOLOGY OF DIAMOND POWDER AFTER DEPOSITION OF TITANIUM AND TUNGSTEN ON THEIR SURFACE. 293

O. V. Savitskyi, V. V. Lysakovskyi, O. V. Bovsunivskyi
RESISTANCE OF GRAPHITE MATERIALS UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMTERATURE..... 299

A. A. Shulzhenko, A. N. Sokolov, L. Jaworska, V. G. Gargin, E. F. Kuzmenko, L. A. Romanko, E. N. Lutsak, A. A. Shulzhenko, N. A. Rusinova
PROPERTIES OF COMPOSITE WITH COPPER MATRIX AND ADDITION OF N-LAYER GRAPHEN 304

O. O. Bochechka, D. V. Sokoliuk, O.M. Isonkin, H. D. Ilnytska, V. M. Tkach
THE EFFECT OF TITANIUM AND TUNGSTEN COATING THE SURFACE
OF DIAMOND MONOCRYSTALS ON THE WEAR RESISTANCE
OF ROCK-CUTTING ELEMENTS MADE FROM THEM.....312

V. G. Poltoratskiy, O. O. Bochechka, V. I. Lavrinenko, V. N. Tkach,
G. A. Petasyuk, V. A. Bilochenko, O. V. Leshchenko, G. S. Grishchenko
MODIFICATION OF SYNTHETIC DIAMOND GRINDING POWDERS AND COMPACTS
BASED ON cBN MICRON POWDERS WITH THERMALLY STABLE OXIDES
AND HLORIDES USING THE METHOD OF LIQUID-PHASE DEPOSITION.....317

M. N. Safonova, A. A. Fedotov
THE SPECIFICS OF HARDENING MECHANISMS IN METALLIC MATRIX COMPOSITION...328

A. M. Kuzei, V. E. Babich
THE IMPACT OF FRICTIONAL INTERACTION WHEN CUTTING
BECAME THE DIAMOND WHEEL ON WEAR OF POLYCRYSTALS OF DIAMOND.....335

A. P. Voznaykovskii, I. V. Shugaley, I. I. Novikova, I. V. Boykova, A. Yu. Neverovskaya,
A. A. Vozniakovskii, A. D. Lapshina
COMPARATIVE STUDIES OF THE EFFECTIVENESS OF USAGE OF 2D GRAPHENE
STRUCTURES OF VARIOUS PREHISTORY IN BIOPREPARATIONS.....342

Section 3

DEVELOPMENT AND APPLICATION IN DIFFERENT INDUSTRIAL BRANCHES OF MACHINERY AND TOOLS EQUIPPED WITH HARD ALLOYS

V. S.Panov
THE INFLUENCE OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF BINDER PHASE
ON HARD ALLOYS SERVICE PROPERTIES.....351

V. P. Bondarenko, M. O. Yurchuk, S. I. Shestakov, A. M. Baranovsky
THE EFFECT OF THE DURATION OF EXTERNAL UNIAXIAL COMPRESSION ON THE
DENSITY OF HARD ALLOYS VK20 AND VN20 DURING THEIR FINAL SINTERING IN
VACUUM.....362

N. M. Prokopiv, O. V. Kharchenko
THE INFLUENCE OF SUCTIONING CONDITIONS ON THE PROPERTIES
AND THE PERFORMANCE OF THE INSTRUMENT OF THE SPECIFIC 370

A. F. Lisovsky, S. A. Davidenko
THERMODYNAMICS OF FORMATION LIQUID INTERLAYERS
IN COMPOSITE MATERIALS 377

N. V. Lytoshenko
ESTIMATION OF THERMAL RESIDUAL STRESSES INTHINCOBALT
BOND LAYERS OF THE WC–Co HARDMETAL.....384

V. P. Botvinko
THE OFF MIKROADDITIVES OF VC, TaC, Cr_3C_2 EFFEKT ON THE STRUCTURE AND
PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HARD ALLOY VN20 390

N. Oliinyk, G. Ilnitska, O. Vynohradova, A. Zakora, G. Bazaliy,
A. Maistrenko, V. Tkach, G. Petasyuk
RESOURCE-SAVING ISSUES WHEN RECOVERING DIAMOND PARTICLES
FROM ROCK SLUDGE, WHICH WAS FORMED DURING THE OPERATION
OF THE DIAMOND DRILLING AND STONE-WORKING TOOL 396

V. I. Lavrinenko
DIAMOND MACHINING CERAMICS: INFLUENCE OF ABRASIVE
PARTICLE ASPECT OF SLUDGE 401

V. A. Dutka, A. L. Maystrenko, O. I. Borimsky, V. G. Kulich
MODELING OF THE THERMAL STATE OF A HIGH PRESSURE
APPARATUS CELL DURING THE SINTERING OF LARGE-SIZED
CARBIDE BORON PRODUCTS 407

V. A. Dutka, A. L. Maystrenko, V. G. Kulich
USING OF MODELLING FOR MINIMIZATION OF TEMPERATURE
DROP IN B4C-SAMPLE DURING HIGH-SPEED SINTERING UNDER PRESSURE 418

Ye. V. Lypian, O. M. Syzonenko, N. O. Oliinyk
STRUCTURE OF TITANIUM CARBIDE HARD METALS OBTAINED BY ELECTRIC
DISCHARGE SYNTHESIS METHODS 428

V. I. Lavrinenko, V. G. Poltoratskiy, O. O. Pasichnyi, G. A. Petasyuk,
V. Yu. Solod, D. G. Muzichka
ANALYSIS OF THE EXISTING RELATIONSHIP BETWEEN THE PHYSICAL PROPERTIES
OF OXIDES FOR TO OBTAIN MODIFIED HEAT RESISTANCE OXIDES OF DIAMOND
POWDERS WITH THE AIM OF DELIVERY OXIDE MATERIALS IN PROCESSING ZONE 436

V. I. Chasnyk, D. V. Chasnyk, I. P. Fesenko, P. Ya. Radchenko, Kaidash O. M., Hetman O. I.
INFLUENCE OF MOLYBDEN POWDER DISPERSION ON FORMATION
OF ALN–COMPOSITE DIELECTRIC PROPERTIES 441

V. G. Poltoratskiy, O. O. Bochechka, V. I. Lavrinenko, O. V. Leshchenko, O. O.Pasichnyy,
Yu. P. Ushchapovskiy, V. A. Skriabin, V. Yu. Solod
ABRASIVE ABILITY OF STAUROLITE MINERAL CONCENTRATE.
USE OF STAVROLIT IN ABRASIVE PASTES AND IN GRINDING TOOLS 449

O. M. Kaidash
EFFECT OF OXYGEN ON LIQUID-PHASE SINTERING CERMETS
FROM NANODISPERSED SYSTEMS TiN–Ni 455

Y. D. Filatov, V. I. Sidorko, S. V. Sokhan, S. V. Kovalev, A. N. Panova,
V. A. Kovalev, V. V. Garaschenko, A. G. Vetrov
INFLUENCE OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE DISPERSE
SYSTEM ON POLISHING INDICATORS SUBSTRATE FROM SITALL 462

I. Hnatenko, N. Oliinyk, G. Ilnitska, V. Lukash, A. Maistrenko, G. Bazaliy, S. Zabolotnyi
THE EFFECT OF FRICTION STIR WELDING ON CORROSION RESISTANCE OF HIGH
STRENGTH ALUMINUM ALLOYS 469

V. A. Mechnik, N. A. Bondarenko, V. M. Kolodnitskyi, S. N. Dub1; V. I. Zakiev, I. M. Zakiev
TRIBOLOGY OF Fe–Cu–Ni–Sn AND Fe–Cu–Ni–Sn–VN COMPOSITES OBTAINED BY
POWDER METALLURGY METHODS 476

L. N. Devin, S. V. Rychev
CUTTING SECTION PARAMETRS FOR OBLIQUE FINE TURNING WITH
A RADIUS TOOL 488

V. N. Tkach, A. P. Denisenko, V. V. Belorusets, T. N. Belyaeva, E. F. Kuzmenko
GLASS DISPERSION DURING HIS GRINDING AND POLISHING.
MECHANISM OF HIS REMOVAL 496

S. A. Kukharenko
INFLUENCE OF POWDERS OF SHM IN STRUCTURAL CONVERGATIONS OF GLASS-CERAMIC COMPOSITES AT THERMAL PROCESSING 500

V. S. Havrylova, S. V. Zhyltsova, E. O. Pashchenko, V. I. Shtompel
THE EFFECT OF THE INTERACTION BETWEEN THE POLYMERIC MATRIX OF THE EPOXY-POLYSILOXANE COMPOSITES AND METAL SUBSTRATES ON THE STRUCTURE OF THE PHASE SEPARATION BOUNDARY 505

E.O. Pashchenko, V.M. Bychykhin, D.O. Savchenko, S.A. Kukharenko, V.V. Shatokhin,
O.V. Lajevska, I.V. Leshchuk, A.M. Chernenko, S.V. Skorohod, N.A. Shchur, A.G. Dovgan,
O.M. Koshkin
STUDYINGOFPHENYLENE'S OLIGOMERS STRUCTURED WITH MONTMORILLONITE 510

E. O. Pashchenko, V. M. Bychykhin, D. O. Savchenko, S. A. Kukharenko,
V. V. Shatokhin, O. V. Lajevska, I. V. Leshchuk, A. M. Chernenko, S. V. Skorohod,
N. A. Shchur, A. G. Dovgan, O. M. Koshkin
THE INFLUENCE OF ACIDITY OF THE ENVIRONMENT ON STRUCTURAL CHANGES AFTER SYNTHESIS IN THE OLIGOMERS ON THE BASIS OF MONTHMORILLONITE AND OLIGOPHENYLENE 513

Наукове видання

ПОРОДОРУЙНІВНИЙ ТА МЕТАЛООБРОБНИЙ ІНСТРУМЕНТ - ТЕХНІКА І ТЕХНОЛОГІЯ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Збірник наукових праць

(рос., укр. мовами)

XXII випуск

Наукові редактори	к.т.н. О. М. Соколов
	к.т.н. Т. І. Смірнова
	Е. М. Луцак
Комп'ютерна верстка	О. М. Соколов
	Е. М. Луцак