



## МИКРОСТРУКТУРА ТВЕРДОСПЛАВНОЙ МАТРИЦЫ WC-CO-VN ДЛЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ БУРОВЫХ ИНСТРУМЕНТОВ

Н.А.Бондаренко\*<sup>1</sup>, В.А.Мечник<sup>1</sup>, Р.А.Гасанов<sup>2</sup>, В.Н.Колодницкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина;

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

### Microstructure of WC – Co – VN Carbide Catrrix for Drilling Tools Diamond-Containing Materials

N.A.Bondarenko\*<sup>1</sup>, V.A.Mechnik<sup>1</sup>, R.A.Hasanov<sup>2</sup>, V.N.Kolodnitsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Superhard Materials, Ukraine National Academy of Sciences , Kiev, Ukraine;

<sup>2</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

#### Abstract

The results of studies aimed at improving the structure and performance characteristics of carbide matrices WC-Co samples, formed by cold pressing and thereafter hot pressing, for drilling tools diamond-containing materials. It is shown that the introduction of vanadium nitride in an amount of 3% into the composition of the starting materials 94WC-6Co provides an increase in the hardness of the sample from 22.8 to 34.2 GPa, the strength limit in compression from 4800 to 5340 MPa and bending from 2200 to 2280 MPa, as well as reduction of wear intensity from  $1710 \times 10^{-6}$  to  $5200 \times 10^{-6}$  g/m. The revealed effect of the formation of a fine-grained structure of a carbide matrix WC-Co-VN with increased mechanical and operational characteristics indicates the need for their use in the development of effective tools for drilling oil and gas wells.

#### Keywords:

Composite;  
Hot pressing;  
Structure;  
Hardness;  
Wear.

© 2020 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

### Введение

Композиционные алмазосодержащие материалы (КАМ) на основе твердых сплавов WC-Co характеризуются широким спектром механических и эксплуатационных свойств, а также химической инертностью к реагентам бурового раствора [1]. Этим обусловлено широкое применение данных КАМ в инструментах для бурения нефтяных и газовых скважин [2,3]. В промышленных условиях рассматриваемые КАМ изготавливают методами порошковой металлургии, в частности горячим прессованием. Окончательная структура таких КАМ формируется при температуре 1350–1450 °С и давлении 20–40 МПа [4]. Механические и трибологические свойства таких композитов обуславливаются химическим составом, структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от свойств их составляющих, способа и технологических режимов спекания [5]. В последнее время интерес к таким КАМ усилился в связи с разработкой мелкозернистой структуры твердосплавной матрицы. Наличием

мелкозернистой структуры твердосплавной матрицы обусловлено значительное изменение физико-механических КАМ и, соответственно, служебных и эксплуатационных характеристик буровых инструментов.

Об актуальности данной тематики свидетельствует то, что в последнее время появилось много обзорных работ, охватывающих в той или иной мере проблемы формирования мелкозернистой структуры твердосплавной матрицы с улучшенными свойствами КАМ [6–9]. В основе этих исследований лежит изучение фазовых диаграмм и структурных особенностей композитов, полученных в зависимости от способа и режимов спекания, что связано с существованием зависимости «состав-структура-дисперсность-свойство». Однако эта тематика в целом все же нуждается в дополнительном анализе. Для улучшения свойств КАМ в их состав вводят различные соединения переходных металлов. Известно положительное влияние диборида хрома (CrB<sub>2</sub>) [10], силицида хрома (CrSi<sub>2</sub>) [11], нитрида ниобия (NbN) [12], а также некоторых нанодисперсных добавок порошков карбидов ванадия, хрома, тантала, которые играют роль ингибиторов роста

\*E-mail: bond@ism.kiev.ua

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20200300441>

зерен основной фазы WC при спекании [13,14] на структуру и свойства КАМ.

Для оптимизации и прогнозирования трибологических характеристик КАМ необходимо учитывать, что в процессе работы на их износостойкость оказывают влияние развиваемые контактные нагрузки [15] и температуры [16,17], напряженно-деформированное состояние матрицы [18,19], а также «степень» оснащенности рабочей поверхности инструмента КАМ [20]. На износостойкость КАМ могут влиять такие физические свойства как твердость, модуль упругости, вязкость разрушения и особенности фазового состава. Особенности структуры таких материалов (размер зерен, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и оказывают влияние на их свойства [21]. Поэтому особенно актуальными являются исследования повышения износостойкости существующих и создание новых КАМ с необходимым комплексом физико-механических свойств.

Одним из наиболее эффективным способом повышения прочности материалов является дисперсионное упрочнение наноразмерными частицами карбидов и нитридов переходных металлов [22-25]. Применительно к матрицам КАМ это возможно при высокой плотности прессовок, когда процессы спекания протекают достаточно быстро. Исходя из изложенного, представляется, что чрезвычайно эффективным для измельчения зерна в рассматриваемой системе могут служить нитриды переходных металлов, в первую очередь нитрид ванадия (VN). Это обусловлено следующими факторами:

- нитрид ванадия имеет более низкий параметр кристаллической решетки по сравнению с другими тугоплавкими соединениями, что обеспечивает минимальную дилатацию на межфазной границе нитрид-матрица и способствует реализации большего эффекта упрочнения [26, 27];
- известно [28,29], что нитриды и карбонитриды переходных металлов широко используются для снижения интенсивности износа режущего инструмента;

Однако, как показывает анализ литературных данных, изучение микроструктурного состояния в рассматриваемой системе применительно к КАМ не проводилось.

Цель настоящей работы - исследовать особенности формирования микроструктуры и ее влияние на износостойкость композитов 94WC-6Co и 91WC-6Co-3VN (здесь и далее составы композитов представлены в % по массе), полученных горячим прессованием при окончательных температурах 1450 °С и давлении 30 МПа и проанализировать связь структурно-фазовых превращений с характеристиками конечной структуры.

### Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов композитов диаметром 10 мм и толщиной 8 мм методом горячего прессования были использованы смеси порошков

94WC-6Co (образец 1) и 91WC-6Co-3VN (образец 2). Для приготовления этих смесей использовали порошки карбида вольфрама WC с размером частиц 5-50 мкм, кобальта Co ПК-1у (ГОСТ 97-97) с размером частиц 5-50 мкм и нитрида ванадия (CAS RN 24646-85-3, «ONYXMET, Poland») с размерами частиц от 0.1 до 0.7 мкм. Смеси порошков перемешивали всухую в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 часов. Скорость вращения смесителя составляла 200 об./мин. Затем приготовленные смеси при комнатной температуре прессовали на гидравлическом прессе в стальных пресс-формах при давлении 700 МПа. Прессованные образцы перекадывали в графитовые пресс-формы и подвергали спеканию горячим прессованием при повышении температуры от 20 до 1450 °С и давлении - от 0.5 до 30 МПа в течение 12 мин. Нагревание до температуры изостатической выдержки осуществляли с постоянной скоростью 200 °С/мин

Морфологию и распределение кристаллитов по размерам в частицах порошка нитрида ванадия и исходных смесях производились по снимкам частиц с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106И (Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 30 кВ. Для анализа получали с каждого образца не менее двадцати изображений. Расчеты химического состава осуществляли по методике ZAF коррекции и программного пакета Magelanes 3.1.

Погрешности определения: для тяжелых элементов ~0.01% масс. и легких ~1% масс. Электронно-микроскопические исследования тонких фольг от спеченных образцов и соответствующие дифракционные картины проводили на трансмиссионном электронном микроскопе ТЭМ-125 (Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 125 кВ при разрешении 0.18 нм. Оценку межплоскостных расстояний по микроэлектроннограммам (МЭГ) проводили с использованием внутреннего эталона MgO. Количественный фазовый состав композита рассчитывали методом плотнопрофильного анализа с использованием пакета MAUD. Тонкие фольги толщиной ~100 нм от спеченных образцов для исследования микроструктуры получили методом электрополировки в растворе  $\text{HClO}_4 + 30\% \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Рентгенограммы от образцов получали с помощью дифрактометра ДРОН 4.13С в излучении медного анода в геометрии Брэгга-Бретано в диапазоне углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Рентгенофазный анализ осуществляли по стандартной методике с использованием программного пакета X-powder [30]. Дифракционный спектр образцов в виде набора уточненных значений межплоскостного расстояния  $d_i$  кристаллической решетки фазы и относительной интенсивности рефлексов этой фазы  $I_i$  идентифицировали, сравнивая с эталонным, с помощью картотеки ASTM-ICPDS [31].

Твердость образцов изучали на микротвердометре ПМТ-3 индентором Виккерса при нагрузке 50 Г (~0.49 Н). Размеры отпечатков измеряли на

микроскопе NU-2E фирмы «Carl Zeiss Iena» при увеличении 750 в режиме фазового контраста.

Испытания образцов КАМ на износостойкость проводили на специальном стенде при шлифовании кварцевого песчаника при вертикальной нагрузке 50 кГ, скорости вращения 4 м/с в течение 600 с. В процессе испытания определяли массовый износ образца  $m$  путем его взвешивания на аналитических весах ВЛА-20г-М (точность 4 мг) и интенсивность изнашивания  $I_m (I_m = m/L)$ . Статистический анализ экспериментальных данных выполняли по параметрическим критериям нормального распределения вариант, стандартное отклонение средних значений - по общепринятой методике.

### Результаты исследований и их анализ

*Морфология исходных частиц и состояние порошковых смесей для спекания образцов.* Результаты исследования морфологии нанокристаллического порошка нитрида ванадия методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и гистограмма распределения зерен по размерам представлены на рисунке 1.

Видно (рис. 1а), что сформировались агломераты первичных частиц двух порядков. Агломераты первого порядка - сферической формы, размером менее 0.1 мкм. Они формируют агломераты второго порядка неправильной многоугольной, со скошенными углами, и округлой форм. Основной размер агломератов второго порядка - 0.3 мкм, а единичные достигают 1 мкм. Скорее всего, агломераты образуются за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Размер кристаллитов в порошке нитрида ванадия колеблется в интервале от 0.1 до 0.7 мкм (рис.1б). Размер наиболее крупных (больше 0.3 мкм) достигает 0.7 мкм, хотя вклад их относительно невелик и не превышает 5%.

Таким образом, по данным электронной микроскопии частицы в исследуемом порошке характеризуются наноразмерами и межчастичной адгезией нанокристаллитов. В препарате

еще содержатся более мелкие частицы (менее разрешающей способности прибора), о их наличие можно судить по наличию гало на рентгенограмме.

Частицы порошка карбида вольфрама (WC) с размерами 3-8 мкм имеют преимущественно неправильную (округлую) форму и плотную структуру, на их поверхности наблюдаются наплывы металла (рис.2а). На исследованных участках наблюдаются также частицы карбида вольфрама как меньшего (~1 мкм), так и большего (~10 мкм) размера. Размер частиц в порошке WC колеблется в интервале от 2 до 10 мкм (рис.2б).

Частицы порошка кобальта (Co) с размерами 2-7 мкм как и частицы карбида вольфрама имеют преимущественно округлую форму и плотную структуру (рис.3а). Округлая форма частиц хорошо способствует их плотной укладке в насыпном состоянии.

Размер частиц в порошке кобальта колеблется в интервале от 2 до 10 мкм (рис.3б). Основная фракция частиц составляет ~ 6 мкм.

Частицы порошка карбида вольфрама и кобальта в приготовленной смеси 94WC-6Co для спекания образца твердосплавной матрицы характеризуются относительно равномерным распределением, их размер колеблется в интервале 2-10 мкм (рис.4а). Форма и размеры порошков карбида вольфрама, кобальта и нитрида ванадия в смеси 91WC-6Co-3VN по сравнению с отдельными частицами в смеси 94WC-6Co практически не изменились (рис. 4б). На фоне крупных частиц карбида вольфрама и кобальта видны очень мелкие частицы нитрида ванадия, размер которых не превышает 1 мкм.

*Результаты рентгеноструктурных исследований.* Дифрактометрические исследования показали, что нитрид ванадия (VN) в начальном состоянии имеет трехфазную структуру (рис.5). Так, на рентгенограмме из порошка VN (рис.5) зарегистрированы интерференционные рефлексы от плоскостей (111) (200) для фаз VN (кубический) с

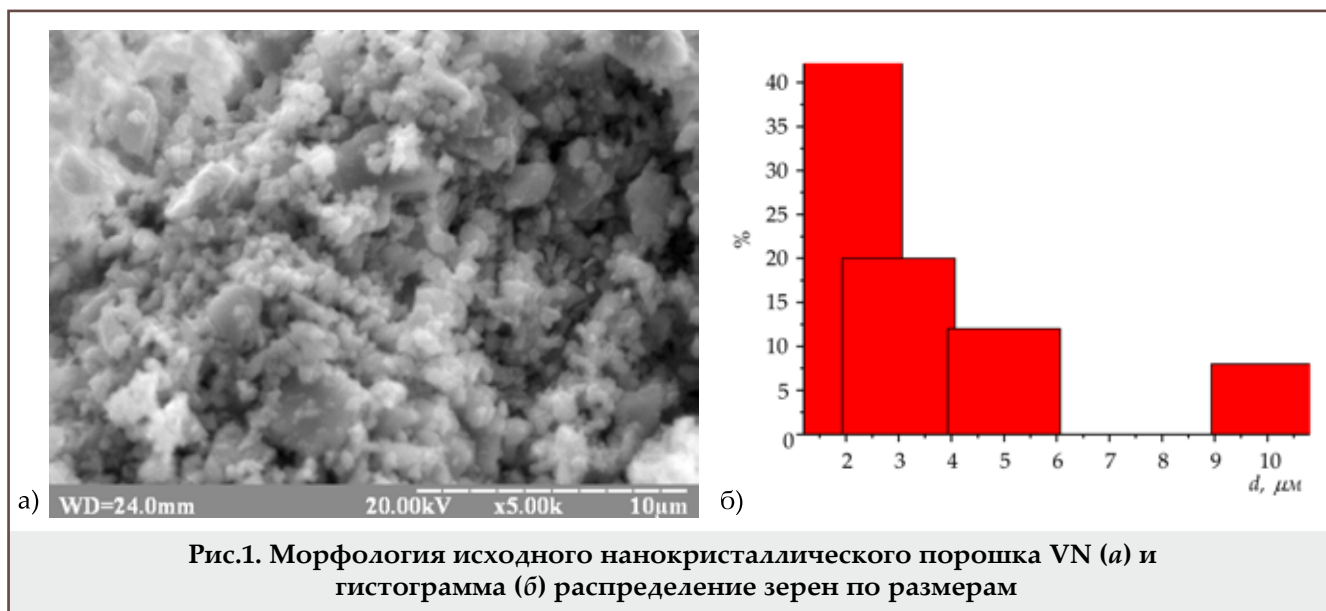
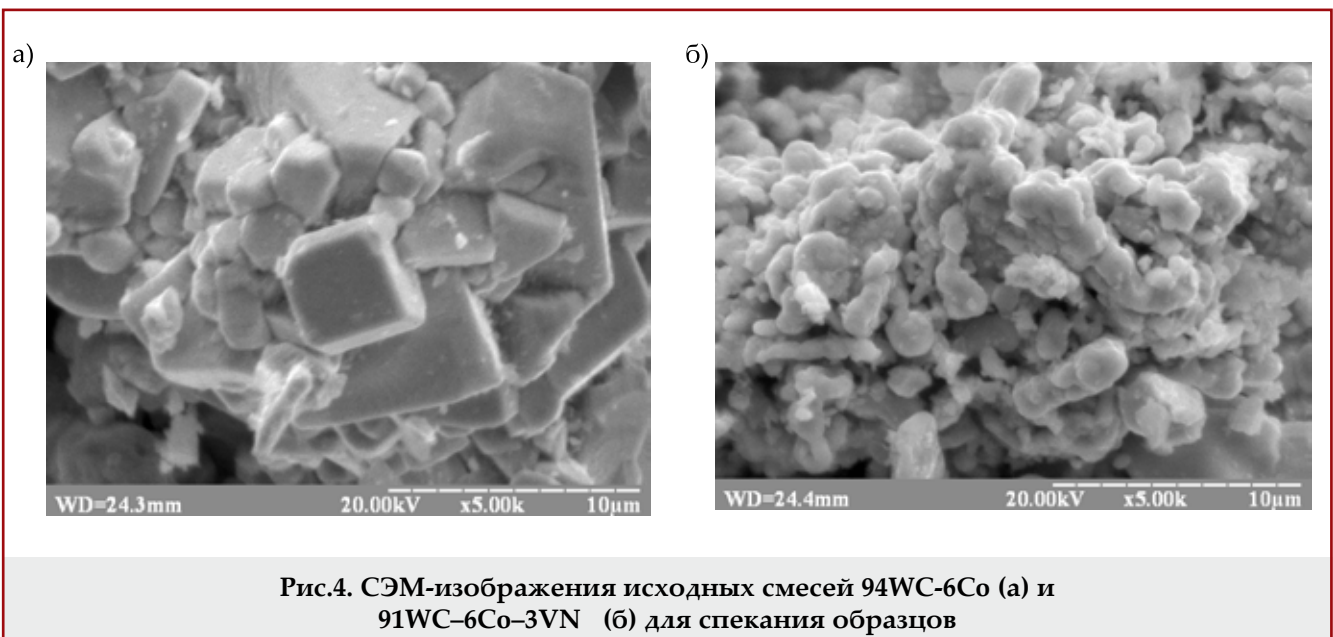
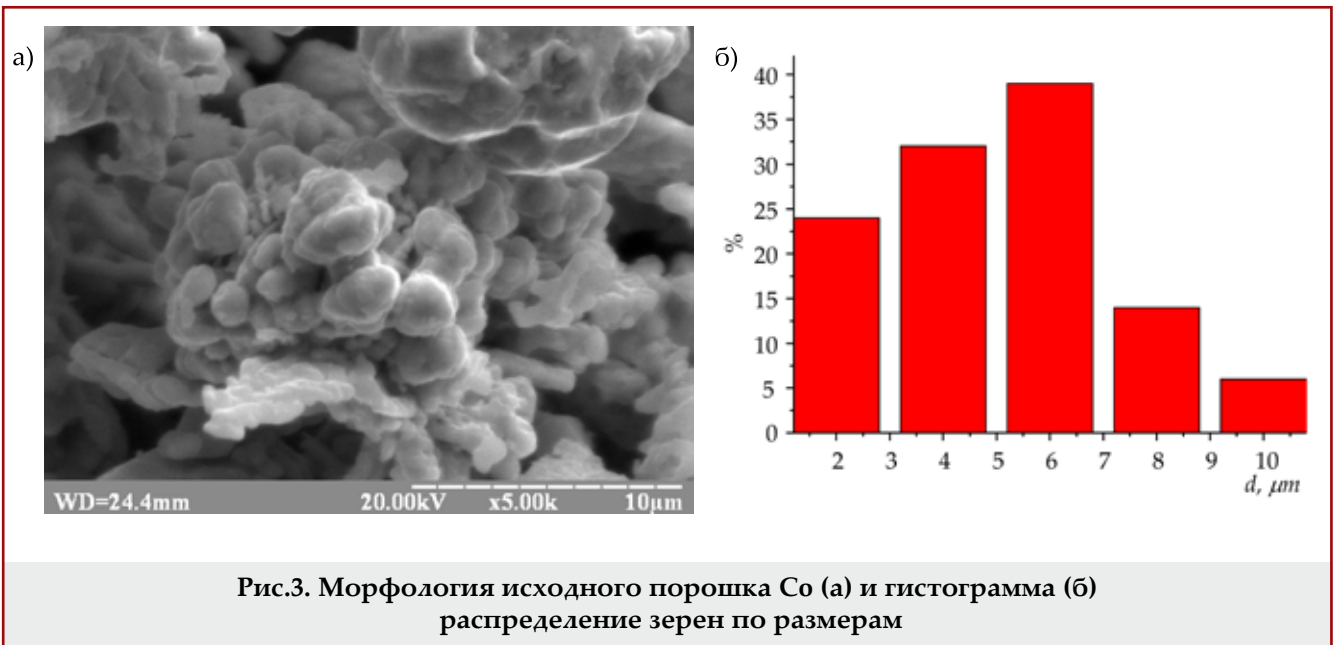
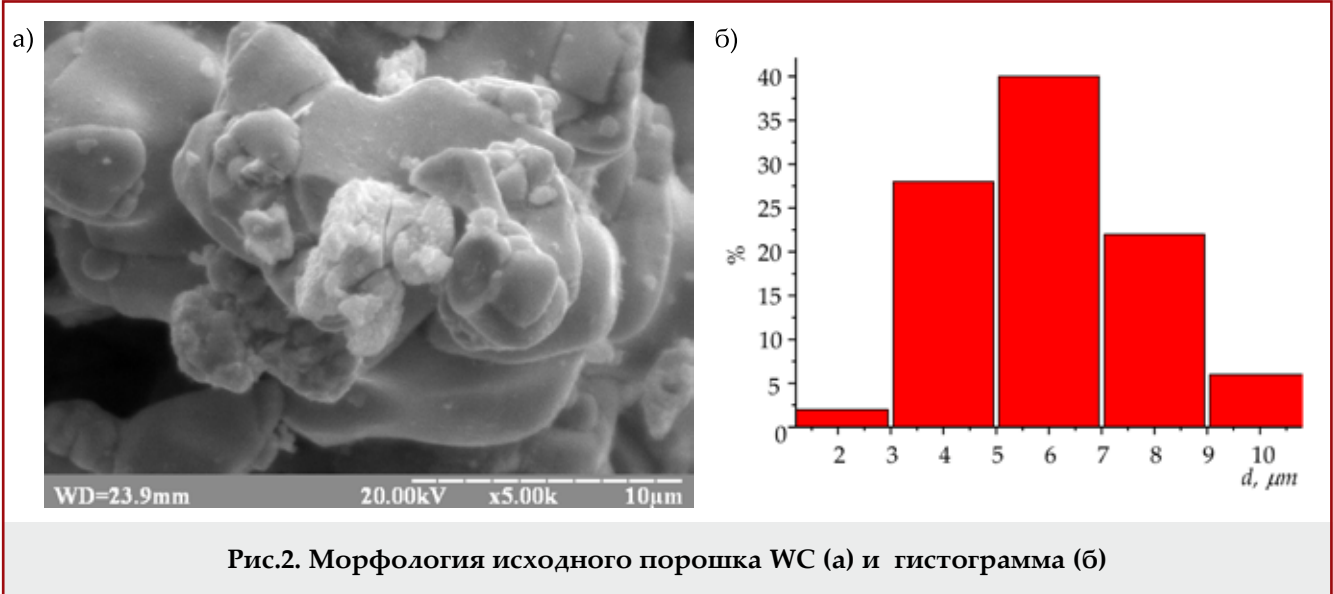


Рис.1. Морфология исходного нанокристаллического порошка VN (а) и гистограмма (б) распределение зерен по размерам

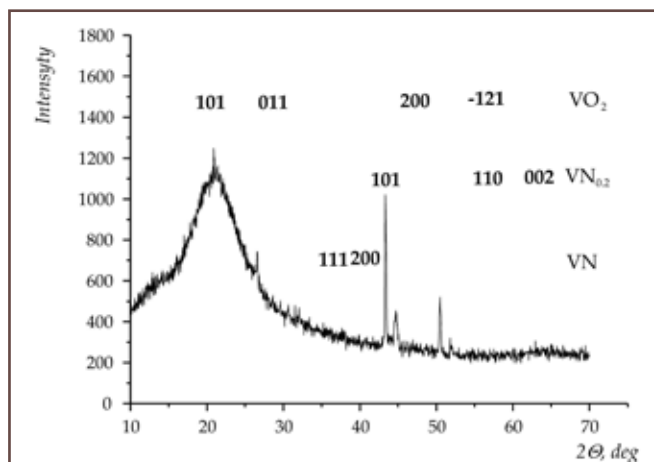


периодом кристаллической решетки  $a = 0.4136$  нм; (101), (110), (002)  $\text{VN}_{0.2}$  и (101), (011), (200), (-121)  $\text{VO}_2$  (гексагональный) с периодом кристаллической решетки  $a = 0.5743$  нм,  $b = 0.4517$  нм,  $c = 0.5375$  нм совпадают с литературными значениями картотеки ICPDS-ASTM [31].

На рентгенограмме для образца твердосплавной матрицы (рис.6а), полученного из смеси 94WC-6Co при комнатной температуре и давлении 700 МПа с последующим горячим прессованием в графитовой пресс-форме при температуре 1450 °C и давлении 30 МПа в течение 12 мин присутствуют интерференционные рефлексы от плоскостей (001), (100), (101) карбида вольфрама (гексагональный) с периодом кристаллической решетки  $a = 0.2906$  нм,  $c = 0.2835$  нм и (111) кобальта. Параметры кристаллической решетки для фазы  $\alpha$ -Co ( $a = 0.251$ - $0.252$  нм,  $c = 0.410$ - $0.412$  нм) хорошо коррелируют с данными картотеки ICPDS-ASTM ( $a = 0.2505$  нм,  $c = 0.4089$  нм) [31]. Структура образца матрицы 91WC-6Co-3VN, полученного по таким же условиям, что и образец 94WC-6Co (рис.6б), состоит из фаз WC ( $a = 0.2906$  нм,  $c = 0.2835$  нм), Co ( $a = 0.2503$  нм,  $c = 0.4088$  нм) и VN ( $a = 0.4122$  нм).

*Результаты исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.* Установлено, что структура образцов твердосплавной матрицы, спеченных горячим прессованием, существенно зависит от состава исходных веществ. В матрице образца 94WC-6Co равномерно распределены зерна фазы  $\alpha$ -Co и фазы WC (рис.7а). Следует отметить, что в частицах кобальта и карбида вольфрама линии скольжения имеют разное направление. Это свидетельствует о том, что каждое зерно деформируется по-разному, что приводит к нарушению связи между ними, в результате чего появляются межфазные трещины и поры. На кольцевых отпечатках микроэлектронограммы (МЭГ) этого образца видно присутствие фаз кобальта и карбида вольфрама (рис.7б), что указывает на двухфазную структуру. Зерна фазы карбида вольфрама текстурированы по направлениям (110), (101), (100) и (001), а зерна фазы кобальта - по направлениям (111) и (200).

Структура образца 94WC-6Co-3VN (рис.8а) существенно отличается от структуры образца 94WC-6Co (рис.7а), что обусловлено влиянием нитрида ванадия. В структуре образца формируется более мелкое зерно кобальта со значительным разбросом по размерам (от 1 до 4 мкм), фазы карбида вольфрама и нитрида ванадия (рис. 8а). Уменьшение по сравнению с образцом без нитрида ванадия размера зерен кобальта может улучшить свойства композита. Размер частиц нитрида ванадия колеблется в интервале от 10 до 5000 нм. Частицы нитрида ванадия размером 100 нм и более - это очевидно, первичные частицы порошка. Частицы размером до 20 нм - это вторичные частицы нитрида ванадия. Нитриды располагаются как по границам зерен, так и в объ-



**Рис.5. Рентгенограмма из порошка VN в начальном состоянии**

еме, преимущественно на дислокациях. Внутри наиболее крупных фрагментов можно заметить остатки нерастворившихся нитридных частиц (рис.8а). На микроэлектронограмме образца наблюдаются кольцевые отпечатки от решетки  $\alpha$ -Co (111), (200), а также фаз WC (101), (100), (001) и VN (311), (220) (рис.8б).

Анализ полученных данных показывает, что в образце с нитридом ванадия размер  $\alpha$ -кристаллитов заметно меньше, чем в образце без нитрида ванадия (см. рис.8а и рис.7а). Данный факт указывает на то, что при формировании структуры образца без нитрида ванадия реализуется меньше измельчение зерна, по сравнению с образцом с нитридом ванадия. Наличие нитрида ванадия в образце 94WC-6Co обеспечивает минимальную дилатацию на межфазных границах нитрид-матрица и в большей степени диспергирует зерненую структуру. Следует также отметить, что образец с нитридом ванадия отличается более плотными межфазными границами, на которых практически отсутствуют поры и дефекты. Все это влияет на физико-механические свойства образцов и, как следствие, композиционных алмазосодержащих материалов на их основе.

Таким образом, из приведенных данных следует, что для повышения износостойкости твердосплавной матрицы и, как следствие, КАМ на ее основе целесообразно использовать в их составе добавку нитрида ванадия. Для подтверждения такого утверждения ниже рассмотрим механические и трибологические свойства спеченных композитов.

Результаты определения твердости  $H_\mu$  участков твердосплавной матрицы, пределов прочности при сжатии  $R_{cm}$  и изгибе  $R_{bm}$  исследуемых образцов приведены в таблице 1. Их анализ показывает, что физико-механические свойства композитов зависят от их состава.

В образце 1 значение твердости  $H_\mu$ , пределов прочности при сжатии  $R_{cm}$  и изгибе  $R_{bm}$  составляют 22.8 ГПа, 4800 МПа и 2200 МПа соответственно. При введении 3% VN в состав шихты 94%WC-6%Co

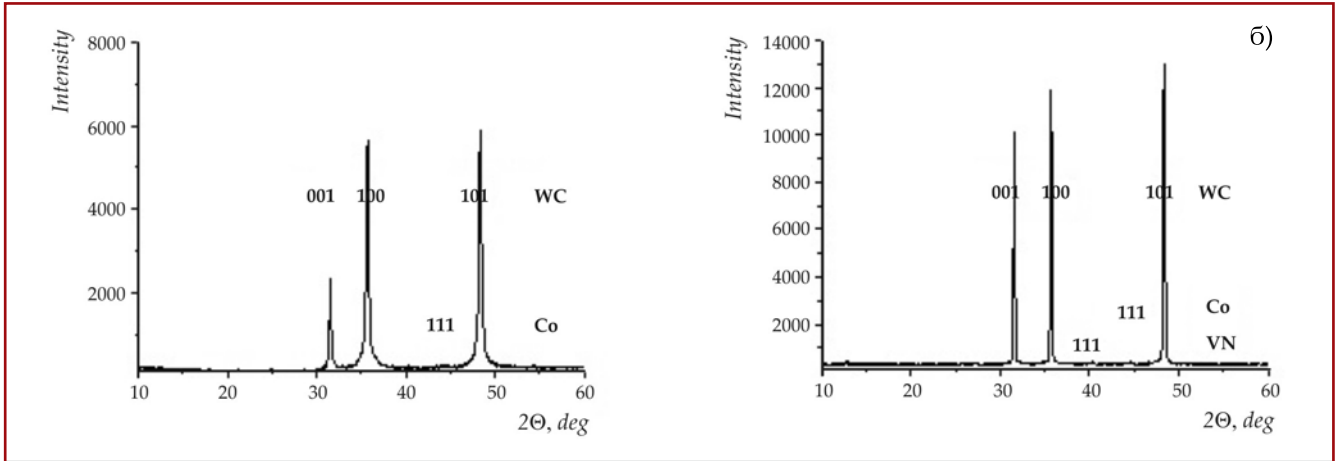


Рис.6. Рентгенограммы для образцов 94WC-6Co (а) и 91WC-6Co-3VN (б), полученных брикетированием в стальной пресс-форме при комнатной температуре и давлении 700 МПа с последующим горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 30 МПа

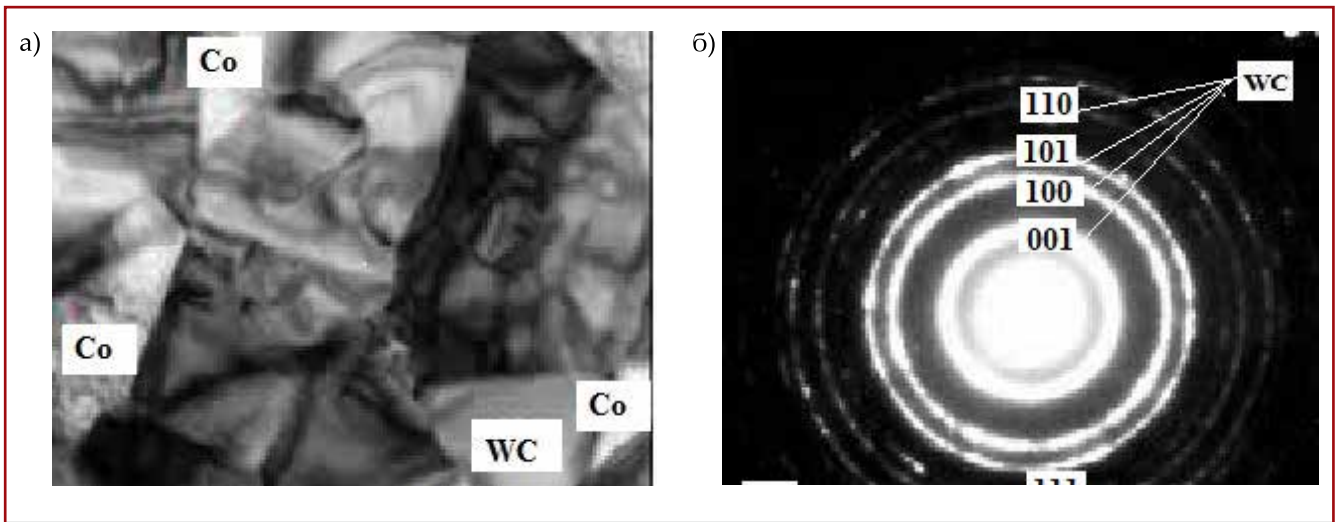


Рис.7. ПЭМ-изображения участка матрицы (а) и микроэлектронограмма от него (б) для образца 94WC-6Co, полученного горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 30 МПа

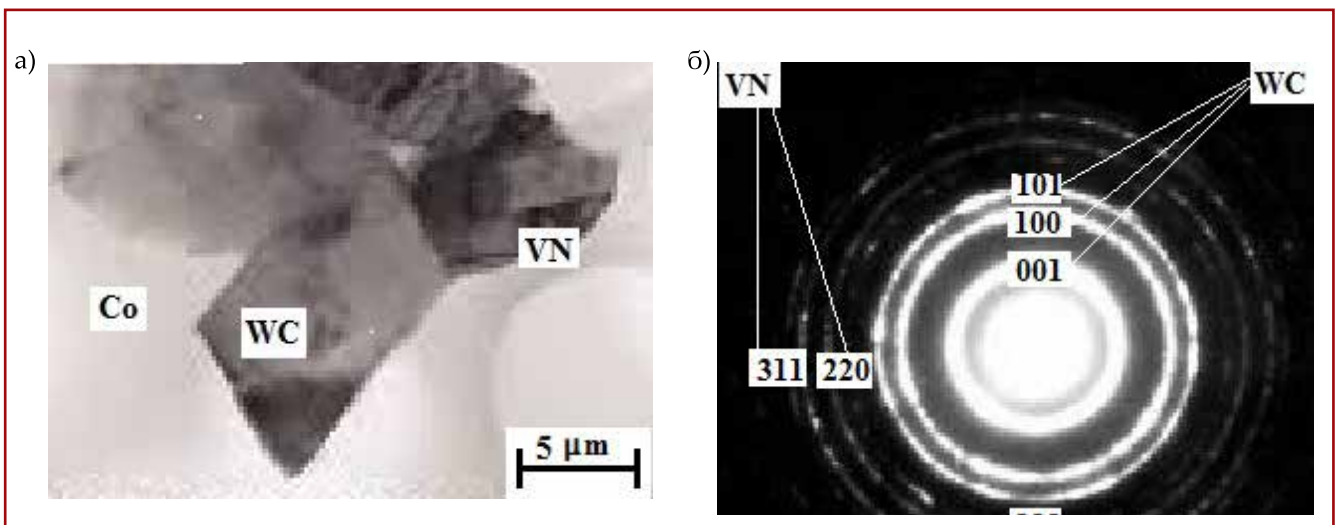


Рис.8. ПЭ-изображения участка матрицы (а) и микроэлектронограмма от (б) для образца 94WC-6Co-3VN, полученного горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 30 МПа

Обра- зец	Состав композита, масс. %	$H_{\mu}$ ГПа	$R_{cm}$ МПа	$R_{bm}$ МПа
1	94%WC - %6Co	22.8	4800	2200
2	91%WC - 6%Co - 3%VN	34.2	5340	2280

твердость в образце 2 возрастает от 22.8 до 34.2 ГПа, а предел прочности при сжатии возрастает от 4800 до 5340 МПа и предел прочности при изгибе – от 2200 до 2280 МПа. Причиной повышения  $H_{\mu}$ ,  $R_{cm}$  и  $R_{bm}$  в образце 2 по сравнению с образцом 1 является наличие нанодисперсных фаз VN и уменьшение размеров частиц Co (рис.8). Следует отметить, что в [32] при введении нанодисперсного порошка VN в количестве 3% в состав многокомпонентной металлической матрицы также было выявлено улучшение механических свойств композита. Согласно данным [33] структура образца многокомпонентной металлической матрицы с добавкой порошка VN состоит из нано-дисперсных фаз VN и  $\gamma$ -Fe, что и улучшает механические характеристики. Подобные значения  $H_{\mu}$ ,  $R_{cm}$  и  $R_{bm}$  получены и при исследовании КАМ на основе твердого сплава с добавлением силицида хрома  $CrSi_2$  [11] и нитрида ниобия NbN [12], для которых характерна нанокристаллическая структура в переходной зоне алмаз-матрица.

Исследования показали, что трибологические свойства (коэффициент трения  $\eta$ , массовый износ  $m$  и интенсивность изнашивания  $I_m$ ) исследуемых образцов также как и механические свойства, зависят от их состава (табл.2). Так, в результате испытания образца 2 коэффициент трения меньший ( $\eta \sim 0.22$ ), чем для образца 1 ( $\eta \sim 0.40$ ). При этом уменьшается интенсивность изнашивания  $I_m$  с  $1710 \times 10^{-6}$  до  $520 \times 10^{-6}$  г/м.

Что касается повышения механических и трибологических свойств образца 2 по сравнению с образцом 1, то можно заключить следующее.

В исходную смесь порошков WC и Co вводилась добавка нанопорошка VN. Дополнительное смешивание добавки с шихтой способствовало гомогенизации фазового состава, т.е. более однородному распределению по объему ее составляющих. Гомогенизация фазового состава также способствует повышению уплотняемости в процессе спекания образца, что предотвращает образование локальных напряжений в образце. Основанием для этого являются известные данные о зависимости напряжений в связующей фазе от множества факторов: концентрации кобальта, размеров зерен карбида вольфрама, концентрации растворенных вольфрама в кобальте [34-36]. Кроме того, известно, что вводимая добавка VN способствует измельчению структурных элементов твердосплавной матрицы [24] и способствует упрочнения [26,27] и снижению интенсивности

Обра- зец	Состав композита, масс. %	$\eta$	$I_m, 10^{-6}$ г/м
1	94%WC - %6Co	0.40	1710
2	91%WC - 6%Co - 3%VN	0.22	520

износа режущего инструмента [28,29]. Это также подтверждается результатами настоящего исследования, что было показано выше.

Выявленный в работе эффект формирования мелкозернистой структуры твердо-сплавной матрицы WC-Co-NbN с повышенными механическими и эксплуатационными характеристиками указывает на необходимость их использования при разработке эффективных инструментов для бурения нефтяных и газовых скважин.

### Выводы

Исследованы закономерности процессов структурообразования сплавов 94WC-6Co и 91WC-6Co-3VN, полученных брикетированием в пресс-форме при давлении 700 МПа с последующим горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 30 МПа в течение 12 мин, и проанализирована связь структурно-фазовых превращений с характеристиками конечной структуры. Установлены преимущества сплава 91WC-6Co-3VN по сравнению со сплавом WC-Co:

1. Выявлено, что форма и размеры частиц карбида вольфрама, кобальта и нитрида ванадия в процессе приготовления исходной смеси WC-6Co-3VN для спекания образцов не изменяются, наблюдается относительно равномерное распределение компонентов, что важно для последующего спекания композитов.

2. Установлено, что в матрице спеченного образца 94WC-6Co зерна карбида вольфрама и кобальта деформируются по-разному, что приводит к нарушению связи между ними, в результате чего появляются межфазные трещины и поры.

3. Показано, что при формировании структуры образца без нитрида ванадия реализуется меньше измельчение зерна, по сравнению с образцом с нитридом ванадия.

4. Наличие нитрида ванадия в образце 94WC-6Co обеспечивает минимальную дилатацию на межфазных границах нитрид-матрица и в большей степени диспергирует зеренную структуру. Это в свою очередь приводит к формированию более плотной структуры, на которых отсутствуют поры и дефекты.

5. Установлено, что введение нитрида ванадия в количестве 3% в состав исходных веществ 94WC-6Co обеспечивает повышение твердости образца с 22.8 до 34.2 ГПа, пределов прочности при сжатии с 4800 до 5340 МПа и изгибе с 2200 до 2280 МПа, а также снижение интенсивности изнашивания с  $1710 \times 10^{-6}$  до  $520 \times 10^{-6}$  г/м.

Работа выполнена в рамках госбюджетных научно-исследовательских тем в соответствии с координационными планами Министерства образования и науки Украины (номер госрегистрации проекта № 0117U000391).

### Литература

1. Бондаренко, Н.А., Мечник, В.А. (2011). Влияние структуры переходной зоны алмаз-матрица на износостойкость и эксплуатационные характеристики бурового инструмента ИСМ. *SOCAR Proceedings*, 2, 18-24.
2. Симкин, Э.С. (1987). Исследование сверхтвердых композиционных материалов из синтетических алмазов для бурового инструмента. *Физика и техника высоких давлений*, 25, 49-53.
3. Бондаренко, Н.А., Мечник, В.А. (2012). Бурение нефтегазовых скважин алмазным инструментом ИСМ. *SOCAR Proceedings*, 3, 6-12.
4. Майстренко, А.Л. (2014). Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. *Киев: Наукова думка*.
5. Bondarenko, N.A., Novikov, N.V., Mechnik, V.A., et al. (2004). Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond-WC-6Co carbide system. *Journal of Superhard Materials*, 6, 3-15.
6. Bondarenko, N.A., Zhukovsky, A.N., Mechnik, V.A. (2006). Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Journal of Superhard Materials*, 6, 3-17.
7. Лисовский, А.Ф. (2013). О формировании тугоплавкого скелета в композиционных материалах (обзор). *Сверхтвердые материалы*, 2, 3-20.
8. Багиров, О.Э. (2016). Композиционные алмазосодержащие материалы в породоразрушающем инструменте (обзор). *SOCAR Proceedings*, 2, 16-28.
9. Kolodnits'kyi, V.M., Bagirov, O.E. (2017). On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (a review). *Journal of Superhard Materials*, 39(1), P. 1-17.
10. Novikov, N.V., Bondarenko, N.A., Zhukovskii, A.N., Mechnik, V.A. (2005). The effect of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drill bit inserts. 1. Kinetic description of systems  $C_{diamond}$ -VK6 and  $C_{diamond}$ -(VK6-CrB2-W2B5). *Physical Mesomechanics*, 8(2), 99-106.
11. Багиров, О.Э. (2016). О применении композиционных материалов алмаз-(WC-Co), легированных  $CrSi_2$  в буровых долотах. *SOCAR Proceedings*, 1, 15-22.
12. Багиров, О.Э. (2017). Композиционные материалы алмаз-(WC-Co-NbN) для буровых долот. *SOCAR Proceedings*, 2, 13-22.
13. Николенко, С.В., Верхотуров, А.Д., Дворник, М.И. и др. (2008). Использование нанопорошка  $Al_2O_3$  в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8. *Вопросы материаловедения*, 2(54), 100-105.
14. Панов, В.С., Чувилин, А.М., Фальковский, В.А. (2004). Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Москва: МИССИС.
15. Aleksandrov, V.A., Alekseenko, N.A., Mechnik, V.A. (1984). Study of force and energy Parameters in cutting granite with diamond disc saws. *Journal of Superhard Materials*, 6(6), 46-52.

### References

1. Bondarenko, N.A., Mechnik, V.A. (2011). The influence of transition area diamond-matrix on wear resistance and operation properties of drilling tool produced by ISM. *SOCAR Proceedings*, 2, 18-24.
2. Simkin, E.S. (1987). Issledovanie sverhtverdykh kompozicionnykh materialov iz sinteticheskikhalmazov dlya burovogo instrumenta. *Fizika i Tekhnika Vysokih Davlenij*, 25, 49-53.
3. Bondarenko, N.A., Mechnik, V.A. (2012). Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proceedings*, 3, 6-12.
4. Majstrenko, A.L. (2014). Formirovanie struktury kompozicionnykhalmazosoderzhashchih materialov v tekhnologicheskikh processah. *Kiev: Naukova Dumka*.
5. Bondarenko, N.A., Novikov, N.V., Mechnik, V.A., et al. (2004). Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond-WC-6Co carbide system. *Journal of Superhard Materials*, 6, 3-15.
6. Bondarenko, N.A., Zhukovsky, A.N., Mechnik, V.A. (2006). Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Journal of Superhard Materials*, 6, 3-17.
7. Lisovskii A. F. (2013). On the formation of a refractory skeleton in composite materials. A review. *Journal of Superhard Materials*, 2, 3-20.
8. Bagirov, O.E. (2016). Composite diamond-bearing materials in rock crushing tools (review). *SOCAR Proceedings*, 2, 16-28.
9. Kolodnits'kyi, V.M., Bagirov, O.E. (2017). On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (a review). *Journal of Superhard Materials*, 39(1), P. 1-17.
10. Novikov, N.V., Bondarenko, N.A., Zhukovskii, A.N., Mechnik, V.A. (2005). The effect of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drill bit inserts. 1. Kinetic description of systems  $C_{diamond}$ -VK6 and  $C_{diamond}$ -(VK6-CrB2-W2B5). *Physical Mesomechanics*, 8(2), 99-106.
11. Bagirov, O.E. (2016). Regarding application of composite materials of diamond-(WC-Co), alloy  $CrSi_2$  in drill bits. *SOCAR Proceedings*, 1, 15-22.
12. Bagirov, O.E. (2017). Composite materials diamond-(WC-Co-NbN) for drill bits. *SOCAR Proceedings*, 2, 13-22.
13. Nikolenko, S.V., Verhoturov, A.D., Dvornik, M.I., et al. Application of  $Al_2O_3$  nanopowder as grain growth inhibitor in WC-8%Co alloy. *Problems of Materials Science*, 2(54), 100-105.
14. Panov, V.S., Chuvilin, A.M., Fal'kovskii, V.A. (2004). Technology and properties of sintered hard alloys and products of them. Moscow: MISiS.
15. Aleksandrov, V.A., Alekseenko, N.A., Mechnik, V.A. (1984). Study of force and energy Parameters in cutting granite with diamond disc saws. *Journal of Superhard Materials*, 6(6), 46-52.



16. Dutka, V.A., Kolodnitskij, V.M., Zabolotnyj, S.D., et al. (2004). Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Journal of Superhard Materials*, 2, 66-73.
17. Dutka, V.A., Kolodnitskij, V.M., Mel'nichuk, O.V., Zabolotnyj, S.D. (2004). Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Journal of Superhard Materials*, 2, 66-73.
18. Zhukovsky, A.N., Maystrenko, A.L., Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A. (2002). Stress-strain state of the bond in the neighborhood of the diamond grain that is under the actions of the normal and tangent components of the load. Part 1. Model. *Friction and Wear*, 23(2), 146-153.
19. Zhukovsky, A.N., Maystrenko, A.L., Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A. (2002). Stress-strain state of the bond in the neighborhood of the diamond grain that is under the actions of the normal and tangent components of the load. Part 2. Analysis. *Friction and Wear*, 23(4), 393-396.
20. Sveshnikov, I.A. Kolodnitskiy, V.N. (2006). Optimization of carbide cutter arrangement in a drill bit body. *Journal of Superhard Materials*, 4, 64-68.
21. Лякишев, Н.П., Алымов, М.И. (2006). Наноматериалы конструкционного назначения. *Российские нанотехнологии*, 1(1-2), 71-72.
22. Гольдштейн, М.И., Фарбер, В.М. (1979). Дисперсионное упрочнение стали. Москва: *Металлургия*.
23. Коротаев, А.Д., Тюменцев, А.Н., Суховаров В.Ф. (1989). Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. Новосибирск: *Наука*.
24. Гольдштейн, М.И., Грачев, С.В., Векслер, Ю.Г. (1985). Специальные стали. Москва: *Металлургия*.
25. Шевченко, С.В., Стеценко, Н.Н. (2004). Наноструктурное состояние в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: Методы получения, структура, свойства. *Успехи физики металлов*, 5, 219-255.
26. Иванова, В.С., Баланкин, А.С., Бунин, И.Ж., Оксогоев, А.А. (1994). Синергетика и фракталы в материаловедении. Москва: *Наука*.
27. Eissa, M., El-Fawakhry, K., Ahmed, M.H. et. al. (1997). Development of superior high strength low impact transition temperature steels microalloyed with vanadium and nitrogen. *Journal of Materials Science and Technology*, 5(1), 3-19.
28. Белый, А.В., Карпенко, Г.Д., Мышкин, П.К. (1991). Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. Москва: *Машиностроение*.
29. Власов, В.М. (1987). Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей. Москва: *Машиностроение*.
30. Kraus, W., Nolze, G. (1996). Powder Cell-A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 29, 301-303.
31. Selected powder diffraction data for education straining (search manual and data cards). (1988). USA: *International Centre for Diffraction Data*.
32. Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A., Kolodnitskiy, V.M. et al. (2019). Physico-mechanical and tribological properties of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN nanocomposites obtained by powder metallurgy methods. *Tribology in Industry*, 41(2), 188-198.
16. Dutka, V.A., Kolodnitskij, V.M., Zabolotnyj, S.D., et al. (2004). Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Journal of Superhard Materials*, 2, 66-73.
17. Dutka, V.A., Kolodnitskij, V.M., Mel'nichuk, O.V., Zabolotnyj, S.D. (2004). Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Journal of Superhard Materials*, 2, 66-73.
18. Zhukovsky, A.N., Maystrenko, A.L., Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A. (2002). Stress-strain state of the bond in the neighborhood of the diamond grain that is under the actions of the normal and tangent components of the load. Part 1. Model. *Friction and Wear*, 23(2), 146-153.
19. Zhukovsky, A.N., Maystrenko, A.L., Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A. (2002). Stress-strain state of the bond in the neighborhood of the diamond grain that is under the actions of the normal and tangent components of the load. Part 2. Analysis. *Friction and Wear*, 23(4), 393-396.
20. Sveshnikov, I.A. Kolodnitskiy, V.N. (2006). Optimization of carbide cutter arrangement in a drill bit body. *Journal of Superhard Materials*, 4, 64-68.
21. Lyakishev, N.P., Alymov, M.I. (2006). Nanomaterials for the structural applications. *Rossijskie Nanotekhnologii*, 1(1-2), 71-72.
22. Gol'dshtein, M.I., Farber, B.M. (1979). Dispersion hardening of steel. Moscow: *Metallurgiya*.
23. Korotaev, A.D., Tyumentsev, A.N. Sukhovarov, V.F. (1989). Dispersion hardening of refractory metals. *Novosibirsk: Nauka*.
24. Goldstein, M.I., Grachev, S.V., Veksler, Yu.G. (1985). Special steel. Moscow: *Metallurgy*.
25. Shevchenko, S.V., Stetsenko, N.M. (2004). Nanoscale states in metals, alloys, and intermetallic compounds: methods of manufacture, structure, properties. *Progress in Physics of Metals*, 5, 219-255.
26. Ivanova, V.S., Balanikin, A.S., Bunin, I.Z., Oksogoev, A.A. (1994). Synergetics and fractals in materials science. Moscow: *Nauka*.
27. Eissa, M., El-Fawakhry, K., Ahmed, M.H. et. al. (1997). Development of superior high strength low impact transition temperature steels microalloyed with vanadium and nitrogen. *Journal of Materials Science and Technology*, 5(1), 3-19.
28. Belyi, A.V., Karpenko, G.D., Mishkin, N.K. (1991). Structure and methods of forming wear-resistant layers. Moscow: *Mashinostroenie*.
29. Vlasov, V.M. (1987). Working capacity of strengthened rub-bing surfaces. Moscow: *Mashinostroenie*.
30. Kraus, W., Nolze, G. (1996). Powder Cell-A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 29, 301-303.
31. Selected powder diffraction data for education straining (search manual and data cards). (1988). USA: *International Centre for Diffraction Data*.
32. Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A., Kolodnitskiy, V.M. et al. (2019). Physico-mechanical and tribological properties of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN nanocomposites obtained by powder metallurgy methods. *Tribology in Industry*, 41(2), 188-198.

33. Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A., Dub, S.N., et al. (2018). A study of microstructure of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN metal matrix for diamond containing composites. *Materials Characterization*, 146, 209-216.

34. Третьяков, В.И. (1976). Основы металлургии и технологии спеченных твердых сплавов. Москва: *Металлургия*.

35. Борисенко, В.А., Подорога, В.А., Кебко, В.П. и др. (1991). Высокопрочное состояние двухфазных композиционных материалов. Сообщение 2. Керметы. *Проблемы прочности*, 3, 17-24.

36. Кудрявцев, В.И., Вараксина, А.В. (1985). Структура и свойства сплавов Co(W,C) /в кн. «Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений». Москва: *Металлургия*.

33. Mechnik, V.A., Bondarenko, N.A., Dub, S.N., et al. (2018). A study of microstructure of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN metal matrix for diamond containing composites. *Materials Characterization*, 146, 209-216.

34. Tretyakov, I.P. (1976). The fundamentals of metal science and technology for the production of sintered hard alloys. *Moscow: Metallurgy*.

35. Borisenko, V.A., Podoroga, V.A., Kebko, V.P. (1985). High-strength state of two-phase composite materials. Report 1. The simplest models of ordered structures of materials. *Strength of Materials*, 23, 240-252.

36. Kudryavcev, V.I., Varaksina, A.V. (1985). Struktura i svojstva splavov Co(W,C) /v kn. «Sovremennye instrumental'nye materialy na osnove tugoplavkih soedinenij». *Moskva: Metallurgiya*.

### Микроструктура твердосплавной матрицы WC-Co-VN для алмазодержащих материалов буровых инструментов

Н.А. Бондаренко<sup>1</sup>, В.А. Мечник<sup>1</sup>, Р.А. Гасанов<sup>2</sup>, В.Н. Колодницкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина;

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

#### Реферат

Представлены результаты исследований направленных на улучшение структуры и эксплуатационных характеристик образцов твердосплавных матриц WC-Co, сформированных методом холодного прессования и последующего горячего прессования, для алмазодержащих материалов буровых инструментов. Показано, что введение нитрида ванадия в количестве 3% в состав исходных веществ 94WC-6Co обеспечивает повышение твердости образца с 22.8 до 34.2 ГПа, пределов прочности при сжатии с 4800 до 5340 МПа и изгибе с 2200 до 2280 МПа, а также снижение интенсивности изнашивания с  $1710 \times 10^{-6}$  до  $5200 \times 10^{-6}$  г/м. Выявленный в работе эффект формирования мелкозенистой структуры твердосплавной матрицы WC-Co-NbN с повышенными механическими и эксплуатационными характеристиками указывает на необходимость их использования при разработке эффективных инструментов для бурения нефтяных и газовых скважин.

**Ключевые слова:** композит; горячее прессование; структура; твердость; износ.

### Qazma alətlərinin almazəhtivallı materialları üçün WC-Co-VN bərk xəlitəli matrisinin mikrostrukturu

N.A. Bondarenko<sup>1</sup>, V.A. Meçnik<sup>1</sup>, R.A. Həsənov<sup>2</sup>, V.N. Kolodnitskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ukrayna MEA-nın İfrat Bərk Materiallar İnstitutu, Kiyev, Ukrayna;

<sup>2</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

#### Xülasə

Məqalədə qazma alətlərinin ilk əvvəl soyuq presləmə, daha sonra isti presləmə əməliyyatları ilə yaradılmış almazəhtivallı materiallarının WC – Co bərk xəlitəli matris nümunələrinin struktur və istismar xarakteristikalarının yaxşılaşdırılmasına istiqamətlənmiş tədqiqatların nəticələri təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 94WC – 6Co ilkin materialların tərkibinə 3% miqdarında Vanadium nitridin daxil edilməsi matris nümunələrinin bərkliyini 22.8-dən 34.2 QPa - qədər, sıxılmada möhkəmlik həddini 4800-dən 5340 MPa – qədər və əyilmədə möhkəmlik həddini 2200-dən 2280 MPa – qədər artırmağa, yeyilmə intensivliyini isə  $1710 \times 10^{-6}$  dan  $5200 \times 10^{-6}$  q/m-ə qədər azaltmağa imkan verir. Tədqiqat nəticəsində WC-Co -VN xırda dənəvarilikli yüksək mexaniki və istismar göstəricilərinə malik bərk xəlitəli matris materialının alınması effekti bu materialların neft və qaz quyularının qazılması üçün səmərəli alətlərin yaradılmasında istifadəsi zəruriliyini təsdiqləyir.

**Açar sözlər:** kompozit; isti presləmə; struktur; bərklik; yeyilmə.