



КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АЛМАЗ-(WC-Co-NbN) ДЛЯ БУРОВЫХ ДОЛОТ

О.Э.Багиров

ООО «SOCAR-AQS», Баку, Азербайджан

Composite Materials Diamond-(WC-Co-NbN) for Drill Bits

O.E.Baghirov

SOCAR-AQS LLC, Baku, Azerbaijan

Abstract

The influence of the niobium nitride additives on the structure, phase composition and performance characteristics of diamond composite material based on tungsten carbide matrix, obtained by hot pressing was studied. The insertion of the niobium nitride into initial materials enhances the hardness of the transition zone of the diamond - matrix from 14.4 to 28.2 GPa, ultimate stress limit from 4640 to 5260 MP at bending, and reduces composite wear rate from 1790×10^{-6} to 630×10^{-6} g/m. The mechanism, which contributes to the improvement of mechanical and tribological properties of such composites, was ascertained.

Keywords:

Diamond; Tungsten carbide; Cobalt; Niobium nitride; Transition zone; Phase; Composite; Pres-sure; Temperature; Structure; Mechanical properties; Wear.

© 2017 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Для изготовления породоразрушающих элементов буровых долот, как правило, применяют композиционные алмазосодержащие материалы (КАМ) на основе твердосплавных матриц, содержащих карбид вольфрама (WC) и кобальт (Co) [1-6]. В промышленных условиях их изготавливают из шихты, состоящей из смеси частиц природного алмаза зернистостью 800/630-1000/800 с менее крупными частицами карбида вольфрама и кобальта, средний размер которых составляет 4-10 мкм, методом горячего прессования. Окончательная структура таких КАМ формируется при температуре 1350–1450 °С и давлении 20–40 МПа. Такие композиты можно получать также электроискровым спеканием (spark plasma sintering – SPS) [7], высокочастотным индукционным спеканием (high frequency induction heated sintering – HFHS) [8], спеканием в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering – PPS) [9], интенсивным электроспеканием (intensive electric sintering – IES) [10]. Технологии спекания SPS, HFHS, PPS позволяют проводить нагрев шиты со скоростью 150–1400 град/мин при давлении до 50 МПа. Интенсивное электроспекание проводят при давлении 300 МПа, при этом температура 1500 °С достигается за 80–100 с.

Физико-механические свойства КАМ рассматриваемой системы $C_{\text{алмаз}}\text{-WC-Co}$ обуславливаются химическим составом, структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от свойств их составляющих, способов и технологических режимов спекания [1,2,5], структуры межфазной поверхности [11,12], кинетики происходящих при спекании процессов [13]. Следует отметить, что некоторые важные свойства и износостойкость этих КАМ изменяются в зависимости от развиваемых контактных нагрузок и температур [14-18], а также напряженно-деформированного состояния матрицы в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием радиальной и касательной составляющей нагрузки [19,20]. Однако использование решенных задач в [14-20] для разработки КАМ рассматриваемых систем с заданным комплексом физико-механических свойств - проблематично. Попытки использовать методы расчета кинетических констант в процессе формирования КАМ, с целью выявления механизмов, способствующих улучшению их структуры и свойств, привели к серьезным ограничениям и неточностям [21,22].

Для понимания природы алмазодержания необходимы знания о влиянии взаимодействия элементов на структуру и свойства КАМ, включая процессы фазообразования в различных условиях термомеханического воздействия. Поэтому оптимизация структурно-механических

свойств и разработка новых более износостойких КАМ, которые работают в сложных эксплуатационных условиях, является весьма актуальной научно-технической задачей. Чтобы обеспечить необходимые эксплуатационные характеристики (прочность, твердость, износостойкость и т.д.), в состав КАМ вводят добавки соединений переходных металлов. Обычно это бориды [1,2,5,6, 22], силициды [11,23], карбиды [24], а для улучшения свойств иногда принимают дополнительные меры (оптимизация состава и технологических параметров спекания) [25-28].

Недостаток КАМ рассматриваемой системы склонность переходной зоны к преждевременному разрушению и выпадению алмазных зерен с твердосплавной матрицы, что снижает их эксплуатационные свойства. Причиной этого является графитизация алмазных зерен при спекании (полиморфное превращение алмаз→графит), в результате чего на границе раздела алмаз-матрица выделяется углерод в виде графитовых включений [1,5,21-28]. Обезуглероживанию способствуют определенные карбидообразующие добавки, которые позволяют связать графит в карбиды, что приводит к потере графита [1,5,22-24,26,28]. При последующей оптимизации давления и продолжительности спекания глубина измельчения составляющих матрицы растет с одновременным уменьшением содержания графита в переходной зоне и улучшением эксплуатационных свойств КАМ [29]. Эта проблема очень актуальна для разработки бурового инструмента, который работает в условиях больших нагрузок и температур, где из-за особенностей контакта алмазных зерен с составляющими матрицы существует неравномерный градиент напряжений, поэтому решающую роль здесь играют адгезионные и упругие свойства переходной зоны. В связи с этим для изготовления КАМ с необходимым комплексом свойств важно выбрать соответствующую добавку переходных металлов, которая максимально обеспечивает обезуглероживание с одновременным измельчением структурных элементов матрицы.

Здесь перспективным могут быть два направления:

- использование в составе исходных веществ нитрид ниобия (NbN) в малом количестве по сравнению с основными компонентами. Поскольку NbN растворяется при более низкой температуре спекания (1272 °С) с одной стороны, а с другой образует с углеродом карбид ниобия с одновременным измельчением структурных элементов [30], что может обеспечить химическую связь алмазов с матрицей и повысить износостойкость КАМ;
- применение контактного электронагрева при формировании КАМ, который минимизирует продолжительность спекания и максимально обеспечивает обезуглероживание, вследствие чего повышаются эксплуатационные свойства КАМ [10].

Целью работы является исследование влияние добавки NbN в количестве 2% на структуру и физико-механические свойства породоразрушающих элементов состава $C_{\text{алмаз}}-70.5\%WC-4.5\%Co$ (здесь и далее состав композитов представлен в масс.%, полученных горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 50 МПа, для буровых долот и выявление механизма, обеспечивающего повышение их износостойкости).

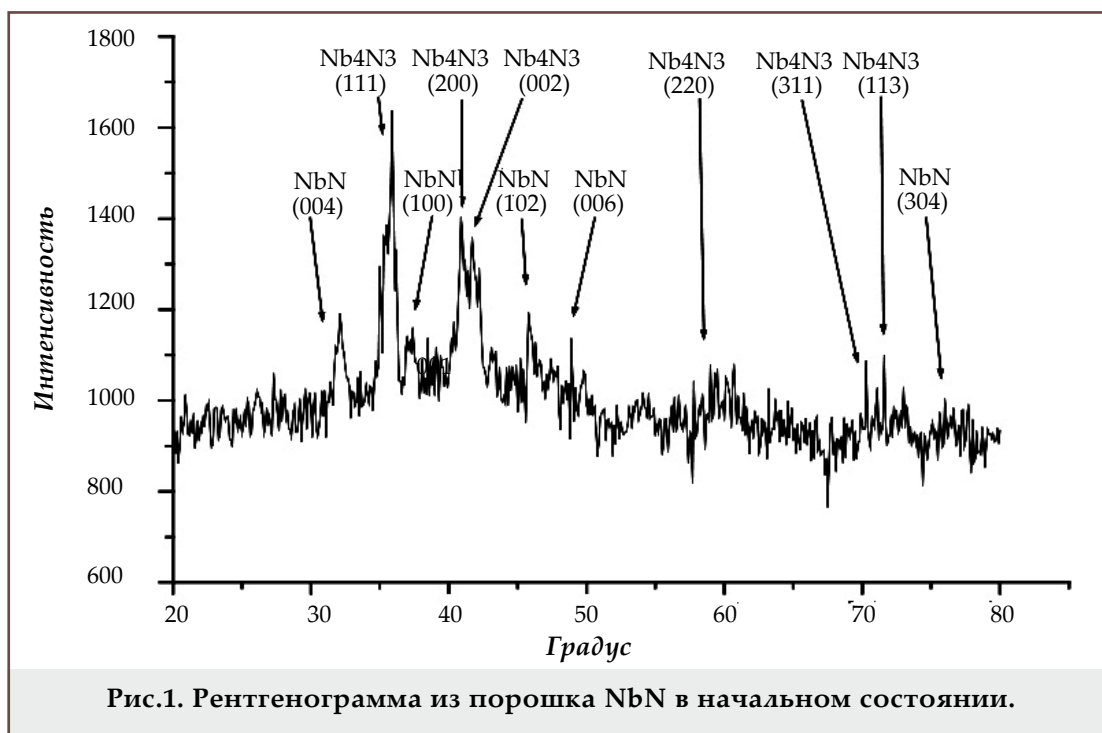
Объекты и методы исследования

Объектами экспериментального исследования были порошковые смеси WC-6Co, $C_{\text{алмаз}}-70.5WC-4.5Co$ и $C_{\text{алмаз}}-68.62WC-4.38Co-2NbN$ из которых получали образцы твердосплавной матрицы и КАМ (диаметр 10 мм, толщина 10 мм) и тонкие фольги от них (толщина 80-100 нм). Для изготовления образцов твердосплавной матрицы и КАМ использовали порошки природного алмаза зернистостью 800/630, карбида вольфрама, кобальта и нитрида ниобия (86.82 масс.% Nb и 13.10 масс.% N). Данные о способе подготовки шихты на основе исходных порошков и p, T – условиях горячего прессования приведены в [23].

Микроструктуру матрицы и переходной зоны алмаз-матрица образцов КАМ и соответствующие дифракционные картины исследовали на трансмиссионном электронном микроскопе ТЭМ-125 (Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 125 кВ при разрешении 0.18 нм.

Количественный фазовый состав твердосплавной матрицы рассчитывали методом плотно-профильного анализа с использованием пакета MAUD. Тонкие фольги от образцов КАМ для исследования микроструктуры переходной зоны и твердосплавной матрицы получили полированием в электролите $HClO_4+30\%HNO_3+H_2O$. Дифрактограммы с порошка NbN и образца твердосплавной матрицы получали с помощью дифрактометра ДРОН 4.13С в излучении медного анода в геометрии Брэгга-Бретано в диапазоне углов $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Рентгенофазный анализ осуществляли по стандартной методике с использованием программного пакета X - powder [31]. 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 [32]. Морфологию поверхности переходной зоны алмаз-матрица и ее химический состав изучали на растровом электронном микроскопе РЭМ - 106И (Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 30 кВ. Количественные расчеты химического состава проведены с использованием методики ZAF коррекции и программного пакета Magelanes 3.1. Погрешности определения: для тяжелых элементов ~ 0.01 масс.% и легких ~ 1 масс.%.

Твердость образцов изучали на микротвердомере ПМТ-3 индентором Виккерса при нагрузке 50 Г (~0.49 Н). Отпечатки наносили на расстоя-



ниях от 10 до 50 мкм от границы алмаз-матрица. 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 Δm путем его взвешивания на аналитических весах ВЛА-20г-М (точность 4 мг) и массовую 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.

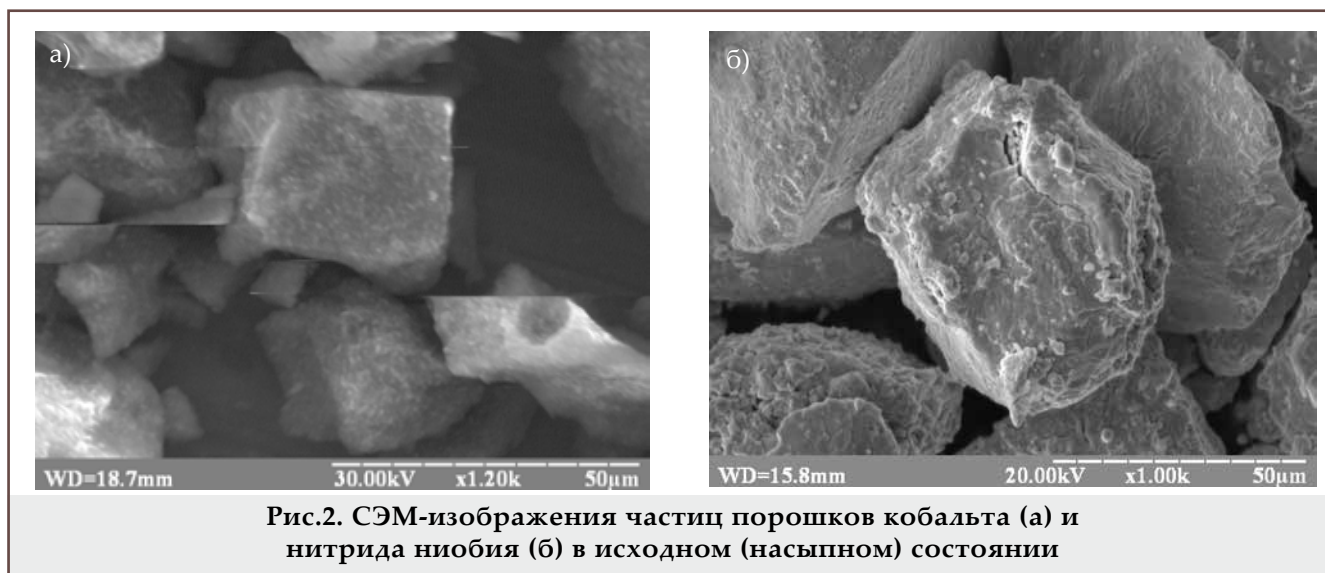
Результаты исследований и их анализ

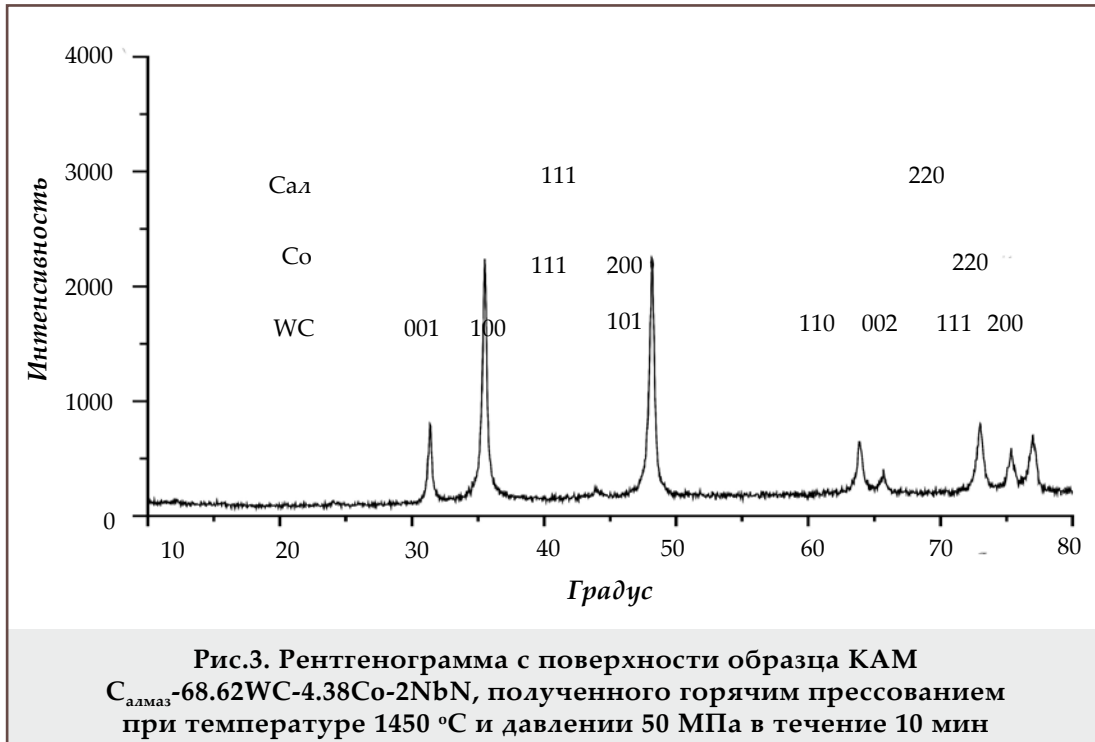
Рентгенодифрактометрические исследования показали, что нитрид ниобия (NbN) в исходном состоянии имеет двухфазную структуру (рис. 1).

Так, на рентгенограмме из порошка NbN (рис.1) зарегистрированы интерференционные рефлексы от плоскостей (111), (200), (002), (220), (311), (113) для фазы Nb_4N_3 (тетрагональный) с периодом кристаллической решетки $a=0.4382$ нм, $c=0.4316$ нм и (004), (100), (102), (006), (304) для фазы NbN (гексагональный) с периодом кристаллической решетки $a=0.2956$ нм, $c=1.1270$ нм, что согласуется с литературными значениями карточки ICPDS-ASTM [32].

На рисунке 2 приведены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), отдельных частиц порошков кобальта и нитрида ниобия в исходном (насыпном) состоянии, которые использовались для спекания образцов КАМ.

Частицы порошка кобальта с размерами 5-20 мкм имеют преимущественно неправильную форму и плотную структуру, на их поверхности наблюдаются наплывы металла (рис.2а). Частицы порошка нитрида ниобия с размерами 25-40 мкм





№	d_i , нм	2θ , градус	I_i	hkl	фаза
1	0.28506	31.38	344.66	001	WC
2	0.25319	35.43	830.72	100	WC
3	0.21728	41.56	86.56	111	Co
4	0.20607	43.94	168.89	111	$C_{алмаз}$
5	0.18887	48.18	969.66	101, 200	WC, Co
6	0.14573	63.88	221.70	110	WC
7	0.14220	65.66	129.94	001	WC
8	0.12967	72.96	295.67	002	WC
9	0.12616	75.33	178.93	111	WC, $C_{алмаз}$
10	0.12380	77.03	265.98	200, 220	WC

имеют неправильную форму и плотную структуру (рис.2б).

На рисунке 3 представлена рентгенограмма образца КАМ $C_{алмаз}$ -68.62WC-4.38Co-2NbN, полученного горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 50 МПа.

Зарегистрированные на рентгенограмме интерференционные рефлексы от плоскостей (111) и (220) алмаза (параметр решетки $a = 0.3567$ нм); (111), (200) и (220) кобальта ($a = 0.25116$ нм, $c = 0.4089$ нм); (001), (100), (101), (002), ((111) и (200) карбида вольфрама ($a = 0.2907$ нм, $c = 0.2836$ нм) соответствуют данным картотеки ICPSD-ASTM [32] и соответствующим параметрам для карбида вольфрама [33].

Дифракционные данные - межплоскостное расстояние d_i , относительная интенсивность I_i , углы 2θ , фазы и индексы кристаллической решетки

(hkl), которые соответствуют интерференционные максимумам, - приведены в таблице 1.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на трансмиссионном электронном микроскопе ТЭМ-125 установлено, что структура твердосплавной матрицы (WC-Co) состоит из карбидной фазы WC (рис.4а) и Co-фазы (рис.4б). В твердосплавной матрице зерна карбида вольфрама имеют полиэдрическую огранку. Между зернами карбида вольфрама и кобальта наблюдаются тонкие, сформированные границы с плотным контактом, а в их объеме содержатся группы дислокаций.

В то же время структура переходной зоны алмаз-матрица образцов КАМ существенно отличается от структуры твердосплавной матрицы (рис. 5). Так, переходная зона образца КАМ, полученного из шихты серийного состава $C_{алмаз}$ -70.5WC-4.5Co состоит из фазы кобальта с графитовыми включениями (рис.5а, б).

В этом случае графит находится в форме тонких пластинок с микродоменной субструктурой. Судя по особенностям субструктуры, такие пластинки появляются в переходной зоне в результате графитизации (полиморфное превращение алмаз→графит) поверхностных слоев алмазных зерен при спекании, что приводит к ее преждевременному разрушению и выпадению алмазных частиц с матрицы КАМ.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что на структуру таких КАМ существенное влияние оказывает добавка порошка нитрида ниобия. Для образцов, полученных из шихты $C_{алмаз}$ -70.5WC-4.5Co, наблюдается главным образом грубозернистое строение (размеры элементов микроструктуры составляют 6-10 мкм (рис.6а), а для образцов, полученных из шихты $C_{алмаз}$ -68.62WC-4.38Co-2NbN - мелкозер-

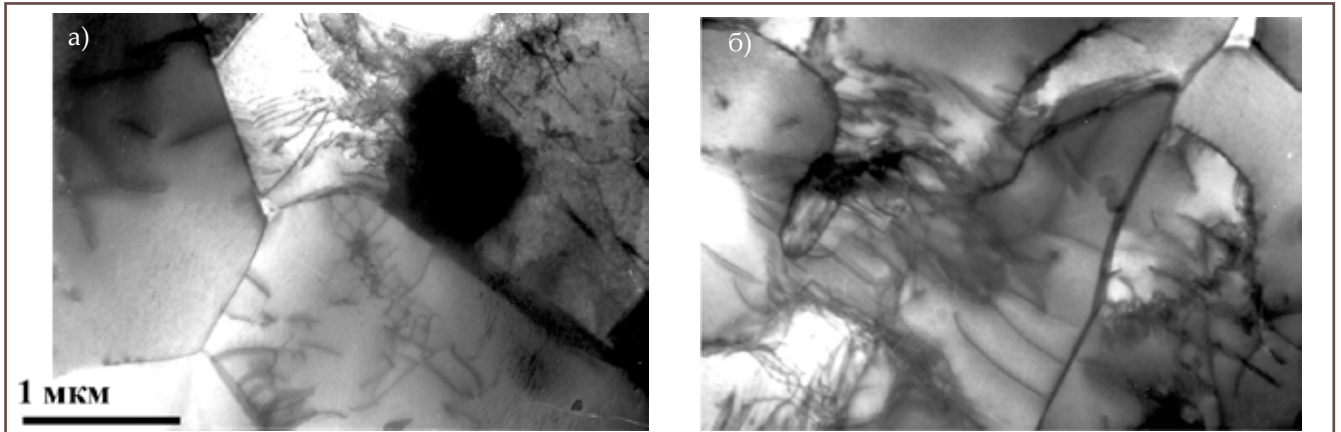


Рис.4. ПЭМ - изображение участка твердосплавной матрицы (а) и микроэлектронограмма от него (б) для образца КАМ $C_{алмаз}-68.62WC-4.38Co-2NbN$, полученного горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 50 МПа в течение 10 мин

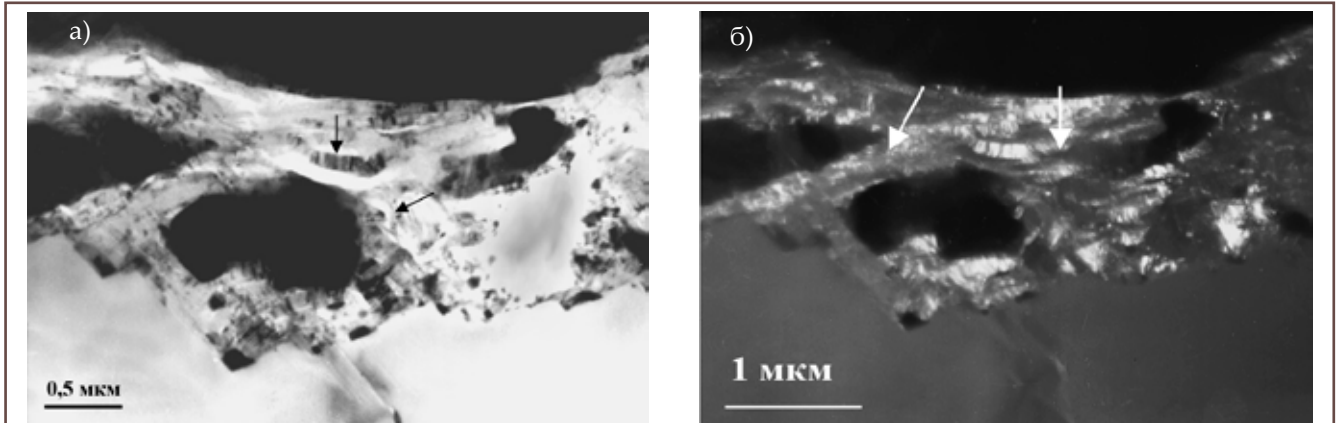


Рис. 5. ПЭМ-изображение участка переходной зоны алмаз-матрица образца КАМ, полученного из шихты $C_{алмаз}-70.5WC-4.5Co$ горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 50 МПа в течение 10 мин: светло - (а) и темнопольное (б), в отражении 002 графита изображения; стрелками указаны пластинки графита.

нистое (размеры элементов микроструктуры не превышают 1 мкм) (рис.6б).

При этом в образце КАМ с добавкой нитрида ниобия глубина измельчения элементов в направлении от алмазного зерна в глубь матрицы составляет не меньше 20 мкм (рис.6б). Причиной

такого измельчения является то, что при спекании нитрид ниобия растворяется в твердом растворе, а при охлаждении выпадает в виде самостоятельной дисперсной фазы, в результате чего происходит дисперсионное твердение и упрочнение КАМ. А это в свою очередь может

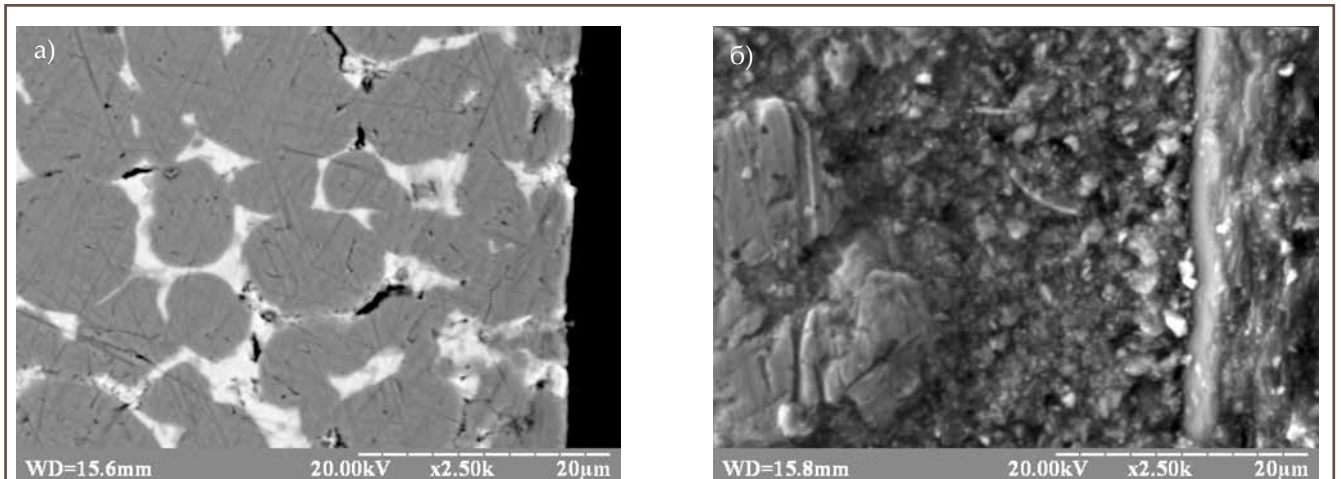


Рис.6. СЭМ-изображения структуры границы раздела алмаз-матрица для образцов КАМ, полученных из шихты $C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ (а) и $C_{алмаз}-68.62WC-4.38Co-2NbN$ (б) горячим прессованием при температуре 1450 °С и давлении 50 МПа в течение 10 мин.

Физико-механические свойства полученных образцов КАМ					Таблица 2
Образец	Состав композита, масс. %	H_{μ} , ГПа		$R_{снт}$ МПа	$R_{бнт}$ МПа
		матрица	переходная зона		
1	$C_{алмаз}$ -70.5%WC-4.5%Co	23.2	14.4	4640	1810
2	$C_{алмаз}$ -68.62%WC-4.38%Co-2%NbN	32.4	28.2	5260	2680

влиять на прочность сцепления алмазных зерен с твердосплавной матрицей, механические и эксплуатационные свойства КАМ.

Таким образом, из приведенных данных следует, что для решения проблемы удержания алмазных зерен твердосплавной матрицей и повышения износостойкости КАМ целесообразно использовать в их составе добавку NbN.

Для подтверждения и уточнения полученных выводов ниже рассмотрим механические и трибологические свойства полученных композитов.

Результаты определения твердости H_{μ} участков твердосплавной матрицы, не содержащих алмазных зерен, пределов прочности при сжатии $R_{снт}$ и изгибе $R_{бнт}$ исследуемых образцов приведены в таблице 2. Их анализ наглядно демонстрирует, что физико-механические свойства КАМ существенно зависят от их состава.

Так, усредненные значения микротвердости участков твердосплавной матрицы в образце 2 на расстоянии 50 мкм от границы раздела алмаз-матрица составляют ~ 32.4 ГПа, а вблизи к этой границе (в переходной зоне) — 28.2 ГПа. Микротвердость матрицы в образце 1, полученного из шихты $C_{алмаз}$ -70.5%WC-4.5%Co, в этих зонах имела меньшие значения соответственно ~ 23.2 до 14.4 ГПа. С точки зрения классической теории износа повышение микротвердости твердосплавной матрицы от 23.2 до 32.4 ГПа и переходной зоны алмаз-матрица от 14.4 до 28.2 ГПа является несомненным преимуществом образца 2 по отношению к стандартному образцу 1. При этом предел прочности при сжатии повышаются с 4640 до 5260 МПа и изгибе с 1810 до 2680 МПа.

Исследования показали, что трибологические характеристики (коэффициент трения η , интенсивность изнашивания I) исследуемых образцов КАМ так же, как и механические свойства, зависят от их состава (табл.3).

Так, в результате испытания образца 2, полученного из шихты $C_{алмаз}$ -68.62%WC-4.38%Co-2%NbN коэффициент трения в паре образец 2 - абразивный материал из песчаника меньше ($\eta \sim 0.26$), чем для пары трения образец 1 - абра-

зивный материал из песчаника ($\eta \sim 0.45$). При этом уменьшается интенсивность изнашивания I с 1640×10^{-6} до 630×10^{-6} г/м.

Что касается повышения механических и эксплуатационных свойств образца 2 по сравнению с образцом 1, то можно заключить следующее. В исходную смесь порошков WC и Co вводилась добавка порошка NbN. Дополнительное смешивание добавки с шихтой способствовало гомогенизации фазового состава, т.е. более однородному распределению по объему ее составляющих $\frac{3}{4}$ карбида вольфрама и кобальта.

Кроме того, известно, что вводимая добавка NbN способствует измельчению структурных элементов твердосплавной матрицы [30,34], что позволяет повысить прочности сцепления алмазных зерен с твердосплавной матрицей и износостойкость КАМ. Это также подтверждается результатами настоящего исследования - размер структурных элементов матрицы в окрестности алмазного зерна в образце 2 с добавкой NbN $\frac{3}{4}$ 1 мкм, а в образце 1, полученного на основе шихты стандартного состава - 4-10 мкм (рис.6б и 6а). Гомогенизация фазового состава шихты также способствует повышению ее уплотняемости в процессе спекания, что предотвращает образование локальных напряжений в образце и в целом обуславливает формирование более однородного напряженного состояния в образце и в переходной зоне алмаз-матрица. Основанием для этого являются известные данные о зависимости напряжений в связующей фазе, в частности в кобальте, от множества факторов: концентрации кобальта, размеров зерен карбида вольфрама, концентрации растворенных вольфрама в кобальте [35-37].

Выявленный в работе эффект формирования мелкозенистой структуры на границе раздела алмаз-матрица в буровых вставках в системе $C_{алмаз}$ -WC-Co-NbN с повышенными механическими и эксплуатационными характеристиками указывает на необходимость их использования при разработке инструментов для бурения нефтяных и газовых скважин.

Трибологические характеристики полученных образцов КАМ				Таблица 3
Образец	Состав композита масс. %	η	$I, 10^{-6}$ г/м	
1	$C_{алмаз}$ -70.5%WC-4.5%Co	0.45	1790	
2	$C_{алмаз}$ -68.62%WC-4.38%Co-2%NbN	0,26	630	

Выводы

Установлено, что введение нитрида ниобия (NbN) в количестве 2% в состав исходных веществ $C_{\text{алмаз}}-70.5\%WC-4.5\%Co$ обеспечивает повышение твердости переходной зоны алмаз-матрица с 14.4 до 28.2 ГПа, пределов прочности КАМ при сжатии с 4640 до 5260 МПа и изгибе с 1810 до 2680 МПа, а также снижение интенсивности изнашивания КАМ с $1790 \cdot 10^{-6}$ до $630 \cdot 10^{-6}$ г/м.

2. Механизм влияния нитрида ниобия на механические и трибологические характеристики композита $C_{\text{алмаз}}-70.5\%WC-4.5\%Co$ заключается в измельчении всех структурно-фазовых составляющих твердосплавной матрицы на границе раздела алмаз-матрица, уменьшении графитизации и повышении прочности сцепления алмазных зерен с матрицей композита.

3. Использование композитов $C_{\text{алмаз}}-WC-Co$ с добавлением нитрида ниобия, которые обеспечивают прочное сцепление алмазных зерен с твердосплавной матрицей с дисперсно-упрочненной структурой открывает новые возможности для разработки конкурентоспособных буровых инструментов различного функционального назначения.

Литература

1. Н.А.Бондаренко, Н.В.Новиков, В.А.Мечник, и др.. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз-твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью //Сверхтвердые материалы. -2004. -№ 6. -С. 3-15.
2. Н.В.Новиков, Н.А.Бондаренко, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 1. Кинетическое описание систем $C_{\text{алмаз}}-VK6$ и $C_{\text{алмаз}}-(VK6-CrB2-W2B2)$ // Физическая мезомеханика. -2005. -Т.8. -№ 2. -С. 99-106.
3. Н.А.Бондаренко, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Анализ основных теорий спекания материалов. 1. Спекание в изотермических и неизотермических условиях (обзор) // Сверхтвердые материалы. -2005. -№ 6. -С. 3-17.
4. Н.А.Бондаренко, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Анализ основных теорий спекания материалов. 2. Химические реакции и процессы зародышеобразования. Основные положения моделирования спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов (обзор) // Сверхтвердые материалы. -2006. -№ 1. -С. 3-15.
5. О.Э.Багиров. Композиционные алмазосодержащие материалы в породоразрушающем инструменте //SOCAR Proceedings. -2016. -№2. -С.16-28.
6. О.Э.Багиров. О применении композиционных материалов алмаз-(WC-Co), легированных $CrSi_2$ в буровых долотах //SOCAR Proceedings. -2016. -№1. -С.15-22.
7. K.Mizuuchi, K.Inoue, Y.Agari, et al. Consolidation and thermal conductivity of diamond particle dispersed copper matrix composites produced by spark plasma sintering (SPS) //Journal of the Japan Institute of Metals. -2007. -Vol.71. -No. 11. -P.1066-1069.
8. H.C.Kim, I.J.Shon, I.K.Jeong et al. Rapid sintering of ultrafine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties // Metals and Materials International. -2007. -13, -N.1. -P. 39-45.

References

1. N.A.Bondarenko, N.V.Novikov, V.A.Mechnik et al. Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond-WC-6Co carbide system //Journal of Superhard Materials. -2004. -No.6. -P.3-15.
2. N.V.Novikov, N.A.Bondarenko, A.N.Zhukovsky, V.A.Mechnik. The effect of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drill bit inserts. 1. Kinetic description of systems $C_{\text{diamond}}-VK6$ and $C_{\text{diamond}}(VK6-CrB2-W2B5)$ //Physical Mesomechanics. -2005. -Vol.8. -No.2. -P.99-106.
3. N.A.Bondarenko, A.N.Zhukovsky, V.A.Mechnik. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review) // Journal of Superhard Materials. -2005. -No.6. -P.3-17.
4. N.A.Bondarenko, A.N.Zhukovsky, V.A.Mechnik. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 2. Chemical reactions and nucleation processes. Basic principles of the simulation of sintering of superhard composite diamond-containing materials (a review) //Journal of Superhard Materials. -2006. -No. 1. -P.3-15.
5. O.E.Baghirov. Composite diamond-bearing materials in rock crushing tools (review) //SOCAR Proceedings. -2016. -No. 2. -P.16-28.
6. O.E.Baghirov. Regarding application of composite materials of diamond-(WC-Co), alloy $CrSi_2$ in drill bits // SOCAR Proceedings. -2016. -No. 1. - P.15-22.
7. K.Mizuuchi, K.Inoue, Y.Agari, et al. Consolidation and thermal conductivity of diamond particle dispersed copper matrix composites produced by spark plasma sintering (SPS) //Journal of the Japan Institute of Metals. -2007. -Vol.71. -No. 11. -P.1066-1069.
8. H.C.Kim, I.J.Shon, I.K.Jeong et al. Rapid sintering of ultrafine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties // Metals and Materials International. -2007. -13, -N.1. -P. 39-45.

9. A.Michalski, and D.Siemiaszko. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. –2007. – Vol.25. –No. 2. –P. 153–158.

10. А.Л.Майстренко. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. К.: Наукова думка, 2014.

11. А.Ф.Лисовский, Н.А.Бондаренко. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз-WC-Co силицидами переходных металлов //Сверхтвердые материалы. -2012. -№ 4. -С. 33-37.

12. А.Ф.Лисовский, Н.А.Бондаренко. Роль межфазных и контактных поверхностей в формировании структуры и свойств композиции алмаз-(WC-Co). Обзор // Сверхтвердые материалы. –2014. -№ 3. -С. 3–17.

13. М.О.Бондаренко, В.А.Мечник, М.В.Супрун. Особливості усадки і її швидкості в системі Салмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB2 при гарячому пресуванні зразків, попередньо отриманих вільним спіканням //Сверхтвердые материалы. -2009. -№ 4. -С. 29-39.

14. В.А.Александров, Н.А.Алексеенко, В.А.Мечник. Исследование силовых и энергетических параметров резки гранита алмазными дисковыми пилами //Сверхтвердые материалы. -1984. -№ 6. -С. 35-39.

15. В.А.Александров, В.А.Мечник. Влияние теплопроводности алмазов и коэффициента теплообмена на контактную температуру и износ отрезного круга //Трение и износ. -1993. -Т.14. -№ 6. -С. 1115-1117.

16. В.А.Александров, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 1 //Трение и износ. -1994. -Т.15. -№ 1. -С. 27–35

17. В.А.Александров, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 2 //Трение и износ. -1994. -Т.15. -№ 2. -С. 196–201.

18. В.А.Александров, В.А.Мечник. Определение коэффициента износа неоднородного алмазного круга в процессе его работы //Сверхтвердые материалы. -1997. -№ 6. -С. 57–62.

19. А.Н.Жуковский, А.Л.Майстренко, В.А.Мечник, Н.А.Бондаренко. Напряженно-деформированное состояние связи в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием нормальной и касательной составляющих нагрузки. Ч. 1. Модель //Трение и износ. -2002. -Т.23. -№ 3. -С. 146–153.

20. А.Н.Жуковский, А.Л.Майстренко, В.А.Мечник, Н.А.Бондаренко. Напряженно-деформированное состояние связи в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием нормальной и касательной составляющих нагрузки. Ч. 2. Анализ //Трение и износ -2002. -Т.23. -№ 4. -С. 393–396.

21. В.А.Мечник. Композиційні алмазовмісні матеріали алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn з прогнозовно стабільними характеристиками //Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2012. -№ 5. -С. 34-42.

22. В.А.Мечник. Закономірності структуроутворення в системі алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB2 //Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2013. -№ 1. -С. 85-92.

9. A.Michalski, and D.Siemiaszko. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. –2007. – Vol.25. –No. 2. –P. 153–158.

10. А.Л.Майстренко. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. К.: Наукова думка, 2014.

11. А.Ф.Лисовский и Н.А.Бондаренко. Thermodynamic study of the doping of the diamond-WC-Co composition with silicides of transition metals //Journal of Superhard Materials. - 2012. -No. 4. -P. 33-37.

12. А.Ф.Лисовский, Н.А.Бондаренко. The role of interphase and contact surfaces in the formations of structures and properties of diamond-(WC-Co) composites. A review // Journal of Superhard Materials. –2014. -No. 3. -P. 3–17.

13. М.О.Бондаренко, В.А.Мечник, and М.В.Супрун. Special features of the shrinkage and its rate in the Cd-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB2 system in hot pressing of samples produced by pressureless sintering //Journal of Superhard Materials. -2009. -No. 4. -P. 29-39.

14. В.А.Александров, Н.А.Алексеенко, В.А.Мечник. Issledovanie silovyh I energeticheskikh parametrov rezki granitealmaznymi diskovymi pilami //Sverhtverdye materialy. -1984. -№ 6. -S.35-39.

15. В.А.Александров, В.А.Мечник. Vliyanieteploprovodnostialmazov I koefficienta teploobmena na kontaktnuyu temperature i iznos otreznogo kruga //Treniye i iznos. -1993. -Т.14. No. 6. -S.1115-1117.

16. В.А.Александров, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Temperaturnoe pole i iznos neodnorodnogoalmaznogo kruga pri konvektivnom teploobmene. Ch.1. //Treniye i iznos. -1994. -Т.15. -№1. -S.27–35.

17. В.А.Александров, А.Н.Жуковский, В.А.Мечник. Temperaturnoe pole i iznos neodnorodnogoalmaznogo kruga pri konvektivnom teploobmene. Ch.2. //Treniye i iznos. -1994. -Т.15. -№2. -S.196–201.

18. В.А.Александров, В.А.Мечник. Determination of the coefficient of diamond cutoff wheel wear in operation // Journal Of Superhard Materials. -1997. -No. 6. -P.57–62.

19. А.Н.Жуковский, А.Л.Майстренко, В.А.Мечник, Н.А.Бондаренко. The stress-strain state of the bonding around the diamond grain exposed to normal and tangent loading components. Part 1. Model //Journal of Friction and Wear. -2002. -Vol.23. -No.3. -P.146–153.

20. А.Н.Жуковский, А.Л.Майстренко, В.А.Мечник, Н.А.Бондаренко. Stress-strain state of the matrix around the diamond grain exposed to the normal and tangent loading components. Part 2. Analysis //Journal of Friction and Wear. -2002. -Vol.23. -No.4. -P.393–396.

21. В.А.Мечник. Diamond-Fe-Cu-Ni-Sn composite materials with predictable stable characteristics //Materials Science. -2013. -Vol.48. -Issue 5. -P. 591–600.

22. В.А.Мечник. Regularities of structure formation in diamond-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB2 systems //Materials Science. -2013. -Vol.49. -Issue 1. -P. 93–101.

23. О.Э.Багиров. О применении композиционных материалов алмаз-(WC-Co), легированных CrSi₂ в буровых долотах //SOCAR Proceedings. -2016. -№ 1. -С. 15-22.
24. D.A.Sidorenko, A.A.Zaitsev, A.N.Kirichenko, E.A.Levashov, et al. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy //Diamond and Related Materials. -2013. - Vol.38. -P. 59-62.
25. В.А.Мечник. Одержання композиційних матеріалів алмаз-(Fe-Cu-Ni-Sn) підвищеної зносостійкості // Порошковая металлургия. -2013. -№ 9/10. -С. 115-127.
26. В.А.Мечник. Вплив технологічних параметрів гарячої допресовки на формування структури та властивості композитів алмаз-(Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂) //Порошковая металлургия. -2013. -№ 11/12. -С. 123-137.
27. М.В.Новиков, В.А.Мечник, М.О.Бондаренко и др. Композиційні матеріали системи алмаз-(Co-Cu-Sn) з поліпшеними механічними характеристиками. Повідомлення 1. Вплив параметрів гарячої допресовки на структуру і властивості композиту алмаз-(Co-Cu-Sn) // Сверхтвердые материалы. -2015. -№ 6. -С. 53-69.
28. М.В.Новиков, В.А.Мечник, М.О.Бондаренко и др. Композиційні матеріали системи алмаз-(Co-Cu-Sn) з поліпшеними механічними характеристиками. Повідомлення 2. Вплив добавки CrB₂ на структуру і властивості композиту алмаз-(Co-Cu-Sn) // Сверхтвердые материалы. -2016. -№ 3. -С. 11-27.
29. В.А.Мечник, М.О.Бондаренко, Н.О.Кузин, Б.А.Ляшенко. Роль структурообразования в формировании физико-механических свойств композитов системы алмаз-(Fe-Cu-Ni-Sn) //Трение и износ. -2016. -Т.37. -№ 4. -С. 482-490.
30. А.В.Белый, Г. Д.Карпенко, Н.К.Мышкин. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991.
31. W.Kraus and G.Nolze. 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. -1996. -No. 29. -P. 301-303.
32. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). USA: Published by the International Centre for diffraction data, 1988.
33. Г.В.Самсонов, И.М.Винницкий. Тугоплавкие соединения: справочник. М.: Металлургия, 1976.
34. E.A.Almond, B.Roebuck. Some characteristics of very fine-grained hard-metals //Metal Powder Report. -1987. -Vol.42. -No. 7/8. -P. 512-515.
35. В.И.Третьяков. Основы металловедения и технологии спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
36. В.А.Борисенко, В.А.Подорога, В.П.Кебко и др. Высокопрочное состояние двухфазных композиционных материалов. Сообщение 2. Керметы //Проблемы прочности. -1991. -№ 3. -С. 17-24.
37. В.И.Кудрявцев, А.В.Вараксина. Структура и свойства сплавов Co(W, C) /кн.: Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1985. -С. 25-28.
23. O.E.Baghirov. Regarding application of composite materials of diamond -(WC-Co), alloy CrSi₂ in drill bits // SOCAR Proceedings. -2016. -No. 1. -P. 15-22.
24. D.A.Sidorenko, A.A.Zaitsev, A.N.Kirichenko, E.A.Levashov, et al. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy //Diamond and Related Materials. -2013. - Vol.38. -P. 59-62.
25. V.A.Mechnik. Production of diamond-(Fe-Cu-Ni-Sn) composites with high wear resistance //Powder Metallurgy. -2013. -No. 9/10. -P. 115-127.
26. V.A.Mechnik. Effect of hot post-pressing parameters on the structure and properties of diamond-(Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂) composites //Powder Metallurgy. - 2013. -No. 11/12. -P. 123-137.
27. M.V.Novikov, V.A.Mechnyk, M.O.Bondarenko, et al. Composite materials of diamond (Co-Cu-Sn) system with improved mechanical characteristics. Part 1. The influence of hot re-pressing on the structure and properties of diamond-(Co-Cu-Sn) composite //Journal Of Superhard Materials. -2015. -No. 6. -P. 53-69.
28. M.V.Novikov, V.A.Mechnyk, M.O.Bondarenko, et al. The influence of CrB₂ additive on the structure and properties of diamond-(Co-Cu-Sn) composite //Journal Of Superhard Materials. -2016. -No. 3. -P. 11-27.
29. V.A.Mechnik, N.A.Bondarenko, N.O.Kuzin, B.A.Lyashenko. Role of structuring in formation of physical-mechanical properties of composites of diamond-(Fe-Cu-Ni-Sn) system // Friction and Wear. -2016. -Vol.37. -No. 4. -P. 482-490.
30. A.V.Beliy, G.D.Karpenko, N.K.Myshkin. Structure and methods of formation of wear-resistant surface layers. M.: Mashinostroenie, 1991.
31. W.Kraus and G.Nolze. 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. -1996. -No. 29. -P. 301-303.
32. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). USA: Published by the International Centre for diffraction data, 1988.
33. G.V.Samsonov, I.M.Vinitskii. Handbook of refractory compounds. New York: IFI. Plenum, 1980.
34. E.A.Almond, B.Roebuck. Some characteristics of very fine-grained hard-metals //Metal Powder Report. -1987. -Vol.42. -No. 7/8. -P. 512-515.
35. V.I.Tretyakov. The fundamentals of metals and the manufacturing technology of sintered hard alloys. M.: Metallurgy, 1976
36. V.A.Borisenko, V.A.Podoroga, V.P.Kebko. High-strength state of two-phase composite materials. Report 1. The simplest models of ordered structures of materials // Strength of Materials. -1991. -Vol. 23. - Issue 3. -P. 240-252.
37. V.I.Kudryavcev, A.V.Varaksina. Strukturа i svojstva splyavov Co(W, C) /кн.: Sovremennye instrumental'nye materialy na osnove tugoplavkih soedinenij. M.: Metallurgiya, 1985. -S. 25-28.

Композиционные материалы алмаз-(WC-Co-NbN) для буровых долот

О.Э.Багиров
ООО «SOCAR-AQS», Баку, Азербайджан

Реферат

Исследовано влияние добавки нитрида ниобия на структуру, фазовый состав и эксплуатационные характеристики композиционного алмазосодержащего материала на основе твердо-сплавной матрицы, полученного методом горячего прессования. Установлено, что введение нитрида ниобия в состав исходных веществ обеспечивает повышение твердости переходной зоны алмаз-матрица с 14.4 до 28.2 ГПа, пределов прочности при сжатии с 4640 до 5260 МПа и изгибе с 1810 до 2680 МПа, а также снижение интенсивности изнашивания композита с 1790×10^{-6} до 630×10^{-6} г/м. Выявлены механизмы, которых способствуют улучшению механических и трибологических свойств таких композитов.

Ключевые слова: алмаз; карбид вольфрама; кобальт; нитрид ниобия; переходная зона; фаза; композит; давление; температура; структура; механические свойства; износостойкость.

Qazıma baltaları üçün almaz-(WC-Co-NbN) kompozit materialları

O.E.Bağirov
«SOCAR-AQS» MMC, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

İsti presləmə üsulu ilə alınmış, bərk xəlitə matrisası əsasında almaztərkibli kompozit materialların strukturu, faza tərkibi və istismar xüsusiyyətlərinə niobium nitritin əlavə olunması tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ilkin hissəciklərin tərkibinə niobium nitritin əlavəsi, almaz-matrisanın keçid sahəsini möhkəmliyini 14.4-dən 28.2 QPa-a, sıxılma zamanı möhkəmlilik həddinin 4640-dan 5260 MPa-a, əyilmədə isə 1810-dan 2680 MPa artmasına, həmçinin kompozitin yeyilmə intensivliyinin 1790×10^{-6} -dan 630×10^{-6} -ya düşməsinə şərait yaradır. Belə kompozitlərin mexaniki və triboloji xassə göstəricilərilərinin artmasına şərait yaradan mexanizmlər aydınlaşdırılmışdır.

Açar sözlər: almaz; volfram karbid; kobalt; niobium nitrit; keçid zona; faza; kompozit; təzyiq; temperatur; struktur; mexaniki xassələr; yeyilməyə davamlılıq.