

УДК 622.24 (085). (477.62)

А. М. Исонкин¹, Т. М. Дуда¹, Н. Н. Белявина², канд. техн. наук,
В. Н. Ткач¹, д-р физ.-мат. наук

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Влияние металлизации алмазов на структурообразование и прочность композиционного материала WC-Co-Cu

Показано влияние металлических тугоплавких покрытий высокопрочных алмазов на формирование переходной зоны "алмаз–покрытие–материал матрицы", структуру и физико-механические свойства композита алмаз – WC–Co–Cu.

Ключевые слова: металлизация, тугоплавкое покрытие, синтетические алмазы, материал матрицы, предел прочности на сжатие.

Анализ данных о перспективах развития техники геологоразведочного бурения говорит о том, что алмазное бурение в настоящее время и в ближайшем будущем останется одним из основных технологических методов геологической разведки месторождений полезных ископаемых.

Бурение геологоразведочных скважин при разведке месторождений полезных ископаемых как область применения алмазного породоразрушающего инструмента повышенной работоспособности является одним из наиболее нужных, но и наиболее сложным с точки зрения условий его работы.

Алмазный породоразрушающий инструмент представляет собой макрокомпозит, в котором алмазы закреплены в металлической матрице. Работоспособность такого инструмента обеспечивается при прочном удержании в ней алмазов. При этом отмечается прямая связь между прочностью закрепления алмазов в матрице инструмента и его эксплуатационными показателями [1-4].

Опыт эксплуатации алмазных инструментов показывает, что от 30 до 95 % алмазов выпадают из матрицы, не достигая значительного износа. Это связано с тем, что используемые технологии и связки не обеспечивают надежного закрепления зерен в металлической связке матрицы инструмента. Надежность алмазодержания и работоспособность инструмента в целом в значительной степени определяется природой контактного (переходного) слоя между алмазом и матрицей.

В качестве связки матрицы алмазных буровых коронок в большинстве случаев используют шихту WC-Co, пропитанную медью или ее сплавами, не смачивающими поверхность алмаза. При этом краевой угол смачивания составляет около 140°, а адгезия жидкой меди к алмазу незначительна и приближается к значению 200 мДж/м².

Высокую энергию связи с алмазной поверхностью дают металлы, химически взаимодействующие с углеродом. В этом смысле предпочтительны переходные карбидообразующие элементы, образующие в результате межфазной реакции в таких системах на границе раздела карбидную прослойку, имеющую металлический характер межатомной связи и свойств. Работа адгезии таких металлов к поверхности алмаза велика и достигает 2000–3000 мДж/м² [5].

Ряд таких переходных металлов, как Ti, Cr, V, W, Mo, Fe, Co, и др. в чистом виде или в виде небольших добавок к неактивным элементам обнаруживают значительную адгезионную активность при контакте с алмазом, растворяют в жидком состоянии значительные количества углерода и образуют с ним прочные соединения – карбиды. Весьма высокую адгезионную активность проявляет титан. Малая его присадка в медно-оловянный сплав, также несмачивающий алмаз ($\theta = 130\text{--}140^\circ$), в количестве от 5 до 20 % приводит к резкому снижению значений краевого угла смачивания до 20–30° и возрастанию работы адгезии до 2000 мДж/м². При введении в медь хрома в количестве более 0,1 % наблюдалось смачивание образующимися бинарными сплавами алмазной пластины. Продуктом взаимодействия при этом является карбидная фаза с микротвердостью до

14200–15000 МПа, формуються на границі алмаза з металом або сплавом і ростущою в сторону рідкого расплава от контактної поверхності.

В умовах підвищених вимог до робоспособності алмазного породорозрушаючого інструмента проблеми створення, удосконалення і підвищення ефективності його використання являються актуальними і пов'язаними з подальшим розвитком наукових основ формування структури і фізико-механічних властивостей композиційних алмазосодержащих матеріалів (КАМ).

В останні роки одним з найбільш ефективних напрямків підвищення износоустойчивости алмазного породорозрушаючого інструмента являється застосування для його оснащення високопрочних алмазів з попередньо виконаними на них металічеськими покриттями з адгезійно-активних по відношенню до них металів [6]. До них відносяться тугоплавкі покриття на основі таких хімічних елементів як Ti, Cr, W, Ni, Mo і др.

З урахуванням викладеного в даній роботі приведені результати досліджень по встановленню впливу металічеських тугоплавких покриттів алмазів на формування структури перехідної зони "алмаз–покриття–матеріал матриці" і прочнісні характеристики оснащених ними КАМ на зв'язці WC–Co–Cu, виготовлених методом пропитки.

Методика досліджень

Для дослідження впливу хімічного складу покриттів алмазів на фізико-механічні властивості КАМ методом холодного пресування шихти ВК6 з послідувальною її пропиткою міддю М1 при температурі 1150 °С в вакуумній печі були виготовлені циліндричні зразки діаметром і висотою 10 мм. Всі зразки містили синтетичні алмази марки АСТ160 зернистістю 500/420 мкм, взятими з однієї вихідної партії, з відносною їх концентрацією 100. Для збільшення адгезії до поверхності і прочності зв'язки алмаз–покриття Ti, Cr, W, Ni використовували як електро-хімічний, так і дифузійний метод нанесення, супроводжується поверхнісною реакційною дифузійною з утворенням простих і складних тугоплавких хімічно індивідуальних фаз.

Статическу прочність вихідних алмазів і алмазів з тугоплавкими покриттями визначали на приладі ДДА–33.

Рентгенофазовий аналіз металізованих алмазів проводили на дифрактометрі ДРОН–3 (медне фільтрованне випромінювання). Дослідження перехідної зони "алмаз–покриття–матеріал матриці" на зломі зразків виконували на растровому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50.

Випробування на стиск проводили на універсальній випробувальній машині з використанням шкали з границею вимірювання навантаження 200 кН. Для забезпечення передачі зусилля без деформації передаючих опор останні були виготовлені з мелкозернистого твердого сплаву марки ВК3М. Для зменшення дії контактних сил тертя на опорних поверхностях зразка розміщали прокладку з алюмінієвої фольги товщиною 0,2 мм.

Результати і їх обговорення

В табл. 1 приведені результати рентгенофазового аналізу алмазів, металізованих тугоплавкими покриттями.

Аналіз представлених в табл. 1 результатів показує, що на границі з алмазом утворюються зони відповідно карбіда титана, хрому і вольфраму, які плавно переходять в твердий розв'язок вуглецю в відповідному елементі покриття.

Табл. 1 – Фазовий аналіз металізованих тугоплавкими покриттями алмазів

Покриття	Степень металізації, мас.%	Содержание елементів, %		
		углецю	карбідів	окислів
Ti	2.5	99	TiC – 1	–
Cr	20	99	Cr ₃ C ₂ – 1	–
Ti – Cr	14	95	Cr ₃ C ₂ – 2 TiC – 1	Cr ₂ O ₃ – 2
W	9.4	79	W – 2 WC – 14 Co ₃ WC – 5	–

Следует отметить, что W обладает самой высокой теплопроводностью в ряде таких элементов, как Ti, Cr, Co является наиболее активным элементом и образует карбид вольфрама и более сложный стехеометрически карбид с участием Co.

Металлический вольфрам и его карбиды, широко используемые при производстве КАМ, хорошо смачиваются металлическими связками на основе меди, что позволяет производить их спонтанную инфильтрацию за короткое время без приложения внешнего давления. При этом W и его карбиды не растворяются в жидкой меди [7].

При определении статической прочности установили, что этот показатель у алмазов с покрытиями находится на уровне или превышает аналогичный показатель исходных алмазов на 5–7% (Табл. 2).

Табл. 2 – Значения статической прочности исходных и металлизированных тугоплавкими покрытиями алмазов АСТ 160 500/420

№ п/п	Покрытие алмазов	Разрушающее усилие, Н
1	Исходные без покрытия	475.4
2	Ti	506.8
3	W	478.8
4	Cr	507.5
5	Ti – Cr	502.3
6	Ti + Ni – W	508.1

В качестве примера на рис. 1 приведен вид излома образца КАМ с алмазами, покрытыми титаном, а также данные элементного состава излома спеченных образцов.

Общий вид излома (рис.1) свидетельствует о достаточно прочном закреплении металлизированных алмазов в связке. Структура композита однородна, монолитна и связка плотно прилегает к алмазному зерну.

Анализ границы зоны алмаз – покрытие – матрица (рис. 2–5) определяет четыре переходные зоны. Первая – алмаз. На поверхности алмаза после разрушения спеченного образца дискретно расположены светлые зоны образовавшихся на поверхности участков карбида металла покрытия. Переходная зона от покрытия к матрице толщиной от 2 до 4 мкм имеет совершенную плотную безпористую структуру, что определяет качественное граничное диффузионное взаимодействие.

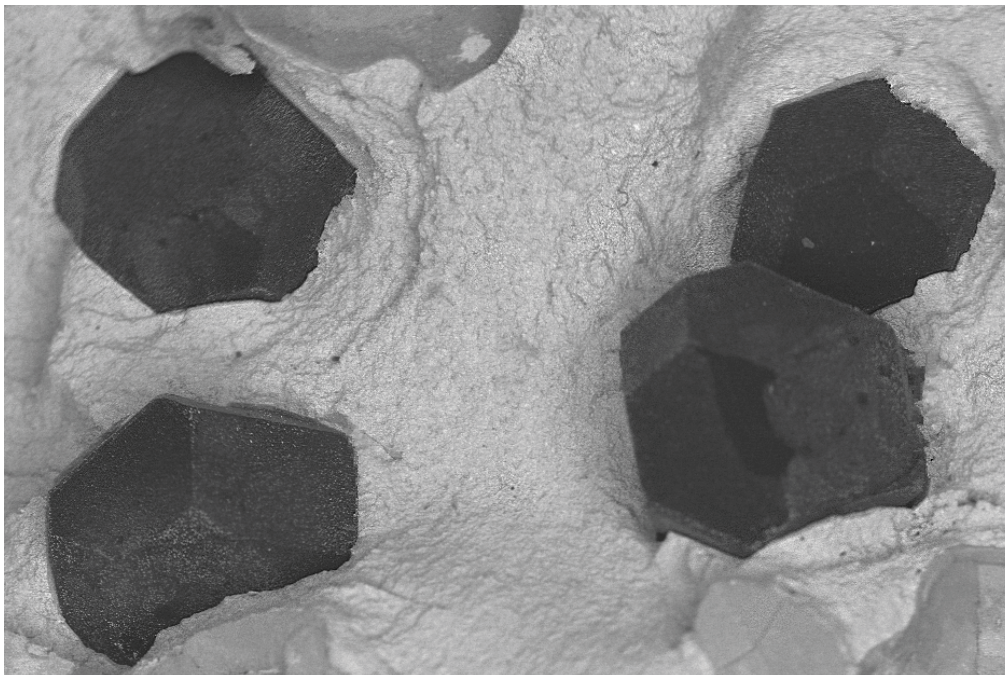


Рис. 1. Общий вид излома спеченного композита, содержащего алмазы, металлизированные Ti

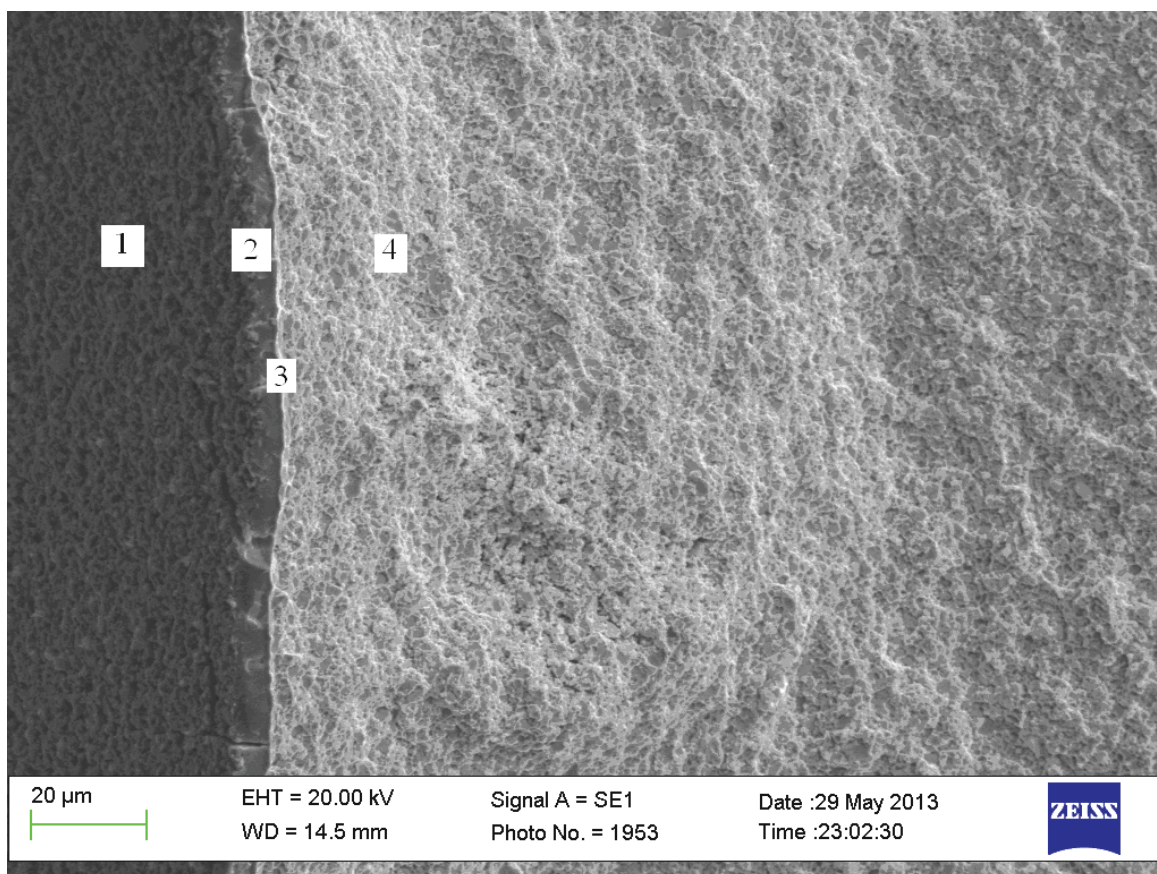
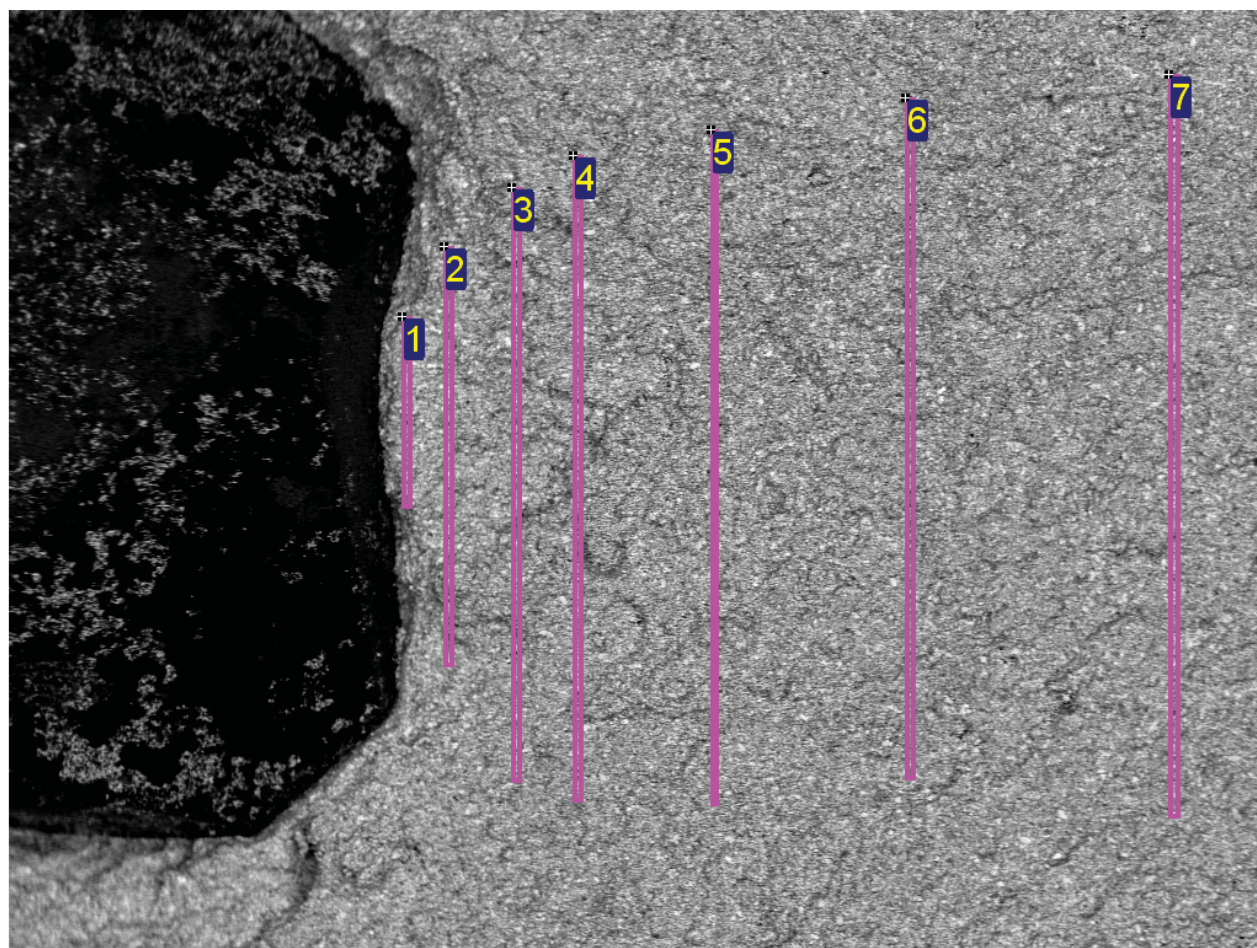


Рис. 2. Характерный вид структуры переходной зоны "алмаз–покрытие–материал матрицы": 1 – алмазное зерно; 2 – покрытие; 3 – прослойка интерметаллидов меди с металлами покрытия; 4 – материал матрицы WC–Co+Cu

Кобальт, вольфрам и медь равномерно распределены как во всем объеме композита, так и в граничных зонах (спектры 1–8). В результате диффузионного взаимодействия на границе покрытие – связка образуется прослойка интерметаллидов меди (рис. 3) с материалом покрытия, которые распределены как по границе покрытия (светлая прослойка), так и в межзеренном пространстве и структурных каналах между частицами WC.

При исследовании влияния металлизации алмазов на предел прочности КАМ на сжатие образцам характерен классический характер разрушения в виде трещин, направленных под углом 45° к его оси. При этом разрушается мягкий связующий материал матрицы, а зерна алмазов остаются неразрушенными. Металлизация алмазов и сформированная структура композиционного алмазосодержащего материала обеспечивают прочное соединение алмаза с связкой материала матрицы, что подтверждено результатами исследований прочности образцов на сжатие, приведенных на рис. 7.



200мкм

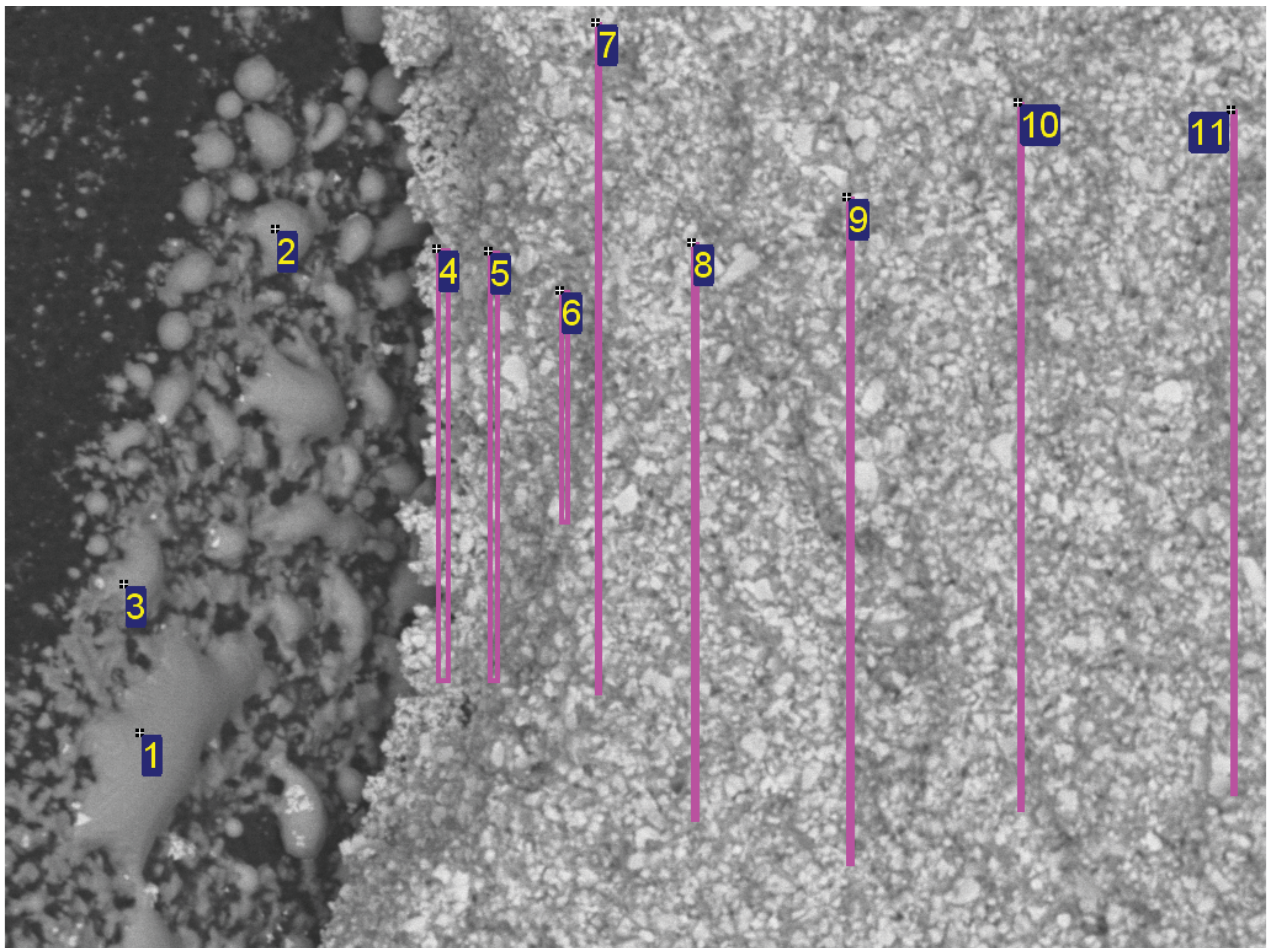
Электронное изображение 1

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	C	O	Ti	Co	Cu	W	Итого
1	Да	3.90	1.29	2.07	3.30	38.28	51.16	100.00
2	Да	4.00	1.80	2.19	3.69	37.10	51.23	100.00
3	Да	3.65	0.53	0.88	2.93	38.91	53.10	100.00
4	Да	3.71	0.58	0.67	3.16	37.07	54.81	100.00
5	Да	2.66	0.52	0.03	3.19	42.32	51.28	100.00
6	Да	2.34	0.35	0.04	3.35	44.22	49.70	100.00
7	Да	2.99	0.68	0.02	3.72	41.05	51.53	100.00
Среднее		3.32	0.82	0.84	3.33	39.85	51.83	100.00
Станд. отклонение		0.65	0.52	0.94	0.28	2.75	1.65	
Макс.		4.00	1.80	2.19	3.72	44.22	54.81	
Мин.		2.34	0.35	0.02	2.93	37.07	49.70	

Все результаты в весовых %

Рис. 3. Переходные зоны излома алмаз – покрытие Ti – связка и их элементный состав



50мкм

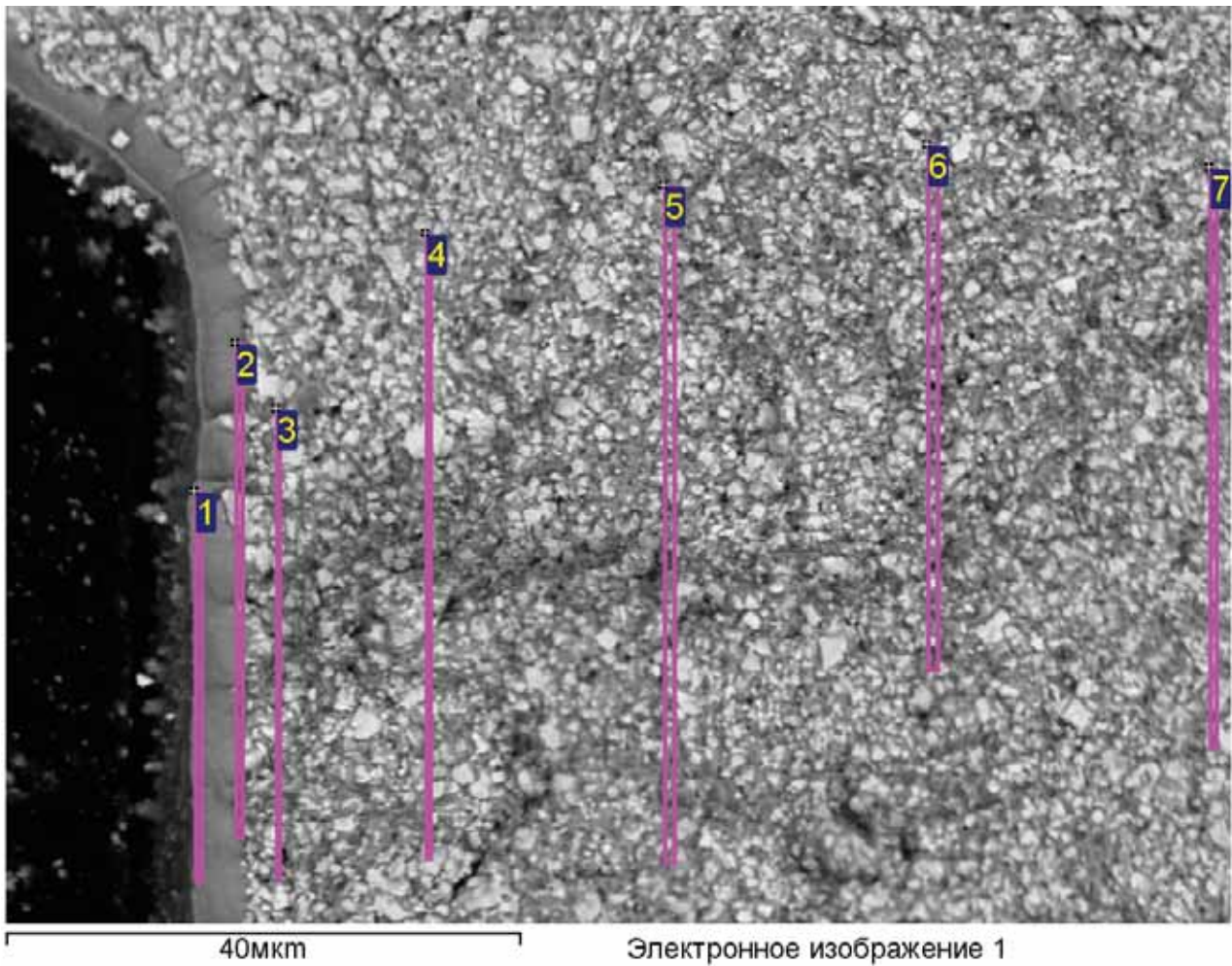
Электронное изображение 1

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	C	O	Cr	Co	Cu	W	Итого
1	Да	4.52	0.97	0.61	1.86	91.78	0.27	100.00
2	Да	6.04	0.92	0.75	1.71	90.58	0.00	100.00
3	Да	5.18	0.99	0.74	1.92	90.02	1.14	100.00
4	Да	50.61	2.17	8.97	9.59	18.56	10.09	100.00
5	Да	48.34	3.89	8.96	7.11	17.86	13.84	100.00
6	Да	26.27	2.48	4.28	2.69	31.02	33.27	100.00
7	Да	8.10	1.11	0.95	1.36	40.74	47.74	100.00
8	Да	3.32	0.65	0.46	1.68	45.07	48.83	100.00
9	Да	4.77	0.46	0.69	1.23	41.00	51.85	100.00
10	Да	4.55	0.82	0.38	1.31	39.02	53.91	100.00
11	Да	3.50	1.07	0.49	1.86	41.47	51.61	100.00
Среднее		15.02	1.41	2.48	2.94	49.74	28.41	100.00
Станд. отклонение		18.23	1.03	3.39	2.76	27.86	23.33	
Макс.		50.61	3.89	8.97	9.59	91.78	53.91	
Мин.		3.32	0.46	0.38	1.23	17.86	0.00	

Все результаты в весовых %

Рис. 4. Переходные зоны излома алмаз – покрытие Cr – связка и их элементный состав



Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	C	Co	Ni	Cu	W	Итог
1	Да	20.35	2.92	0.35	73.49	2.89	100.00
2	Да	6.91	2.26	0.43	75.19	15.20	100.00
3	Да	11.98	2.49	0.34	44.17	41.02	100.00
4	Да	10.04	2.06	0.36	30.90	56.64	100.00
5	Да	6.73	1.72	0.23	42.54	48.79	100.00
6	Да	6.72	1.91	0.45	48.40	42.52	100.00
7	Да	6.04	3.24	0.25	42.17	48.30	100.00
Среднее		9.82	2.37	0.34	50.98	36.48	100.00
Станд. отклонение		5.12	0.55	0.08	16.82	19.73	
Макс.		20.35	3.24	0.45	75.19	56.64	
Мин.		6.04	1.72	0.23	30.90	2.89	

Все результаты в весовых %

Рис. 5. Переходные зоны излома алмаз – покрытие Ni+W – связка и их элементный состав

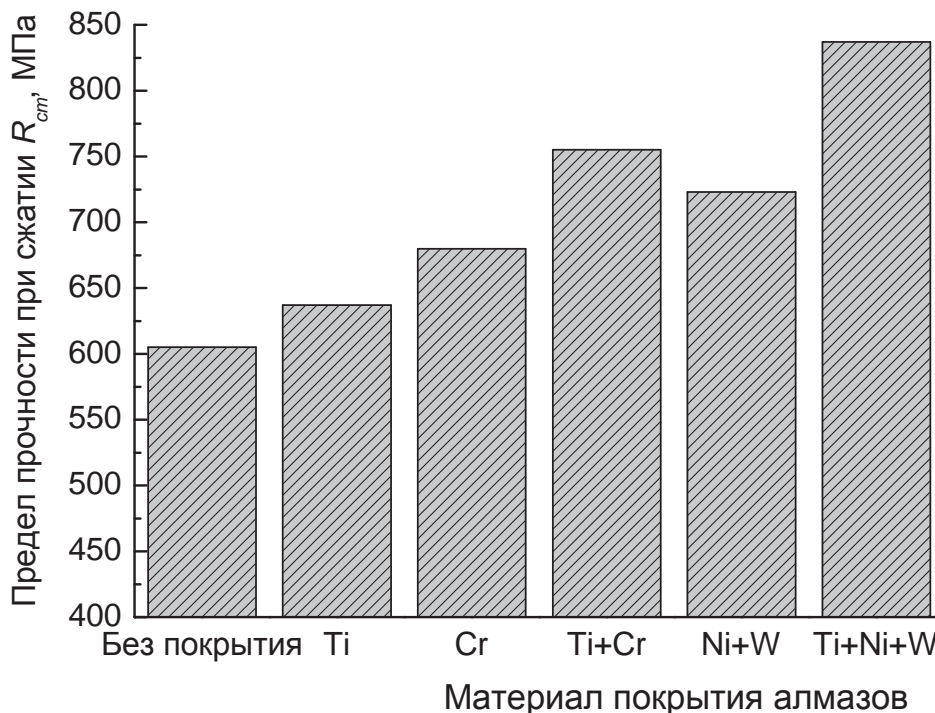


Рис. 6. Предел прочности композиционного алмазосодержащего материала матрицы на основе VK6+Cu в зависимости от химического состава металлического покрытия алмазов

Выводы

Нанесение на высокопрочные синтетические алмазы покрытия из адгезионно активных по отношению к ним тугоплавких металлов в большинстве случаев способствует повышению их прочности при статическом сжатии.

Сохранение в процессе изготовления алмазного инструмента покрытия в виде карбидного слоя металла, адгезионно активного по отношению к алмазу, и образования переходной зоны с интерметаллидами его и меди обеспечивает прочное соединение алмаза с связкой материала матрицы. Подтверждением этого является то, что использование металлизированных алмазов с покрытиями из Ti, Cr, Ni+W, Ti+Cr и Ti + Ni–W способствует повышению предела прочности образцов на сжатие в сравнении с КАМ с алмазами без покрытия соответственно на 5, 12, 19, 28 и 38% (605, 637, 723, 775 и 837 МПа).

Библиографический список

1. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / [Ю.В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И.А. Лавриненко, Я. Ф. Моцак]. – Киев: Наук. думка, 1977. – 186 с.
2. Evans D. The wetting and bonding of diamonds by copper titanium alloys / D. Evans, M. Nicholas, P. Scott // Ind. Diamond Rev. – 1977. – № 9. – P. 306–309.
3. Коновалов В. А. Исследование влияния прочности алмазодержания и износостойкости металлических связок на работоспособность алмазно-абразивного инструмента: автореф. дис. ...канд. техн. наук / В. А. Коновалов. – Харьков, 1974. – 27 с.
4. Захидов С. Х. Исследование прочности удержания зерна в связке при температурно-силовых воздействиях: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. Х. Захидов. – М., 1974. – 34 с.
5. Найдич Ю.В. Прочность алмазметаллического контакта и пайка алмазов / Ю.В. Найдич, В.П. Уманский, И.А. Лавриненко. – Киев: Наук. думка, 1988. – 136 с.
6. Исонкин А.М. Влияние металлизации алмазов на показатели работо-способности буровых коронок / А.М. Исонкин, Р.К. Богданов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія "Гірничо-геологічна". – 2011. – Вип. № 14 (181). – С. 158 – 164.

7. Абызов А.М. Термическое сопротивление границы раздела фаз композита алмаз – медь с высокой теплопроводностью / А.М. Абызов, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов // Физика твердого тела. – СПб.: ГТИ, ФГИ им. Иоффе РАН. – 2012. – Вып.1, Т. 54. – С. 196 – 200.

Надійшла до редакції 30.06.2013

А. М. Ісонкін¹, Т. М. Дуда¹, Н. Н. Белявіна², В. Н. Ткач¹

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

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Вплив металізації алмазів на структуроутворення і міцність композиційного матеріалу WC-Co-Cu

Показано вплив металевих тугоплавких покриттів високоміцних алмазів на формування перехідної зони "алмаз – покриття – матеріал матриці", структуру та фізико-механічні властивості композиту алмаз – WC – Co – Cu.

Ключові слова: металізація, тугоплавке покриття, синтетичні алмази, матеріал матриці, межа міцності на стиск.

A. M. Isonkin¹, T. M. Duda¹, N. N. Beliavina², V. N. Tkach¹

¹ V.N. Bakul Institute of Superhard Materials of NAS of Ukraine, Kyiv

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

Influence of diamonds metallization on structure formation and strength of composite material WC-Co-Cu

The paper considers the effect of refractory metal coatings of high strength diamonds on the formation of the transition zone "diamond – coating – material matrix", the structure and physical-mechanical properties of the composite diamond – WC – Co – Cu.

Keywords: metallization, refractory coating, synthetic diamonds, matrix material, compressive strength.