



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ БУРОВОЙ ВСТАВКИ WC-Co С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CrB₂, СПЕЧЕННОЙ ВАКУУМНЫМ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИЕМ

Б. Т. Ратов¹, Н. А. Бондаренко², В. А. Мечник^{*2}, В. В. Стрельчук³, Т. О. Прихна²,
В. Н. Колодницкий², А. С. Николенко³, П. М. Литвин³, И. М. Даниленко³,
В. Е. Моциль², Б. Р. Бораш⁴, А. Б. Музапарова⁵

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан;

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина;

³Институт физики полупроводников имени В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина;

⁴Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан;

⁵Каспийский университет, Алматы, Казахстан

A study of the structure and strength properties of the WC-Co drill insert with different CrB₂ content sintered by vacuum hot pressing

B. T. Ratov¹, N. A. Bondarenko², V. A. Mechnik^{*2}, V. V. Strelchuk³, T. A. Prikhna², V. M. Kolodnitsky², A. S. Nikolenko³,
P. M. Lytvyn³, I. M. Danylenko³, V. E. Moshchisl², B. R. Borash⁴, A. B. Muzaparova⁵

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan;

²V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine;

³V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine;

⁴Yessenov University, Almaty, Kazakhstan;

⁵Caspian University, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The optimal ratios of the components of the WC-Co-CrB₂ system have been established, at which a finely dispersed structure is formed with a simultaneous improvement in physical and mechanical properties. It is shown that the introduction of CrB₂ (in concentration $C_{CrB_2} = 4\%$ wt) leads to a twofold increase in fracture toughness (from $K_{Ic} = 4.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ to $K_{Ic} = 9.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) with a slight decrease hardness (from $H = 15.1$ to 13.9 GPa), as well as to an increase in the ultimate bending (from $\sigma = 2000$ to 2500 MPa) and compression (from $\sigma = 5300$ to 6000 MPa) strength of sintered composite specimens. Creation of the WC-Co-CrB₂ composite materials with improved mechanical and operational properties is essential for optimizing the designs of drilling tools for various technological purposes, increasing their reliability, energy saving, and improving operational properties.

KEYWORDS

Composite;
Composition;
Concentration;
Structure;
Hardness;
Fracture
toughness.

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

В последнее десятилетие в области фундаментальной и прикладной науки, в частности, в нефтедобывающей промышленности увеличивается интерес к композиционным алмазосодержащим материалам (КАМ) на основе матриц из твердого сплава WC-Co [1–3]. Это связано с тем, что такие КАМ обладают высокими прочностью, твердостью, упругостью, теплопроводностью, теплостойкостью и химической стабильностью [4–8]. Благодаря таким характеристикам приобрело широкое применение данных КАМ в буровых долотах и коронках, а также

в других специальных инструментах для нефте- и горнодобывающей промышленности [9–11].

Свойства рассматриваемых КАМ обусловлены химическим составом, структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от свойств их составляющих, способов и технологических режимов спекания [12–18]. В производственных условиях КАМ на основе твердосплавных матриц изготавливают методами горячего прессования (НР) [19], горячего изостатического прессования (HIP) [20] и другими методами порошковой металлургии. Вместе с тем, спекание таких КАМ обычно сопровождается интенсивным ростом зерен в силу рекристаллизации, которая происходит при высоких температурах, что ухудшает их физико-механические свойства. Одним из методов, кото-

*E-mail: vlad.me4nik@ukr.net

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20220100626>

происходит при высоких температурах, что ухудшает их физико-механические свойства. Одним из методов, который позволяет улучшить свойства КАМ, есть вакуумное горячее прессование. При применении этого метода рекристаллизацию при спекании и, соответственно, рост зерен предотвращают либо за счет снижения температуры и продолжительности спекания, или за счет оптимизации процессов усадки [21, 22].

Ограничение применения КАМ на основе матриц WC-Co при бурении твердых абразивных пород обусловлено преждевременным разрушением переходной зоны алмаз-матрица и, как следствие, выпадением алмазных зерен с твердосплавной матрицы, что приводит к повышенному износу КАМ [8, 10, 11, 17, 18]. Эти негативные явления обусловлены графитизацией алмазных зерен [23, 24] в процессе спекания КАМ, в результате чего в переходной зоне появляется графитовые включения. Недостатком КАМ на основе твердосплавных матриц по сравнению с КАМ на основе металлических матриц является их хрупкость [25], которая повышается с уменьшением содержанием в матрице кобальта.

В связи с этим, материал матрицы КАМ трибологического назначения должен иметь высокие прочность и стойкость против абразивного износа, устойчивость от выпадения алмазных зерен, а также высокие упругие и пластические свойства. Для оптимизации и прогнозирования механических и эксплуатационных свойств КАМ, которые рассматриваются, необходимо еще учитывать, что упругие свойства матрицы изменяются в зависимости от объемного содержания компонентов [26, 27], рост контактных нагрузок [28] и температур [29–31]. Поэтому, особенно актуальными являются исследования повышения износостойкости существующих и создание новых КАМ с необходимым комплексом физико-механических свойств [32–35].

Эффективным способом повышения механических и эксплуатационных свойств КАМ на основе матриц WC-Co является добавление в них некоторых соединений переходных металлов, в частности карбидов, боридов и нитридов в малом количестве по сравнению с основными компонентами, которые являются ингибиторами роста зерна основной фазы WC [36–40]. В [41] показано, что только лишь для тщательно приготовленных и хорошо аттестованных нанокристаллических образцов карбида вольфрама значения твердости превышают значения твердости для обычных крупнокристаллических аналогов в 1.5–2 раза и составляют ~ 30 и ~ 40 ГПа соответственно. Исследование усадки микропорошков WC+7.8% Co+0.7% VC и нанопорошков аналогичного состава дилатометрическим методом показало, что значительная часть усадки последних протекает в твердой фазе, а для крупнозернистых порошков – в условиях жидкофазного спекания [42]. В [43] методами рентгенофазного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также тестированием на износостойкость установлено, что благодаря добавлению микропорошка диборида хрома (CrB_2) в количестве 2% (по массе) в состав КАМ на основе матрицы WC-6% Co горячим прессованием при температуре 1450 °C и давлении 30 МПа достигнуто повышение твердости и уменьшение коэффициента трения и скорости износа. В [44] установлено, что механизм улучшения механических и эксплуатационных характеристик

в композитах алмаз-(WC-6% Co-0.5% CrB_2) по сравнению с композитами алмаз-(WC-6% Co), спеченных горячим прессованием, заключается в формировании однородной зеренной структуры и фазового состава матрицы, уменьшении среднего размера зерна WC, формировании в матрице напряженного состояния, сжимающего алмазные зерна, а также в предотвращении выделения углерода при графитизации алмазных зерен. В то же время, в литературе практически отсутствуют данные об износостойкости рассматриваемых композитов с другим содержанием CrB_2 . При этом изменение концентрации добавки часто изменяет такие важные свойства твердосплавной матрицы КАМ как твердость, вязкость разрушения (трещиностойкость), модуль упругости, прочность на сжатие и изгиб. В зависимости от условий эксплуатации конкретного бурового инструмента более высокие требования могут предъявляться к той или иной характеристике композита. Целенаправленное управление свойствами (соотношением характеристик) композита алмаз-(WC-Co- CrB_2) возможно благодаря вариативности его состава и структуры. К наиболее важных факторов, во многом определяющих свойства композитов, относятся: процентное соотношение компонентов композита и характер их пространственного распределения, концентрация CrB_2 , размер зерен WC, Co и CrB_2 и пр. Варьирования перечисленных факторов позволяет управлять соотношением значений твердости, модуля упругости и вязкости разрушения. При разработке КАМ нового поколения важно комплексное исследование влияния добавок CrB_2 в широком интервале концентрации на их механические и эксплуатационные свойства.

Целью настоящей работы является исследование влияния дисперсно-упрочняющей добавки порошка CrB_2 в интервале от 0 до 10% (по массе) на структуру, твердость, трещиностойкость, прочность на сжатие и изгиб композиционных материалов WC-6Co, которые используются как матрицы композиционных алмазосодержащих материалов буровых инструментов, сформированных методом холодного прессования с последующим вакуумным горячим прессованием.

Материалы и методы исследования

Для приготовления исходных смесей для спекания образцов композитов диаметром 10 мм и толщиной 8 мм методом прессования при комнатной температуре и дальнейшего вакуумного горячего прессования использовали порошки карбида вольфрама (WC) марки С (СТО 00196144-0727-2004) со средним размером частиц порошка 4.0–9.0 мкм, кобальта (Co) марки ПК-1в (ГОСТ 9721-79) со средним размером частиц порошка 2.0 мкм и диборида хрома (CrB_2) (70.62 % Cr и 29.30 % В) со средним размером частиц порошка 5–7 мкм (ООО ПКФ «Синтех-Продукт», г. Москва, Россия) (ТУ 6-09-03-385-76). Состав исходных смесей для спекания образцов композитов приведены в таблице 1.

Смеси сухих порошков смешивали в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 часов. Удельная мощность смесителя составляла 8 Вт/ч. Для улучшения прессуемости, уменьшения трения между прессованием и стенками пресс-формы, а также для повышения прочности вводили пластификатор. При холодном прессовании в качестве пластификатора использовали синтети-

Таблица 1

Состав исходных смесей для спекания образцов композитов, % (по массе)

Образец	WC	Co	CrB ₂
1	94	6	–
2	93.53	5.97	0.5
3	93.06	5.94	1
4	92.59	5.91	1.5
5	92.12	5.88	2
6	90.24	5.76	4
7	88.36	5.64	6
8	86.48	5.52	8
9	84.60	5.40	10

ческий каучук, растворенный в бензине АИ-95 в количестве 3% (по массе). Следует отметить, что при большем количестве пластификатора увеличивается содержание свободного углерода в результате разложения синтетического каучука на этапе спекания, что отрицательно сказывается на механических и эксплуатационных свойствах композита. Прессования приготовленных смесей осуществляли при комнатной температуре на гидравлическом прессе в стальных формах при давлении 500 МПа. Спекания брикетов проводили в графитовых формах вакуумным горячим прессованием в интервале температуры 20–1450 °С при давлении 30 МПа в течение 8 мин [45]. Нагрев до температуры изостатического выдержки осуществляли с постоянной скоростью 250 °С/мин. После спекания заготовки образцов шлифовали для получения цилиндров диаметром 9.62 мм и толщиной 4.84 мм. Перед проведением микроструктурных, механических и трибологических исследований поверхность испеченных образцов полировали алмазной пастой с частицами размером 1 мкм и коллоидным раствором с частицами оксида кремния размером 0.04 мкм до получения зеркальной поверхности.

Морфологию исходных порошков и микроструктуру спеченных образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе РЭМ-106И (г. Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 30 кВ и просвечивающий электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе ТЭМ-125 (г. Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 125 кВ при разрешении 0.18 нм. Тонкие фольги от испеченных образцов для исследования микроструктуры получены методом электрополирования в растворе $\text{HClO}_4 + 30\% \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Микроструктуру шлифов спеченных композитов на основе карбида вольфрама, содержащие ~ 6% кобальтовой связи и разный процент ингибитора роста зерен CrB_2 , исследованы с использованием цифровой оптической и сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проведены на оптическом микроскопе Carl-Zeiss NU2E и зондовом микроскопе Nano Scope IIIa Dimension 3000 TM (Bruker Inc.) Для визуализации межзеренных границ поверхности шлифов травились в смеси азотной кислоты и этилового спирта в соотношении 3:1 при комнатной температуре в течение 10 минут.

Для определения твердости по Виккерсу и визуализации отпечатков индентора, а также измерения длин радиальных трещин использовали микротвердомер «FALCON 500» (Innovates, Holland) при нагрузке 25 Н, оборудованного цифровым микроскопом с пяти

мегапиксельной матрицей. Для расчета микротвердости и трещиностойкости микротвердомер «FALCON 500» оснащен лицензионным программным обеспечением «IMPRESSIONS», что позволяет получать значения механических характеристик в полуавтоматическом режиме.

Величину микротвердости определяли по формуле

$$H_V = 463.6 F/d_{cp}$$

где F – нагрузка на индентор, Н; $d_{cp} = (d_1 + d_2)/4$ – половина средней длины диагонали отпечатка, мкм.

Величину вязкости разрушения K_{Ic} композита определяли, согласно [46], по выражению

$$K_{Ic} \Phi / H d^{3/2} = 0.15 k (C/d)^{-1.5},$$

где Φ – постоянная Марша (≈ 3), H – твердость по Виккерсу, $C = (C_1 + C_2)/2$ – средняя длина радиальных трещин, измеренная с центра отпечатка, $k = 3.2$. Значение k было определено эмпирически, используя значения K_{Ic} , измеряемые стандартными методами на макроскопических образцах.

Используя соотношение для определения твердости по Виккерсу и формулу Эванса и Чарльза, конечная формула для определения трещиностойкости приобретает вид

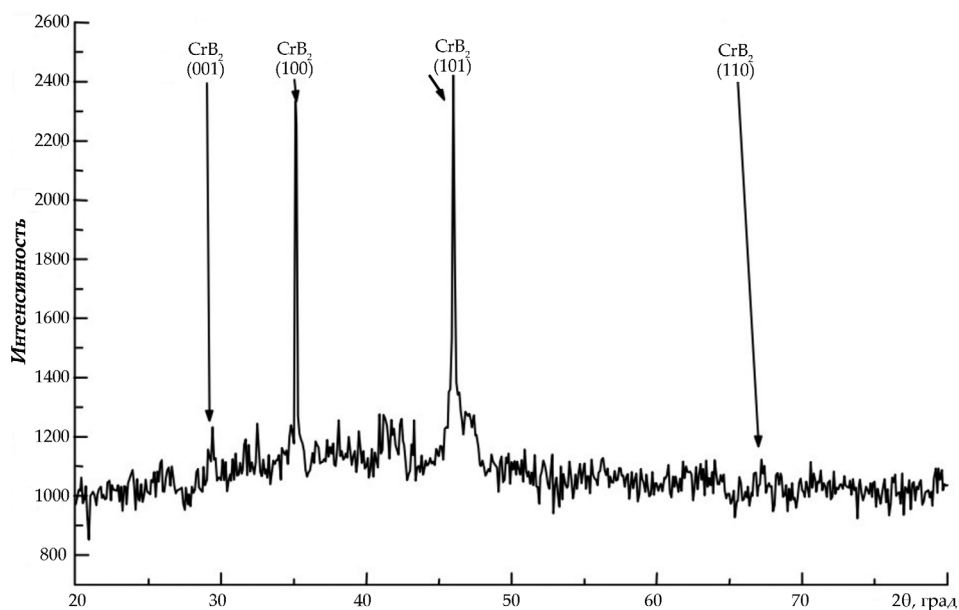
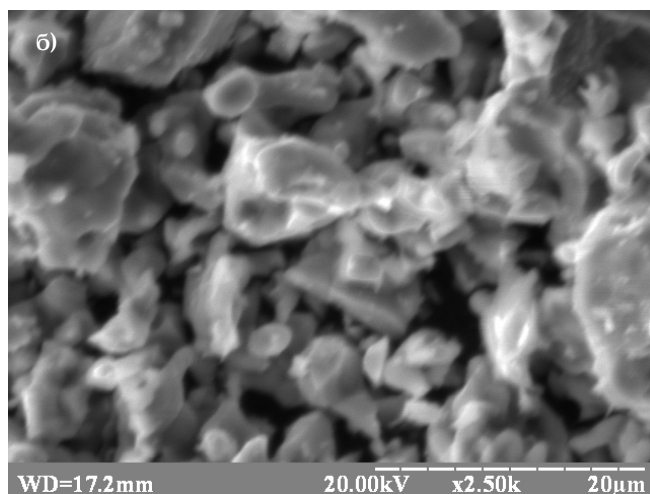
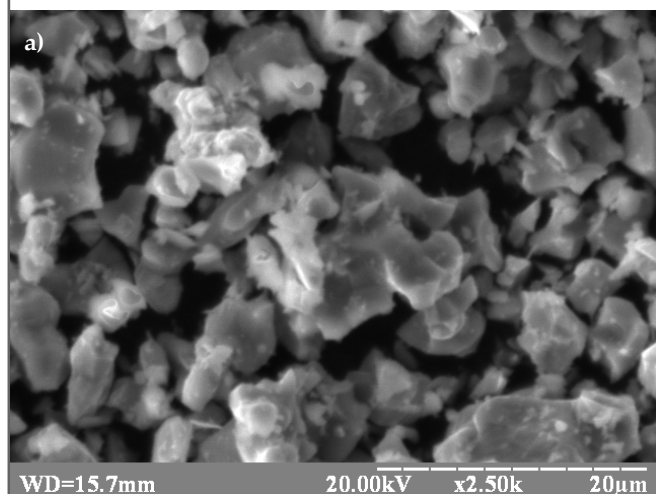
$$K_{Ic} = 7.42 \cdot 10^{-2} F / C^{1.5}$$

Предел прочности образцов при изгибе определяли по методике испытания твердых сплавов (ГОСТ 20019–74), а предел прочности при сжатии – по ГОСТ 27034–86.

Результаты исследований и их анализ

Морфология исходных порошков для спекания композитов. Результаты исследования морфологии порошков карбида вольфрама WC и кобальта Co, в свободно насыпном состоянии и исходной смеси WC-Co для спекания образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) детально описаны в [35]. На спектре рентгеновской дифракции (XRD) порошка исходного диборида хрома (рис. 1) зарегистрированы интерференционные рефлексы от плоскостей (001), (100), (101), (110) для фазы CrB_2 с периодом кристаллической решетки $a = 0.2972$ нм, $c = 0.3069$ нм согласуются с данными картотеки ICPDS–ASTM.

На рисунке 2 приведены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), отдельных частиц порошка CrB_2 , которые использовали для спекания образцов КАМ, в исходном (насыпном) состоянии и поверхности брикета из частиц порошка CrB_2 , полученного при комнатной температуре и давлении 200 МПа. Из рисунка 2а видно, что частицы порошка CrB_2 , со средним размером 2–8 мкм имеют неправильную форму с развитой поверхностью и плот-

Рис.1. Рентгенограмма из порошка CrB_2 в начальном состоянииРис.2. СЕМ-изображения частиц CrB_2 в начальном состоянии (а) и поверхности брикета из порошка CrB_2 , полученного при комнатной температуре при давлении 200 МПа (б)

ную структуру. На их поверхности наблюдаются наплывы металла.

На исследованных участках наблюдаются также частицы CrB_2 как меньшего (~ 1 мкм), так и большего (≥ 10 мкм) размера. Они склонны к агломерированию. Скорее всего, агломераты образуются за счет сил межмолекулярного взаимодействия. В процессе брикетирования частицы порошка CrB_2 не изменили форму и размеры (см. рис. 2б), хотя, по сравнению с исходным состоянием, они уплотнены лучше. В прессовке из порошка CrB_2 между частицами наблюдаются поры и несплошности, что обусловлено недостаточным давлением холодного прессования.

Результаты структурных исследований. Оптические изображения микроструктуры исследуемых образцов композитов с различным содержанием CrB_2 , представлены на рисунке 3. Различные цвета зерен обусловлены тем, что во время окислительного травления шлифа на нем возникает тонкая окислительная пленка, толщина которой зависит от кристаллографической ориентации зерна (так называемое цветное травление). В различных

цвет окрашиваются и зерна фаз карбида вольфрама другой стехиометрии. Исследование особенностей цветовой палитры шлифов в данной работе не рассматриваются. Приведенные изображения наглядно иллюстрируют эффект уменьшения размера зерен в образцах 8 и 9 с содержанием CrB_2 8% и 10% (рис. 3в, г) по сравнению с исходным образцом (рис. 3а) и образцом 3 с 1% CrB_2 (рис. 3б). Как видно из представленных изображений, что наиболее дисперсная развитая структура наблюдается в образцах 8 и 9, а в образцах 1 и 3, на оборот, наблюдаются сравнительно крупные зерна карбида вольфрама.

Количественно этот эффект представлен гистограммами рисунке 4. С использованием программного обеспечения сегментирования и анализа изображений, распознанные отдельные зерна (вставки на (а, б)) и определены их площади. Как линейный размер зерна принято диаметр круга эквивалентной площади.

С гистограмм на рисунке 4а, б видно, что распределения по размерам имеют логнормальный характер, что свидетельствует о незавершенности процессов

Освальдовского созревания. Затянутые хвосты в сторону больших размеров свидетельствуют о значительной разнотерности (отношение наибольшего и наименьшего размера). Наиболее вероятным размером зерна в исходном образце 1 является 3.7 мкм, а введение 10% CrB_2 (образец 9) уменьшает размер до 2.5 мкм. Однако статистика по количеству зерен в таких разнотерных структурах может быть не совсем корректной. Более информативным является определение типичного размера зерна исходя из площади (практически объемной доли материала), которую они занимают (рис. 4в, г). В распределениях диаметров зерен, взвешенных по площади, типичным для исходного образца следует считать размер 5.6 мкм, а для образца, содержащего 10% CrB_2 – 3.4 мкм.

При этом взвешенное распределение размеров зерен исходного образца является более растянутым в сторону больших зерен. Следует обратить внимание на значительное растворение компонентов в системе WC-Co-CrB_2 . Так, если для системы WC-6Co (образец 1) характерна незначительная растворимость компонентов друг в друге, то в системе $86.60\text{WC-5.40Co-10CrB}_2$ (образец 9) имеет место существенное взаимное растворение компонентов, что и приводит к уменьшению их размеров в процессе спекания.

Можно уверенно утверждать, что результаты исследований свидетельствуют об эффективности использо-

вания предлагаемых технологических приемов с точки зрения однородности распределения компонентов в объеме (в структуре) композита и обеспечения их не только ингибирующего влияния на процессы рекристаллизации карбидных зерен, но и измельчения их. Результаты измерения размеров зерен наглядно демонстрируют, что в спеченных композитах, содержащих в составе добавки диборида хрома (образцы 3, 8 и 9), по сравнению с композитом, которые не содержат в составе диборида хрома (образец 1), стабильно обеспечивается уменьшение среднего размера карбидного зерна (см. рис. 3 и 4). Все это может влиять на физико-механические свойства спеченных композитов.

Физико-механические свойства спеченных композитов. Действительно, обнаружено уменьшение твердости, измеренной при индентировании пирамидой Виккерса, спеченных композитов WC-6Co по мере повышения концентрации CrB_2 . Влияние содержания CrB_2 на средние значения измеренной твердости (Н) спеченных образцов WC-6Co и рассчитанный критический коэффициент трещиностойкости (ударная вязкость) показаны на рисунке 5. Исходный композит WC-6Co (образец 1) демонстрируют наибольшую твердость 15.1 ГПа (рис. 5а, кривая 1). Наличие CrB_2 в составе образцов приводит к уменьшению их твердости до 13.0 ГПа при максимальной его концентрации. Полученные результаты хорошо согласуются

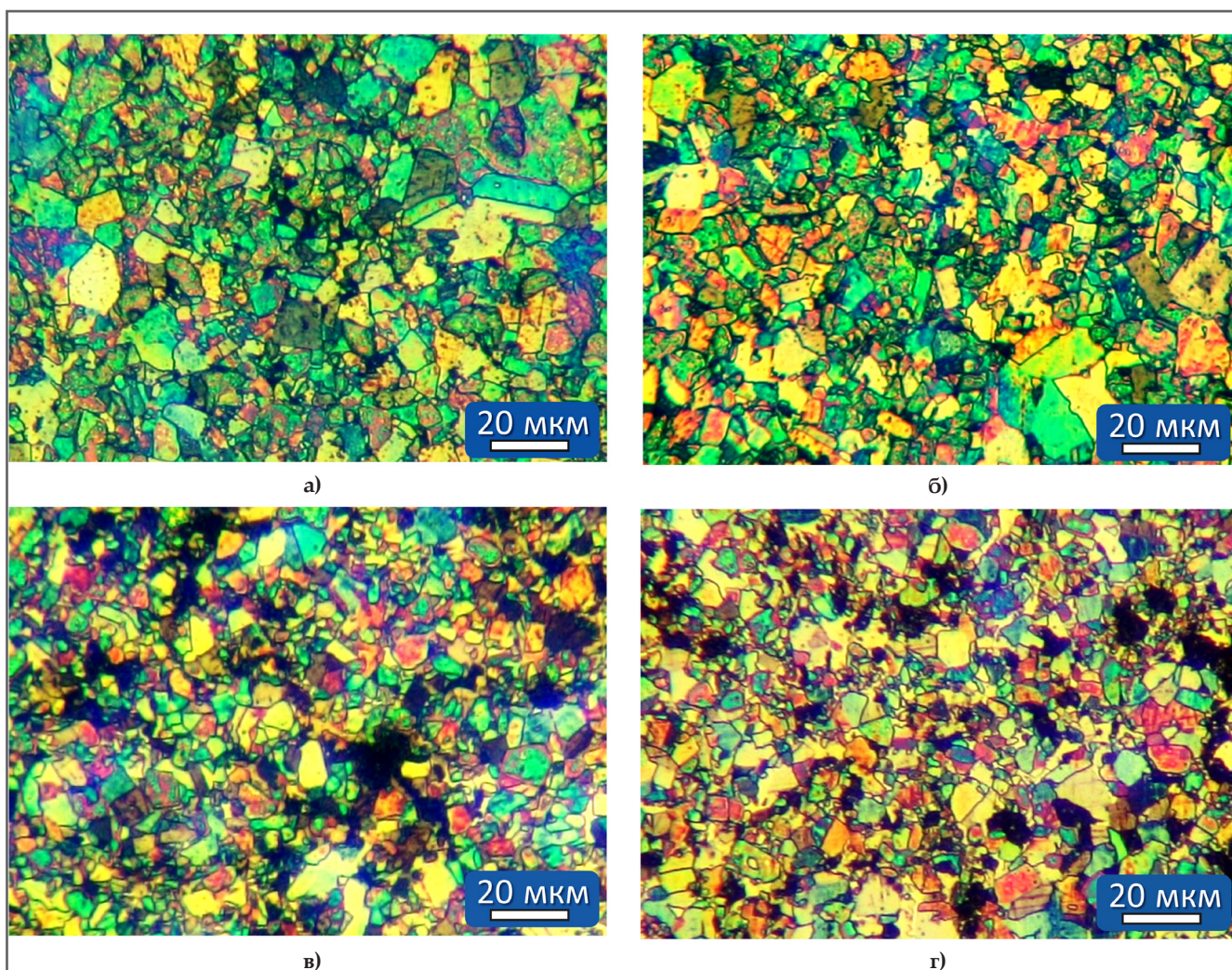


Рис.3. Оптические изображения микроструктуры спеченных образцов композитов WC-Co с различным содержанием CrB_2 : а) 94WC-6Co (образец 1); б) $93.06\text{WC-5.94Co-1CrB}_2$ (образец 3); в) $86.48\text{WC-5.52Co-8CrB}_2$ (образец 8); г) $86.60\text{WC-5.40Co-10CrB}_2$ (образец 9)

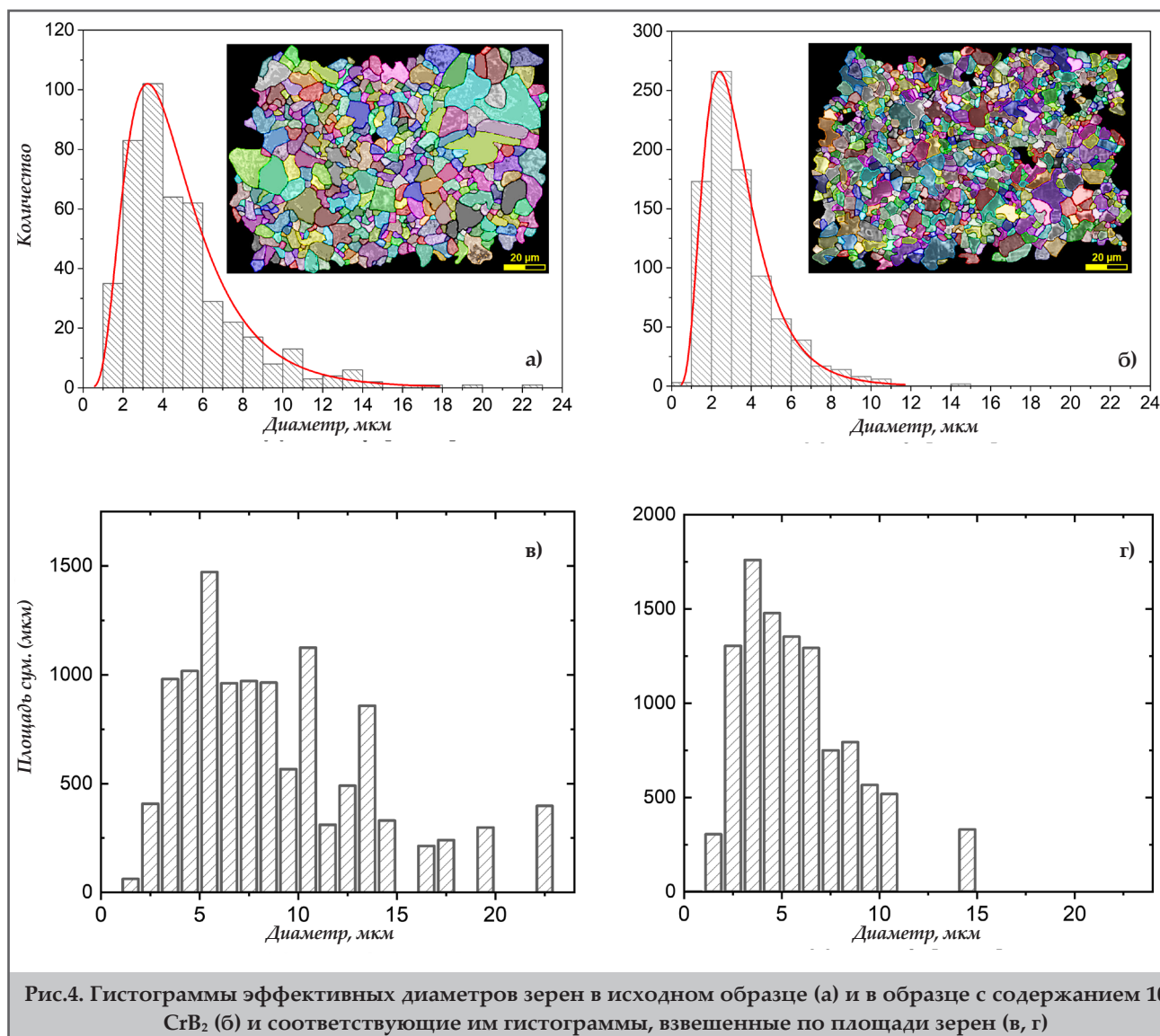


Рис.4. Гистограммы эффективных диаметров зерен в исходном образце (а) и в образце с содержанием 10% CrB₂ (б) и соответствующие им гистограммы, взвешенные по площади зерен (в, г)

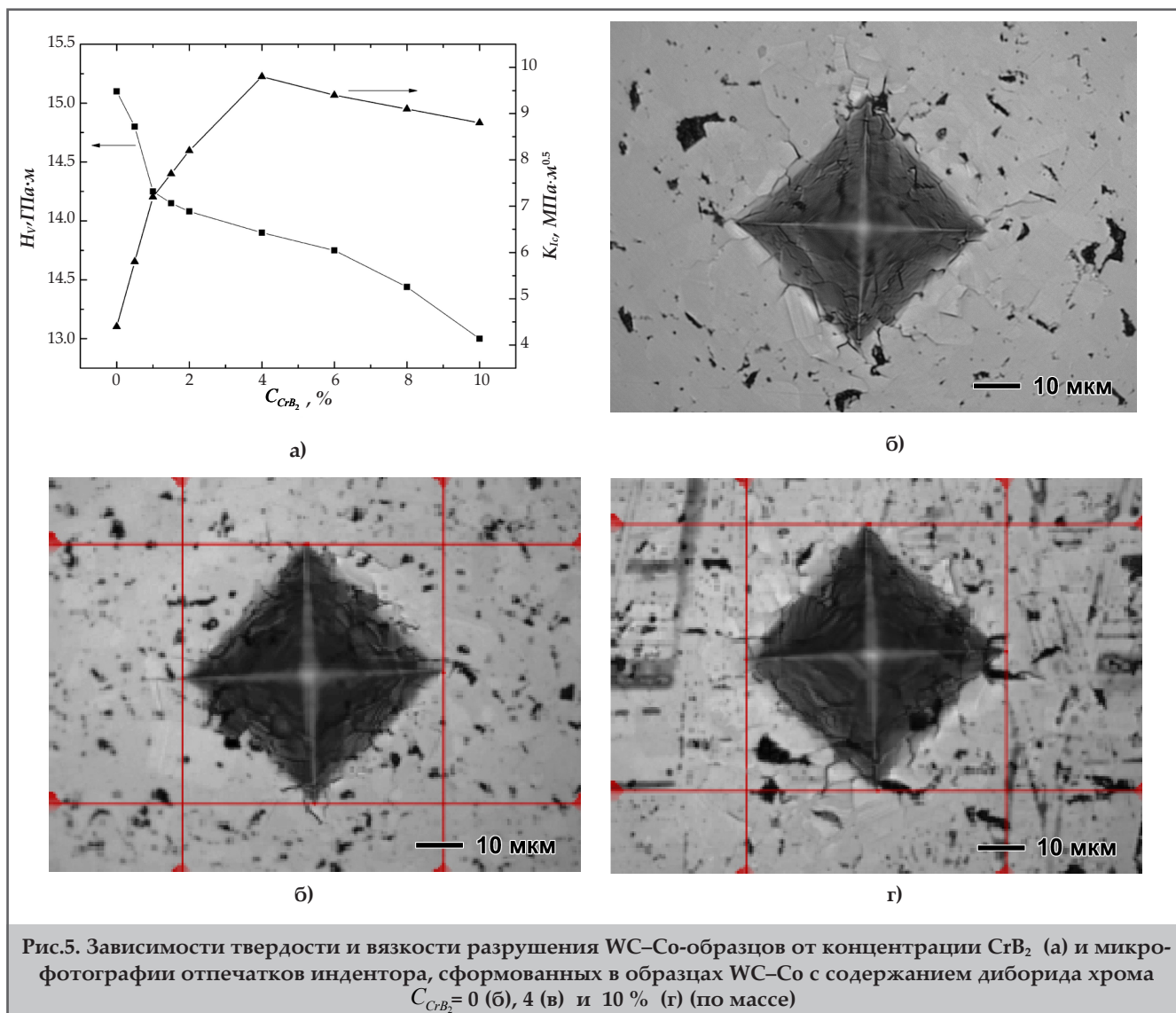
с данными, полученных для спеченных образцов твердых сплавов WC-6Co [47].

В противоположность этому, введение CrB₂ в состав композита WC-6Co в концентрациях $C_{CrB_2} \leq 4\%$ положительное отражается на вязкости разрушения. При этом на фоне незначительного ($\sim 14\%$) снижения H наблюдаются весьма существенное (до 55 %) увеличение K_{Ic} композита (см. рис. 5а, кривая 2). Так, при $C_{CrB_2} = 4\%$ (образец 6) $K_{Ic} = 9.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, в то время как при $C_{CrB_2} = 0\%$ (образец 1) $K_{Ic} = 4.4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Дальнейшее увеличение содержания CrB₂ ($C_{CrB_2} = 6\%$) в композите WC-6Co (образец 7) вызывает незначительное уменьшение вязкости разрушения. При дальнейшем увеличении содержания CrB₂ (до 10%) в композите WC-6Co наблюдается дальнейшее постепенное уменьшение вязкости разрушения. При этом материал в окрестности отпечатка индентора начинает разрушаться и трещины распространяются хаотично. В качестве примера на рисунке 8б и в представлены микрофотографии отпечатков пирамиды Виккерса, сформированных в образцах 1 и 6 с содержанием CrB₂ 0% и 4% соответственно. Видно (см. рис. 5б), в композите 1 как во внутренней области отпечатка пирамиды Виккерса, так и вокруг него наблюдается много трещин значительной величины. Появление подобного семейства трещин в образце 1 (см. рис. 5б) свидетельствует о охрупчивании композита WC-6Co при отсутствии в нем CrB₂. В то

время как в композите 6 при содержании в нем диборида хрома 4% (по массе) наблюдается значительно меньшее количество трещин (см. рис. 5в), длина которых также значительно меньше, чем в композите 1. При дальнейшем увеличении содержания CrB₂ (от 4% до 10%) в композите 9 как во внутренней области отпечатка пирамиды Виккерса, так и вокруг него наблюдается увеличение количества трещин, величина которых также увеличивается (см. рис. 5г).

Следует отметить, что максимального значения K_{Ic} достигает при той же концентрации CrB₂, при которой наблюдается перелом зависимости H (C_{CrB_2}). Этот факт нетривиален и заслуживает внимания, поскольку обычно твердость и вязкость разрушения демонстрируют противоположные отклики на структурные изменения материала. С учетом того что при $C_{CrB_2} \geq 4\%$ (по массе) средний размер зерна уменьшается незначительно, постепенное уменьшение H и K_{Ic} при $C_{CrB_2} \geq 4\%$ (по массе) не находит объяснения с позиций закона Холла-Петча. Другими словами, размер зерна не является определяющим фактором в наблюдаемом явлении.

Таким образом, из всех исследованных композитов наибольший интерес вызывает композит WC-6Co, который содержит 4% (по массе) CrB₂, для которого характерно сочетание высокой твердости и вязкости разрушения ($H = 14 \text{ ГПа}$, $K_{Ic} = 9.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). В связи с этим дальнейшее более детальное



исследования проводили на образцах с нулевым и 4-процентным содержанием CrB_2 (образцы 1 та 6 соответственно).

В таблице 2 приведены значения пределов прчности при изгибе σ_u и сжатии σ_c для спеченных образцов 1 и 6. Установлено, что изготавливаемый в описанных выше технологических режимах образец 1 ($C_{\text{CrB}_2} = 0\%$) характеризуется значением предела прчности при изгибе $\sigma_u = 2000$ МПа. Однако, при концентрации $C_{\text{CrB}_2} = 6\%$ (по массе) (образец 6) предел прочности на изгиб возрастает и достигает значений $\sigma_u = 2500$ МПа. При исследовании предела прчности на сжатие также выявлено положительное влияние добавки диборида хрома в составе композита. Так, предел прочности

на сжатие для образца 1 достигает значений $\sigma_c = 5300$ МПа. Предел прчности на сжатие для образца 6 ($C_{\text{CrB}_2} = 4\%$) увеличивается и достигает значений $\sigma_c = 6100$ МПа. Дальнейшее увеличение концентрации CrB_2 в составе образцов приводит к их охрупчиванию (падению предела прочности на сжатие).

Таким образом, экспериментально подтверждено, что использования микропорошка диборида хрома для производства методом холодным прессованием с последующим вакуумным горячем прессованием буровых вставок, обладающих высокими механическими свойствами, перспективно для производства высокоэффективных буровых инструментов.

Таблица 2

Механические свойства спеченных композитов 1 и 6

Свойство	Композит 1 ($C_{\text{CrB}_2} = 0\%$)	Композит 6 ($C_{\text{CrB}_2} = 4\%$)
Предел прочности при изгибе σ_u , МПа	2000	2500
Предел прочности при сжатии σ_c , МПа	5300	6000

Выводы

Выполненные исследования показали, что добавление CrB_2 в состав композитов 94WC–6Co, сформированных методом холодного прессования при давлении 500 МПа с последующим вакуумным горячим прессованием при температуре 1450°C при давлении 30 МПа в течение 8 мин, влияет на их структуру, твердость и ударную вязкость. Характер и эффективность этого воздействия зависит от концентрации CrB_2 :

1. Частицы порошка CrB_2 в начальном (исходном) состоянии имеют неправильную форму, их средний размер изменяется от 2 до 8 мкм. Они склонны к агломерированию. В процессе брикетирования частицы CrB_2 не изменили форму и размеры.

2. Для композитов WC–6% Co (% по массе) наблюдается крупнозернистая структура со средним размером карбидного зерна 5.6 мкм.

3. Показано, что присутствие CrB_2 в составе исходной шихты в требуемом количестве препятствует процессам Освальдовского созревания (поглощение малых зерен большими) и выступает в качестве ингибитора роста, обеспечивая уменьшение зерна карбида вольфрама с 5.6 мкм до 3.4 мкм при содержании 10%.

4. Установлено, что введение CrB_2 (в концентрации $C_{\text{CrB}_2} = 4\%$ (% по массе)) приводит к двукратному увеличению вязкости разрушения (от $K_{Ic} = 4.4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $K_{Ic} = 9.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) при незначительном уменьшении твердости (от $H = 15.1$ до 13.9 ГПа), а также к повышению пределов прочности на изгиб (от $\sigma_u = 2000$ до 2500 МПа) и сжатие (от $\sigma_c = 5300$ до 6000 МПа) спеченных образцов композитов. При дальнейшем увеличении содержания от 4 до 10% CrB_2 в составе композита наблюдается постепенное уменьшение твердости и ударной вязкости.

Создание композиционных материалов WC–Co– CrB_2 с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами имеет существенное значение для оптимизации конструкций бурового инструмента различного технологического назначения, повышения их надежности, энергосбережения, улучшения эксплуатационных свойств.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Казахстана (Грант № AP08857201).

Литература

1. Saito, H., Iwabuchi, A., Shimizu, T. (2006). Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear*, 261(2), 126-132.
2. Ishikawa, K., Iwabuchi, A., Shimizu, T. (2003). Influence of EDM on the wear characteristics of WC–Co cemented carbide. *Journal - Japanese Society of Tribologists*, 48(11), 928-935.
3. O'quigley, D. G. F., Luyckx, S., James, M. N. (1997). An empirical ranking of a wide range of WC–Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 15(1-3), 73-79.
4. Menendez, E., Sort, J., Concustell, A., et al. (2007). Microstructural evolution during solid-state sintering of ball-milled nanocomposite WC–10 mass % Co powder. *Nanotechnology*, 18, 185609.
5. Yang, M. C., Xu, J., Hu, Z. Q. (2004). Synthesis of WC–TiC35–Co10 nanocomposite powder by a novel method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22(1), 1-7.
6. Milman, Yu. V., Luyckx, S., Northrop, I. T. (1999). Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC–Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17(1-3), 39-44.
7. Carol, D. F. (1997). Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17(1-3), 123-132.
8. 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.
9. Belnap, D., Griffo, A. (2004). Homogeneous and structured PCD/WC-Co materials for drilling. *Diamond and Related Materials*, 13(10), 1914-1922.
10. 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). *Sverkhтвердые Материалы*, 6, 3-17.
11. 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), 1-17.
12. Bondarenko, N. A., Mechnik, V. A. (2012). Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proceedings*, 3, 6-12.
13. Lisovsky, A. F., Bondarenko, N. A. (2014). 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*, 36(3), 145-155.
14. Novikov, M. V., Mechnyk, V. A., Bondarenko, M. O., et al. (2015). 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*, 37(6), 402-416.
15. Tarrado, J. M., Roa, J. J., Valle, V., et al. (2015). Fracture and fatigue behavior of WC–Co and WC–Co,Ni cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49(3), 184-191.

16. Wang, X., Hwang, K. S., Koopman, M., et al. (2013). Mechanical properties and wear resistance of functionally graded WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36, 46-51.
17. Lisovsky, A. F., Bondarenko, N. A., Davidenko, S. A. (2016). Structure and properties of the diamond WC–6Co composite doped by 1.5 wt.% of CrSi₂. *Journal of Superhard Materials*, 38(6), 382-392.
18. Bondarenko, N. A. (2018). ISM high-performance tools for drilling of oil and gas wells. Review. *Journal of Superhard Materials*, 40(5), 355-364.
19. Novikov, N. V., Tsylin, N. V., Maistrenko, A. L., Vovchanovskyy, Y. F. (1983). Composite diamond-containing materials based on hard alloys. *Journal of Superhard Materials*, 2, 3-5.
20. Azcona, I., Ordonez, A., Sanchez, J. M., Castro, F. (2002). Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals. *Journal of Materials Science*, 37(19), 4189-4195.
21. 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.
22. Mechnik, V. A., Bondarenko, N. A., Kolodnitskiy, V. M., et al. (2020). Effect of vacuum hot pressing temperature on the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 58(11-12), 679-691.
23. Howe's, V. R. (1962). The graphitization of diamond. *Proceedings of the Physical Society*, 80(3), 648-662.
24. Seal, M. (1963). The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Physica Status Solidi*, 3 (4), 658-664.
25. Ponomarev, S. S., Shatov, A. V., Mikhailov, A. A., Firstov, S. A. (2015). Carbon distribution in WC-based cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49 (3), 42-56.
26. Zhukovskij, A. N., Majstrenko, A. L., Mechnik, V. A., Bondarenko, N. A. (2002). The stress-strain state of the bonding around the diamond grain exposed to normal and tangent loading components. Part 1. Model. *Friction and Wear*, 23(2), 146-153.
27. Zhukovskij, A. N., Majstrenko, A. L., Mechnik, V. A., Bondarenko, N. A. (2002). Stress-strain state of the matrix around the diamond grain exposed to the normal and tangent loading components. Part 2. Analysis. *Friction and Wear*, 23(4), 393-396.
28. Aleksandrov, V. A., Akeksenko, 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.
29. Aleksandrov, V. A., Zhukovskij, A. N., Mechnik, V. A. (1994). Temperature field and wear of heterogeneous diamond wheel under conditions of convectional heat transfer. Part 2. *Friction and Wear*, 15 (2), 196-201.
30. Dutka, V. A., Kolodnitskiy, 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.
31. Dutka, V. A., Kolodnitskiy, V. M., Mel'nichuk, O. V., Zabolotnyj, S. D. (2005). Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Journal of Superhard Materials*, 1, 67-77.
32. Arenas, F., Arenas, I.B., Ochoa, J., Cho, S.A. (1999). Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC–Co sintered cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17 (1-3), 91-97.
33. Bock, A., Zeiler, B. (2002). Production and characterization of ultrafine WC powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20 (1), 23-30.
34. Yang, M. C., Xu, J., Hu, Z. Q. (2004). Synthesis of WC–TiC35–Co10 nanocomposite powder by a novel method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22 (1), 1-7.
35. Bondarenko, N. A., Mechnik, V. A., Hasanov, R. A., Kolodnitskiy, V. N. (2020). Microstructure of WC – Co – VN carbide catrx for drilling tools diamond-containing materials. *SOCAR Proceedings*, 3, 21-30.
36. Nikolenko, S. V., Verhoturov, A. D., Dvornik, M. I., et al. (2008). Application of Al₂O₃ nanopowder as grain growth inhibitor in WC-8%Co alloy. *Voprosy Materialovedeniya*, 54(2), 100-105.
37. Kurlov, A. S., Rempel, A. A., Blagoveshchensky, Yu. V., et al. (2011). Hard alloys WC–6 mass. %Co and WC–10 mass. % Co based on nanocrystalline powders. *Doklady Akademii Nauk*, 439(20), 215-220.
38. Chuldeev, V. N., Mosknicheva, A. V., Lopatin, Yu. G., et al. (2011). Sintering of WC and WC–Co nanopowders with various inhibitory additives by the method of electro-pulse plasma sintering. *Doklady Akademii Nauk*, 436(5), 623-626.
39. Gordeev, I. Yu., Abkaryan, A. K., Zeer, G. M. (2012). Design and invertigation investigation of hard metals and ceramics composites modified by nano-particles. *Journal Perspektivnye materialy*, 5, 76-88.
40. Franca, L. F. P., Mostofi, M., Richard, T. (2015). Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 73, 184-193.
41. Richter, V., Ruthendorf, M. V. (1999). On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17(1-3), 141-152.
42. Porat, R., Berger, S., Rosen, A. (1996). Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides. *Nanostructured Materials*, 7(4), 429-436.
43. 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.
44. 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.
45. Kodash, V. Y., Gevorkian, E. S. (2003). Tungsten carbide cutting tool materials. *Patent US-6617271-B1*.
46. Evans, A. G., Charles, E. A. (1976). Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 59 (7-8), 371-372.
47. Brookes Kenneth, J. A. (1992). World directory and handbook hard materials. *UK: International Carbide Data*.

Исследование структуры и прочностных свойств буровой вставки WC-Co с различным содержанием CrB₂, спеченной вакуумным горячим прессованием

Б. Т. Ратов¹, Н. А. Бондаренко², В. А. Мечник², В. В. Стрельчук³, Т. О. Прихна²,
В. Н. Колодницкий², А. С. Николенко³, П. М. Литвин³, І. М. Даниленко³,
В. Е. Моциль², Б. Р. Бораиш⁴, А. Б. Музапарова⁵

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан; ²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина; ³Институт физики полупроводников имени В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина; ⁴Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан; ⁵Каспийский университет, Алматы, Казахстан

Реферат

Установлены оптимальные соотношения компонентов системы WC-Co-CrB₂, при которых формируется мелкодисперсная структура с одновременным улучшением физико-механических свойств. Показано, что введение CrB₂ (в концентрации $C_{CrB_2} = 4\%$ (% по массе)) приводит к двукратному увеличению вязкости разрушения (от $K_{Ic} = 4.4 \div 9.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) при незначительном уменьшении твердости (от $H = 15.1 \div 13.9 \text{ ГПа}$), а также к повышению пределов прочности на изгиб (от $\sigma_u = 2000 \div 2500 \text{ МПа}$) и сжатие (от $\sigma_c = 5300 \div 6000 \text{ МПа}$) спеченных образцов композитов. Создание композиционных материалов WC-Co-CrB₂ с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами имеет существенное значение для оптимизации конструкций бурового инструмента различного технологического назначения, повышения их надежности, энергосбережения, улучшения эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: композит; состав; концентрация; структура; твердость; вязкость разрушения.

Müxtəlif CrB₂ tərkibli, vakuumlu isti presləmə ilə sinterlənmiş WC-Co qazma əlavəsinin strukturunun və davamlılıq xassələrinin tədqiqi

Б. Т. Ратов¹, Н. А. Бондаренко², В. А. Меçник², В. В. Стрелчук³, Т. О. Прихна²,
В. Н. Колодницкий², А. С. Николенко³, П. М. Литвин³, І. М. Даниленко³, В. Е. Моциль²,
Б. Р. Бораиш⁴, А. Б. Музапарова⁵

¹К. І. Сатпайев adına Qazax Milli Tədqiqat Texniki Universiteti, Almatı, Qazaxıstan; ²Ukrayna MEA-nın V. N. Bakul adına İfrat Bərk Materiallar İnstitutu, Kiyev, Ukrayna; ³Ukrayna MEA-nın V.Y. Laşqaryov adına Yarımkəçiricilər Fizikası İnstitutu, Kiyev, Ukrayna; ⁴Ş.Yesenova adına Kaspi Dövlət Texnologiya və Mühəndislik Universiteti, Aktau, Qazaxıstan; ⁵Kaspi Universiteti, Almatı, Qazaxıstan

Xülasə

WC-Co-CrB₂ sisteminin komponentlərinin optimal nisbətləri müəyyən edilmişdir ki, bu zaman fiziki və mexaniki xassələrin yaxşılaşdırılması ilə eyni vaxtda xırda dispersli struktur formalaşır. Göstərilmişdir ki, CrB₂-nin tətbiqi ($C_{CrB_2} = 4\%$ (kütlə %) konsentrasiyasında) bərkliyin bir qədər azalması zamanı ($H = 15.1 \div 13.9 \text{ GPa}$) dağılma özlülüyünün ikiqat artmasına ($K_{Ic} = 4.4 \div 9.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), həmçinin sinterlənmiş kompozit nümunələrinin əyilmə ($\sigma_u = 2000 \div 2500 \text{ МПа}$) və sıxılmaya ($\sigma_c = 5300 \div 6000 \text{ МПа}$) görə davamlılıq hədlərinin yüksəlməsinə səbəb olur. Yüksək mexaniki və istismar xassələrinə malik WC-Co-CrB₂ kompozit materiallarının yaradılması müxtəlif texnoloji məqsədlər üçün istifadə olunan qazma alətlərinin konstruksiyalarının optimallaşdırılması, onların etibarlılığının artırılması, enerjiyə qənaət və istismar xüsusiyyətlərinin yaxşılaşdırılması üçün yüksək əhəmiyyətə malikdir.

Açar sözlər: kompozit; tərkib; konsentrasiya; struktur; bərklik; dağılma özlülüyü.