

УДК 622.244.4.06

А. И. Вдовиченко, акад. АТН Украины¹;
А. В. Ножкина², **А. А. Бочечка**³, доктора технических наук

¹ООО «Союз буровиков Украины», г. Киев

²ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента» (ВНИИАЛМАЗ), г. Москва, Россия

³Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

О НОВЫХ ПОДХОДАХ К ВОПРОСУ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС БУРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОРОД АЛМАЗНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ

Рассмотрено влияние применения поверхностно-активных промывочных жидкостей на эффективность высокооборотного алмазного бурения. Показано, что повышение эффективности бурения происходит, в основном, за счет защиты жидкостями рабочих алмазных элементов от активного взаимодействия с кислородом и другими окислителями алмаза.

Ключевые слова: алмазное бурение, поверхностно-активные вещества, стойкость алмазного инструмента, алмаз, кислород.

На эффективность работы алмазного инструмента при бурении твердых пород существенное влияние оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ) в промывочной жидкости. Среди подходов к рассмотрению физико-химических явлений, происходящих на межфазных поверхностях в процессе алмазного бурения, в последнее время выделяются две противоположные позиции [1]. Так, представители школы профессора Е. Ф. Эпштейна (Национальный горный университет, г. Днепропетровск) придерживаются мнения о доминирующем влиянии на процессы взаимодействия эффекта Ребиндера, который проявляется в снижении прочности твердых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной (межфазной) энергии тела [2].

Профессор Томского политехнического университета В. Д. Евсеев в 1985 году разработал новую концепцию действия эффекта Ребиндера на основе явлений электризации свежих поверхностей при разрушении хрупких диэлектрических пороодообразующих минералов [3]. Он пришел к выводу о незначительном влиянии эффекта Ребиндера на разрушение пород при бурении скважин, при этом излишняя стимуляция разрушения породы забоя одновременно провоцирует и возникновение неустойчивости стенок скважины [4].

Специальные экспериментальные исследования, проведенные совместно УкрГИПРОНИИнефть и ИСМ в 1969 г. [5] не подтвердили действия эффекта Ребиндера при алмазном бурении с использованием ПАВ. Отсутствие эффекта снижения прочностных свойств горной породы при алмазном бурении исследователи в то время объясняли тем, что глубина зоны предразрушения меньше или соизмерима с подачей алмазного инструмента. Экспериментальные исследования влияния снижения поверхностного натяжения промывочной жидкости на механическую скорость алмазного бурения по гранитам также не подтвердили закономерностей, вытекающих из теории Эпштейна. В то же время исследования стойкости единичного алмазного кристалла при истирании о горную породу показали, что в эмульсионной промывочной жидкости на основе омыленной смеси гудронов (ОСГ) линейный износ алмаза в 13–18 раз меньше, чем при работе в дистиллированной воде. Авторы исследований не дают объяснений столь огромному влиянию этого вида ПАВ на уменьшение износа алмаза. Специальными спектрометрическими исследованиями было обнаружено формирование органометаллических соединений в зоне трения. При этом, максимум интенсивности их

образования наблюдается в продуктах животного и растительного происхождения: смеси гудронов, талловом масле и кубовых остатках канифольно-экстракционного производства. Растительные и животные продукты, в отличие от нефтяных, характеризуются наличием непредельных карбоновых соединений, химически более активных, что обуславливает повышенную скорость образования в зоне трения хемосорбированных вязко-пластичных сверхпрочных пленок органометаллических, водонерастворимых мыл, обладающих повышенными адгезионными и когезионными характеристиками.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о важной роли в повышении эффективности работы алмазной коронки адгезионных и теплоотводящих свойств эмульсий, способствующих повышению стойкости инструмента и, соответственно, скорости бурения. Это подтвердили стендовые испытания алмазных коронок КАИ 59 конструкции ИСМ на блоках железистых кварцитов 12 категории буримости. Использование промывки с поверхностно активными смазочными добавками на основе ОСГ в 2 раза повысило стойкость коронки по сравнению с раствором сульфонола и в 3,5 раза по сравнению с чистой водой.

В работе [6] на основе сопоставления результатов исследований и практических достижений, полученных при проведении специальных научно-производственных экспериментов по установлению рекордных скоростей алмазного бурения твердых пород в условиях Кременчугского железорудного [7] и Пержанского бериллиевого [8] месторождений установлено, что основное влияние на повышение эффективности высокооборотного алмазного бурения оказывают поверхностно-активные промывочные жидкости. В связи с этим возникает необходимость рассмотрения физико-химического взаимодействия алмаза с веществами, контактирующими с ним в процессе алмазного бурения.

В работе [9] были исследованы физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемыми материалами. Было установлено, что при алмазной обработке горных пород и композиционных материалов, присутствие в их составе химически активных по отношению к алмазу элементов приводит к снижению стойкости алмазных инструментов. Высокая адгезия алмаза с карбидообразующими металлами (железо, кобальт, никель, титан, цирконий, хром, ванадий, марганец и др.) может вызывать значительное разрушение инструмента. Снижение межфазной энергии алмаза, характерное для процессов его взаимодействия с карбидообразующими материалами приводит, в соответствии с теорией Гриффитса, к снижению прочности алмаза и стойкости инструмента.

Из указанных веществ наиболее активен по отношению к алмазу кислород. Взаимодействие алмаза с кислородом, так или иначе, проявляется при изготовлении и эксплуатации различных композиционных материалов и инструментов на основе алмаза, поэтому процессы окисления, как монокристаллов алмаза, так и алмазных порошков, привлекали внимание многих исследователей.

Кинетика окисления кислородом воздуха порошков из природных (АМ I/O) и синтетических (АСМ 1/0) алмазов с учетом величины реагирующей поверхности изучалась в работе [10]. Энергия активации этого процесса составляет для графитированной сажи – 170 ± 20 кДж/моль, для природного алмаза АМ 1/0 – 210 ± 20 кДж/моль, для синтетического алмаза – 125 кДж/моль (по данным работы [11] – 135 ± 20 кДж/моль).

Стойкость к окислению порошков синтетического алмаза различной зернистости (1/0–60/40) изучалась в диапазоне температур 400–900 °С при прокаливании на воздухе в течение 30 мин [12]. При 400–500 °С окисления не наблюдалось; при 600 °С начинается интенсивное окисление порошков зернистости 1/0 и 2/1, при 700 °С – порошков зернистости 3/2–28/20, при 800 °С – порошков более крупных зернистостей. Было исследовано влияние металлов на окисление алмаза кислородом. Алмазы АСК зернистостью 200/160 смешивали с металлами и прокаливали на воздухе при 900 ± 10 °С в течение 20 мин. При этом никель, медь и кобальт ускоряют процесс, цинк и вольфрам замедляют его [13]. Присутствие в качестве включений и примесей в алмазах кислородосодержащих соединений повышает скорость

окисления алмазов. Поэтому природные алмазы, в которых такие включения присутствуют, окисляются быстрее, чем синтетические, которые таких включений не имеют [14].

Каталитическое действие переходных металлов, находящихся в контакте с алмазом в присутствии кислорода, на разрушение кристаллической решетки алмаза резко возрастает по сравнению с действием металла и кислорода в отдельности [14]. Как отмечается в обзоре [16], при действии окислителей (газообразный кислород, а также расплавы щелочей и солей) на монокристаллы алмаза происходит травление их поверхности. При этом каждый дефект на поверхности становится центром ямки травления. При медленном окислении возникают треугольники травления, при быстром – углы ямок округлены. По данным работы [17] в случае травления кислородом воздуха при 600 °С начинают окисляться кристаллы кубического габитуса, при 600–700 °С – кубооктаэдрического, при 720–750 °С – октаэдрического.

Наряду с кислородом с алмазом довольно активно взаимодействует углекислый газ. При сравнении характера взаимодействия диоксида углерода с алмазом и графитом найдено, что с алмазом идет только реакция $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO_g$, в то время как с графитом $C + CO_2 \leftrightarrow CO_g$ [16]. По мере роста температуры, начиная от – 78 °С, наблюдаются следующие стадии взаимодействия алмаза с кислородом: физическая адсорбция, хемосорбция, покрытие поверхности алмаза диоксидом углерода, превращение оксидной пленки в оксид и диоксид углерода [16]. Как показали исследования поверхности порошков природного алмаза методами ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса [18], количество хемосорбированного кислорода увеличивается с ростом температуры и при 420 °С возможно полное покрытие поверхности алмазного порошка хемосорбированным кислородом. Поэтому важное практическое значение имеет защита поверхности алмазного инструмента от образования связей углерод–кислород на его поверхности. Как указывалось выше, такая задача успешно решается путем применения эмульсионной промывочной жидкости на основе омыленной смеси гудронов.

Исследование взаимодействия алмазных порошков с кислородом методом дифференциально-термического анализа [19] показало, что интенсивное горение алмаза в кислороде при атмосферном давлении происходит, начиная с температуры 588 °С и выше (экзоэффект с началом при 588 °С и максимумом при 672 °С на кривой ДТА).

Авторы работы [20] на основе анализа термограмм приходят к выводу, что для всех модификаций углерода существует единый механизм окисления в интервале температур 0–900 °С, заключающийся в следующем: вначале в системе протекают экзотермические реакции $2C + O_2 = 2CO + Q$, $2CO + O_2 = 2CO_2 + Q$, в дальнейшем в системе возникает реакция $C + CO_2 = 2CO - Q$, протекающая с поглощением теплоты, в результате протекания которой процесс окисления интенсифицируется.

В работе [21] указывается, что последняя реакция может при определенных условиях протекать в обратном направлении. При этом оксид углерода газовой среды реагирует с оксидом углерода на поверхности алмаза, в результате чего образуется диоксид углерода и чистый углерод (графит), который осаждается на поверхности алмаза. В работе [22] произведен термодинамический расчет констант равновесия реакций алмаза и графита с газами O_2 , CO_2/CO , H_2 . Показано, что во всех случаях при атмосферном давлении в широком интервале температур константы равновесия реакций для алмаза больше таковых для графита. Поэтому графитизация алмаза через газовую фазу принципиально возможна в самом широком интервале температур. Начаться такая графитизация может при температурах, вызывающих активное взаимодействие алмаза с кислородом (500–800 °С).

В литературе практически отсутствуют систематизированные данные о химическом взаимодействии алмаза с веществами, входящими в состав горных пород, в том составе, в котором они находятся в этих породах. Чаще всего изучалось взаимодействие с отдельными компонентами, как правило, с целью использования их или для синтеза алмаза ($CaCO_3$), или для изготовления алмазного инструмента (SiO_2). Так, например, достаточно подробно

изучено взаимодействие с расплавами стекол, основой которых является одно из наиболее распространенных в природе соединений – SiO_2 [23].

Как указано в [23], нагрев шлифпорошков алмаза на воздухе приводит к потере их массы. Наиболее резко потери массы возрастают при температуре выше 800°C . Расплавы стекол снижают, однако полностью не прекращают процесс окисления алмаза. При температуре 600°C потери массы порошков алмаза марки АС2 в расплаве свинцового стекла в 2,1–2,7 раза, а силикатного стекла в 9,1–10,6 раза меньше, чем на воздухе. При температуре 900°C эти значения составляют 9,1–9,4 и 15,8–21,9 раза соответственно. Потери массы порошков алмаза марки АС2 в расплаве свинцового стекла больше, чем в расплаве силикатного. С ростом температуры процент потерь алмаза в свинцовом стекле по отношению к потерям в силикатном стекле уменьшается (с 3–5 раз при 600°C до 1,7–2,4 раза при 900°C). При переходе от алмаза марки АС2 к АС6 в интервале температур 600 – 800°C потери массы алмаза в обоих стеклах независимо от зернистости практически одинаковые, а на воздухе они в 7 раз выше. В интервале температур 800 – 900°C потери массы как на воздухе, так и в расплавах стекол, более существенны. Эти данные дают основание предположить, что при взаимодействии алмазного инструмента с горными породами, основным компонентом которых является SiO_2 , например, с гранитом, происходят физико-химические процессы, приводящие к окислению алмаза. Важную роль при этом играют и другие окислы, входящие в состав породы. Очевидно, что этот вопрос заслуживает более тщательного изучения.

Выводы

1. Основное влияние на повышение эффективности высокооборотного алмазного бурения оказывает применение поверхностно-активных промывочных жидкостей.

2. Из веществ, контактирующими с алмазными рабочими элементами в процессе алмазного бурения, наиболее активен по отношению к алмазу кислород. При 420°C завершается полное покрытие поверхности алмаза хемосорбированным кислородом. Активное окисление алмаза кислородом, вызывающее существенные потери алмаза, начинается при температуре 588°C . Повышение температуры увеличивает потери вплоть до полного сгорания алмаза.

3. Каталитическое действие переходных металлов, находящихся в контакте с алмазом в присутствии кислорода, на разрушение кристаллической решетки алмаза резко возрастает по сравнению с действием металла и кислорода в отдельности.

4. Помимо отвода тепла большое значение имеет защита поверхности алмазных элементов бурового инструмента от образования связей углерод–кислород на поверхности алмаза. Эти задачи успешно решаются путем применения эмульсионной промывочной жидкости на основе омыленной смеси гудронов.

5. Заслуживают более тщательного изучения физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии алмазного инструмента с горными породами, основным компонентом которых является SiO_2 . Взаимодействия алмаза со стеклами, основной составляющей которых тоже является SiO_2 , приводит к окислению алмаза. Важную роль при этом играют и другие окислы, входящие в их состав.

Розглянуто вплив застосування поверхнево-активних промивних рідин на ефективність високооборотного алмазного буріння. Показано, що підвищення ефективності буріння відбувається, в основному, за рахунок захисту рідинами робочих алмазних елементів від активної взаємодії з киснем та іншими окислювачами алмазу.

Ключові слова: алмазне буріння, поверхнево-активні речовини, стійкість алмазного інструменту, алмаз, кисень.

The effect of the use of surface-active drilling fluids on the efficiency of high-speed diamond drill was considered. It is shown that an increase in drilling efficiency is mainly due to the fluids protection of working diamond elements against active interaction with oxygen and other diamond oxidants.

Keywords: diamond drilling, surface active agents, resistance of diamond tools, diamond, oxygen.

Литература

1. Вдовиченко А. И. К вопросу об эффекте Ребиндера и действии поверхностно-активных веществ при алмазном бурении // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 134–140.
2. Эпштейн Э. Ф., Корчагин Л. В., Дудля Н. А. Временная инструкция по применению поверхностно-активных веществ для повышения механической скорости бурения. – К.: МГУ СССР. – 1969. – 35 с.
3. Евсеев В. Д. Природа эффекта Ребиндера при разрушении неорганических диэлектриков и электрокогезионные явления // Известия вузов. Физика. – 1985. – Т. 28. – № 2. – С. 29–35.
4. Евсеев В. Д. О возможности использования эффекта П. А. Ребиндера при бурении скважин // Известия Томского политехнического университета. Науки о Земле. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 165–169.
5. Буровые растворы с улучшенными смазочными свойствами / А. Н. Яров, Н. А. Жидовцев, К. М. Гильман, М. Ш. Кендис. – М.: Недра, 1975. – 143 с.
6. Вдовиченко А. И. Использование отечественных достижений в совершенствовании технологии алмазного бурения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 16–21.
7. Зайонц О. Л., Комар В. Я., Арцимович Г. В. Опыт скоростной проходки скважин алмазными коронками. – К.: Наукова думка, 1973. – 36 с.
8. Зайонц О. Л., Глоба В. А., Пономарев В. Ф. Высокоскоростное алмазное бурение // Разведка и охрана недр. – 1975. – № 7. – С. 31–34.
9. Ножкина А. В., Костиков В. И., Дудаков В. Б. Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 351–358.
10. Успенская К. С., Урсов В. А., Дерягин Б. В. и др. Окисление алмаза и графитированной сажи кислородом воздуха // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1969. – 5, № 1. – С. 133–134.
11. Гатилова Е. Г., Малоголовец В. Г. Окисление высокодисперсных синтетических алмазов кислородом воздуха // Синт. алмазы. – 1973. – Вып. 4. – С. 11–13.
12. Никитин Ю. И., Куцовская А. М., Волошин М. Н., Рогозинская Л. В. Термостойкость микропорошков из синтетических алмазов // Синт. алмазы. – 1972. – Вып. 2. – С. 28–31.
13. Муровский В. А., Куцовская А. М., Чистяков Е. М. Влияние среды на интенсивность горения алмаза // Синт. алмазы. – 1971. – Вып. 6. – С. 31–33.
14. Бакуль В. Н., Шульженко А. А., Крук В. Б., Гетьман А. Ф. Исследование процесса окисления синтетических и природных алмазов // Синт. алмазы. – 1976. – Вып. 2. – С. 3–5.
15. Ножкина А. В. Каталитическое фазовое превращение алмаза в графит // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. – К.: ИСМ АН УССР, 1984. – С. 83–92.
16. Федосеев Д. В., Успенская К. С. Окисление алмаза (обзор) // Синт. алмазы. – 1977. – Вып. 4. – С. 18–24.
17. Шульженко А. А., Бакуль В. Н., Подзярей Г. А. и др. Некоторые свойства кристаллов синтетического алмаза различных габитусов // Синт. алмазы. – 1973. – Вып. 2. – С. 9–13.
18. Sappok R., Bochm H. P. Chemie der Oberflache des Diamantes – II. Bildung, Eigenschaften und Struktura der Oberflachenoxide // Carbon. – 1968. – 6, N 5. – S. 573–588.
19. Никаноров Ю. И., Медведева М. С. К вопросу об окислении алмазов // Сверхтвердые матер. – 1979. – № 2. – С. 19–20.
20. Пугач Э. А., Андреев В. Д., Огородник В. В., и др. Высокотемпературное окисление алмазов АВ // Сверхтвердые матер. – 1980. – № 5. – С. 23–26.
21. Seal M. The effect of surface orientation of the graphitisation of diamond // Physica status solidi. – 1963. – 3, N 4. – P. 658–664.
22. Цыпин Н. В., Божка С. А. О термодинамике взаимодействия алмаза с газовой средой // Сверхтвердые матер. – 1982. – № 1. – С. 15–18.
23. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Т. 3: Композиционные инструментальные материалы / Отв. ред. А. Е Шило. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2005. – 280 с.

Поступила 22.07.13