

УДК 669.27:546.261

**ФОРМУВАННЯ МЕЗОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ
ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ДЛЯ ПАР ТЕРТЯ (Огляд)***О. О. МАТВІЙЧУК**Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ*

Висвітлено створення мезоструктурних композицій для пар тертя з твердих сплавів на основі карбідів WC та TiC. Продemonстровано, що клас мезоелемента визначатиме особливості спікання мезокомпозиції. Для пар тертя придатні мезокомпозиції першого та другого класів на основі карбідів тугоплавких сполук, причому для першого класу необхідно використовувати твердофазне спікання під тиском, щоб запобігти швидкому розпаду гранул мезоеlementів, а для другого достатньо рідкофазного спікання. Продemonстровано залежність тріщино- та зносотривкості від об'ємного вмісту зв'язувального металу та гранул мезоеlementів у композиції та їх вплив на рівень залишкових термічних напружень, які є нижчими порівняно з однорідними твердими сплавами. Висвітлено дію легувальних додатків (Cr_3C_2 та Mo_2C) на мезоеlementи та формування мезоструктури під час рідкофазного спікання. Обґрунтовано необхідність використання нікелевого зв'язувального для виготовлення пар тертя на основі карбідів WC та TiC для роботи в турбінах атомних реакторів.

Ключові слова: мезоструктурний твердий сплав, спікання, торцеві ущільнювачі, пари тертя, втомна міцність, зносотривкість, тріщиностійкість, робота руйнування, пружна та пластична деформації, залишкові термічні напруження.

The creation of mesostructural compositions for friction pairs made of cemented carbide based on WC and TiC carbides is presented. The class of mesoelement will determine the features of sintering of the mesocomposition. For friction pairs, mesocompositions of the first and second classes based on carbides of refractory compounds are suitable, and for mesocompositions of the first class, solid-phase sintering under pressure must be used to prevent rapid decay of the granules of mesoelements, and for mesocompositions of the second class, liquid-phase sintering is sufficient. The dependence of the crack growth resistance and wear resistance on the volume content of binder metal and mesoelement granules in the composition and their influence on the level of residual thermal stresses, which are lower compared to homogeneous hard alloys, is demonstrated. The influence of alloying elements such as Cr_3C_2 and Mo_2C on mesoelements and mesostructure formation during liquid phase sintering is highlighted. The necessity of using a nickel binder for the manufacture of friction pairs based on WC and TiC carbides for operation in nuclear reactor turbines is substantiated.

Keywords: mesostructure cemented carbide, sintering, face seals, friction pairs, fatigue strength wear and crack growth resistance, work of fracture, elastic and plastic deformation, thermal residual stresses.

Вступ. Пари тертя ковзання, які виготовляють з металокерамічних твердих сплавів у вигляді кілець та циліндричних втулок, використовують як торцеві ущільнювачі та підшипники ковзання. Вони працюють у насосах магістральних трубопроводів для перекачування нафти, нафтопродуктів або продуктів хімічної промисловості, наприклад аміаку, а також як підшипники ковзання в турбінах атомних реакторів [1]. Збільшення надійності та ресурсу роботи насосів і турбін

є актуальним завданням, оскільки торцеві ущільнювачі повинні працювати десятки тисяч годин, що співмірно з ресурсом роботи машини, в яку вони встановлені. Одним з ефективних способів його вирішення – формування мезоструктурних композиційних пар тертя.

Мезоструктурні композиційні матеріали – це матеріали, які складаються з матриці та мезоелементів. Мезоелементами є гранули розміром 40...800 μm, матрицею – зв’язувальна фаза. Мезоелементи можуть виготовляти із тугоплавких сполук, наприклад, карбідів або нітридів перехідних металів, полі- або монокристалів. Матриця може бути металевою (Co, Ni, Cu, Fe) або композиційною (WC–Co, (Ti,W)C–Ni, Cr₃C₂–Ni). Мезоструктурні композиції виготовляють з твердих сплавів WC–Co, WC–Ni, TiC–WC–Co, керметів TiC–Ni, TiC–Ni–Mo [2], важких сплавів W–Ni, W–Ni–Fe, W–Ni–Cu, W–Ni–(Fe/Cu/Co/Mo) [3], конструкційних матеріалів W–Cu, Cr–Cu, Mo–Ag [4, 5]; інструментальних матеріалів алмаз–WC–Co [6]; алмаз–Fe, Ni, Cu, Sn [7] тощо.

У праці [8] мезоструктурні матеріали розділили на чотири класи. До першого належали мезокомпозиції, в яких мезоелементи виготовлені із тугоплавких частинок та металевої зв’язки, наприклад з твердих сплавів WC–Co, WC–Ni, Cr₃C₂–Ni, TiC–Ni–Mo, а матриця може бути з металів Fe, Ni, Cr, або виготовлена з металевих сплавів, наприклад, з високоентропійних [9, 10]. До другого – мезокомпозиції, у яких мезоелементи виготовлені із полі- або монокристалів (WC, (Ti,W)C, TiB₂), а матриця з металів або сплавів. До третього класу належать мезокомпозиції з мезоелементами і матрицями, які виготовлені із композиційних матеріалів; до четвертого – мезоелементи з моно- або полікристалів, а матриця з композиційного матеріалу, наприклад алмаз–WC–Co [6].

Мета цього огляду – обґрунтувати перспективні напрямки створення мезоструктурних композицій для пар тертя.

Наукові засади формування мезоструктурних композицій. Термодинаміка твердосплавного спікання мезокомпозиції розроблена на основі моделі, яка складається із n частинок матричної фази α , мезоелемента β і газоподібної фази ϵ [8]. У результаті твердофазного спікання вільна енергія Гельмгольца ΔF системи змінюється і її можна описати виразом

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})\Delta S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\alpha} - \gamma_{\beta\epsilon})\Delta S_{\beta}, \quad (1)$$

де γ – поверхневий натяг; g – коефіцієнт, який враховує зміну геометричної форми; S – площа поверхневої фази; індекси $\alpha\alpha$, $\alpha\epsilon$, $\beta\alpha$, $\beta\epsilon$ показують, що визначені величини належать до відповідних міжфазних поверхонь. Вираз (1) описує зміну вільної енергії Гельмгольца у системах, в яких взаємна розчинність компонентів відсутня або незначна. Для систем, де є значна розчинність компонентів у фазах необхідно у вираз (1) ввести додаток $\sum_i m_i \Delta \mu_i$. Тут m – маса i -го компонента; μ –

його хімічний потенціал. За рідкофазного спікання матриця, яка складається з n частинок фази α , розплавляється, в результаті чого зникає поверхня $S_{\alpha\alpha}$ і вираз

(1) має вигляд $\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\alpha} - \gamma_{\beta\epsilon})\Delta S_{\beta}$. У нього необхідно ввести крайовий кут

змочування θ і тоді зміну енергії Гельмгольца описуємо так:

$$\Delta F = -\frac{1}{3}\gamma_{\alpha\epsilon}\Delta S_{\beta} \cos \theta. \quad (2)$$

За рідкофазного спікання мезоелемент знаходиться в розплаві матриці, і з виразу (2) випливає, що для формування мезоструктури достатньо, щоб розплав мат-

риці змочував мезоелемент. Під час рідкофазного спікання виникає масообмін між рідиною і мезоелементами. Якщо тугоплавкі частинки мезоелемента утворюють нерівноважні двогранні кути, то композиція мезоелемента всмоктує рідину [11]. У цих умовах виникає явище поглинання (*imbibition*) металевих розплавів безпористими композиціями (MMI-phenomenon) [12, 13]. Зміну вільної енергії Гельмгольца цього процесу описуємо виразом [14] $\Delta F = \frac{1}{3}(2g\gamma_{\alpha\epsilon} - \gamma_{\alpha\alpha})\Delta S_{\alpha\alpha}$.

Рушійною силою поглинання рідкої фази є тиск міграції Π , який трактуємо, як тиск всмоктування [13]

$$\Pi = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})\frac{\partial S_{\alpha\alpha}}{\partial V}, \quad (3)$$

де V – об'єм.

Потік рідини q у композиції описуємо виразом

$$q = k_m \text{grad } \Pi, \quad (4)$$

де k_m – коефіцієнт міграції. На основі цього виразу отримано [15] диференціальне рівняння

$$F(\Pi)\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -k_m \nabla^2 \Pi, \quad (5)$$

де $F(\Pi) = U_0 \exp(-C\Pi)$; ∇^2 – оператор Лапласа; U_0 – об'ємна кількість рідини, коли всі частинки розділені; C – коефіцієнт.

Для тіл сферичної форми рівняння (5) має вигляд

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} \exp(-C\Pi) = \frac{k_m}{U_0 C} \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Pi}{\partial r} \right), \quad (6)$$

де r – змінний радіус; t – час. З огляду на рівняння (6), розрахували, що за температури 1400°C мезоелемент радіусом 60 μm , виготовлений зі спеченого твердого сплаву WC–6Co, під дією розплаву кобальту повністю розпадається за 7 с. Експеримент підтвердив розрахункові результати. Таким чином, теоретичні дослідження показали, що за рідкофазного спікання неможливо отримати мезоструктурні композиції першого класу.

Щоб уникнути явища поглинання розплавів спеченими композиціями, виконали [16] твердофазне спікання за температури 1250°C під тиском 34 МПа і витримки 120 min. Це дало змогу отримати мезокомпозиції, які мали від 70 до 90 vol.% мезоелементів WC–Co і від 10 до 30 vol.% кобальтової матриці. Для цих композицій визначили тріщиностійкість (K_{IC}), твердість та зносотривкість (див. таблицю). Аналіз результатів показує, що в мезоструктурних композиціях можуть поєднуватись унікальні властивості, які недосяжні в однорідних спечених сплавах, наприклад тріщиностійкість (K_{IC}) та зносотривкість (рядок 2–3). У мезоструктурних твердих сплавах WC–Co прошарки кобальтової зв'язки становлять 10... 100 μm . Це означає, що у них зупинятимуться втомні тріщини, і відповідно втомна міцність мезоструктурних композицій буде вища порівняно з композиціями з однорідною структурою. Промислові випробовування гірничого інструменту, оснащеного породоруйнівними елементами з мезоструктурою, показали їх високу ефективність [17].

Висока енергоємність і низька продуктивність технології, розробленої авторами [16], стали перешкодою для створення промислової технології виготовлення мезоструктурних спечених твердих сплавів WC–Co. Цю проблему вирішили у праці [18], де на основі результатів досліджень розробили технологію створення

монокристалів вольфраму розміром до 100 μm та полікристалів розміром до 300 μm , які складаються з монокристалічних блоків. Навуглецювання цих кристалів у метано-водневому середовищі за температури 2300°C дало змогу виготовити полікристалічні мезоелементи розмірами 40...160 μm , які сформовані з кристалів WC. Такі полікристалічні мезоелементи мають найменшу швидкість проникнення в них кобальтового розплаву порівняно з WC, який отриманий гарячим пресуванням, або з використанням мезоелементів зі сплаву WC–6 mass%Co [19]. Це дало можливість одержати мезоструктурну композицію на основі мезоелементів WC та кобальтової матриці (рис. 1) за рідкофазного спікання за температури 1370°C і витримки до 20 min [20]. Отже, розробили високопродуктивну технологію для отримання мезоструктурних композицій другого класу.

Механічні властивості WC–Co мезоструктурних твердих сплавів [16]

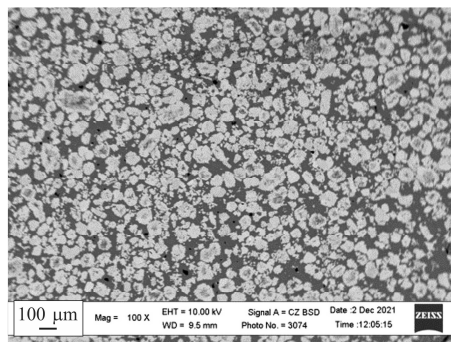
Гранули WC–Co	Матриця Co	K_{IC} , МПа · м ^{1/2}	HV ₁₀₀	Знос, krev/cm ³
vol. %				
10	0	10,9	1620	14,8
	10	17,6	1250	7,3
	20	23,5	1050	4,7
	30	34,5	856	4,3
18	0	13,4	1350	4,6
	10	19,9	1080	3,5
	20	27,7	899	2,7
	30	35,7	732	3,0
25	0	16,7	1100	2,5
	10	22,7	930	1,8
	20	31,5	804	1,5
	30	37,9	667	1,4

Особливості формування мезоструктурних композицій для пар тертя.

Отримані мезоструктурні композиції на основі WC–Co є ефективними в породо-руйнівному інструменті, але не можуть бути використані в парах тертя для ущільнювачів у насосах. Це пов'язано з тим, що під час роботи кілець без змащення коефіцієнт тертя дорівнює 0,35...0,28 [1]. За суттєвих навантажень та швидкості обертання в зоні тертя цих кілець можуть виникати температури до 1000°C [21], в результаті чого під час перекачування нафтопродукти графітізуються, а аміак розпадається на азот та водень, або можуть навіть зварюватися поверхні. Щоб знизити коефіцієнт тертя в мезокомпозиції WC–Co, вводять графітові гранули розміром 30...50 μm , які працюють як тверде мастило.

Рис. 1. Мезоструктурний твердий WC–Co сплав, отриманий рідкофазним спіканням за температури 1370°C [20].

Fig. 1. A mesostructural WC–Co hard alloy, obtained by liquid-phase sintering at a temperature of 1370°C [20].



Мезокомпозиції, які складаються з двох сортів мезоелементів, виготовлених з різних за складом і структурою композицій, називатимемо бімезокомпозиціями. Дослідження показують, що в мезоелементах з WC і графіту коефіцієнт тертя в парі з кільцями з такою комбінацією мезоелементів знизився до 0,16.

Також для зменшення тертя потрібно замінити WC на складний карбід (Ti,W)C (рис. 2), що дасть змогу знизити коефіцієнт тертя до 0,12...0,13 і ущільнювачі ефективніше працюватимуть за великих обертів.

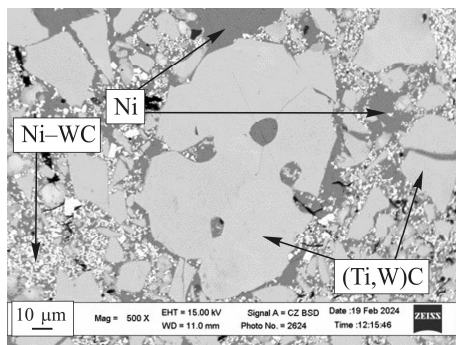


Рис. 2. Фрагмент мезоструктурної композиції (Ti,W)C–Ni, отриманої рідкофазним спіканням за температур 1340...1370°C.

Fig. 2. Part of (Ti,W)C–Ni mesostructural composite, obtained by liquid-phase sintering at temperatures of 1340...1370°C.

Для оброблення мезоструктурних композицій велике значення мають залишкові термічні напруження, тому їх важливо враховувати. Під час охолодження твердих сплавів від температури спікання рідка фаза кристалізується і одночасно виникають термічні напруження через різницю коефіцієнтів термічного розширення зв'язувального металу і монокарбиду вольфраму (коефіцієнт термічного розширення кобальту $\alpha_{Co} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а карбідних зерен $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [22]. Це призводить до того, що в твердому сплаві WC–Co зв'язка знаходиться в стані розтягу, а частинки WC – стиску, що викликає напруження на міжфазних границях та WC і Co фазах. У працях [22–24] запропоновано алгоритми, які базуються на рівняннях термопружності для розрахунку середніх залишкових температурних мікронапружень у твердому сплаві WC–Co, залишкових термічних напружень у полікристалічних агрегатах WC та тонких прошарках зв'язувальної фази твердого сплаву. За допомогою аналітичних методів досліджено [25] залишкові термічні напруження в твердих сплавах з мезоструктурою типу $(WC-Co)_{gran}-Co$ та встановлено, що їх рівень суттєво залежить від складу і об'ємного вмісту фаз. Напруження розтягу в прошарках матриці є нижчим від напружень в стандартних однорідних твердих сплавах аналогічних марок.

У парах тертя важлива висока тріщиностійкість, що товщі прошарки Co-зв'язки, то в більшому об'ємі розподіляються напруження і менші їх значення. Саме цим пояснюємо чому в крупнозернистих твердих сплавах тріщиностійкість вища, ніж у дрібнозернистих. Товщина кобальтових прошарків у крупнозернистих сплавах до 5 μm , а в мезокомпозиції WC–Co до 100 μm . З огляду на це слід очікувати суттєво вищу втомну міцність мезокомполітів порівняно з однорідними твердими сплавами WC–Co.

Надійність та ресурс роботи ущільнювачів залежать від втомної міцності мезокомпозиції, а втомна міцність – від умов зародження мікротріщин та швидкості їх росту. В ущільнювачах мікротріщини утворюються в зоні тертя. Зону тертя можна розглядати як відкриту систему, в яку безперервно подають енергію. Ця енергія акумулюється в об'ємі матеріалу і витрачається на утворення дефектів. Втомне руйнування мезокомпозиції настає тоді, коли сумарна енергія, яку поглинув матеріал, досягає критичного значення [26, 27]. Це значення дорівнює граничній роботі деформації за статичного навантаження. Роботу деформації, її пружну та пластичну складові визначають із діаграми навантаження в координатах навантаження–деформація.

Енергія, яку поглинає мезокомпозиція під час тертя, витрачається на утворення дефектів на субмікро-, мікро- й мезорівнях. На першому етапі енергія поглинається на субмікрорівні, потім після насичення – на мікрорівні, при цьому утворюється мережа мікротріщин, які пронизують об'єм зони тертя. На останньому етапі мікротріщини об'єднуються в макротріщини і мезокомпозиція руйнується. На сьогодні механізм зародження мікротріщин у мезоструктурних композиціях вивчений недостатньо. Глибокі дослідження зародження та росту мікротріщин виконані лише на однорідних твердих сплавах WC–Co [28–33] та (Ti,W)C–Co [34].

Механічні властивості та корозійна тривкість мезоструктурних композицій. На сьогодні маємо обмежену кількість даних щодо фізико-механічних властивостей мезоструктурних композицій. Це частково можна вирішити методами комп'ютерного моделювання. У праці [35] на основі регулярної структурної моделі мезокомпозиції розраховані пружні властивості однорідних твердих сплавів WC–6Co, WC–8Co, WC–10Co, WC–15Co (рис. 3, крива 3) та мезокомполімерів на основі мезоеlementів (WC–15 mass%Co)+Co (крива 1) та (WC–6 mass% Co) + +Co (крива 2). Як бачимо, зі збільшенням вмісту кобальту в мезоеlementі сплави стають податливішими, але в усіх випадках модуль пружності знижується зі збільшенням V_{Co} у сплаві. Вплив мезоструктури на пружно-пластичні властивості сплаву продемонстровано на діаграмі пружно-пластичного деформування мезоструктурного твердого сплаву WC–Co до $\epsilon_z = 0,02$ (рис. 4), яка є суттєво нелінійною, що вказує на те, що в сплаві присутні зони, які є як у пружному, так і пластичному стані. Знаючи напруження та деформації, розраховали [35] роботи деформації мезокомпозиції на основі твердого сплаву WC–6Co та WC–15Co (рис. 5). Як бачимо, робота пружної деформації в сплаві на основі WC–6Co превалює над пластичною, і навпаки, зі збільшенням вмісту зв'язки до 15 mass% робота пластичної деформації переважає над пружною майже в 2 рази. Слід відмітити, що для бімезокомпозицій комп'ютерне моделювання та розрахунки фізико-механічних властивостей відсутні.

Під час роботи з агресивними рідинами, які використовують у хімічній промисловості, актуальним є виготовлення мезокомпозицій з високою корозійною тривкістю. Тугоплавкі компоненти мезокомпозиції WC, (Ti,W)C є корозійнотривкими. Агресивній дії середовища піддається металева матриця. Підвищують корозійну тривкість металевої матриці легуванням [36]. Необхідно брати до уваги дію легувального елемента на тугоплавкий мезоеlement. Наприклад, під час легування карбідами хрому або молібдену металевої матриці на основі Co, Ni за рідкофазного спікання мезоеlementи WC розпадаються [37]. Це пояснюють тим, що Cr і Mo є поверхнево-активними елементами, вони проникають по міжзеренних границях WC/WC, викликають перекристалізацію частинок WC з подальшим повним руйнуванням полікристалів WC у розплаві кобальту або нікелю. На відміну від WC, додавання карбіду молібдену до металевої матриці на основі Co, Ni дещо по-іншому впливатиме на мезоеlementи з (Ti,W)C: сприятиме змочуванню, проникатиме по границях зерен мезоеlementа та поглинатиметься карбідом з утворенням гім-соге структури, знижуючи міжфазну енергію зі зв'язувальним, підвищуючи густину під час рідкофазного спікання та механічні властивості. За допомогою математичного моделювання досліджено [38] кінетику формування гім-соге структури зерен TiC за ізотермічного рідкофазного спікання кермету TiC–Ni, легуваного карбідом перехідного металу. Цей алгоритм можна застосувати для прогнозування її товщини в мезоеlementах (Ti,W)C під час рідкофазного спікання (Ti,W)C–Ni–Mo₂C залежно від витримки і дифузійних характеристик легувальних додатків. Високу корозійну тривкість металевої матриці на основі Co або Ni можна досягнути легуванням рутенієм [39, 40]. Додатки рутенію збільшують

високотемпературну твердість, а також границі міцності на вигин, стиск і плинність сплавів WC–Co. Сплави з рутенієм використовують тоді, коли необхідні високі характеристики в агресивних і абразивних середовищах. Це пов'язано з тим, що рутеній збільшує розчинність вольфраму у зв'язувальному, а також утворює складний розчин Me(Ru,W,C), поліпшуючи зв'язок між частинками карбіду та матрицею, збільшуючи в'язкість і перешкоджаючи поширенню тріщин [40].

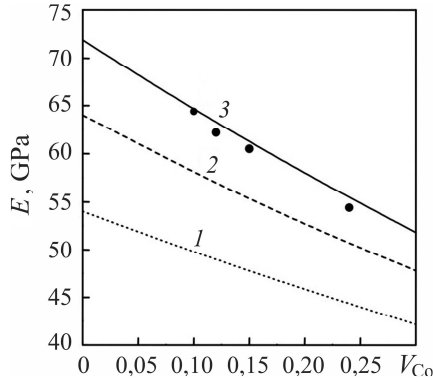


Рис. 3. Fig. 3.

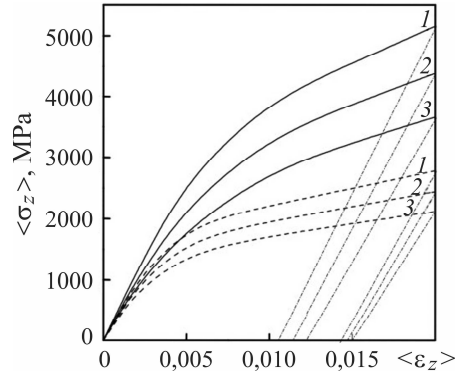


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 3. Залежності пружних властивостей твердого сплаву з мезоструктурою від об'ємного вмісту кобальту: 1 – BK15+Co; 2 – BK6+Co; 3 – WC+Co; ● – експериментальні результати для сплавів BK6, BK8, BK10, BK15 [35].

Fig. 3. Dependence of the elastic properties of a hard alloy with a mesostructure on the volume content of cobalt: 1 – BK15+Co; 2 – BK6+Co; 3 – WC+Co; ● – experimental data for BK6, BK8, BK10, BK15 alloys [35].

Рис. 4. Залежність $\langle \sigma_z \rangle = f(\langle \epsilon_z \rangle)$ для мезосплавів BK6+Co (суцільна лінія) та BK15+Co (штрихова) з мезоструктурою: $V_{Co} = 0,1$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3); пунктирні лінії – траєкторії розвантаження (значення деформації в частках одиниць) [35].

Fig. 4. Dependence $\langle \sigma_z \rangle = f(\langle \epsilon_z \rangle)$ for BK6+Co (solid line) and BK15+Co (dashed line) mesoalloys with mesostructure: $V_{Co} = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.3 (3); dashed lines – unloading paths (deformation value in fractions of units) [35].

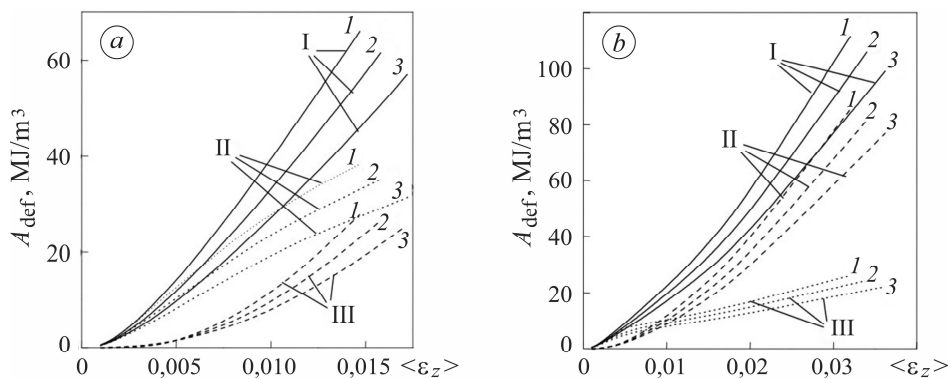


Рис. 5. Залежність сумарної роботи деформації (I), її пружної (II) та пластичної (III) компонент від ступеня деформації мезосплаву на основі BK6 (a) та BK15 (b): $V_{Co} = 0,1$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3) [35].

Fig. 5. Dependence of the total work of deformation (I), its elastic (II) and plastic (III) components on the degree of deformation of the BK6 (a) and BK15 (b) mesoalloys: $V_{Co} = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.3 (3) [35].

Мезоструктурні композиції, в яких зв'язкою є кобальт, не можна використовувати в ущільнювачах насосів та турбін атомних реакторів. Це пов'язано з тим, що радіоактивний кобальт має період напіврозпаду 5,27 роки та жорстке гамма-випромінювання, яке призводить до повторного опромінення. Згідно з працею [41], кобальт необхідно замінити нікелем, який має бета-випромінювання та не створює вторинного опромінення. Таким чином, в турбінах атомних реакторів краще використати мезокомпозиції $(\text{Ti,W})\text{C}-\text{Ni}$, $(\text{Ti,W})\text{C}-\text{C}_{\text{gran}}-\text{Ni}$.

ВИСНОВКИ

Пари тертя ковзання виготовляють з однорідних металокерамічних твердих сплавів для роботи в умовах обмеженого змащування за великих швидкостей та знакозмінних навантажень. У таких умовах у них виникають втомні або термічні мікротріщини. Підвищити опір зародженню та розповсюдженню мікротріщин можна формуванням твердих сплавів з мезоструктурою, які мають перевагу за тріщиностійкістю над сплавами з однорідною мікроструктурою.

Мезоструктурну композицію першого та другого роду для пар тертя можна виготовити на основі карбідів тугоплавких сполук. Необхідні умови такі: мезоелементи повинні змочуватись розплавом зв'язувального металу та швидкість всмоктування мезоелементами зв'язувального розплаву повинна бути мінімальною. Мезокомпозиції першого класу руйнуються під час рідкофазного спікання через велику швидкість всмоктування розплаву зв'язувального металу. Такі композиції отримують твердофазним спіканням під дією зовнішнього тиску та за тривалої ізотермічної витримки. Мезокомпозиції другого класу не тільки змочуються розплавами зв'язувального металу, а й мають малу швидкість проникнення розплаву в них. Це дає змогу зберегти мезокомпозиції під час рідкофазного спікання, що є продуктивнішим. Мезоструктурні композиції дають можливість знизити залишкові термічні напруження розтягу у зв'язувальній фазі, які виникають під час нагріву та охолодження, і відповідно зменшити вірогідність зародження та розповсюдження термічних мікротріщин, а значна робота руйнування такої композиції послаблює зародження втомних мікротріщин. Таке поєднання високої тріщиностійкості та низького коефіцієнта граничного тертя недосяжне в композиціях з однорідним розподілом тугоплавкої фази.

Основна вимога для мезокомпозиційних пар тертя – низький коефіцієнт тертя. Одним з ефективних способів досягнення цього – введення мезоелементів, виготовлених з графіту. Корозійну тривкість мезокомпозицій підвищують легуванням металеві матриці. Для цього використовують рутеній, але його кількісний вміст для сплавів $\text{WC}-\text{Ni}$, $\text{TiC}-\text{Ni}$ потребує ретельних досліджень.

Для роботи в атомних реакторах ущільнювачі потрібно виготовляти з мезокомпозицій з нікелевою матрицею. Це забезпечує радіаційну безпеку навколишнього середовища, оскільки нікель не створює додаткового випромінювання на відміну від кобальту.

1. Baranovskii A. M. and Bezruchko A. G. Antifriction materials based on hard alloys of the WCNi type and the experience of their application in heavily loaded sliding friction couples // Instrum. Svit. – 2013. – № 1(57). – P. 12–15.
2. Cemented carbide microstructures: A review / J. Garcia, V. C. Cipres, A. Blomqvist, and B. Kaplan // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2019. – 80. – P. 40–68. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2018.12.004>
3. Randall M. German Sintered tungsten heavy alloys: Review of microstructure, strength, densification, and distortion // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2022. – 108. Article number 105940. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2022.105940>
4. Tungsten carbide pseudoalloys and their potential applications / A. A. Flis, R. V. Minakova, O. K. Teodorovich, D. S. Vorona, and R. I. Antoshina // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1980. – 19. – P. 112–117. <https://doi.org/10.1007/BF00792037>

5. Minakova R. V. Chromium – Copper System: Adhesion Characteristics, Doping, the Structure of Phase Boundary and Composites // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2001. – **40**. – P. 432–440. <https://doi.org/10.1023/A:1013787308240>
6. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
7. Mechnik V. A. Production of Dimond–(Fe–Cu–Ni–Sn) Composites With High Wear Resistance // Powder Metallurgy and Wear Metal Ceramic. – 2014. – **52**, № 9/10. – P. 577–587. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9563-9>
8. Lisovsky A. F. Theory and practice of mesostructure formation in composite materials. A review // J. of Superhard Mater. – 2020. – **42**, № 3. – P. 129–144.
9. Lindera D., Holmström E., and Norgren S. High entropy alloy binders in gradient sintered hardmetal // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. – 2018. – **71**. – P. 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.11.030>
10. Fabrication and characterization of WC–HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy / I. L. Velo, F. J. Gotor, M. D. Alcalá, C. Real, and J. M. Córdoba // J. Alloys Compd. – 2018. – **746**. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292>
11. Lisovsky A. F. Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // Int. J. of Powder Metallurgy. – 1990. – **26**, № 1. – P. 45–49. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(90\)90397-F](https://doi.org/10.1016/0010-4361(90)90397-F)
12. Lisovsky A. F. Some problems on technical use of the phenomenon of metal melts imbibition of sintered composition // Powder Metallurgy Int. – 1989. – **21**, № 6. – P. 7–9.
13. Lisovsky A. F. MMI phenomenon: theoretical substantiation and practical application // J. of Superhard Mater. – 2001. – № 1. – C. 3–10.
14. Lisovsky A. F. Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // Sci. of Sintering. – 2002. – **34**, № 2. – P. 135–142.
15. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials // Int. J. of Heat and Mass Transfer. – 1990. – **33**, № 8. – P. 1599–1603. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(90\)90016-n](https://doi.org/10.1016/0017-9310(90)90016-n)
16. Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite / X. Deng, B. R. Patterson, K. K. Chawla, M. C. Koopman, Z. Fang, G. Lockwood, and A. Griffo // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2001. – **19**, № 4–6. – P. 547–552. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00060-9](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00060-9)
17. Fracture resistant super hard materials and hardmetals composite with functionally desined microstructure / Z. Z. Fang, A. Ciffo, B. White, G. Lockwood, D. Belnap, G. Hilmas, and J. Bitler // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2001. – **19**, № 4–6. – P. 453–459. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00031-2)
18. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC / V. P. Bondarenko, I. V. Andreyev, I. V. Savchuk, O. O. Matviichuk, O. V. Ievdokymova, and A. V. Galkov // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2013. – **39**. – P. 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.018>
19. Matveichuk A. A. and Davidenko S. A. On the interaction of the cobalt melt with polycrystalline tungsten monocarbide // J. of Superhard Mater. – 2018. – **40**, № 3. – P. 184–188. <https://doi.org/10.3103/S106345761803005X>
20. Technology of formation of mesostructures in sintered WC–Co and WC–Ni solid alloys / O. O. Matviichuk, I. V. Andreiev, I. O. Hnatenko, O. V. Ievdokymova, S. A. Davydenko, and M. O. Tsysaret // Materials Science. – 2022. – **58**. – P. 175–179. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00646-2>
21. Kennedy F. E. and Karpe S. A. Thermocracking of a mechanical face seal // Wear. – 1982. – **79**(1). – P. 21–36. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(82\)90201-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(82)90201-0)
22. Bondarenko V. P. and Litoshenko N. V. Determination of volume-average residual thermal stresses in phases of cemented carbides // Sverkhtrverdye Materialy. – 1998. – **3**. – P. 39–43.
23. Litoshenko N. V. Assessment of residual thermal stresses in polycrystalline aggregates of carbide grains of WC–Co hard alloy // J. Superhard Mater. – 2009. – **31**. – P. 382–386. <https://doi.org/10.3103/S1063457609060057>

24. Литошенко Н. В. Оцінка залишкових термічних напружень в тонких прошарках кобальтової зв'язки сплавів WC-Co. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2019. – Вып. 22. – С. 384–390.
25. Литошенко Н. В., Матвійчук О. О. Залишкові термічні напруження в твердих сплавах з мезоструктурою // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2024. – **60**, № 1. – С. 78–87.
26. Иванова В. С., Шанявский А. А. Количественная фрактография. Усталостное разрушение. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 400 с.
27. Кабалдин Ю. Г. Структурно-энергетический подход к процессу изнашивания твердых сплавов // Изв. ВУЗов. Машиностроение. – 1986. – № 4. – С. 127–131.
28. Binder deformation in WC-(Co,Ni) cemented carbide composites // Metallurgical Transact. A. – 1985. – **16**. – P. 2309–2327. <https://doi.org/10.1007/BF02670431>
29. Diffraction-contrast study of microstructure and deformation process of WC-Co cemented carbide / L. Manlang, H. Xiaoying, D. Shitian, S. Daqin, C. Yumei, and Y. Zhenmei // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 1983. – **2**, № 3. – P. 129–132.
30. Sigl L. S. and Exner H. E. Experimental study of the mechanics of fracture in WC-Co alloys // Metallurgical Transact. – 1987. – **18A**, № 7–12. – P. 1299–1308. <https://doi.org/10.1007/BF02647199>
31. Fry P. R. and Garrett G. G. Fracture crack growth behavior of tungsten carbide cobalt hard-metals // J. of Mater. Sci. – 1988. – **23**. – P. 2325–2338. <https://doi.org/10.1007/BF01111884>
32. In situ observation of crack growth in a WC-Co hardmetal and characterisation of crack growth morphologies by EBSD / K. P. Mingard, H. G. Jones, M. G. Gee, B. Roebuck, and J. W. Nunn // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2013. – **36**. – P. 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.006>
33. Wear phenomena on WC-based face seal rings / H. Engqvist, G. Botton, S. Ederyd, M. Phaneuf, J. Fondelius, and N. Axén // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2000. – **18**(1). – P. 39–46. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00011-1)
34. Mechanical and fretting wear behavior of novel (W,Ti)C-Co cermets / S. Bodhak, B. Basu, T. Venkateswaran, W. Jo, K.-H. Jung, and D.-Y. Kim // J. of the American Ceramic Soc. – 2006. – **89**(5). – P. 1639–1651. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00933.x>
35. Kushch V. I., Lisovsky A. F., and Shestakov S. I. Modeling of the mesostructure in cemented carbides // J. of Superhard Mater. – 2003. – № 3. – С. 32–40.
36. A study on WC-Ni cemented carbides: Constitution, alloy compositions and properties, including corrosion behaviour / R. Steinlechner, Calderon R. de Oro, T. Koch, P. Linhardt, and W. D. Schubert // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2022. – **V103**. – Article number 105750. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105750>
37. Kim J.-D., Kang S.-J. L., and Lee J.-W. Formation of grain boundaries in liquid-phase-sintered WC-Co alloys // J. of the American Ceramic Soc. – 2005. – **88**(2). – P. 500–503. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00091.x>
38. Litoshenko N. V. Mathematic modeling of diffusion processes of the formation of rim-core structure at sintering TiC-Ni alloys with alloying carbide additions // J. of Superhard Mater. – 2016. – **38**(1). – P. 18–24.
39. Influence of Ru additions on the corrosion behaviour of WC-Co cemented carbide alloys in sulphuric acid / J. H. Potgieter, N. Thanjekwayo, P. Olubambi, N. Maledi, and S. S. Potgieter-Vermaak // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2011. – **29**. – P. 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.02.007>
40. Schubert W. D., Steinlechner R., and Calderon R. de Oro On the constitution and cobalt alloy formation in WC-1.4 wt% Ru-9.5 wt% Co cemented carbides // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2023. – **V116**. – Article number 106346. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106346>
41. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, and A. H. Wapstra // Nuclear Physics A. – 2003. – **729**(1). – P. 3–128. <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001>

Одержано 06.03.2024