

Одержання, структура, властивості

УДК 662.24.051.4:669.018.25

А. Ф. Лісовський

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

lisovsky@ism.kiev.ua

Роль матеріалознавства в збільшенні працездатності породоруйнівного інструменту, оснащеного WC–Co твердосплавними вставками. Огляд

Запропонована концепція збільшення працездатності породоруйнівного інструменту. В концепції використані положення термодинаміки відкритих систем. Виходячи з запропонованої концепції, визначені наступні перспективні напрямки збільшення працездатності породоруйнівного інструменту: легування Со-фази, створення градієнтних стриктур в об'ємі породоруйнівного елемента, формування мезоструктур у спечених твердих сплавах.

***Ключові слова:** гірська порода, інструмент, спечені тверді сплави, градієнтні структури, мезоструктури.*

ВСТУП

Щоб добути необхідну кількість корисних копалин, у світі щорічно руйнують мільйони кубічних метрів породи. Руйнування гірської породи здійснюють переважно породоруйнівним інструментом. У зв'язку з тим, що щорічно збільшується обсяг руйнується породи і ускладнюються умови видобутку корисних копалин, в провідних наукових центрах світу, проводять інтенсивні теоретичні та експериментальні дослідження, спрямовані на підвищення ефективності руйнування гірських порід. Теоретичні дослідження включають розрахунок динамічних навантажень в системі виконавчий орган–породоруйнівний інструмент–порода, теорію зародження і розвитку тріщин в гірській породі в залежності від проходження ударного імпульсу через інструмент в породу, розподіл полів напружень в інструменті, викликаних ударними навантаженнями і градієнтом температури [1–6]. Ці дослідження дозволили більш глибоко усвідомити механізм руйнування гірської породи і оптимізувати роботу всієї системи виконавчий орган–породоруйнівний інструмент–порода. Для реалізації наукових положень проводять експериментальні дослідження, спрямовані на удосконалення конструкції ін-

струменту і створення породоруйнівних елементів з високими фізико-механічними властивостями і експлуатаційними характеристиками. В інструменті найбільш важливе місце займає породоруйнівний елемент, який безпосередньо взаємодіє з породою. При взаємодії з породою елемент піддається абразивного зносу. Механізм зносу WC-Co твердих сплавів в процесі буріння детально вивчали в [7–11]. Високі показники властивостей породоруйнівних елементів отримують в результаті удосконалення їх структури і складу. Ці завдання вирішуються в галузі матеріалознавства. Результати цих досліджень дозволяють створювати ефективний породоруйнівний інструмент.

Мета цієї статті – розробити концепцію збільшення працездатності породоруйнівного інструменту і на цій базі обґрунтувати перспективні напрямки для його створення.

КОНЦЕПЦІЯ ЗБІЛЬШЕННЯ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ ПОРОДОРУЙНІВНОГО ІНСТРУМЕНТУ

У загальній масі амортизованого інструменту полонки і знос породоруйнівних елементів складають 80–90 %, тому отримання високих показників фізико-механічних властивостей елементів є важливим завданням матеріалознавства.

За способом взаємодії з гірською породою інструмент можна розділити на дві групи: прямої ударної дії, наприклад, при перфораторному бурінні, і силового впровадження твердосплавної вставки в породу з подальшим обертним рухом, яке спричиняє сколювання породи. Типовим представником інструменту другої групи є конічні обертові різці, якими оснащують комбайни для проходки штреків в шахтах. При впровадженні в породу конічного обертового різця в твердосплавних породоруйнівному елементі виникають напруження стиснення. Після сколювання породи напруження стиснення зникають, відбувається розвантаження елемента. Процес навантаження і розвантаження елемента циклічно повторюються. Загальним для інструментів першої і другої груп є циклічний процес виникнення в породоруйнівному елементі напруження стиснення. Найбільш яскраво цей процес протікає при перфораторного бурінні. На рис. 1 представлена схема взаємодії твердосплавного породоруйнівного елемента (вставки) з породою при ударно-поворотному бурінні. У міру проникнення вставки в породу відбувається дроблення породи і пресування частинок у вигляді ядра (див. рис. 1, а).

У цей момент в об'ємі вставки і в породі виникають напруження стиснення. При досягненні максимальних значень напруження стиснення відбувається відкол породи з виходом частинок на поверхню забою (див. рис. 1, б). У момент швидкого зняття навантаження під дією пружних сил в робочому шарі вставки виникають напруження розтягу. При наступних взаємодіях інструменту з породою ці напруження знову виникають. Це означає, що породоруйнівний елемент працює в режимі циклічних навантажень.

Розглянемо буріння джеспіліту коронкою, оснащеною чотирма циліндро-сферичними твердосплавними вставками діаметром 10 мм і висотою 16 мм. При енергії удару 80 Дж і частоті 47 ударів в секунду в зоні контакту вставки з породою за одну секунду виділяється 3760 Дж енергії. Частина цієї енергії перетворюється в теплову. За даними автора [13], в зоні контакту температура вставки досягає 500–600 °С. Частина енергії, що відповідає механічній енергії, поглинається породою і вставкою. Міцність джеспіліту дорівнює 250 МПа, модуль пружності – 95 ГПа, коефіцієнт Пуассона – 0,25. Вставка

була виконана із спеченого твердого сплаву WC–6Co, який мав межу міцності при стисненні 5500 МПа, в'язкість руйнування (K_{Ic}) 12,0 МПа·м^{0,5}, модуль пружності 640 ГПа, коефіцієнт Пуассона 0,22.

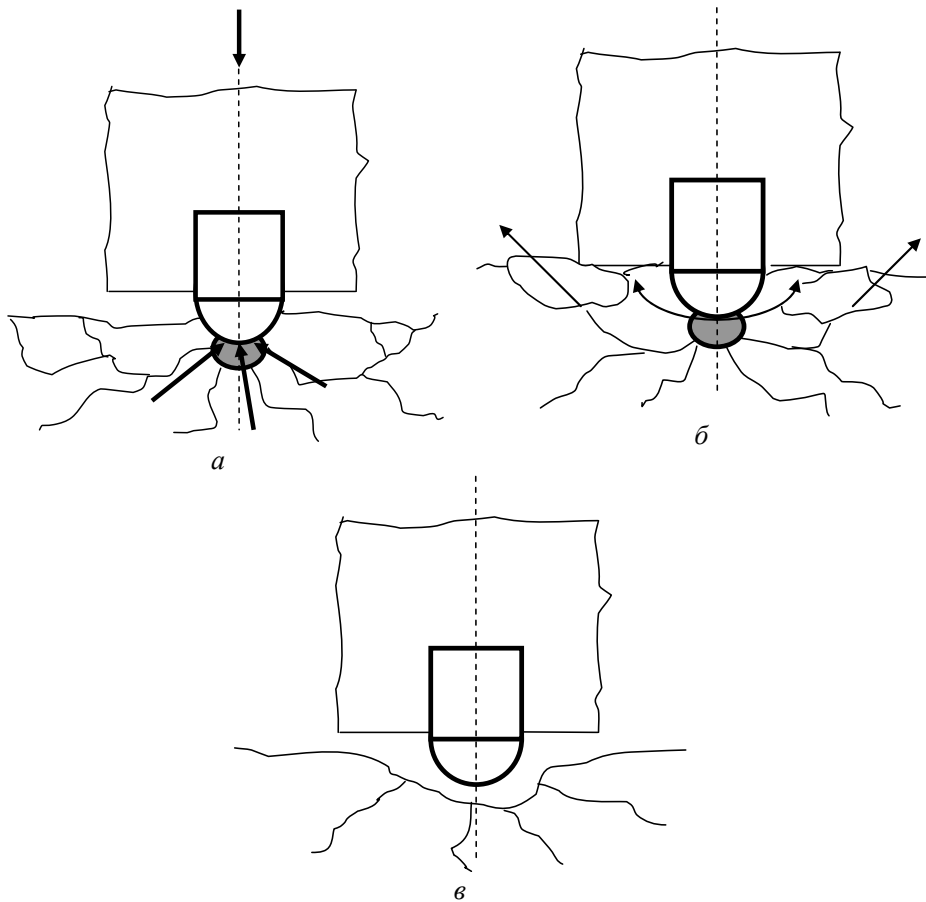


Рис. 1. Схема взаємодії твердосплавної вставки з породою [12].

Механічна енергія, що перейшла в породу, витрачається на її руйнування, яке супроводжується утворенням великого розміру поверхні тверде тіло–газ. Механічна енергія, що поглинається породоруйнівним елементом, акумулюється в його об'ємі і витрачається на утворення дефектів, які в кінцевому підсумку призводять до його руйнування.

Згідно з дослідженнями [14, 15], руйнування матеріалу відбувається після поглинання ним граничного значення енергії. Матеріал зберігає свої функції до певної межі деградації його структури. Втомне руйнування матеріалу настає в той момент, коли сумарна необоротно розсіяна в ньому енергія досягає критичного значення, рівного граничній роботі деформації при статичному навантаженні. Таким чином, здатність матеріалу зберігати свої функції залежить від його енергопоглинання, яке визначається граничною роботою деформації і коефіцієнтом енергопоглинання. Коефіцієнт енергопоглинання λ визначається як відношення пластичної роботи деформації ($W_{пл}$) до пружної: $\lambda = W_{пл}/W_{пр}$ [16]. Роботу деформації $W_{деф}$, її пружну і пластичну складові визначають з діаграми навантаження в координатах навантаження–деформація.

У процесі руйнування гірської породи твердосплавний елемент можна розглядати як відкриту систему, в яку при кожній взаємодії з породою надходить енергія. Ця енергія витрачається на утворення дефектів на субмікро-, мікро- і мезорівнях, при цьому дотримується ієрархія рівнів поглинання енергії. На першому етапі відбувається поглинання енергії на субмікрорівні. Після того, як на цьому рівні буде вичерпана можливість поглинати енергію, остання поглинається мікрорівнем, при цьому утворюється сітка мікротріщин, потім на макрорівні відбувається поглинання енергії шляхом утворення макротріщин. У міру накопичення енергії в породоруйнівному елементі відбувається самоорганізація дефектів в нові їх структури. Автори [17] виділяють наступні точки біфуркації при самоорганізації структури дефектів: перша точка біфуркації відповідає зрушенню мікротріщини. На кінетичній діаграмі втомної тріщиностійкості вона визначається граничним коефіцієнтом інтенсивності напружень K_{th} , потім настає автотельне зростання тріщини. Друга точка біфуркації визначає період нестабільного руйнування. На кінетичній діаграмі втомної тріщиностійкості вона визначається критичним коефіцієнтом інтенсивності напружень K_{fc} . Ці точки біфуркації характеризують певні стадії дисипації енергії і утворення просторової структури дефектів.

Породоруйнівний елемент повинен мати певний комплекс властивостей, які доцільно розділити на дві групи. До першої групи відносяться межі міцності при згині R_{bm} і стисненні R_{cm} , тріщиностійкість K_{Ic} , які окреслюють область допустимих навантажень. Якщо в об'ємі елемента виникають напруження, що перевищують вищевказані граничні R_{bm} , R_{cm} , K_{Ic} , то породоруйнівний елемент руйнується. В межах допустимих напружень породоруйнівний елемент працює при циклічних навантаженнях, тому його робота визначається втомної міцністю. У зв'язку з цим до другої групи властивостей слід віднести пороговий коефіцієнт інтенсивності напружень K_{th} , критичний коефіцієнт інтенсивності напружень K_{fc} , роботу деформації, коефіцієнт енергопоглинання. Граничні характеристики R_{bm} , R_{cm} , K_{Ic} визначають режим роботи виконавчого органу, втомні характеристики спільно з абразивної стійкістю – термін служби і ефективність роботи інструменту в цілому.

Другим фактором, який впливає на термін служби породоруйнівного елемента, є його абразивний знос частинками гірської породи. Знос елемента починається в період дроблення породи і утворення ядра (див. рис. 1, а). Подальший знос відбувається після розвантаження системи виконавчий орган–інструмент–порода, коли інструмент відходить від породи з подальшим його поворотом навколо осі (див. рис. 1, в). У цей момент із зазору промивною рідиною виносяться абразивні частинки. Слід зазначити, що промивна рідина охолоджує вставку, в результаті чого в її робочому шарі виникають термічні напруження.

Інструмент взаємодіє з породами, які мають різну міцність і абразивну здатність. Відповідно до класифікації порід, представленої в роботі [18], алевроліти глинисті мають тимчасовий опір руйнуванню 21 МПа, гематитові руди – 54 МПа, андезити – 82 МПа, граніти – 99 МПа, базальти – 204 МПа, джеспіліти – 300 МПа. Абразивність порід також коливається в широких межах. У зв'язку з цим при виборі породоруйнівного інструменту інженерам необхідно вирішувати складне завдання – вибрати інструмент з міцним і досить зносостійким породоруйнівним елементом.

На підставі власних результатів досліджень, а також даних, опублікованих в [19, 20], складені табл. 1 і 2, в яких відображена структура WC–Co спечених твердих сплавів і їхні фізико-механічні властивості. З даних, представлених в

табл. 1, випливає, що при зменшенні розміру частинок WC (d_{WC}) збільшується зносостійкість WC-Co спечених твердих сплавів, але при цьому знижується втомна міцність і здатність до дисипації енергії, що підводиться. Така ж закономірність спостерігається при зменшенні вмісту кобальту.

Таблиця 1. Структура і властивості WC–6Co спечених твердих сплавів

d_{WC} , мкм	0,8	1,2	2,3	3,0	6,0	10,0
l_{Co} , мкм*	0,22	0,34	0,58	0,78	1,62	2,70
HV_{30} , ГПа	18,5	16,2	15,6	14,3	14,0	13,0
R_{bm} , МПа	3400	3000	2800	2650	2000	1900
R_{cm} , МПа	6500	6100	5300	5000	4800	4300
K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	9,1	11,2	12,4	14,3	16,0	16,5
$W_{деф}$, МДж/м ³	45,8	56,1	71,0	85,1	119,2	128,0
$W_{пл}$, МДж/м ³	8,8	20,1	35,8	50,1	85,4	97,5
λ	0,23	0,55	1,00	1,43	2,58	3,20
Зносостійкість, км/мм**	10,0	3,3	2,4	1,7	0,8	–

* l_{Co} – товщина прошарку кобальту.

**Зносостійкість визначено автором [20].

Таблиця 2. Структура і властивості WC–Co спечених твердих сплавів

Властивості	WC–3Co	WC–6Co	WC–8Co	WC–10Co	WC–15Co
Co, %(за масою)*	3,0	5,9	8,1	10,0	15,2
d_{WC} , мкм	1,2	2,3	2,2	2,4	2,5
l_{Co} , мкм	–	0,58	0,62	0,68	1,1
HV_{30} , ГПа	17,6	15,6	14,5	14,0	11,5
R_{bm} , МПа	1990	2800	2410	2620	2950
R_{cm} , МПа	6000	5300	5000	4800	4000
K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	9,0	12,0	14,0	15,3	16,6
$W_{деф}$, МДж/м ³	42,1	71,0	92,0	143,8	173,0
$W_{пл}$, МДж/м ³	–	35,8	56,1	109,0	141,8
λ	–	1,0	1,6	3,1	4,5
Зносостійкість, км/мм	3,0	2,4	1,4	1,1	0,8

*Решта WC.

Необхідно відзначити певну кореляцію між товщиною прошарку Co-фази (l_{Co}) і зносостійкістю, в'язкістю руйнування, роботою деформації. Чим більше l_{Co} , тим менше зносостійкість і більше значення K_{Ic} , $W_{деф}$, λ , тобто здатність спеченого твердого сплаву до дисипації енергії, що підводиться.

У зв'язку з цим при виборі інструменту для руйнування породи з певною міцністю і абразивної здатністю знаходять компромісне рішення між зносостійкістю WC–Co спеченого твердого сплаву і його фізико-механічними властивостями (R_{bm} , R_{cm} , K_{Ic} , K_{th} , K_{fc}). Для збільшення терміну служби породоруйнівного інструменту основним завданням є при збереженні необхідної зносостійкості збільшення його здатності до дисипації енергії ($W_{деф}$, λ) і втомну міцність (K_{th} , K_{fc}). Щоб вирішити це завдання, необхідно зрозуміти механізм

зародження мікротріщин, їх зростання, самоорганізацію в просторові структури на всіх рівнях ієрархії структури WC–Co спечених твердих сплавів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Далі викладено опубліковані результати експериментальних досліджень, а також результати, отримані безпосередньо автором цього огляду. Дослідження виконано на зразках, виготовлених методом порошкової металургії, зі стандартних WC–Co спечених твердих сплавів – WC–6Co і WC–10Co. Структура, склад і фізико-механічні властивості WC–Co спечених твердих сплавів представлені таблиці 2. Твердість, межі міцності при вигині і стиску, в'язкість руйнування визначали згідно стандартів ISO. Граничну роботу деформації $W_{\text{деф}}$, її пружну $W_{\text{пр}}$, і пластичну $W_{\text{пл}}$ складові визначили з діаграми навантаження в координатах навантаження–деформація. Втомну тріщиностійкість визначали за методикою, викладеною в [21]. Результати випробувань представили у вигляді діаграми втомного руйнування, побудованої в напівлогарифмічних координатах швидкість росту втомних тріщин – коефіцієнт інтенсивності напружень K . З діаграми визначили умовний пороговий (K_{th}) і критичний (K_{fc}) коефіцієнти інтенсивності напружень. Коефіцієнт K_{th} визначали при швидкості росту тріщини 10^{-9} м/цикл, а критичний коефіцієнт K_{fc} – при 10^{-6} м/цикл.

Субмікроструктуру спечених твердих сплавів вивчали на трансмісійному електронному мікроскопі JSEM-200 при прискорювальній напрузі 200 кВ. Мікроструктуру досліджували на оптичному і скануючому (BS-310, Camscan VD) мікроскопах. Рентгеноструктурний аналіз Co-фази провели на дифрактометрі УРС-501М в FeKa випромінюванні. Щоб підвищити точність рентгеноструктурного аналізу з поверхні шліфів методом електролітичного травлення на глибину до 0,2 мм видаляли карбід вольфраму.

Процес утворення дефектів вивчали на вставках, виготовлених з WC–6Co спеченого твердого сплаву. Вставки були виконані у вигляді циліндра діаметром 10 мм і висотою 16 мм, робоча частина вставки представляла півсферу радіусом 6 мм. З'єднання вставки з корпусом коронки виконано паянням при температурі 960 °С. Коронка виготовлена з чотирма вставками. Випробування коронки провели при проходці гірських виробок по джеспіліті міцністю 250 МПа. Буріння велося з енергією удару 80 Дж при частоті 2800 ударів в хвилину. Коронкою пробурено 19,2 шпурометри. Машинний час буріння склав 43 хв., за який було здійснено 12000 циклів ударного взаємодії з породою. Після 12000 циклів навантаження вставки руйнувалися. Це означало, що в обраних умовах буріння 12000 циклів – це граничний ресурс роботи твердосплавних вставок.

Рентгеноструктурний аналіз і трансмісійна мікроскопія показали, що в початковому стані зв'язуюча фаза була представлена кубічної модифікацією кобальту $Co_{ГЦК}$. Тонка структура кобальтової фази характеризувалася присутністю дислокацій, дефектів упаковки (розщеплених дислокацій), двійників. В частинках WC щільність дислокацій не перевищувала 10^8 см⁻². Після 12000 циклів взаємодії з породою сталося часткове перетворення кубічної модифікації кобальту в гексагональну $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$. Це перетворення відбувалося за мартенситним механізмом. Згідно з дослідженням [22], при циклічних навантаженнях до 40 % (за об'ємом) $Co_{ГЦК}$ перетворюється в $Co_{ГПУ}$. Перетворення $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$ на порядок зменшує втомну міцність спеченого твердого сплаву [22]. Це пов'язано з тим, що кубічна модифікація кобальту має чотири площини легкого ковзання в системі $\langle 110 \rangle \{111\}$ [23], в результаті

чого відбувається дисипація енергії, що надходить в Со-фазу. Гексагональна модифікація кобальту має тільки одну площину легкого ковзання, тому що енергія, яка підводиться, витрачається на зародження мікротріщин. Після 12000 циклів взаємодії вставки з пороною щільність дислокацій в WC-фазі збільшилася до 10^{11} см⁻². Фаза WC була насичена дислокаціями, які пронизували весь об'єм частинок WC (рис. 2). Перетворення, які відбулися в Со-фазі і в частинках WC вичерпали можливість субмікрорівня поглинати енергію. Це призвело до того, що на мікрорівні почали зароджуватися втомні тріщини. На рис. 3 стрілкою показаний процес зародження цих тріщин. Втомні тріщини перетворюються в мікротріщини з подальшим їх перетворенням в макротріщини (рис. 4).

Макротріщини виходять на робочу поверхню вставки, на якій формують мезоструктур, відому під назвою “зміїна шкіра” (рис. 5).

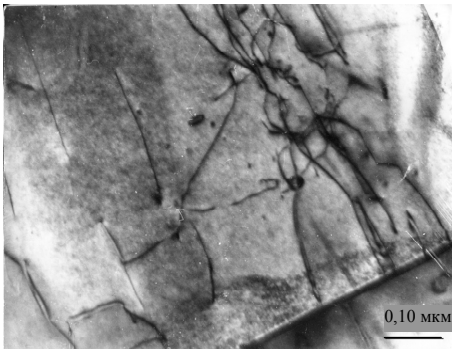


Рис. 2. Субмікроструктура частинок WC.

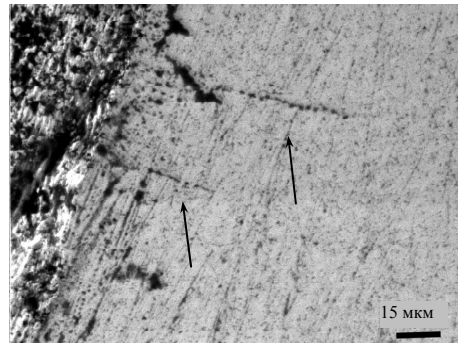


Рис. 3. Втомні тріщини під поверхнею зносу.

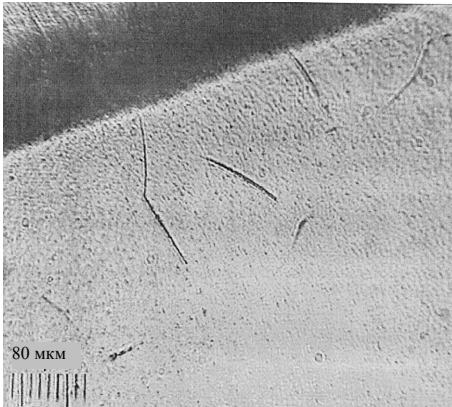


Рис. 4. Макротріщини в шарі вставки, що прилягає до поверхні зносу, оптична металографія.

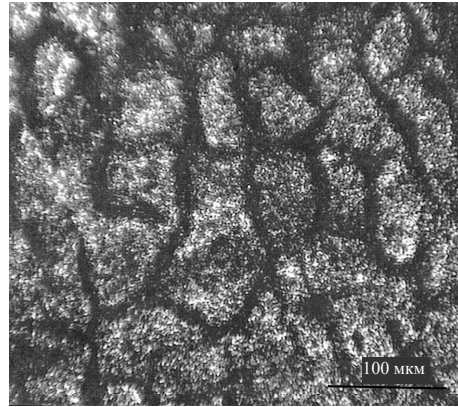


Рис. 5. Структура поверхні зносу вставки, оптична металографія.

Мезоструктура поверхні вставки складається з блоків розмірами 50–150 мкм, які розділені макротріщинами. На цьому етапі ресурс роботи твердосплавних вставки вичерпується. При наступних навантаженнях вставка руйнується.

Дослідженнями [24–28] встановлено, що втомні тріщини зароджуються в зонах контакту WC/WC, WC/Co і поширюються переважно вздовж цих поверхонь. Кобальтова фаза, що має певну пластичність, гальмує зростання мік-

ротріщин. При переході $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$ кобальтова фаза частково втрачає пластичність, в результаті чого не перешкоджає руху мікротріщин. При досягненні критичної довжини мікротріщина перетворюється в магістральну макротріщини, при проходженні якої вивільняється пружна енергія. Магістральна тріщина проходить через всі елементи структури, руйнуючи частки WC і Co-фазу.

Щоб знайти шляхи пригнічення росту втомних тріщин, проведемо аналіз складу і структури контактної WC/WC і міжфазної WC/Co поверхонь. У спечених твердих сплавах WC-Co частки WC утворюють скелет, пронизаний Co-фазою. У сплаві WC-6Co питома контактна поверхня WC/WC становить $0,93 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$, міжфазна WC/Co – $0,97 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Товщина зони контакту WC/WC дорівнює $\sim 3 \text{ нм}$ [29]. У цій зоні відсутня кристалічна структура, в ній знаходиться одноатомний шар кобальту [30], а також інші елементи, розчинені в Co-фазі, зокрема залізо, фосфор, тантал і т. п. Таким чином, контактна зона WC/WC може розглядатися як окрема фаза з особливою структурою і складом. Товщина міжфазної зони WC/Co становить $0,7 \text{ нм}$ [29]. У цій зоні адсорбовані всі елементи, які розчинені в Co-фазі [31–33]. Крім того, ожеспектроскопією в зоні WC/Co було виявлено вільний вуглець [34]. Із описаних вище результатів досліджень випливає, що для збільшення терміну служби інструменту необхідно на субмікрорівні стримати перехід $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$ і збільшити енергопоглинання WC-фазу. Стримати перехід $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$ можна шляхом легування Co-фазу. Критерієм для вибору легуючого елемента є енергія дефекту упаковки Co-фазу. Після рідкофазного спікання WC-Co спечених твердих сплавів Co-фаза має кубічну модифікацію і мале значення енергії дефекту упаковки, що дорівнює $18\text{--}20 \text{ мДж}/\text{м}^2$ [23, 35]. При виникненні в об'ємі виробу напруг мале значення дефекту упаковки Co-фазу сприяє переходу $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$. Деякі хімічні елементи, наприклад Si, Ta, Re, Cr, знижують енергію дефекту упаковки Co-фазу (табл. 3) і тому сприяють переходу $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$.

Таблиця 3. Склад і структура Co-фазу

Хімічний склад Co-фазу, % (за масою)*			Період решітки Co (ГЦК), нм	Склад Co-фазу**	Енергія дефекту упаковки, мДж/м ²	Приміт- ка
Co	W	легуючі елементи				
89,8	10,20	–	0,3562	α	18	[35]
88,30	11,55	Ti – < 0,15	0,3563	α	17	[36]
88,35	11,50	Ta – < 0,15	0,3562	α	8,5	[36]
67,74	12,06	Ni – 20,20	0,3563	α	30	[22]
89,73	9,04	Si – 1,23	0,3550	$\alpha + \epsilon$	6	[37]
69,59	9,19	Re – 21,22	0,3576	$\alpha + \epsilon$	5	[38]
90,1	4,0	Cr – 2,3, Si – 3,1	–	$\alpha + \epsilon$	5	[35]

*Хімічний склад дан без урахування розчиненого вуглецю.

** α – Co (ГЦК), ϵ – Co (ГПУ).

Нікель стабілізує кубічну модифікацію Co-фазу [22]. У зв'язку з цим доцільно в WC-Co спечених твердих сплавах, що застосовуються в породоруйнівному інструменті, Co-фазу легувати нікелем. Спечені тверді сплави, леговані нікелем, мають більш високі значення втомної міцності в порівнянні зі стандартними WC-Co спеченими твердими сплавами [39].

Щоб збільшити енергопоглинання WC-фази, застосовують спеціальну технологію отримання порошків WC. Згідно з чинною технологією для отримання порошків WC при температурі 900 °C проводять відновлення воднем оксиду WO₃ з подальшою карбідизацією частинок вольфраму при температурі 1400 °C. За другою технологією відновлення воднем оксиду WO₃ проводять при температурі 1200 °C з подальшою карбідизацією частинок вольфраму при 2200 °C. Перша технологія відома під назвою “низькотемпературної”, а друга – “високотемпературної”. Порошки WC, отримані за високотемпературною технологією, мають меншу щільність дислокацій і великі розміри блоків мозаїки в порівнянні з порошками WC, отриманими за низькотемпературної технології [40].

Беручи до уваги, що втомна тріщина рухається уздовж контактної WC/WC і міжфазної WC/Co поверхонь, для її гальмування необхідно збільшити міцність цих контактів. Одним зі шляхів впливу на властивості зони контакту WC/WC і WC/Co є легування WC–Co спечених твердих сплавів поверхнево-активними елементами. Таким елементом є кремній [37]. Кремній утворює міцні хімічні зв'язки з вуглецем, вольфрамом і кобальтом. У зв'язку з цим при появі кремнію в зонах контакту WC/WC і WC/Co слід очікувати збільшення міцності цих контактів і, як наслідок, гальмування росту втомних тріщин. Крім того, кремній зв'яже вільний вуглець, який знаходиться в зоні WC/Co. Необхідно відзначити, що кремній знижує енергію дефекту упаковки Co-фази, тому доцільно його використовувати спільно з нікелем.

Викладена вище концепція про позитивний вплив високотемпературного карбіду вольфраму і легування WC–Co спечених твердих сплавів на працездатність породоруйнівного інструменту була піддана експериментальній перевірці. За базу порівняння брали стандартний твердий сплав WC–10Co. Такий же сплав було виготовлено з високотемпературним карбідом WC, позначений WC–10CoT, а також з високотемпературним карбідом WC і кобальтом, легованих нікелем і комбінованим легуванням Ni і Si. Ці тверді сплави позначили WC–10(Co,Ni)T і WC–10(Co,Ni,Si)T відповідно. Структуру зразків і хімічний склад Co-фази наведено в табл. 4. Аналіз фізико-механічних властивостей досліджуваних зразків (табл. 5) показав, що застосування високотемпературного карбіду вольфраму (зразок WC–10CoT) викликало збільшення значень роботи деформації, коефіцієнта енергопоглинання λ , порогового (K_{th}) і критичного (K_{fc}) коефіцієнтів інтенсивності напружень, тобто зросла здатність матеріалу до дисипації енергії, що поглинається, і втомної міцності.

Таблиця 4. Структура зразків і хімічний склад Co-фази

Зразок	Co-фаза*, % (за масою)	d_{WC} , мкм	l_{Co} , мкм	Хімічний склад Co-фази**, % (за масою)		
				Co	W	легуючий елемент
WC–10Co	10,0	2,4	0,68	90,9	9,1	–
WC–10CoT	10,1	3,0	0,75	89,5	10,5	–
WC–10 (Co, Ni)T	10,2	2,9	0,74	69,0	11,0	20,0 Ni
WC–10 (Co, Ni, Si)T	10,2	2,9	0,74	70,8	8,5	19,5 Ni, 1,25 Si

*Решта WC.

**Хімічний склад дано без урахування вмісту вуглецю.

Таблиця 5. Фізико-механічні властивості зразків

Зразок	HV , ГПа	R_{bm} , МПа	R_{cm} , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	$W_{деф}$, МДж/м ³	$W_{пл}$, МДж/м ³	λ	K_{th} , МПа·м ^{0,5}	K_{fc} , МПа·м ^{0,5}
WC–10Co	14,0	2620	4800	15,3	143,8	109,0	3,1	8,7	10,1
WC–10CoT	12,2	2600	3690	16,8	151,5	122,4	4,2	9,6	13,3
WC–10(Co, Ni)T	12,0	2500	3550	18,5	172,0	145,6	5,5	11,5	15,1
WC–10(Co, Ni, Si)T	12,0	2550	3660	18,3	180,2	154,1	5,9	12,2	15,2

Легування нікелем (зразок WC–10(Co,Ni)T), а також нікелем і кремнієм (зразок WC–10(Co, Ni, Si)T) збільшили зазначені вище характеристики ($W_{деф}$, λ , K_{th} , K_{fc}). Отримані результати добре узгоджуються з раніше проведеними такими ж дослідженнями, виконаними на зразках зі спечених твердих сплавів WC–6Co [41].

Таблиця 6. Властивості WC–6Co спечених твердих сплавів [41]

Зразок	HV , ГПа	R_{cm} , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	$W_{деф}$, МДж/м ³	λ	K_{th} , МПа·м ^{0,5}	K_{fc} , МПа·м ^{0,5}
WC–6Co	15,0	5000	13,3	69	1,0	6,9	10,6
WC–6CoT	14,1	4200	15,4	121	2,6	8,1	11,8
WC–6(Co, Ni)T	14,0	4200	16,4	130	3,0	8,8	12,3
WC–6(Co, Ni, Si)T	14,1	4200	16,4	135	3,2	9,1	12,6

З твердих сплавів WC–10Co, WC–10CoT і WC–10(Co,Ni,Si)T було виготовлено твердосплавні елементи для конічних обертових різців, якими оснастили прохідницькі комбайни. Ці різці було випробувано при проходці штреку перетином 17,9 м². Руйнівні породи було представлено аргілітами і алевролітами, міцність на стиск яких дорівнює 70 МПа, абразивність – 15 млг. Результати випробувань показали, що напрацювання на один різець, оснащений вставкою з твердого сплаву WC–10Co, склала 4,5 м³, з твердого сплаву WC–10CoT – 11,8 м³ руйнівної породи, на різець, оснащений вставкою з твердого сплаву WC–10(Co,Ni,Si)T, – 24,9 м³.

Для випробування коронок при перфораторному бурінні з твердих сплавів WC–6Co, WC–6CoT і WC–6(Co,Ni,)T було виготовлено циліндро-сферичні вставки, якими оснастили коронки КШ-40-6. Коронки випробували при бурінні граніту, що має межу міцності при стисненні 140 МПа і абразивність 30 млг. Рядкове буріння виконали на установці “Тример-100” з перфоратором ГЕ-122 фірми “Тамрок”. Результати випробувань, представлені в табл. 7, показали, що в порівнянні з серійною короною, оснащеною спеченим твердим сплавом WC–6Co, застосування високотемпературного карбіду WC дозволило в 2,8 разів збільшити працездатність коронок. Коронки, оснащені вставками з твердого сплаву WC–6(Co,Ni,)T, мали в 3,9 раз більше високу працездатність.

Таким чином, випробування підтвердили розроблену концепцію збільшення працездатності породоруйнівного інструменту, оснащеного WC–Co твердосплавними вставками.

Таблиця 7. Стійкість коронок

Вставка	Кількість випробуваних коронок, шт.	Пробурені шпурометри, м		Питома витрата коронок, шт./м
		всього	на одну коронку	
WC-6Co	6	57	9,5	0,105
WC-6CoT	6	161	26,8	0,037
WC-6(Co,Ni)T	6	224	37,3	0,027

ДЕЯКІ НАПРЯМКИ СТВОРЕННЯ ЕФЕКТИВНОГО ПОРОДОРУЙНІВНОГО ІНСТРУМЕНТУ

Удосконалення породоруйнівного інструменту проводиться в двох напрямках – розробляють нові конструкції інструменту і створюють нові матеріали. Обидва ці напрямки взаємопов’язані. Нові матеріали з високими показниками фізико-механічних властивостей дозволяють створювати нові конструкції інструменту.

Вище розглянуто одне з перспективних напрямів збільшення працездатності інструменту – легування Со-фази. Наступна проблема полягає у виборі WC-Co спеченого твердого сплаву з оптимальними розміром частинок WC і вмістом кобальту, які забезпечують необхідну зносостійкість і ресурс роботи інструменту. При вирішенні цієї проблеми стикаємося з протиріччям. Зменшення вмісту кобальту дозволяє збільшити зносостійкість елементів, при цьому знижується їх твердість, міцність, пластичні властивості, енергопоглинання, втомна міцність. Це протиріччя може бути вирішено шляхом створення породоруйнівних елементів з градієнтної структурою. Перші спроби отримати елементи з градієнтної структурою пошаровим пресуванням твердосплавних сумішей з різним вмістом кобальту, наприклад WC-6Co і WC-15Co, виявилися невдалими. В процесі рідкофазного спікання такого виробу відбувалася міграція розплаву кобальту між шарами. В результаті протікання цього процесу вміст кобальту за об’ємом виробу усереднюються. Щоб вирішити цю проблему, необхідно було встановити рушійні сили і механізм процесу міграції розплаву кобальту в об’ємі твердосплавного виробу. Дослідженнями [42] встановлено, що безпористі WC-Co спечені тверді сплави вище температури плавлення Со-фази поглинають розплави металів. Це явище отримало назву MMI-phenomenon [43]. Подальшими теоретичними [44–46] і експериментальними [47–54] дослідженнями було встановлено рушійні сили, розкрито механізм та вивчено кінетику міграції рідкої фази в спечених композиційних матеріалах. Рушійною силою міграції розплаву кобальту є тиск міграції Π , який виникає в WC-Co спеченому твердому сплаві вище температури плавлення Со-фази. Тиск міграції Π описується наступною залежністю [47]:

$$\Pi = \frac{K}{3d} (\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta}) \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}},$$

де d – розмір часток карбідної фази; u – вміст рідкої фази, виражене в частках; γ – поверхневий натяг; α – тверда фаза; β – рідка фаза; K , g – коефіцієнти.

Міграція рідкої фази здійснюється згідно наступного закону масопереносу [44]:

$$q_{\Pi} = k_m \text{grad}\Pi, \quad (1)$$

де q_{Π} – потік рідкої фази; k_m – коефіцієнт міграції.

На підставі цього закону отримано диференціальне рівняння, що описує кінетику міграції рідкої фази в об'ємі композиційного матеріалу [44]:

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

де t – час; ∇^2 – оператор Лапласа.

Розв'язання цього рівняння при заданих початкових і граничних умовах дозволяє розрахувати розподіл Со-фази в об'ємі твердосплавного виробу в заданий момент часу і таким чином визначити технологічні параметри для отримання градієнтної структури в об'ємі виробу.

Закон (1) і рівняння (2) лягли в основу розробки технології отримання градієнтних структур – обробки спечених виробів розплавами металів (технологія ОМР). При проникненні розплаву металу в спечений твердосплавний виріб збільшується вміст сполучного металу, при цьому найбільший вміст сполучного металу утворюється в області, прилеглої до поверхні контакту з розплавом, і в міру просування вглиб виробу вміст зв'язуючого металу зменшується. Таким шляхом формується градієнтна структура. Розплав кобальту, легований різними металами, може служити транспортним агентом для перенесення цих металів в виріб. Таким чином отримують градієнтну структуру леговану Ti, Zr, Ta, Cr, Mo, Ni, Re, Si [55].

Технологія ОМР, призначена для створення градієнтних структур, складається з двох блоків: аналітичного та технологічного (рис. 6). Аналітичний блок включає аналіз полів напружень, що виникають в об'ємі виробу в процесі його роботи, конструювання моделі виробу з диференційованими за об'ємом властивостями, які створюються градієнтною структурою. Щоб отримати необхідну градієнтну структуру, на основі розв'язку диференціального рівняння міграції розраховують основні технологічні параметри процесу обробки виробу металевими розплавами.

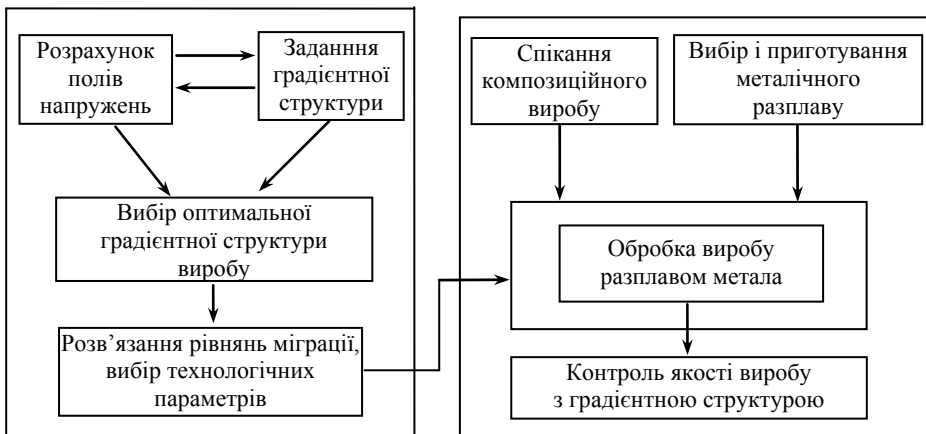


Рис. 6. Основні етапи реалізації технології ОМР.

Технологічний блок включає виготовлення виробу з однорідною структурою і, як правило, з мінімальним вмістом зв'язки, приготування металевого розплаву, проведення процесу обробки виробу розплавом металу. Розглянемо

реалізацію технології ОМР на прикладі гірськорізального інструменту. Розрахунок полів напружень, які виникають в об'ємі елемента, показав, що при руйнуванні породи в передній грані різця виникають напруження розтягу, а задня грань знаходиться в області напруг стиснення і піддається абразивного зносу. У серійному інструменті породоруйнівний елемент виготовляють з WC-10Co твердого сплаву. Виходячи з розрахованих полів напружень, створена модель, згідно з якою з зносостійкого WC-6Co твердого сплаву виготовляють породоруйнівний елемент, потім на передній грані формують градієнтну структуру з максимальним вмістом Co-фази на поверхні і з поступовим її спаданням до задньої грані. Розв'язок диференціального рівняння (2) методом кінцевих елементів для умови проникнення рідкої фази з зовнішнього обсягу вглиб різця дозволив визначити технологічні параметри процесу. Для створення необхідної градієнтної структури при температурі 1360 ± 20 °C витримка виробу з розплавом кобальту становить 60 с. Градієнтна структура створюється нанесенням на передню грань певної кількості суміші, що складається з порошків WC і Co. Зміст компонентів суміші відповідає евтектичного складу Co-фази в системі Co-WC. При досягненні температури 1360 °C нанесена на передню грань суміш розплавляється і утворений розплав кобальту всмоктується елементом. Створення градієнтної структури в твердосплавних елементах (рис. 7) дозволило отримати високі значення R_{bm} , K_{Ic} , A_{def} , λ на передній грані різця, а також забезпечити високу твердість і стійкість до зношування задньої грані. Такі різці в 1,5 разів перевищували по стійкості серійні. Таким чином, при створенні градієнтних структур ключовою операцією є визначення полів напружень у виробі, враховуючи які в різних областях виробу відповідно до концепції створюють структури і властивості спечених твердих сплавів.

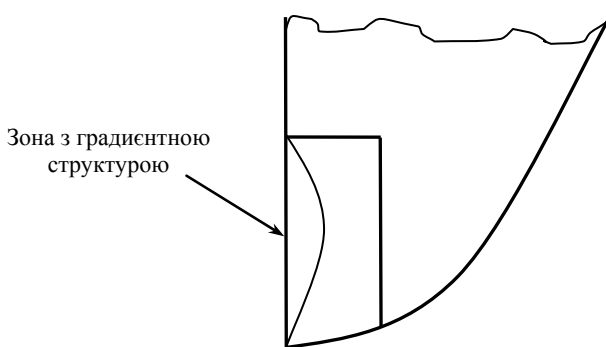


Рис. 7. Різець, оснащений твердосплавних вставкою з градієнтної структурою.

Рушійною силою міграції розплаву кобальту є градієнт тиску Π . Значення тиску Π залежить від кількості рідкої фази в композиції і розміру тугоплавких частинок (табл. 8). Аналіз даних, представлених в табл. 8, показує, що у виробках зі спечених твердих сплавів WC-6Co/WC-20Co, що контактують і мають однаковий розмір часток WC, розплав кобальту мігрує з виробу WC-20Co в виріб WC-6Co до повного вирівнювання в них вмісту рідкої фази. У виробках WC-6CoF/WC-6CoC, що контактують (див. табл. 8), розплав кобальту мігрує у виріб WC-6CoF, в результаті чого в виробках, що контактують, виникає градієнт вмісту Co-фази.

Таблиця 8. Значення тиску міграції в спечених твердих сплавах [56]

Позначення композицій	Склад, % (за масою)				Вміст рідкої фази, % (за об'ємом)	Питома поверхня частинок, мкм ² /мкм ³	Тиск міграції, МПа
	Co	Ni	WC	TiC			
WC-4Co	3,85	0	96,15	0	9,1	2,9	0,70±0,09
WC-6CoF	5,90	0	94,10	0	13,8	3,6	0,73±0,06
WC-6Co	5,90	0	94,10	0	13,8	3,0	0,56±0,05
WC-6CoC	5,90	0	94,10	0	13,8	2,0	0,40±0,03
WC-8Co	7,60	0	92,40	0	17,5	3,2	0,52±0,04
WC-8CoC	8,20	0	91,80	0	18,7	2,1	0,36±0,03
WC-10Co	9,65	0	90,35	0	21,8	2,9	0,39±0,03
WC-10CoF	10,00	0	90,00	0	22,5	4,3	0,62±0,04
WC-11CoC	11,08	0	88,92	0	24,6	2,0	0,24±0,03
WC-15Co	14,30	0	85,70	0	31,1	2,6	0,25±0,02
WC-20Co	20,10	0	79,90	0	41,9	2,9	0,18±0,01
WC-6Ni	0	6,0	94,00	0	13,9	3,6	0,56±0,05
WC-10Ni	0	9,98	90,02	0	22,5	3,6	0,45±0,04
WC-15Ni	0	13,80	86,20	0	30,8	3,6	0,27±0,02
WC-20Ni	0	20,12	79,88	0	41,7	3,6	0,18±0,01
TiC-20Ni	0	30,3	0	69,7	23,2	–	0,21±0,02
TiC-30Ni	0	46,6	0	53,4	38,2	–	0,10±0,01
TiC-20Co	30,5	0,00	0	69,5	22,4	1,8	0,20±0,02

Таким чином, варіюючи вмістом Co-фази і розміром частинок WC, можна створювати градієнтні структури. Із розрізу через вуглецевий кут діаграми рівноваги системи Co–C–W випливає, що кількість рідкої фази в спеченому твердому сплаві залежить від вмісту вуглецю. Результати досліджень щодо впливу змісту Co-фази, розміру часток WC, вмісту вуглецю викладено в [57–62] і узагальнено в [51]. Необхідно відзначити, що в результаті міграції рідкої фази відбувається зміна об'єму виробу. Об'єм області виробу, з якого мігрує рідка фаза, зменшується, а об'єм області, в яку надходить рідка фаза, збільшується. Цей ефект може бути використаний для гальмування процесу міграції рідкої фази. Наприклад, в циліндричній вставці, серцевина якої виготовлена з твердого сплаву WC-6CoF, а зовнішній шар з твердого сплаву WC-6CoC.

У композиційному виробі з однорідною структурою градієнт тиску П відсутній. Якщо в якій-небудь області виробу, наприклад, прилеглий до поверхні, збільшити вміст рідкої фази, то в цій області зміниться значення тиску міграції П, виникне градієнт тиску, під дією якого рідина мігрує з поверхневою області всередину виробу. Цей ефект був використаний для створення твердосплавних вставок з градієнтною структурою, відомих під торговою маркою DP (dual property) [63]. На першому етапі з WC-Co спеченого твердого сплаву виготовили виріб з мінімальним вмістом вуглецю, при якому в об'ємі виробу утворилася η_1 фаза (Co_3W_3C). При подальшій карбідизації вуглець дифундував у виріб і в поверхневому шарі сталася наступна реакція: $Co_3W_3C + C \rightarrow Co + WC$. В результаті цієї реакції в поверхневому шарі збільшився

вміст рідкої фази, виник градієнт тиску міграції П, під дією якого рідина мігрувала з поверхневого шару вглиб вставки. Таким шляхом було отримано тришарові вставки, в яких поверхневий шар містив знижений вміст кобальту, потім розташовувався шар, збагачений Со-фазою, центральна частина вставки зберегла початковий стан. Детальний аналіз отримання вставок по DP-технології розглянуто в [64–67] і узагальнено в [51]. Необхідно відзначити, що збагачений Со-фазою шар має більш високе значення коефіцієнта термічного розширення в порівнянні з поверхневим шаром, в зв'язку з чим після охолодження в поверхневому шарі виникли напруження стиснення. Згідно рекламних проспектів фірми Sandvik Coromant працездатність бурових коронок, оснащених DP вставками, перевершувала працездатність серійних.

Змінити вміст рідкої фази в поверхневому шарі можна шляхом створення сполучення кобальту з високою температурою плавлення, наприклад нанести на поверхню виробу нітрид бору. При високій температурі нітрид бору розкладається, бор дифундує в виріб і утворює тугоплавкі бориди кобальту і вольфраму. Ця технологія використана дослідниками [68] для створення куполоподібної градієнтної структури в твердосплавних підкладках алмазотвердосплавних пластин. Створення такої градієнтної структури дозволило в 1,6 разів збільшити термін служби і 1,5 раз опір удару в порівнянні з алмазотвердосплавними пластинами з однорідною структурою підкладки. Зміна вмісту розплаву кобальту в об'ємі твердосплавного виробу шляхом різних реакцій з подальшою міграцією рідкої фази отримало назву реактивного усмоктування (reactive imbibition).

Аналіз даних, представлених в табл. 1, показав, що одним з ефективних методів збільшення зносостійкості породоруйнівного елемента є зменшення розміру частинок WC. Дрібнозернисті марки спечених твердих сплавів привертають увагу інженерів і технологів для створення породоруйнівних елементів. В даний час добре розроблені технології їх отримання, вивчені структура і властивості [19, 69–72]. Ці спечені тверді сплави мають високі значення зносостійкості, твердості, межі міцності при вигині і стиску. Одним з недоліків дрібнозернистих спечених твердих сплавів є їх низька ударна в'язкість, малі значення втомної міцності, практично відсутня пластична деформація. Ці сплави не здатні до дисипації енергії.

У ряді наукових центрів ведуться дослідження зі створення наноструктурних WC–Co спечених твердих сплавів [73–78]. У зв'язку з цим виникла необхідність визначити наскільки такі спечені тверді сплави можуть бути корисними в породоруйнівному інструменті.

У [79–80] встановлено, що в кристалах, розмір яких менше 40 нм, рухливі дислокації не утворюються. Це свідчить про те, що в таких кристалах немає пластичної деформації і, отже, вони не здатні до дисипації енергії. Використовуючи залежність [81] $l_{Co}/d_{WC} = V_{Co}/(V_{WC} - CV_{WC})$, де C – суміжність, V_{Co} , V_{WC} – об'ємний вміст WC і Co відповідно, розрахували, що в наноструктурних спечених твердих сплавах WC–6Co середня товщина прошарку Со-фази дорівнює ~ 15 нм. Температурний коефіцієнт лінійного розширення WC дорівнює $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а Co – $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [82]. Це означає, що після охолодження в прошарках кобальту завтовшки 15 нм виникають високі розтягують напруження. Такі прошарки Со-фази не можуть гальмувати рух втомних тріщин. З вищевикладеного випливає, що в наноструктурних спечених твердих сплавах відсутня здатність до дисипації енергії, ці сплави мають малу міцність від втоми і ударну в'язкість [73, 83–86]. З огляду на викладене вище, наноструктурні спечені тверді сплави недоцільно застосовувати в поро-

руйнівному інструменті. Необхідно відзначити, що отримання наноструктурних спечених твердих сплавів пов'язано з великими труднощами. Для отримання цих сплавів в режимі твердофазного спікання використовували інтенсивні технології – гарячого пресування (HP) [87], гарячого ізостатичного пресування (HIP) [88], електроіскрового спікання (spark plasma sintering (SPS) [89]), спікання високочастотним індукційним нагріванням (high frequency induction heated sintering (HFJHS) [90]), швидкого компактування (rapid omni compaction (ROC) [91]), спікання в пульсуючій плазмі (pulse plasma sintering (PPS) [92]), надвисокого роздільного швидкісного гарячого пресування (ultrahigh pressure rapid hot consolidation (UPRC) [93]). Результати спікання твердосплавних сумішей за різними технологіями представлено в табл. 9. Із даних, представлених в табл. 9, випливає, що застосування тиску в поєднанні з високою швидкістю нагріву дозволяє досягти консолідації твердосплавних сумішей і отримати розмір часток WC в діапазоні 100–780 нм. Ці тверді сплави отримали назву near-nano cemented carbide. Дослідженнями [94] доведено, що near-nano cemented carbide WC–Co непридатні для застосування в породо-руйнівному інструменті.

Таблиця 9. Спікання сумішей WC–Co за різними технологіями [95]

Технологія спікання	Температура спікання, °C	Витримка, с	Швидкість нагріву, град/хв	Тиск, МПа	Склад вихідних порошків	Розмір початкових частинок WC, нм	Відносна щільність, %	Розмір WC після спікання, нм
HP	1300	5400	–	25	WC–11Co	80	100	780
HIP	1000	3600	–	150	WC–10Co	–	100	~ 400
SPS	1100	600	150	60	WC–12Co + 1VC	40–250	95,94	470
HFJHS	1200	55	1400	60	WC–10Co	100	99,4	323
ROC	1000	10	–	830	WC–8Co	~ 100	–	150
UPRC	1200	900	200	1000	WC–10Co	50	99,4	~ 100

Збільшення розміру часток WC дозволяє отримати високі значення в'язкості руйнування і втомної міцності WC–Co спечених твердих сплавів, але при цьому маємо низьку зносостійкість елементів. Максимальний розмір часток WC, який використовується в спечених твердих сплавах для породо-руйнівного інструменту, становить 20 мкм [19]. Цей інструмент має малу зносостійкість і застосовується для руйнування м'яких, мало абразивних порід. Зазначене протиріччя може бути усунено створенням мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів.

Мезоструктурні спечені тверді сплави складаються з гранул (мезоелементів) розмірами 40–300 мкм, які розміщені в матриці. Матрицею може бути метал, сплав або композиція. Мезоелементи виготовляють з WC–Co спечених твердих сплавів. При виготовленні мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів методом рідкофазного спікання виникають непереборні труднощі. Мезоелементи поглинають розплав матриці і протягом 7–20 с повністю розпадаються. Щоб уникнути дії явища ММІ автори [96] провели твердофазне спікання при температурі 1250 °C, тиску 34 МПа і витримці 120 хв. Дослідники [96] з твердих спечених сплавів WC–6Co, WC–11Co, WC–16Co виготовили мезоелементи розмірами від 60 до 130 мкм. За вищевказаною технологією отримали мезоструктурні WC–Co композиції, в яких об'ємний вміст

матриці варіювали від 10 до 30 % (за об'ємом) і мезоелементів від 70 до 90 % (за об'ємом). На всіх виготовлених матеріалах визначили ударну в'язкість, твердість, зносостійкість (табл. 10).

Таблиця 10. Механічні властивості WC–Co мезоструктурних твердих сплавів [96]

Вміст Co, % (за об'ємом)		K_{Ic} , МПа·м ^{0.5}	HV_{100}	Зносостійкість, ASTM одиниці*
в мезоелементах	в матриці			
10	0	10,9	1620	14,8
10	10	17,6	1250	7,3
10	20	23,5	1050	4,7
10	30	34,5	856	4,3
18	0	13,4	1350	4,6
18	10	19,9	1080	3,5
18	20	27,7	899	2,7
18	30	35,7	732	2,0
25	0	16,7	1100	2,5
25	10	22,7	930	1,8
25	20	31,5	804	1,5
25	30	37,9	667	1,4

*ASTM Standard B611. Standard test method for abrasive wear resistance of cemented carbides. In: RF Allen (Ed.), Annual book of ASTM standards, pp. 328–329, ASTM, Philadelphia, 1999.

Аналіз даних, представлених в табл. 10, показує, що в WC–Co мезоструктурних твердих сплавах можна отримати високі значення ударної в'язкості K_{Ic} і зносостійкості. Застосування таких матеріалів перспективно в породо-руйнівному інструменті, що було підтверджено випробуваннями шарошкочних доліт [97].

Автор даного огляду не виявив експериментальних даних по межах міцності при згині, стискуванні, роботі деформації, коефіцієнта енергопоглинання, втомної міцності мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів. Деякі з цих властивостей можна отримати розрахунковим шляхом, виходячи із моделі, запропонованої дослідниками [98]. Модель представлено елементарною коміркою у вигляді куба зі стороною a , що містить вписану в нього кулю діаметром D . При цьому частина кулі, обмежена гранями куба, є мезоелементом, а інша частина об'єму куба – матрицею. Модель структурного осередку представлено на рис. 8, а весь об'єм матеріалу можна отримати повторенням цієї комірки в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Така модель працює в діапазоні $0 < c < 0,95$, а відповідне значення $D(c)$ знаходиться розв'язком рівняння

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{a} \right)^3 = c, \quad c < 0,524;$$

$$\frac{3\pi}{4} \left[\left(\frac{D}{a} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] - \frac{\pi}{3} \left(\frac{D}{a} \right)^3 = c, \quad c > 0,524.$$

Тут c – об'ємна частка мезоелементів в композиції.

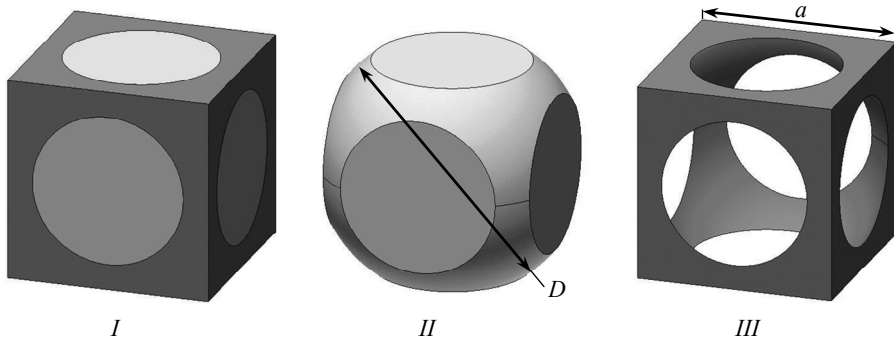


Рис. 8. Елементарна комірка моделі мезоструктур: I – структурна комірка; II – мезоелемент; III – матриця.

У табл. 11 представлено властивості мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів, отримані відповідно до моделі.

Таблиця 11. Властивості мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів, отримані відповідно до моделі [98]

WC–Co мезокомпозиція			E , ГПа	R_{cm} , МПа	$\epsilon_{пр}$, %	$A_{деф}$, МДж/м ³
$V_{матр}$, % (за об'ємом)	$V_{мезо}$, % (за об'ємом)	Co в мезоелементі, % (за об'ємом)				
0	100	0	64	5100	1,35	60
10	90	10	58	4520	1,47	70
20	80	20	53	3940	1,58	80
30	70	30	49	3430	1,72	110
0	100	0	55	3850	3,00	160
10	90	10	50	3460	3,20	175
20	80	20	46	3110	3,41	195
30	70	30	43	2760	3,62	210

Примітка. $V_{матр}$ і $V_{мезо}$ – об'ємний вміст в композиції матриці та мезоелемента відповідно; E – ефективний модуль пружності; $\epsilon_{пр}$ – гранична деформація.

З розрахункових даних випливає, що при збільшенні вмісту кобальту в матриці зменшуються пружні і збільшуються пластичні властивості мезокомпозиції. Аналіз даних, представлених в табл. 10 і 11, дозволяє зробити висновок, що мезоструктурні спечені тверді сплави будуть ефективними в шарошкових долотах, в конічних обертових різцях. Щоб здійснити впровадження цих твердих сплавів в гірничодобувну промисловість, необхідні експериментальні дані щодо межі міцності при вигині, стискуванні, ударної в'язкості, роботі деформації для різного поєднання вмісту кобальту в мезоелементі і матриці, розмірів мезоелементів і їх об'ємного вмісту, впливу структури і властивостей мезоелементів і матриці на зносостійкість мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів.

Необхідно відзначити, що технологія, розроблена авторами [96], не може бути використана для промислового виробництва мезоструктурних спечених твердих сплавів. Основною причиною є висока енергоємність і низька продуктивність виготовлення WC–Co мезоструктурних твердих сплавів. Ця проблема вирішена в [99–104], де проведено термодинамічні дослідження трьох компонентних систем C–H–O, C–W–H, WO₃–H₂O. На підставі отриманих

результатів досліджень розробили технологію виготовлення монокристалів вольфраму розмірами до 230 мкм. Коксування цих кристалів в метано-водневому середовищі при температурі 2300 °С дозволило виготовити полікристалічні мезоелементи розмірами від 40 до 230 мкм, що складаються з добре сформованих кристалів WC. Для отримання WC–Co мезоструктурних твердих сплавів досить змішати в необхідних кількостях мезоелементи з порошком кобальту, з цієї суміші спресувати вироби і провести рідкофазне вакуумно-компресійне спікання при температурі 1400 °С і витримці 8 хв. У цих умовах мезоелементи не розпадається. Незначне проникнення розплаву кобальту по контактних границях WC/WC в кількості 3–5 % (за об'ємом) зміцнює мезоелементи [104]. Позитивні результати отримані шляхом просочення пресовок розплавом кобальту евтектичного складу системи Co–WC при температурі 1400 °С протягом 10 хв. Результати досліджень [99–104] є основою для розробки промислової технології виготовлення мезоструктурних WC–Co спечених твердих сплавів.

Для аналізу структури мезокомпозиції застосовно методи стереології [105], які дозволяють визначити об'ємні вмісти мезоелементів $V_{\text{мезо}}$, матриці $V_{\text{матр}}$, площу питомої поверхні мезоелементів, суміжність C , середню січну мезоелемента $l_{\text{мезо}}$, товщину прошарку матриці $l_{\text{матр}}$. Відповідно до викладок у [81] для мезокомпозицій запишемо

$$\frac{l_{\text{матр}}}{l_{\text{мезо}}} = \frac{1}{1-C} \frac{V_{\text{матр}}}{V_{\text{мезо}}}. \quad (3)$$

Використовуючи вираз (3), визначили, що в мезоструктурних спечених твердих сплавах товщина прошарку матриці може досягати значень 20–30 мкм. При руйнуванні породи такими елементами частки породи піддають матрицю інтенсивного зносу. Щоб збільшити зносостійкість матриці, для її створення можна використовувати дрібнозернисті WC–25Co спечені тверді сплави. Особливо зносостійкі мезокомпозиції створюють формуванням матриці з WC–6Co спеченого твердого сплаву, в якому розміщені моно- або полікристали алмазу розмірами 100–900 мкм. Інтенсивність зносу композиції алмаз–WC–Co в 15 разів менше інтенсивності зносу WC–6Co спечених твердих сплавів [20]. Композицію алмаз–WC–Co отримують методом гарячого пресування при температурах 1450–1500 °С, тиску 30–40 МПа і витримці 10–20 хв. [106]. У цій композиції алмаз є нестійкою фазою, яка перетворюється в стійку фазу – графіт [107, 108]. Аналіз результатів досліджень [109, 110] показує, що плівка графіту, що утворилася, погіршує утримання алмазних мезоелементів в матриці WC–Co. Щоб усунути графітову плівку, поліпшити змочуваність мезоелементів розплавом кобальту і забезпечити хорошу адгезію мезоелемента і матриці, останню легують елементами з високою спорідненістю до вуглецю. Позитивні результати було отримано при введенні в матрицю бору і хрому у вигляді сполуки диборида хрому [111], а також хрому і кремнію [35].

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Ефективність роботи інструменту необхідно розглядати в системі виконавчий орган–інструмент–порода. Центральне місце в цій системі займає породоруйнівний елемент, який безпосередньо взаємодіє з породою. Концепція збільшення працездатності інструменту розглядає породоруйнівний елемент як відкриту систему, в яку безперервно надходить енергія, в результаті

чого на субмікро-, мікро- і мезорівнях відбувається утворення дефектів. У міру накопичення дефектів вони на всіх рівнях організуються в структури дефектів, які ведуть до деградації вихідної структури елемента. Щоб протистояти утворенню і розвитку дефектів, породоруйнівний елемент повинен володіти певним комплексом властивостей. Високі значення R_{bm} , R_{cm} , K_{Ic} WC–Co твердого сплаву дозволяють подавати в зону взаємодії елемента і породи великі кількості енергії і відповідно руйнувати більшу кількість породи. Якщо в об'ємі породоруйнівного елемента виникають напруження, які перевищують допустимі значення R_{bm} , R_{cm} , K_{Ic} , елемент руйнується. Таким чином, значення R_{bm} , R_{cm} , K_{Ic} визначають область, в якій працює інструмент. У цій області породоруйнівний елемент відчуває циклічні навантаження, і його працездатність визначається здатністю до дисипації енергії, що поглинається, яка залежить від значення граничної деформації $A_{деф}$, коефіцієнта енергопоглинання спеченого твердого сплаву. Ресурс роботи інструменту залежить також від втомної міцності породоруйнівного елемента. Для придушення на субмікрорівні дефектів проводять легування Co-фази. Критерієм для вибору легуючого елемента є енергія дефекту упаковки Co-фази. Ефективним є комплексне легування, наприклад, нікелем і кремнієм.

Другим фактором, який впливає на працездатність інструменту, є зносостійкість породоруйнівного елемента. Зносостійкість WC–Co спечених твердих сплавів збільшується при зменшенні розміру частинок WC і вмісту Co-фази, але при цьому знижується здатність спечених твердих сплавів до дисипації енергії. Це протиріччя вирішується створенням градієнтних структур в об'ємі породоруйнівного елемента. Для створення градієнтних структур використовують MMI–phenomenon і реактивне усмоктування (reactive imbibition). В даний час досить глибоко розроблена теорія цих процесів і створені технології одержання породоруйнівних елементів з градієнтної структурою.

Одним з перспективних напрямів збільшення працездатності інструменту є формування мезоструктур в породоруйнівному елементі. Промисловими випробуваннями шарошkových доліт доведена ефективність цього напрямку. В даний час відсутня промислова технологія отримання мезоструктурних твердих сплавів, а також кореляційні залежності між структурою, зокрема складом, властивостями, розміром мезоелементів та їх об'ємного вмісту, складом і властивостями матриці і властивостями мезокомпозиції в цілому.

Для розвитку цього напрямку необхідно виконати великий обсяг експериментальних досліджень, які дозволяють реалізувати матеріалознавчу триаду технологія–структура–властивість.

ПОДЯКИ

Автор висловлює вдячність д.т.н. В.М. Ткачу за дослідження на електронних мікроскопах, д.т.н. М.Г. Лошаку за визначення фізико-механічних властивостей, к.т.н. В.М. Кулаківському за визначення втомної тріщиностійкості, к.т.н. Ю.П. Ліненко-Мельникову за випробування коронок при перфораторного бурінні, О.Д. Криворотьку за шахтні випробування конічних обертових різців.

A. F. Lisovsky
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The role of materials science in increasing the efficiency of rock-destruction tool equipped with WC–Co cemented carbide inserts. Review

The concept of increasing the efficiency of the rock-destruction tool is proposed. The concept uses the provisions of open systems thermodynamics. Based on the proposed concept, the following promising areas for increasing the efficiency of the rock-destruction tool are identified: Co-phase doping, creating gradient structures in the volume of the rock-destruction element, the mesostructures formation in cemented carbides.

Keywords: rock, tool, cemented carbides, gradient structures, mesostructures.

1. Арцимович Г.В. Механические основы создания породоразрушающего бурового инструмента. Новосибирск: Изд-во “Наука”, Сибирское отделение, 1985. 268 с.
2. Арцимович Г.В., Кочкарев А.В., Мишнаевский Л.Л. Теория разрушения многолетнемерзлых и хрупких неоднородных пород при бурении. АН СССР, Сибирское отделение, Ин-т горного дела Севера. Якутск: Якутский научный центр СО АН СССР, 1991. 90 с.
3. Воздвиженский Б.И., Мельничук И.П., Пешалов Ю.А. Физико-механические свойства горных пород и влияние их на эффективность бурения. Москва: Недра, 1990. 240 с.
4. Сулакшин С.С. Разрушение горных пород при бурении. Томск: ТПУ, 2009. 129 с.
5. Сидорко А.А., Шестаков С.И. Компьютерное моделирование контактного взаимодействия твердосплавных инденторов с разрушаемой горной породой при высоких скоростях соударения. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Киев: Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 4-я Междунар. конф. 2001. С. 89–91.
6. Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Zabolotnyj S.D., Sveshnikov I.A., Lukash V.A. Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Sverkhтвердые Materialy*. 2004. no. 2. P. 66–73.
7. Larsen-Basse J., Perrott C.M., Robinson P.M. Abrasive wear of tungsten carbide-cobalt composites. I. Rotary drilling tests. *Mater. Sci. Eng.* 1974. Vol. 13. P. 83–91.
8. Larsen-Basse J. Effect of composition, microstructure, and service conditions on the wear of cemented carbides. *J. Met.* 1983. Vol. 35. P. 35–42.
9. Beste U, Hartzell T, Engqvist H, Axen N. Surface damage on cemented carbide rock-drill buttons. *Wear*. 2001. Vol. 249. P. 324–329.
10. Beste U, Jacobson S. A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill buttons. *Wear*. 2008. Vol. 264. P1129–1141.
11. Beste U, Jacobson S, Hogmark S. Rock penetration into cemented carbide drill buttons during rock drilling. *Wear*. 2008. Vol. 264. P. 1142–1151.
12. Лисовский А.Ф., Линенко-Мельников Ю.П. Образование дефектов в твердосплавной вставке буровой коронки. *Сверхтв. материалы*. 2004. № 4. С. 84–90.
13. Jonsson H. Wear of cemented carbide bits during percussive drilling in magnetite-rich ore. *Pranseeberichte für Pulvermetall*. 1976. Vol. 2. P. 108–134.
14. Иванова В.С., Шанявский А.А. Количественная фрактография. Усталостное разрушение. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. 1988. 400 с.
15. Кабалдин Ю.Г. Структурно-энергетический подход к процессу изнашивания твердых сплавов. *Машиностроение*. 1986. № 4. С. 127–131.
16. Lebedew A. Chechin E.V. On the selection of permissible stresses when calculating constructions using strength criteria. *Problemy Prochnosti*. 1980. no. 4. P. 32–34.
17. Иванова В.С., Баканкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. Москва: Наука, 1994. 383 с.
18. Гапеев Н.Н. Единая классификация горных пород по буримости. *Взрывное дело*. 1964. № 56/13. С. 5–10.
19. Brookes Kenneth J.A. World directory and handbook of hardmetals and hard materials. Fifth edition. UK: International Carbide Data, 1992. 464 p.
20. Цыпин Н.В. Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента. Киев: Наук. думка, 1983. 192 с.

21. Lisovsky A.F., Gracheva T.E., Kulakovskiy V.N. Composition and properties of (Ti,W)C–WC–Co sintered carbides alloyed by MMI-process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13, no. 6. P. 379–383.
22. Vasel C.H., Krawitz A.D., Drake E.F., Kenik E.A., et. al. Binder deformation in WC–(Co,Ni) cemented carbide composites. *Metal. Trans A.* 1985. Vol. 16. P. 2309–2327.
23. Manlang L., Xiaoying H., Shitian D. et. al. Diffraction contrast study of microstructure and deformation process of WC–Co cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1983. Vol. 2, no. 3. P. 129–132.
24. Sigl L.S., Exner H.E. Experimental study of the mechanics of fracture in WC–Co alloys. *Metall. Trns. A.* 1987. no. 7–12. P. 1299–1308.
25. Schmid H.G., Mari D., Benoit W., Bonjour C. The mechanical behavior of cemented carbides at high temperatures. *Mater. Sci. Eng. A.* 1988. Vol. 106, no. 1–2. P. 3453–351.
26. Fry P.R., Garrett G.G. Fatigue crack growth behaviour of tungsten carbide – cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci.* 1988. Vol. 23. P. 2325–2338.
27. Torres Y., Tarrado J.M. Fracture and fatigue of rock bit cemented carbides: Mechanics and mechanisms of rock growth resistance under monotonic and cyclic loading. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. P. 179–188.
28. Mingard K.P., Jones H.G., Roebuck B., Nunn J.W. *In situ* observation of crack growth in a WC–Co hardmetal and characterization of crack growth morphologies by EBSD. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 136–142.
29. Lisovsky A.F. On the formation of a refractory skeleton in composite materials. A review. *J. Superhard Mater.* 2013. Vol. 35, no. 2. P. 65–76.
30. Henjered A., Hellsing M., Andrén H.-O., Nordin H. Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC–Co-base cemented carbides. *Mater. Sci. Technol.* 1986. Vol. 2. P. 847–855
31. Östberg G., Buss K., Christensen M., Norgren S., Andrén H.-O., Mari D., Wahnström G., Reineck I. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. P. 145–154.
32. J. Weidow and H.-O. Andrén, Grain and phase boundary segregation in WC–Co with small V, Cr or Mn additions. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 3888–3894.
33. Weindow J., Andren H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29, no. 1. P. 38–43.
34. Ponomarev S.S., Shatov A.V., Mikhailov A.A., Firstov S.A. Carbon distribution in WC-based cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 42–56.
35. Lisovsky A.F., Bondarenko N.A., Davidenko S.A. Structure and properties of the diamond WC–6Co composite doped by 1.5 wt % of CrSi₂. *J. Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 6. P. 382–392.
36. Лисовский А.Ф., Ткаченко Н.В. Субмикроструктура твердых сплавов WC–Co, легированных переходными металлами по технологии обработки металлическими расплавами. *Порошк. металлургия.* 1997. № 11–12. С. 76–83.
37. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V. Composition and Structure of Cemented Carbides Produced by MMT-Process. *Powder Metallurgy Int.* 1991. Vol. 23, no. 3. P. 157–161.
38. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V., Kebko V. Structure of a binding phase in Re-alloyed WC–Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1991. Vol. 10, no. 1. P. 33–36.
39. Tarrado J.M., Roa J.J., Valle V., Marshall M.J., Lanes L. Fracture and fatigue behavior of WC–Co and WC–Co,Ni cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 184–191.
40. Zhang Jun-xi. Effect of reduction and carburization temperatures of tungsten powder on WC-phase substructure and mechanical properties of WC–Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1988. Vol. 7, no. 4. P. 224–228.
41. Lisovsky A.F. Some speculations on an increase of WC–Co cemented carbide service life under dynamic loads. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2003. Vol. 21. P. 63–67.
42. Lisovsky A.F. On the imbibition of metal melts by sintered carbides. *Powder Met. Int.* 1987. Vol. 19, no. 5. P. 18–21.
43. Lisovsky A.F. Some problems on technical use of the phenomenon of melts imbibition of sintered composites. *Powder Met. Int.* 1989. Vol. 21, no. 6. P. 7–10.
44. Lisovsky A.F. The migration of metal melts in sintered composite materials. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1990. Vol. 33, no. 8. P. 1599–1603.

45. Lisovsky A.F. Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body. *Sci. Sintering*. 2002. Vol. 34, no. 2. P. 135–142.
46. Lisovsky A.F. Some features of mass transfer in composite materials. *Sci. Sintering*. 2018. Vol. 50, no. 4. P. 395–400
47. Lisovsky A.F. Deconsolidation of polycrystalline skeletons in sintered composite materials. *Mater. Sci. Forum. Sinter. Fundam.* 2009. Vol. 624. P. 43–56.
48. Eso O.O., Fan P., Fang Z.Z. A kinetic model for cobalt gradient formation during liquid phase sintering of functionally graded WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 91–97.
49. Guo J., Fang Z.Z., Fan P., Wang X. Kinetics of the formation of metal binder gradient in WC–Co by carbon diffusion induced liquid migration. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 4719–4731.
50. Eso O.O., Fang Z.Z., Griffo A. Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. P. 286–292.
51. Fan P., Fang Z.Z., Guo J. A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 2–9.
52. Zhang L., Wang Y.J., Yu X.W., Chen S., Xiong X.J. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC–Co cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 295–300.
53. Wang X., Hwang K.S., Koopman M., Fang Z.Z., Zhang L. Mechanical properties and wear resistance of functionally graded WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 46–51.
54. Liu Y., Wang H., Long Z., Liaw P., Yang J., Huang B. Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 426. P. 346–54.
55. Lisovsky A.F. Properties of cemented carbides alloyed by metal melt treatment. *15-th Int. Plansee Seminar / eds. G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Widner. Plansee Holding AG, Reutte*. 2001. Vol. 2, HM23. P. 168–179.
56. Лисовский А.Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами. Киев: Наук. думка, 2008. 198 с.
57. Colin C., Durant L., Favrot N., Besson J., Barbier G., Delannay F. Processing of functional-gradient WC–Co cermets by powder metallurgy. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* 1993–1994. Vol. 12. P. 145–152.
58. Fang Z., Eso O. Liquid phase sintering of functionally graded WC–Co composites. *Scr. Mater.* 2005. Vol. 52. P.785–791.
59. Eso O., Fang Z., Griffo A. Liquid phase sintering of functionally graded WC–Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23. P. 233–241.
60. Fan P., Eso O., Fang Z.Z., Sohn H.Y. Effect of WC particle size on Co distribution in liquid-phase-sintered functionally graded WC–Co composite. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P.98–105.
61. Fan P., Guo J., Fang Z.Z., Prichard P. Design of cobalt gradient via controlling carbon content and WC grain size in liquid-phase-sintered WC–Co composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 256–260.
62. Fan P., Guo J., Fang Z.Z., Prichard P. Effects of liquid-phase composition on its migration during liquid-phase sintering of cemented carbide. *Metall. Mater. Trans. A*. 2009. Vol. 40. P. 1995–2000.
63. Fisher U.K.R., Hartzell E.T., Akerman J.G.H. Cemented carbide body used preferably for rock drilling and mineral cutting. Pat. 4743515, US.
64. Fang Z.Z., Fan P., Guo J. Pat. Appl. US. Publ. no. 2010/0101368.
65. Fang Z.Z., Fan P., Guo J. Pat. Appl. US. Publ. no. 2011/0116963.
66. Guo J., Fan P., Wang X., Fang Z.Z. A novel approach for manufacturing functionally graded cemented tungsten carbide composites. *Int. J. Powder Metallurgy*. 2011. Vol. 47. P. 55–62.
67. Guo J., Fang Z.Z., Fan P., Wang X. Kinetics of the formation of metal binder gradient in WC–Co by carbon diffusion induced liquid migration. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 4719–4731.
68. Ther O., Colin C., Gerbaud L., Dourfaye A. Effect of gradation by reactive imbibition on commercial WC–Co drilling tools used in oil and gas industries. *18-th Int. Plansee Seminar /*

- eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Widner. Reutte: Plansee Holding AG, 2013. Vol. 2, HM10. P. 1–14.
69. Azcona I., Ordonez A., Sanchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafinetungsten carbide–cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P.4189–4195.
 70. Kim H.C., Shon I.J., Yoon J.K., Doh J.M. Consolidation of ultra fine WC and WC–Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties. *Int. J Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. P.46–52.
 71. Kim H.C., Shon I.J., Munir Z.A. Rapid sintering of ultra-fine WC–10 wt% Co by high-frequency induction heating. *J. Mater. Sci.* 2005. Vol. 40. P. 2849–2854.
 72. Wei C.B., Song X.Y., Fu J., Liu X.M., Gao Y., Wang H.B., Zhao S.X. Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides-differences in spark plasma sintering and sinter-HIP. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 552. P. 427–433.
 73. McCandlish L.E., Kear B.H., Kim B.K. Processing and properties of nanostructured WC–Co. *Nanostruct. Mater.* 1992. Vol. 1. P. 119–124.
 74. Zhu Y.T., Manthiram A. A new route for the synthesis of tungsten carbide-cobalt nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77. P. 2777–2778.
 75. Fang Z., Eason J.W. Study of nanostructured WC–Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. P.297–303.
 76. Cha S.I., Hong S.H., Ha G.H. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–10Co cemented carbides. *Scr. Mater.* 2001. Vol. 44. P. 1535–1539.
 77. Liu S., Huang Z.L., Liu G., Yang G.B. Preparing nano-crystalline rare earth doped WC/Co powder by high energy ball milling. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. P. 461–464.
 78. Lee G.H., Kang S. Sintering of nano-sized WC–Co powders produced by a gas reduction–carburization process. *J. Alloy Compd.* 2006. Vol. 419. P. 281–289.
 79. Грязнов В.Г., Карпелов А.Е., Романов А.Е. О кристаллической устойчивости дислокаций в микрокристаллах. *Письма ЖТФ.* 1989. Т. 15, № 2. С. 39–44.
 80. Gryaznov V.G., Polonsky J.A., Romanov A.E., Trusov L.I. Size effect of dislocation stability in nanocrystals. *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 44. P. 42–46.
 81. Roeduck B., Almond E.A. Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC–Co hardmetals. *Int. Mater. Rev.* 1988. Vol. 33. P. 90–100.
 82. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. Киев: Наук. думка, 1984. 328 с.
 83. Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. P.144–152.
 84. Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. Microstructural control of ultrafineand nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P.1139–1142.
 85. Bonache V., Salvador M.D., Fernandez A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 202–208.
 86. Zhao S.X., Song X.Y., Wei C.B., Zhang L., Liu X.M., Zhang J.X. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC–Co cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 1014–1018.
 87. Lin C.G., Kny E., Yuan G.S., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 383, no. 1–2. P. 98–102.
 88. Azcona I., Ordonez A., Sanchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37, no. 19. P. 4189–4195.
 89. Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by sparkplasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 144–152.
 90. Kim H.C., Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y., Yoon J.K., Doh J.M. Rapid sintering of ultra fine WC and WC–Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties. *Metal Mater. Int.* 2007. Vol. 13, no. 1. P. 39–45.
 91. Dubensky E.M., Nilsson R.T. Dense fine grained monotungsten carbidetransition metal cemented carbide body and preparation thereof. Pat. 5773735 US. 1996.
 92. Michalski A., Siemiaszko D. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 153–158.

93. Wang X., Fang Z., Sohn H.Y. Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process. *Proc. 2007 Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate materials*. Denver, US, 2007. P. 8–10.
94. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Near-nano WC–Co hardmetals: Will they substitute conventional coarse-grained mining grades? *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28, no. 4. P. 489–497.
95. Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Sohn H.Y. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 288–299.
96. Deng X., Patterson D.R., Chawla K.K. et. al. Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 547–552.
97. Fang Z.Z., Giffo A., White B. et. al. Fracture resistant super hard materials and hardmetals composite with functionally designed microstructure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. P. 453–459.
98. Куш В.И., Лисовский А.Ф., Шестаков С.И. Моделирование мезоструктуры в спеченных твердых сплавах. *Сверхтв. материалы*. 2003. № 3. С. 32–40.
99. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе углерод–водород–кислород. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2015. № 5–6. С. 43–54.
100. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе C–W–H. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 2. С. 50–61.
101. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе WO₃–H₂O. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2017. № 4. С. 35–48.
102. Bondarenko V.P., Matveichuk A.A., Savchuk A.N., Vashchenko A.N. A study of combined reduction-carbidization of tungsten from WO₃ in methane-hydrogen atmosphere without use of graphite. *J. Superhard Mater.* 2006. Vol. 28, no. 5. P. 33–44.
103. Bondarenko V.P., Andreyev I.V., Savchuk A.N., Matveichuk A.A., Ievdokymova O.V., Galkov A.V. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 18–31.
104. Matveichuk A.A., Davidenko S.A. On the interaction of the cobalt melt with polycrystalline tungsten monocarbide. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no 3. P. 184–188.
105. Chaix J.M. Quantitative analysis of microstructure and modelling of sintering. *Mater. Sci. Forum.* 2009. Vol. 624. P. 1–18.
106. Kolodnits'kyi V.M., Bagirov O.E. On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (A review). *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no 1. P. 1–17.
107. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. The influence of transition area diamond-matrix on wear resistance and operation properties of drilling tool produced by ISM. *SOCAR Proceedings*. 2011. no. 2, P. 18–24.
108. Novikov N.V., Bondarenko N.A., Zhukovskii A.N., Mechnik V.A. 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). *Fizicheskaya Mezomekhanika*. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
109. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. The stress-strain state of the bonding around the diamond grain exposed to normal and tangent loading components. Part 1. Model. *Trenie i Iznos*. 2002. Vol. 23, no. 2. P. 146–153.
110. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. Stress-strain state of the matrix around the diamond grain exposed to the normal and tangent loading components. Part 2. Analysis. *Trenie i Iznos*. 2002. Vol. 23, no. 4. P. 393–396.
111. Bondarenko N.A., Novikov N.V., Mechnik V.A., Olejnik G.S., Vereshchaka V.M. Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond–WC–6Co carbide system. *Sverkhтвердые Материалы*. 2004. No. 6. P. 3–15.
112. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proceedings*. 2012. no. 3. P. 6–12.

Надійшла до редакції 05.11.18

Після доопрацювання 11.03.19

Прийнята до опублікування 27.03.19