

Одержання, структура, властивості

УДК 620.22-621.921.34

**В. А. Мечник^{1,*}, Mirosław Rucki², Б. Т. Ратов³,
М. О. Бондаренко¹, Е. С. Геворкян⁴, В. М. Колодніцький^{1,**},
В. А. Чишкала⁵, О. М. Морозова⁴, В. Г. Кулич¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities
in Radom, Poland

³НАО “Казахський національний дослідницький технічний
університет ім. К. І. Сатпаєва”, м. Алмати, Казахстан

⁴Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

⁵Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

*vlad.me4nik@ukr.net

**vasylkolod56@gmail.com

Структура композиційних матеріалів C_{алмаз}–(WC–6Co)–ZrO₂, сформованих методом електричного плазмо-іскрового спікання

Досліджено вплив добавок ZrO₂ з різним (від 0 до 10 % (за масою)) вмістом на морфологію, структуру і утримання алмазних зерен твердо-сплавною матрицею зразків композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) системи C_{алмаз}–(WC–6Co), сформованих методом електричного плазмо-іскрового спікання в інтервалі температур 20–1350 °C за тиску 30 МПа впродовж 3 хв. Встановлено стабільні кореляційні зв'язки між вмістом добавки ZrO₂ із середнім розміром зерен WC, параметрами мікроструктури і міцністю зчеплення алмазних зерен з твердо-сплавною матрицею. Показано, що для вихідного зразка C_{алмаз}–(WC–6Co) в твердо-сплавній матриці формується крупнозерниста структура як з прямим контактом зерен WC, так і з крупними ділянками кобальтової зв'язки, що є причиною слабкої адгезії між алмазними зернами і твердо-сплавною матрицею та передчасного випадіння алмазних зерен з матриці в процесі його роботи. Після введення добавки мікропорошку ZrO₂ до складу композита в твердо-сплавній матриці формується більш дрібнозерниста структура з тонкими прошарками кобальтової зв'язки між зернами WC, що значно підсилює адгезію між алмазними зернами і твердо-сплавною матрицею.

© В. А. МЕЧНИК, MIROSLAW RUCKI, Б. Т. РАТОВ, М. О. БОНДАРЕНКО, Е. С. ГЕВОРКЯН, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ,
В. А. ЧИШКАЛА, О. М. МОРОЗОВА, В. Г. КУЛИЧ, 2022

В результаті підвищується здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від їх передчасного випадіння під час роботи КАМ та їхні механічні та експлуатаційні властивості. Найбільшу здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від передчасного випадіння спостерігали за вмісту ZrO_2 10 % (за масою). Отримання композитів з добавками ZrO_2 забезпечує істотну економічну вигоду не тільки за рахунок зниження енергоспоживання в процесі спікання, а й за рахунок різкого зниження вартості композитів.

Ключові слова: композит, карбід вольфраму, кобальт, діоксид цирконію, концентрація, склад, електричне плазмо-іскрове спікання, структура, адгезія.

ВСТУП

Формування композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) із заданою структурою і фізико-механічними властивостями за відомими термодинамічними параметрами (температурою, тиском, хімічним складом) є одним з основних і найбільш актуальних задач фізики, хімії і матеріалознавства. КАМ на основі WC–Co-матриць мають перспективи практичного застосування як породоруйнівні та (або) ріжучі матеріали у бурових інструментах різного функціонального призначення [1–3]. Такі КАМ в режимі твердофазного спікання можна сформувати методами порошкової металургії, зокрема, гарячим пресуванням [4], гарячим ізостатичним пресуванням [5], електричним плазмо-іскровим спіканням [6], спіканням високочастотним індукційним нагріванням [7], швидким компактуванням [8], спіканням в пульсуючій плазмі [9], надвисоким роздільним швидкісним гарячим пресуванням [10]. Вони зарекомендували себе як надійні і зносостійкі матеріали, що мають комплекс необхідних механічних і експлуатаційних властивостей під час буріння нафтових і газових свердловин в гірських породах середньої і м'якої твердості [11–13]. Їхні властивості в значній мірі визначаються фазовим складом, мікроструктурою і морфологією, які так само залежать від властивостей їхніх складових, способів і технологічних режимів спікання [14–19]. В основі досліджень КАМ лежить вивчення їхніх фазових діаграм і структурних особливостей, отриманих в залежності від способу та режимів спікання, що пов'язано з існуванням залежності склад–структура–дисперсність–властивість. Незважаючи на підвищений попит на такі КАМ, багато питань, пов'язаних з вивченням кореляційних залежностей між структурно-фазовим станом твердосплавної матриці та їхніми фізико-механічними властивостями залишаються невирішеними [20]. Наприклад, взаємодія робочої поверхні таких КАМ з абразивними твердими гірськими породами через великий вплив динамічних навантажень [21–23] і контактних температур [24–26] супроводжується комплексом фізичних і хімічних процесів [27–30]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін в мікроструктурі твердосплавної матриці [31–34], різкого зменшення її твердості, модуля пружності й в'язкості руйнування [35, 36], що спричиняє інтенсивний знос КАМ. Крім цього, спікання КАМ, що досліджували, супроводжується інтенсивним ростом зерен в силу рекристалізації, яка відбувається за високих температур, що погіршує їхні властивості. У зв'язку з цим, матриці КАМ для бурових інструментів повинні мати високу стійкість проти абразивного зношування, стійкість проти випадіння алмазних зерен з матриці й втомлену міцність, а також високі пружні та пластичні властивості. Тому як науковий, так і практичний інтерес має розширення уявлення про структуроутворення в системі $C_{алмаз}$ –

(WC–6Co)¹ залежно від складу, способу та технологічних режимів спікання, що сприяє формуванню структури матриці з високими механічними і експлуатаційними властивостями.

Для зменшення розміру зерна в КАМ на основі WC–Co-матриць і покращення властивостей до їхнього складу додають мікро- і нанопорошки оксидів, карбідів, боридів і нітридів перехідних металів в малій кількості порівняно з основними компонентами, які є інгібіторами зерна основної фази WC під час спіканні. Даній проблемі присвячено велику кількість наукових праць, в яких повідомляють про спроби формування КАМ, що мають покращені механічні (твердість, модуль пружності, в'язкість руйнування), трибологічні (коефіцієнт тертя, зносостійкість) і спеціальні (міцність зчеплення алмазних зерен з матрицею, теплопровідність, щільність) властивості [37–41]. Результати [42] показали, що додавання нанооксиду алюмінію Al₂O₃ до складу композита WC–8Co, спеченого методом порошкової металургії, привело до зменшення зерна WC з одночасним підвищенням його твердості й в'язкості руйнування. За вмісту добавки Al₂O₃, що дорівнювала 0,5 %, в шихті виявлено найкраще поєднання твердості, в'язкості руйнування і зносостійкості таких композитів. В [43] визначено технологічні режими ізостатичного спікання композитів на основі нанооксиду алюмінію за яких досягають оптимального поєднання міцності і пористості. В [44] показано, що додавання SiC до складу композита на основі мікропорошку Al₂O₃ підвищує його зносостійкість. В [45] досліджували вплив вмісту Cr₃C₂ і VC на розмір і форму зерен WC та механічні властивості композитів WC–6Co, спечених в атмосфері Ar за температури 1450 °C і тиску 5 МПа впродовж 1 год. Виявлено, що збільшення вмісту Cr₃C₂ і VC в складі композита WC–6Co привело до зменшення зерна з одночасним підвищенням його твердості і зменшення в'язкості руйнування. Встановлено [46], що додавання ультрадрібного порошку WC до композита WC–10Co позитивно впливає на його твердість, в'язкість руйнування і зносостійкість. В [47–49] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування і міцності наноструктурних композитів WC–Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. В [50] встановлено, що завдяки додаванню мікропорошку дибориду хрому CrB₂ в кількості 2 % до складу КАМ на основі матриці з твердого сплаву WC–6Co гарячим пресуванням за температури 1450 °C і тиску 30 МПа досягнуто підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. В [51] з'ясовано, що механізм поліпшення механічних і експлуатаційних характеристик в композитах C_{алмаз}–(WC–6Co–0,5CrB₂) порівняно з композитами C_{алмаз}–(WC–6Co), спечених гарячим пресуванням, полягає в формуванні однорідної зеренної структури і фазового складу матриці, зменшенні середнього розміру зерна WC, формуванні в твердосплавній матриці напружено-деформованого стану, що стискає алмазні зерна, а також в запобіганні виділенню вуглецю під час графітизації алмазних зерен. В [52–56] також відзначено, що зменшення розміру зерна в процесі спікання композитів інших систем сприяє підвищенню їхніх механічних і експлуатаційних властивостей. Однак використання коштовних нанопорошків в технології формування композиційних матеріалів значно підвищує їх вартість.

З метою подрібнення зерна і, як наслідок, поліпшення фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів, активно застосовують метод електричного плазмо-іскрового спікання [57]. Висока швидкість нагрівання зменшує тривалість спікання і, як наслідок, запобігає графітизації алмазних зерен [58,

¹ Тут і далі склад наведено в % (за масою).

59], а вакуумне середовище зменшує окислення вихідних компонентів. Це вдосконалює структуру КАМ і сприяє підвищенню їхніх механічних властивостей [42, 49]. В якості зміцнюючої фази КАМ на основі WC–Co-матриці перспективним є діоксид цирконію ZrO_2 . Трансформаційний механізм зміцнення, властивий діоксиду цирконію [60], зумовлений фазовим переходом тетрагональної фази $t-ZrO_2$ (метастабільною за кімнатної температури) в термодинамічно стійку моноклінну фазу – ZrO_2 . Такий перехід супроводжується зміною питомого обсягу зазначених фаз і виникненням стискаючих механічних напруг, що гальмують поширення тріщин. Для стабілізації тетрагональної фази $t-ZrO_2$ за кімнатної температури використовують Y_2O_3 [61]. Виявлено, що використання Y_2O_3 як добавки до композита WC–Co дозволило здрібнити зерна WC з одночасним підвищенням його твердості і в'язкості руйнування [62]. В [63] встановлено, що композити на основі нанопорошків ZrO_2 –WC, які сформовано методом електричного плазмо-іскрового спікання за температури 1350 °C і тиску 30 МПа, мають найкращі механічні властивості. В [64] досліджено вплив нанопорошку WC на структуру і властивості нанокompозита на основі ZrO_2 , спеченого методом електричного плазмо-іскрового спікання. Найвищі значення в'язкості руйнування і зносостійкості мали композити, що містили 20 % WC. Проте експериментальні дані для композитів $C_{алмаз}$ –(WC–6Co)– ZrO_2 відсутні.

Метою даної роботи було формування методом електричного плазмо-іскрового спікання композиційних алмазовмісних матеріалів системи $C_{алмаз}$ –(WC–6Co)– ZrO_2 та дослідження їхньої морфології і структури залежно від вмісту ZrO_2 , частково стабілізованого 3 % Y_2O_3 .

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні матеріали і спосіб спікання зразків

Для приготування вихідних сумішей для спікання зразків твердосплавних матриць і КАМ діаметром 10 мм і товщиною 5 мм методом плазмово-електроіскрового спікання використовували порошки алмазу (CVD-алмази, De Beers) зернистістю 500/400, карбіду вольфраму (WC) марки DWC (ПО “Куйбишевбурмаш”) із середнім розміром частинок порошку 2–9 мкм, кобальту (Co) марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) із середнім розміром частинок порошку 2 мкм і діоксиду цирконію ZrO_2 , частково стабілізованого 3 % Y_2O_3 NANOE (Франція). Зерна ZrO_2 мали великий розкид за розмірами – від 50 нм до 10 мкм. Склад вихідних сумішей для спікання зразків твердосплавних матриць (зразки 1–9) і КАМ (зразки 10–12) наведено в табл. 1.

Для приготування порошкових сумішей з рівномірно змішаними компонентами для спікання зразків 1–9 використовували такий спосіб. Для зразка 1, що не містить ZrO_2 , порошки Co і WC в потрібній кількості змішували в спиртовому середовищі. Порошкові суміші для зразків 2–9, що містять добавки порошку ZrO_2 готували іншим способом. Спочатку порошки ZrO_2 і Co в потрібній кількості (див. табл. 1) змішували в спиртовому середовищі до рівномірного змішування. До отриманих сумішей додавали в потрібній кількості порошок WC і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного змішування компонентів.

Пресування приготуєних порошкових сумішей здійснювали за кімнатної температури на гідравлічному пресі в сталевих формах за тиску 500 МПа. Спікання брикетів здійснювали в графітових формах методом плазмово-іскрового спікання в інтервалі температури 20–1350 °C за тиску 30 МПа впродовж 3 хв. Електричний струм дорівнював 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 300 град/хв. Спікання здійснювали у вакуумі 10^{-2} мм рт. ст.

Таблиця 1. Склад вихідних сумішей для спікання зразків композитів, %

Зразок	C _{алмаз}	WC	Co	ZrO ₂
1	–	94	6	–
2	–	93,53	5,97	0,5
3	–	93,06	5,96	1,0
4	–	92,59	5,91	1,5
5	–	92,12	5,88	2,0
6	–	90,24	5,76	4,0
7	–	88,36	5,64	6,0
8	–	86,48	5,52	8,0
9	–	84,60	5,4	10,0
10	25	70,5	4,5	–
11	25	66,74	4,26	4,0
12	25	61,1	3,9	10,0

Алмазовмісні суміші для спікання зразків КАМ 10–12 з різним вмістом ZrO₂ готували у такий спосіб. Алмазовмісну суміш для зразка КАМ 10, що не містить добавки ZrO₂, було приготовлено додаванням до порошкової суміші для зразка тврдосплавної матриці 1 (див. табл. 1) алмазного порошку (CVD-алмази, “De Beers”), змоченого попередньо гліцерином, зернистістю 500/400 в кількості 4,4 карат/см³ шихти (що відповідає відносній концентрації $K = 100$ %) та її перемішуванням в спиртовому середовищі до рівномірного розподілювання компонентів. Алмазовмісні суміші для зразків 11 і 12, що містять 4 % і 10 % добавки ZrO₂ відповідно, приготували на основі сумішей для зразків тврдосплавних матриць 6 і 9 (див. табл. 1) аналогічно суміші для зразка КАМ 10. Спікання зразків КАМ здійснювали в графітових формах методом електричного плазмово-іскрового спікання в інтервалі температури 20–1350 °С за тиску 30 МПа впродовж 3 хв. Цей метод використовували в [65–67] для дослідження морфології, структури і властивостей під час спікання керамічних матеріалів, а також КАМ на основі багатокомпонентних металевих матриць.

Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Перед проведенням мікроструктурних, механічних і трибологічних досліджень поверхню спечених зразків відполіровували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,04 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Морфологію, мікроструктуру і елементний склад зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою електронного мікроскопа TESCAN Mira 3 LMU з просторовою роздільною здатністю 1 нм, що був обладнаний енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX 80 мм². У режимі аналізу поверхні зразків прискорювальна напруга становила 30 кВ.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія вихідних матеріалів

Результати дослідження морфології порошків алмазу, карбіду вольфраму WC, кобальту Co, діоксиду цирконію ZrO₂ у вільно насипному стані і вихідних алмазовмісних сумішей для спікання зразків 11 і 12 методом скануючої елект-

ронної мікроскопії (SEM) представлено на рис. 1. На поверхні алмазних зерен (див. рис. 1, *a*) відсутні будь-які дефекти (тріщини, сколи, порожнини тощо), що свідчить про їхню високу якість. В порошку з карбіду вольфраму спостерігали дрібні (розміром $\sim 1\text{--}2$ мкм) і великі ($\sim 4\text{--}8$ мкм) мікрокристали (див. рис. 1, *б*). Ці мікрокристали мають переважно неправильну (кубічну, у вигляді прямої і похилої призми) форму і щільну структуру. На їхній поверхні спостерігають також частинки значно меншого розміру (див. рис. 1, *б*). Зерна порошку кобальту з середнім розміром $2\text{--}5$ мкм, як і зерна карбіду вольфраму, мають неправильну округлу форму і щільну структуру, на їхній поверхні спостерігали напливи металу (див. рис. 1, *в*). Зерна порошку діоксиду цирконію з середнім розміром $20\text{--}50$ нм мають переважно округлу форму (див. рис. 1, *з*). Округла форма частинок порошку добре сприяє їх щільному пакуванню у насипному стані. Спостерігали зерна діоксиду цирконію більших розмірів, які утворилися, швидше за все, внаслідок злипання більш дрібніших зерен. На електронно-мікроскопічному знімку (див. рис. 1, *д, е*) видно, що велика кількість дрібних зерен утворили конгломерати. Вони мають різну, в основному кулясту, форму і великий розкид за розмірами – від $50\text{--}100$ нм до 100 мкм. Форма і розміри порошоків WC, Co і ZrO₂ в сумішах 1–9 для спікання зразків тврдосплавних матриць в порівнянні з порошками WC, Co і ZrO₂ у вільно насипному стані практично не змінилися. Для частинок порошку WC, Co і ZrO₂ в приготовлених сумішах 25C_{алмаз}–66,74WC–4,26Co–4ZrO₂ і 25C_{алмаз}–61,1WC–3,9Co–10ZrO₂ для спікання зразків КАМ 11 і 12 відповідно характерний відносно рівномірний розподіл, їхня форма і розміри не змінилися (див. рис. 1, *д, е*).

Мікроструктура тврдосплавної матриці спечених зразків

Електронно-мікроскопічні зображення типової мікроструктури спечених зразків, отримані із застосуванням методу композиційного контрасту, представлено на рис. 1. Аналіз мікроструктури показав, що в зразку 1 складу 94WC–6Co розподіл компонентів нерівномірний. Основну площу його поверхні займають світло-сірі (WC) із середнім розміром $\sim 5\text{--}15$ мкм і сірі (Co) фази, розмір яких знаходиться в інтервалі від 2 до 20 мкм. Окрім цього, на поверхні зразка подекуди присутні сліди від виготовлення шліфа (чорні вclusions).

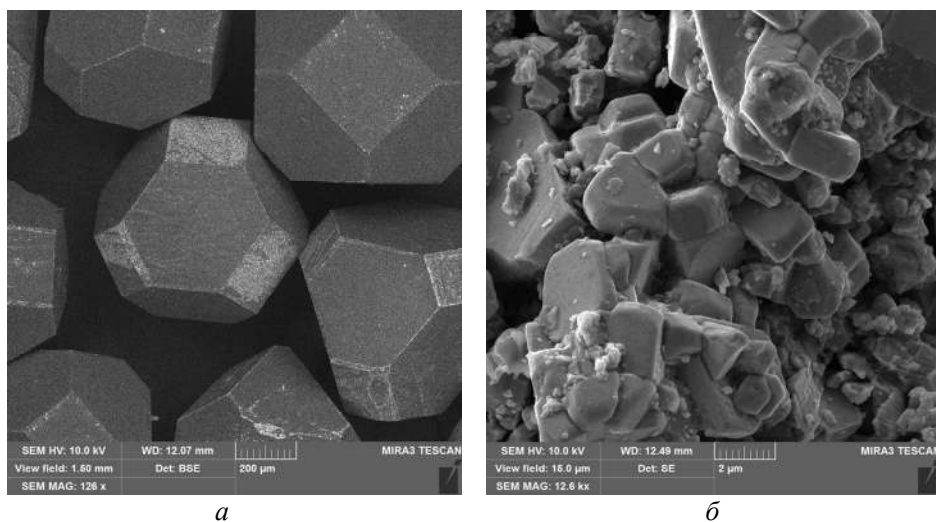
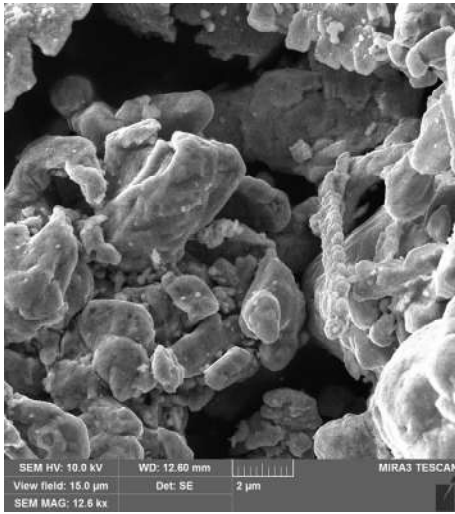
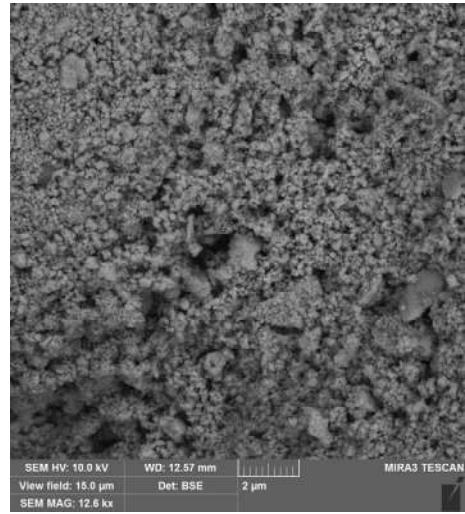


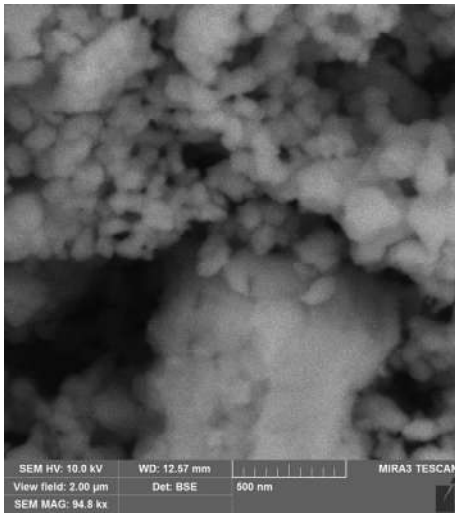
Рис. 1. SEM-зображення порошоків алмазу (*a*), карбіду вольфраму (*б*), кобальту (*в*), діоксиду цирконію (*з, д, е*) і алмазовмісних сумішей (*е, ж*) для спікання зразків КАМ 11 і 12 у початковому стані.



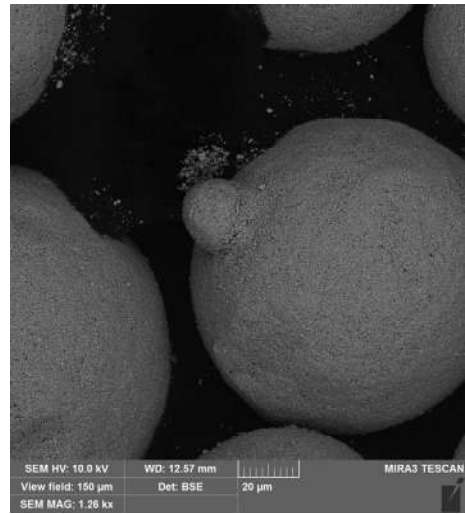
б



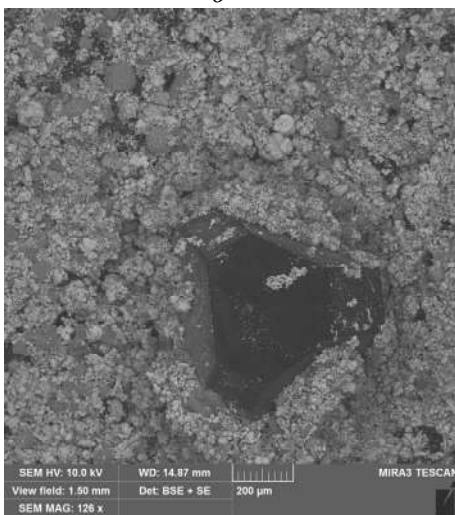
в



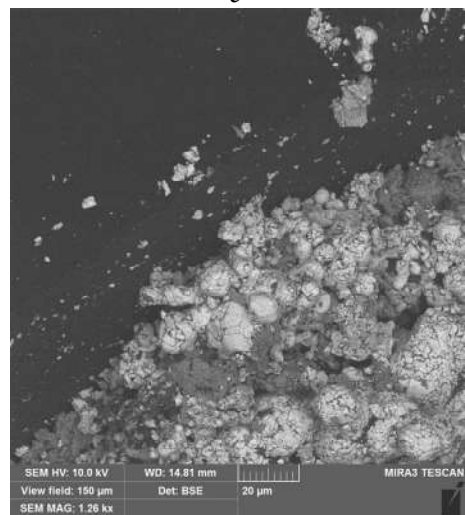
г



д



е



ж

Рис. 1. (Продовження).

Додавання невеликої (0,5 %) кількості добавки діоксиду цирконію до складу зразка приводить до більш рівномірного розподілу компонентів і незначного зменшення (від ~ 5–15 до ~ 4–12 мкм) розміру зерна WC (див. рис. 2, б). У разі збільшення вмісту діоксиду цирконію від 1 до 1,5 % (зразки 3, 4) в складі композита розмір зерна продовжує трохи зменшуватися (див. рис. 2, в, г). Подальше збільшення вмісту ZrO₂ у складі вихідної суміші (зразки 5–9) приводить до формування більш дрібнозернистої однорідної структури (див. рис. 2, д–з). В структурі зразка 9, що містить 10 % ZrO₂, розмір зерен знаходиться в інтервалі від 1 до 5 мкм (див. рис. 2, з), тоді як в структурі зразка 1, що не містить добавки ZrO₂, зерна WC крупніші і досягають значення 15 мкм (див. рис. 2, а). Наведені зображення наочно ілюструють ефект зменшення розміру зерен в зразках 5–9 із вмістом ZrO₂ від 2 до 10 % (див. рис. 2, д–з) порівняно з вихідним зразком 1 (див. рис. 2, а) та зразками 2–4 із 0,5, 1 і 1,5 % ZrO₂ (див. рис. 2, б–г). Зазначимо, що зі збільшенням (від 2 до 10 %) вмісту ZrO₂ у складі (зразки 5–9) спостерігали помітне зменшення розмірів самих конгломератів і змінювання їхньої форми від кулястої до витягнутої (див. рис. 5, д–з, темні фази).

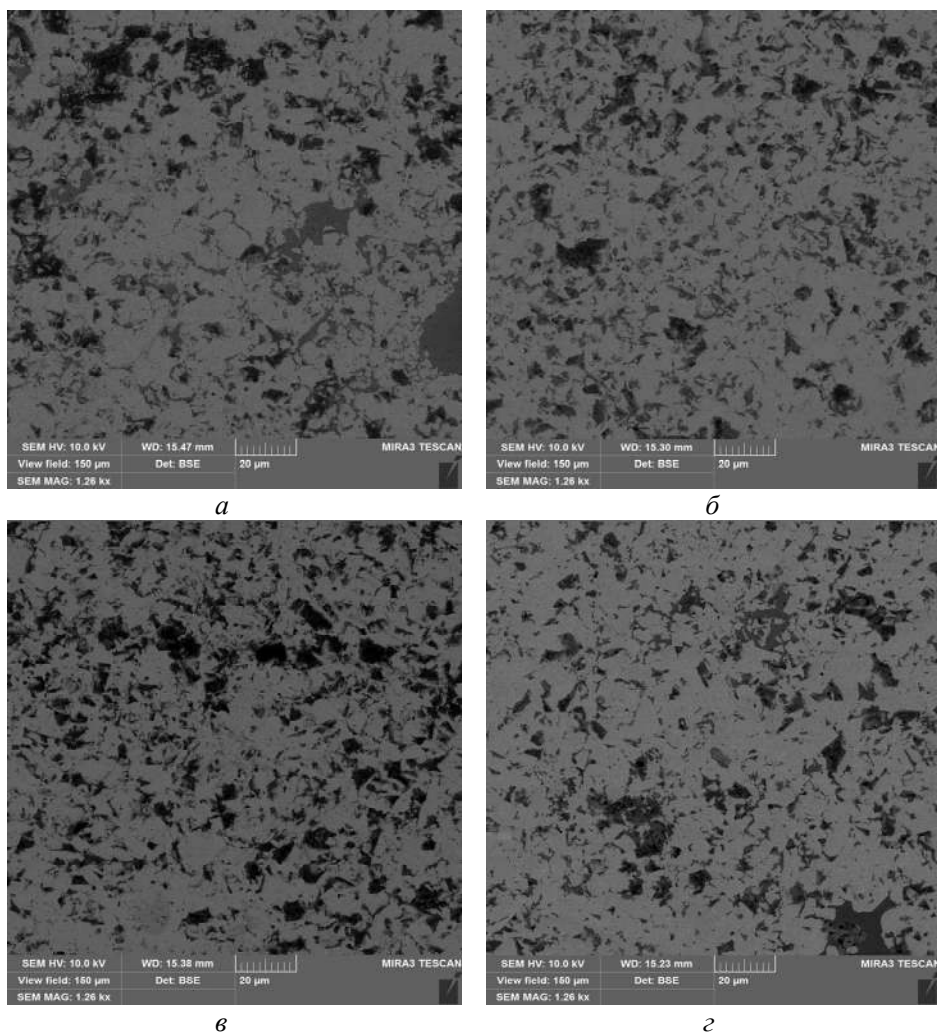
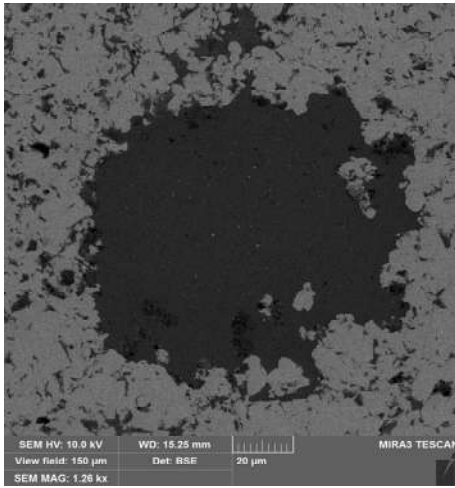
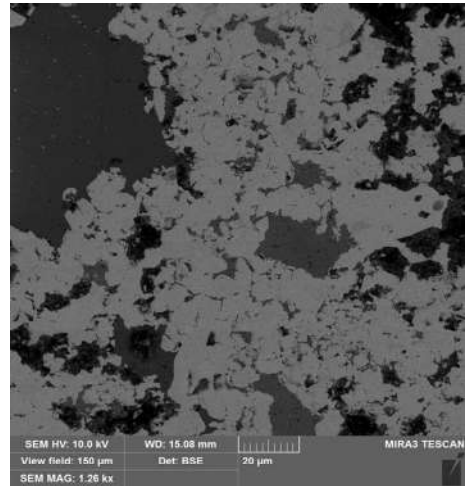


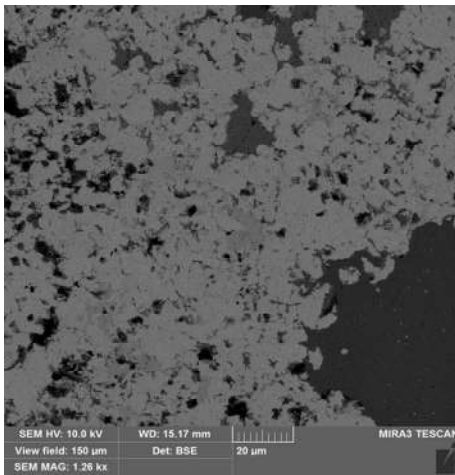
Рис. 2. СЕМ-зображення мікроструктури спечених зразків 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е), 7 (є), 8 (ж), 9 (з).



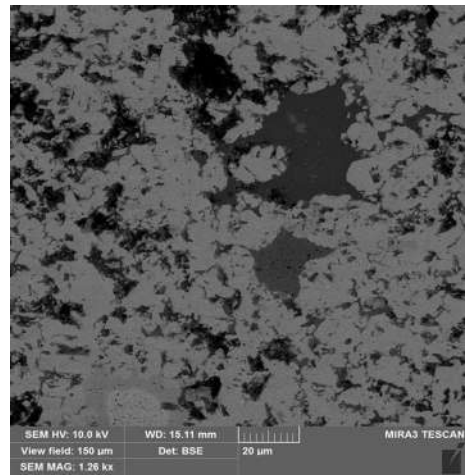
д



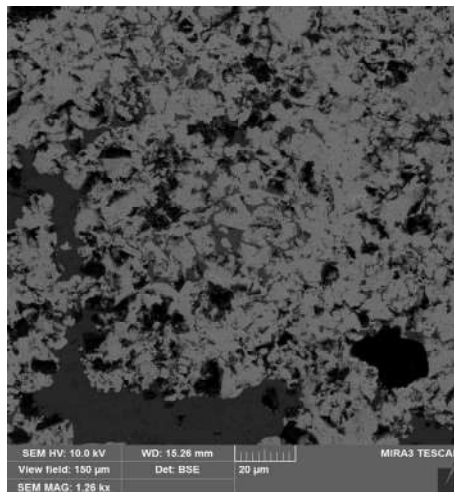
е



є



ж



з

Рис. 2. (Продовження).

Для визначення складу фаз, які сформувалися в процесі спікання, виконано енергодисперсійний мікроаналіз (EDS). На рис. 3 представлено типові

електронно-мікроскопічні зображення зразків 1–9 в композиційному контрасті із зонами проведення мікроаналізу. Результати визначення елементного складу у ваговому співвідношенні наведено в табл. 2. В зразку 1 виявлено С, О, Со і W (рис. 3, а; табл. 2, спектри 1–3).

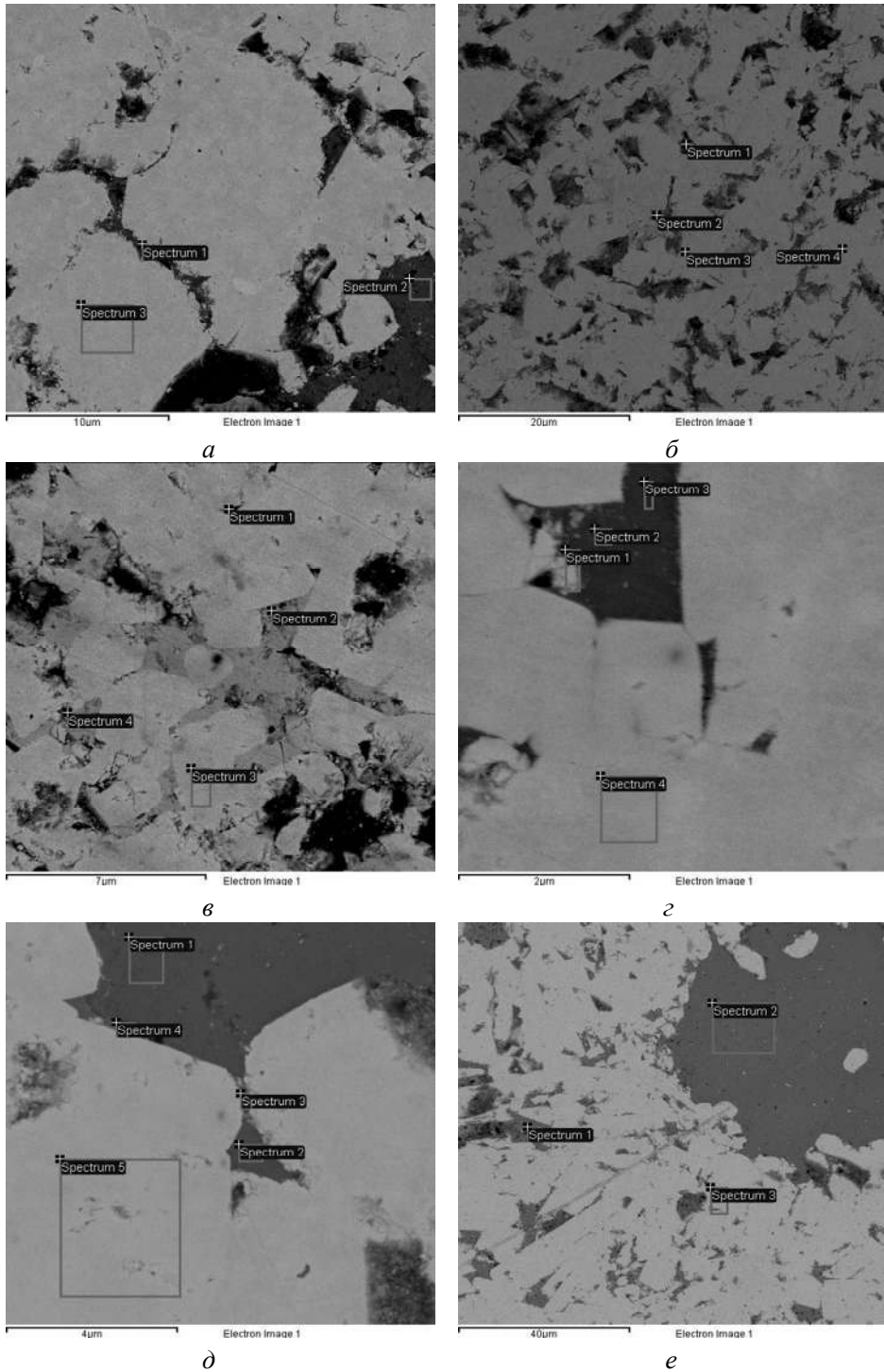


Рис. 3. СЕМ-зображення в композиційному контрасті мікроструктури спечених зразків 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д, е), 6 (е), 7 (ж), 8 (з) і 9 (и).

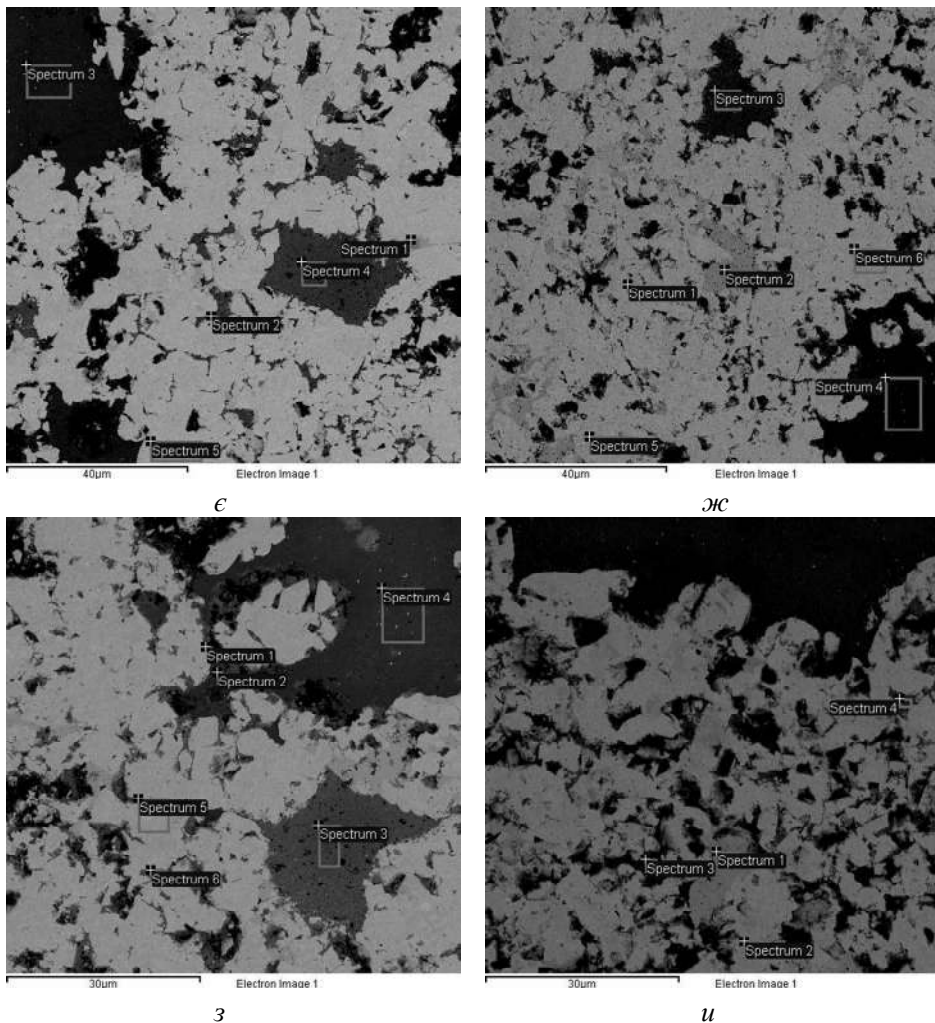


Рис. 3. (Продовження).

Таблиця 2. Елементний склад різних ділянок зразків 1–9, визначений з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

Зразок	Спектри	Вміст хімічних елементів, %				
		C	O	Co	Zr	W
1	1	11,73	2,23	45,95	–	40,09
	2	6,74	0,83	66,13	–	26,30
	3	9,34	–	–	–	90,66
2	1	23,90	10,26	0,85	–	64,99
	2	23,67	9,67	2,42	–	64,25
	3	10,73	–	–	–	89,27
	4	22,35	0,53	–	–	77,11
3	1	26,02	0,81	14,10	–	59,07
	2	13,47	1,15	17,92	–	67,46
	3	13,67	–	–	–	86,33
	4	13,20	1,64	16,15	–	69,01

Таблиця 2. (Продовження)

4	1	14,60	0,76	24,63	–	60,02
	2	15,18	0,53	64,58	–	19,71
	3	12,50	–	69,32	–	18,18
	4	11,93	0,45	–	–	87,63
5	1	9,89	21,95	–	68,16	–
	2	15,61	17,40	–	55,81	11,17
	3	16,64	0,97	–	–	82,39
	4	14,17	0,57	–	–	85,26
	5	9,72	–	–	–	90,28
5 ¹	1	10,93	1,64	68,68	–	18,76
	2	8,89	23,71	–	67,40	–
	3	9,74	0,68	–	–	89,58
6	1	6,52	1,87	16,39	–	72,22
	2	8,17	0,48	48,94	–	42,40
	3	8,65	24,62	–	66,73	–
	4	5,68	0,65	72,30	–	21,37
	5	9,30	0,60	–	–	90,10
7	1	12,16	1,05	–	–	86,79
	2	7,16	0,63	20,73	–	71,48
	3	7,52	1,06	66,17	–	25,25
	4	8,77	23,23	–	66,63	1,37
	5	9,26	0,51	–	–	90,23
	6	8,96	0,59	–	–	90,45
8	1	11,36	11,87	–	6,31	68,99
	2	8,93	22,14	–	68,93	–
	3	7,18	1,37	67,60	–	23,85
	4	8,23	23,61	–	65,96	2,19
	5	8,80	0,55	–	–	90,65
	6	8,07	1,41	28,39	–	62,13
9	1	6,41	0,53	19,69	–	73,37
	2	9,68	0,47	–	–	89,85
	3	8,36	21,70	–	69,93	–
	4	10,06	3,41	45,82	7,64	33,07

Аналіз співвідношення хімічних елементів показав в структурі зразка 1 наявність фаз WC (див. рис. 3, табл. 2, спектр 3), твердого розчину вуглецю і вольфраму в кобальті (див. рис. 3, табл. 2, спектр 2) та кобальту на міжзеренних границях (див. табл. 2, спектр 1). Отже на міжзеренних границях карбіду вольфраму відбувається формування або крупних ділянок кобальтової матриці, або прямого контакту зерен карбіду вольфраму. Це може негативно відображатися на міцності цього зразка. Загалом під час спікання зразка 1 структуроутворення обумовлено структурними перетвореннями в системі WC–Co(C, W), що узгоджується з результатами [51]. За незначного (від 0,5 до 1,5 %) вмісту мікропорошку ZrO₂ в структурі зразків 2–4 нових елементів не

виявлено. Фазовий склад в цих зразках аналогічний складу зразка 1 і відрізняється лише вмістом компонентів в твердих розчинах (див. рис. 3, табл. 2, спектри 1–4). Аналіз співвідношення хімічних елементів (W, Co, C, Zr) фаз в структурі зразка 5 показав присутність матричної фази WC (див. рис. 3, табл. 2, спектри 3–5) і нових фаз ZrO₂, ZrC, Co₃O₄ (див. рис. 3, д, табл. 2, спектри 1, 2). Аналіз співвідношення елементів (W, Co, C, Zr) на іншій ділянці цього зразка (див. рис. 3, е) також вказує на присутність фаз WC (спектр 3), ZrO₂, ZrC (спектр 2). Присутність кобальту на міжзеренних границях (див. рис. 3, е, табл. 2, спектр 1) свідчить про відсутність прямого контакту зерен карбіду вольфраму в цьому зразку, що може сприяти підвищенню його міцності. Мікроструктура спечених зразків 6–9 з більшим вмістом ZrO₂ більш дрібнозерниста і складається з тих самих фаз, що і зразок 5, їхній фазовий склад відрізняється лише вмістом елементів (див. рис. 3, е–и, табл. 2). Слід відзначити, що розподіл компонентів в цих зразках більш рівномірний, ніж в зразках, що містять меншу кількість добавки мікропорошку ZrO₂.

Порівняльний аналіз стану міжзеренних границь спечених зразків 1–9 дає можливість зробити висновок, що традиційна технологія спікання методом електричного плазово-іскрового спікання зразків, що не містять у складі діоксиду цирконію, призводить до виникнення або крупних ділянок кобальтової матриці, або границь прямого контакту зерен карбіду вольфраму. Введення в склад вихідних речовин добавки мікропорошків діоксиду цирконію, навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких і протяжних прошарків кобальтової матриці навіть між дрібними зернами карбіду вольфраму.

Можна впевнено стверджувати, що результати досліджень свідчать про ефективність технологічних прийомів з точки зору однорідності розподілення компонентів в об'ємі композита і забезпечення не тільки їхнього інгібуючого впливу на процеси рекристалізації карбідних зерен, але і здрібнювання. Усе це може впливати на фізико-механічні властивості зразків твёрдосплавних матриць і зразків КАМ на їхній основі.

Структура КАМ

На рис. 4 представлено СЕМ-зображення ділянок спечених зразків КАМ (зразки 10–12), що ілюструють особливості контакту алмаз–матриця.

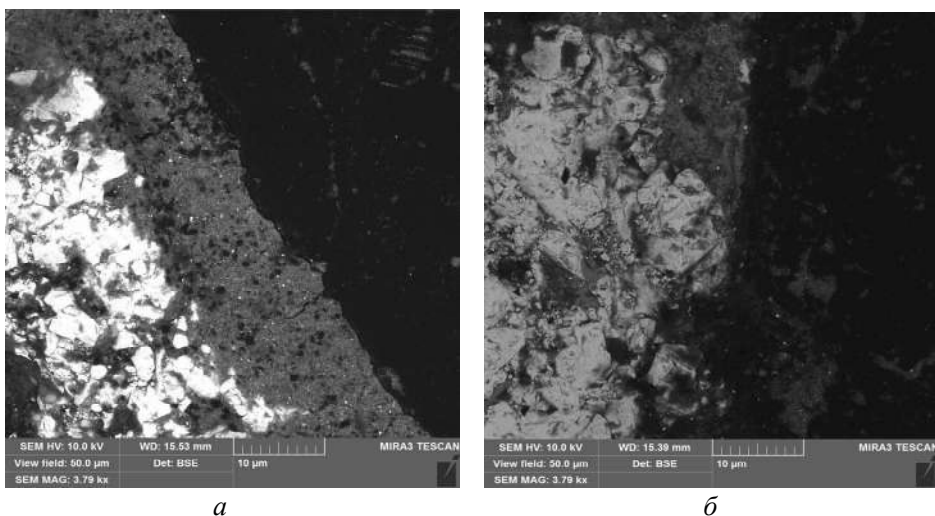
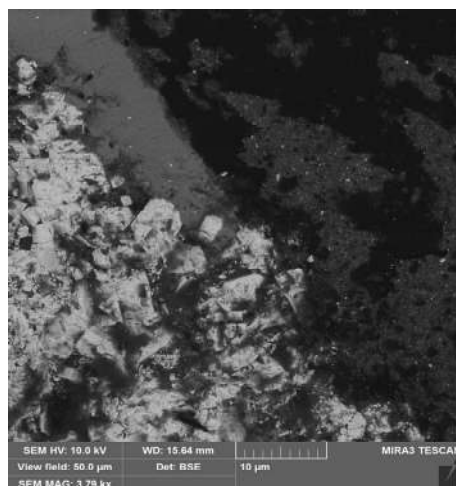


Рис. 4. СЕМ-зображення границі контакту (перехідної зони) алмаз–матриця в композиційному контрасті спечених зразків 10 (а), 11 (б), 12 (в).



6
Рис. 4. (Продовження).

У зразку 10 на границі поділу алмаз–матриця виявлено мікротріщини і пори, що може спричинити передчасне руйнування перехідної зони та зменшити здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від випадіння (див. рис. 4, *a*). Водночас в зразках 11 і 12, що містять у складі добавки ZrO_2 , контакт алмаз–матриця був щільним без видимих мікротріщин і пор (див. рис. 4, *б*, *в*). Приведені зображення наочно ілюструють ефект зменшення розміру зерен в зразках КАМ із вмістом ZrO_2 4 і 10 % (див. рис. 4, *б*, *в*) порівняно з вихідним зразком (див. рис. 4, *a*) та формування більш однорідної структури.

На рис. 5 представлено типові електронно-мікроскопічні зображення зразків КАМ 10–12 в композиційному контрасті із зонами проведення мікроаналізу.

Результати визначення елементного складу у ваговому співвідношенні наведено в табл. 3. В точкових спектрах зразків КАМ виявлено С, О, Со, Zr і W (рис. 5; табл. 3).

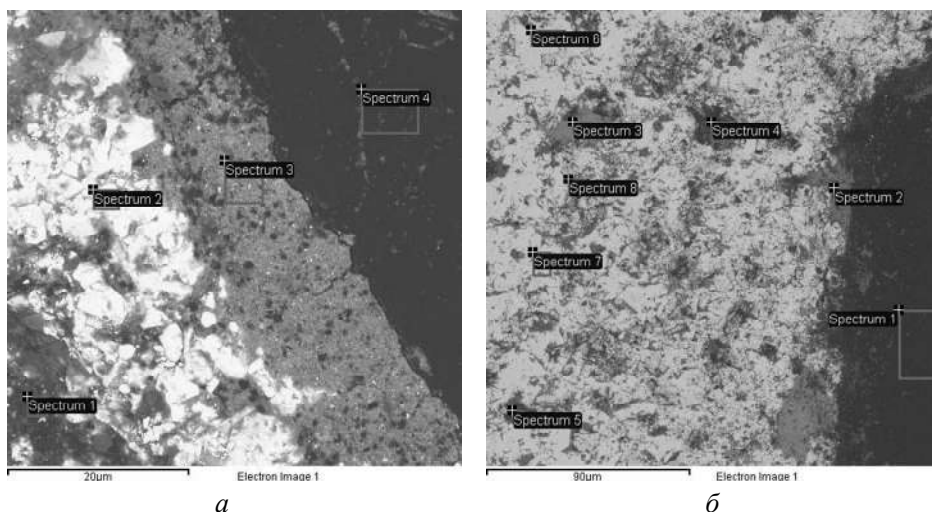
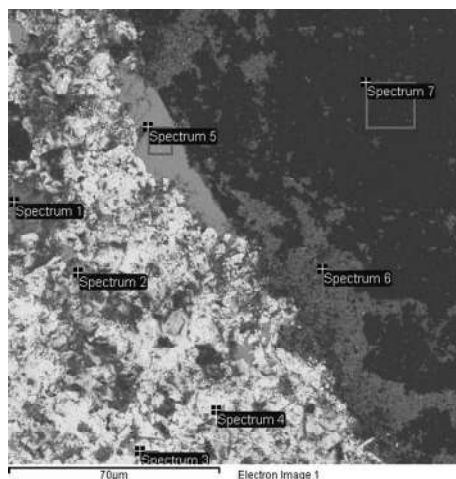


Рис. 5. СЕМ-зображення границі поділу алмаз–матриця в композиційному контрасті спечених зразків 10 (*a*), 11 (*б*), 12 (*в*).



6
Рис. 5. (Продовження).

Таблиця 3. Елементний склад різних ділянок зразків КАМ 10–12, визначений з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

Зразок	Спектри	Вміст хімічних елементів, %													
		C	N	O	Mg	Al	Si	S	Ti	Ca	Fe	Co	Zr	W	
10	1	47,07	3,40	18,46	0,24	0,57	1,96	0,59		2,06	2,97	5,23		17,43	
	2	11,77		1,38										86,85	
	3	41,73		17,61		0,40	4,56		0,51	0,41		2,66		32,14	
	4	99,07		0,93											
11	1	99,29		0,71											
	2	28,17		18,90			2,75				3,35	0,94	45,88		
	3	10,41		21,86									63,79	3,95	
	4	35,51		15,85		0,43	6,01	0,55	1,16	1,21	5,91	4,04	1,17	28,16	
	5	29,36		11,53	0,65	1,88	1,88	0,70		1,96	12,20	5,15		36,57	
	6	9,37		0,59										90,04	
	7	10,56		1,25										88,20	
	8	18,05		6,14							18,07			57,74	
12	1	28,28		20,46		0,53	0,57				3,00		47,16		
	2	14,18		24,37									61,44		
	3	9,36		0,68										89,96	
	4	7,78		0,82							78,37			13,03	
	5	7,47		23,88									68,65	0,00	
	6	58,51		15,75		0,30	2,18			0,44			7,40	15,43	
	7	99,26		0,74											

В спектрах 1 наявність N, Mg, Al, Si, S, Ca, Fe, 2 – Al, Si, Ti, Ca зразка 10, 4 – Al, Si, S, Ti, Ca, Fe, 5 – Mg, Al, Si, S, Ca, Fe зразка 11, 1 – Al, Si, Fe, 6 – Al, Si, Ca зразка 12 (див. табл. 3) обумовлено шаржуванням в процесі виготовлення шліфів цих зразків (алмазні зерна вкрай важко піддаються обробці

шліфувальними кругами, що і є причиною впровадження цих елементів в поверхню зразків). На основі даних мікрорентгеноспектрального аналізу виявлено, що зразок 10 складається з фаз $C_{\text{алмаз}}$ (див. спектр 4, табл. 3, рис. 5, *a*), WC (див. спектри 3) та твердого розчину вольфраму і вуглецю в кобальті (див. спектр 1, табл. 3, рис. 5, *a*). Загалом на стадії рідкофазного спікання зразка КАМ 10 структуроутворення в твердосплавній матриці обумовлено структурними перетвореннями в системі WC–Co(C, W), а в перехідній зоні алмаз–матриця WC–Co(C, W)–C (алмаз і графіт). Введення добавки ZrO_2 в кількості 4 % до складу композита (зразок 11) приводить до подрібнення структури (розміри основних складових, зокрема, карбіду вольфраму і кобальту зменшилися (див. рис. 4, *b* і *a* відповідно). В цьому разі контакт алмаз–матриця стає щільним і не містить тріщин, зазорів і пор. Структура зразка КАМ 11 сформована із зерен алмазу ($C_{\text{алмаз}}$), на поверхні якого знаходяться елементи Zr, O і C (див. спектр 2, рис. 5, *b*, табл. 3) і твердих розчинів, що містять вольфрам, цирконій, кобальт, і вуглець в різних поєднаннях (див. спектр 3–8, рис. 5, *b*, табл. 3). Слід звернути увагу на значне розчинення компонентів (окрім алмазних зерен) в системі $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$ (зразок 11). Так, якщо для системи $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ (зразок 10) характерна незначна розчинність компонентів один в одному, то в системі $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$ (зразок 11) має місце суттєве розчинення компонентів, що спричиняє зменшення їхніх розмірів в процесі спікання. Це свідчить про те, що додавання 4 % порошку ZrO_2 до складу зразка КАМ сприяє поліпшенню утримання алмазних зерен твердосплавною матрицею і, як наслідок, підвищує його зносостійкість.

Аналіз співвідношення хімічних елементів (C, W, Co, Zr, O) фаз в структурі зразка КАМ 12 також показав наявність дисперсно-зміцнюючої фази ZrO_2 (див. рис. 5, *в*, табл. 3, спектри 1, 2, 5 і 6). Мікроструктура цього зразка складається з матричного матеріалу (WC, Co, O) і включень $C_{\text{алмаз}}$, а також дисперсно-зміцнюючої добавки ZrO_2 , що міститься в твердосплавній матриці (див. рис. 5, *в*, табл. 2, спектри 1, 2 і 5) і на поверхні алмазних зерен (спектр 6) у вигляді включень. Слід зазначити, що розподіл частинок діоксиду цирконію в цьому зразку, включаючи і перехідну зону алмаз–матриця, є рівномірним.

Фрактографічний аналіз спечених зразків КАМ

На рис. 6 представлено СЕМ-зображення в композиційному (у пружно-відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті мікроструктури зламу зразка КАМ 10 ($C_{ZrO_2} = 0$) за різного збільшення. Аналіз показав, що під час випробування ударом за температури 20 °C злам спеченого зразка КАМ 10 (див. рис. 6, *a*, *b*), що не містить у складі добавки порошку ZrO_2 , відбувається по границі поділу алмаз–матриця. В цьому випадку алмазні зерна є цілими і неушкодженими (див. рис. 6, *a*, *b*), а поверхня зламу твердосплавної матриці (зворотна сторона зламу зразка) на мікро- і макрорівнях характеризується сильною рельєфністю і значною кількістю дефектів різної природи внаслідок відколювання зерен WC від алмазних зерен та руйнування перетинок між ними (див. рис. 6, *в*, *г*). Водночас в матриці присутні ділянки відриву і зсуву неправильної форми, які сильно спотворені. Тріщини і пори також спостерігали на зламі зразка. Слід зазначити, що для твердосплавної матриці характерне крихке кризьзеренне руйнування з візерунками на фасетках відколювання, яке подекуди перемежовувалося вузькими ділянками з елементами в'язкого рельєфу. Усе це свідчить про недостатню здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від передчасного випадіння в процесі роботи цього КАМ.

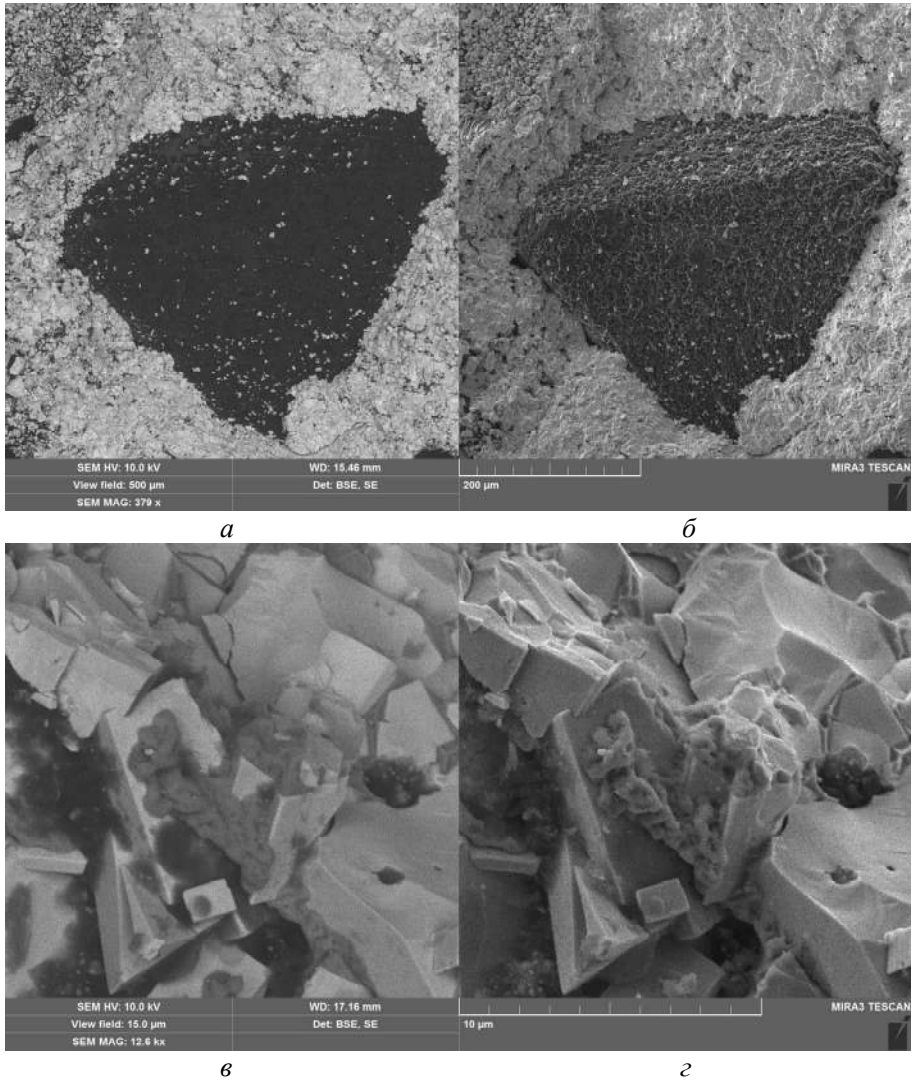


Рис. 6. SEM-зображення в композиційному (а, в) і морфологічному (б, г) контрасті мікроструктури зламу спеченого зразка КАМ 10.

Злам спеченого зразка КАМ 11 (рис. 7, а, б), що містить у складі 4 % ZrO_2 , проходить по тілу алмазного зерна, тобто руйнування алмазних зерен відбувається шляхом відколу. Слід зазначити, що діапазон розмірів зерен WC в матриці зразків КАМ 10 і 11 дещо відрізняється. Для зразка КАМ 10 він складає 3–8 мкм (див. рис. 6, в, г), а для зразка КАМ 11 — не перевищує 3 мкм (див. рис. 7, а, б). Крім цього контакт алмаз–матриця в зразку КАМ 11 щільний, що свідчить про міцний зв'язок алмазних зерен з матрицею, а на контакті алмаз–матриця в зразку КАМ 10 спостерігали зазори і несучільності (див. рис. 6, а, б), що вказує на менш міцний зв'язок алмазних зерен з матрицею.

Структура матриці зразка КАМ 11 порівняно зі зразком КАМ 10 стає більш дрібнозернистою, рельєфною і дефектною. Мікроструктура макрозламу матриці в зразках КАМ також відрізняється. В цілому найбільша щільність макроступенів, що беруть початок біля границі контакту алмаз–матриця, як і в цілому частинок алмазу, зруйнованих відколом і облямованих областями матриці зі ступенями, спостерігали для зразка КАМ 11 (див. рис. 7,

a, б), а найменша – для зразка КАМ 10 (див. рис. 6, *a, б*). Мікрорельєф відколу частинок алмазу в досліджуваних зразках КАМ також відрізняється. У зразку КАМ 10 відкол зазвичай відбувається від одного джерела напруги, що знаходиться на границі контакту частинки алмаза з матрицею, а в зразку КАМ 11 такі джерела тріщин формуються від перенапруг, що виникають в області частинок алмазу за рахунок всебічного їх стиснення матрицею. Оскільки в останньому випадку на поверхнях руйнування частинок алмазу формується сильно розвинений мікрорельєф з високою щільністю різнонаправлених сходинок відколу, то це вказує на множинне розгалуження руйнуючої тріщини (див. рис. 7, *a, б*).

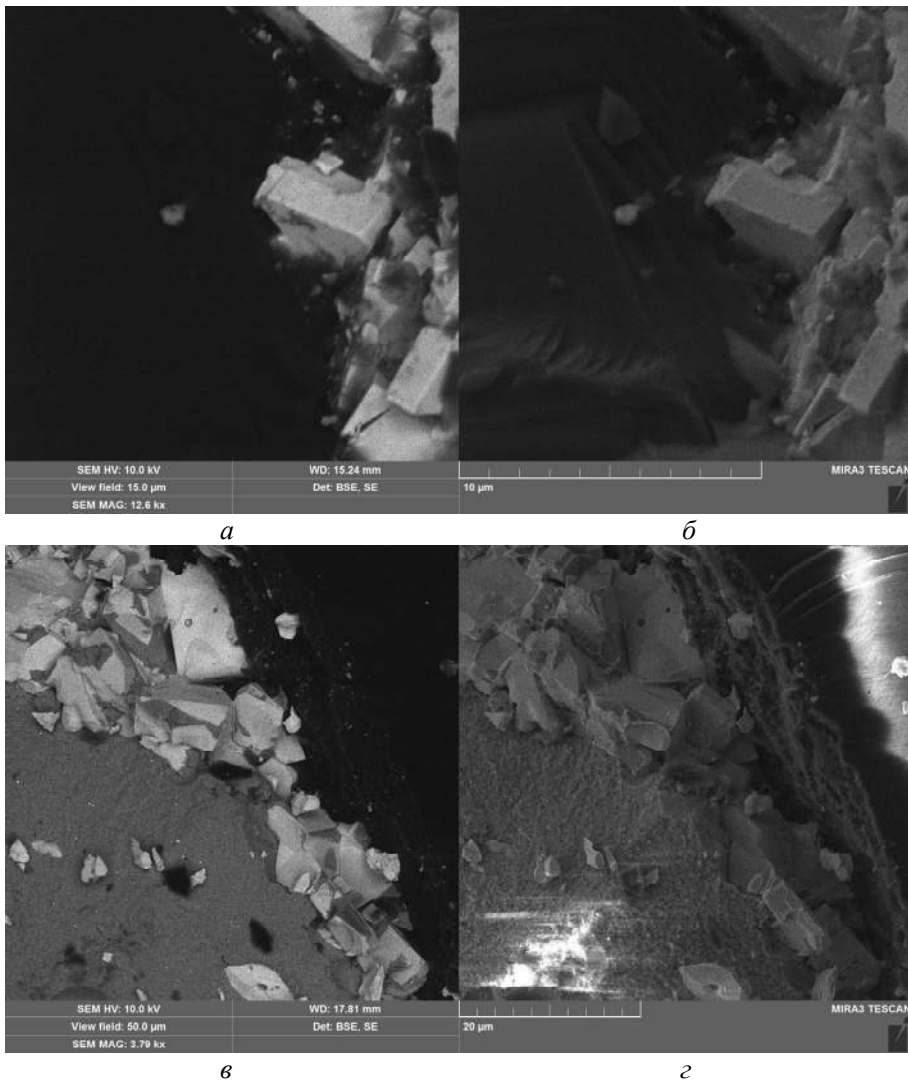


Рис. 7. СЕМ-зображення в композиційному (*a, в*) і морфологічному (*б, г*) контрасті мікроструктури зламу спечених зразків КАМ 11 (*a, б*) і 12 (*в, г*).

Отже, присутність добавки ZrO_2 , у складі КАМ перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбиду вольфраму за вмісту 4 %, що приводить до збільшення міжфазних поверхонь розділу у

композиті. За аналогією зі співвідношенням Холла–Петча [68], у такому випадку твердість і зносостійкість композита повинна збільшуватись. Важливим є також і те, що контакт алмаз–матриця щільний, що сприяє міцному зчепленню алмазних зерен з матрицею композита. Усе це свідчить про позитивний вплив добавки діоксиду цирконію на структуру і, як наслідок, на механічні та експлуатаційні властивості КАМ.

Зі збільшенням концентрації діоксиду цирконію у складі зразків КАМ якісних змін рельєфу зламів зразка КАМ 12 не спостерігали, однак виявлено більш високу адгезію між алмазними зернами і твердосплавною матрицею (рис. 7, в, з). Діапазон розмірів зерен WC в матриці зразка КАМ 12 порівняно зі зразками КАМ 10 і 11 дещо менший. Водночас поверхня зламу алмазного зерна зразка КАМ 12 більш рельєфна, ніж у зразків КАМ 10 і 11. Вплив добавки ZrO_2 на адгезію між алмазними зернами і твердосплавною матрицею аналізували морфологічні особливості поверхні зламів для спечених зразків КАМ.

На рис. 8 представлено СЕМ-зображення в композиційному (у пружно-відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті мікроструктури поверхні зламу зразків КАМ 10–12 за однакового збільшення. Мікроструктурні зображення поверхні після зламу (див. рис. 8, а, б) зразка КАМ 10 показують, що в твердосплавній матриці присутня значна кількість ямок, від поверхні яких відірвалися алмазні зерна. Це означає, що слабка адгезія між алмазними зернами і твердосплавною матрицею може спричинити передчасне випадіння алмазних зерен з матриці та зношування КАМ в процесі їх роботи. Водночас на поверхні зламу зразка КАМ 11, що містить у складі 4 % ZrO_2 , спостерігали лише одну ямку відриву (див. рис. 8, в, з), злам зразка в основному проходив по границі поділу алмаз–матриця, а поверхня сколювання алмазних зерен є рельєфною. Це означає, що додавання 4 % ZrO_2 до складу КАМ поліпшує адгезію між алмазними зернами і твердосплавною матрицею і, як наслідок, підвищує їхні механічні і експлуатаційні властивості. На відміну від зразків КАМ 10 і 11, в зразку КАМ 12, що містить у складі 10 % ZrO_2 , не виявлено алмазних зерен, які випали з твердосплавної матриці (див. рис. 8, д, е).

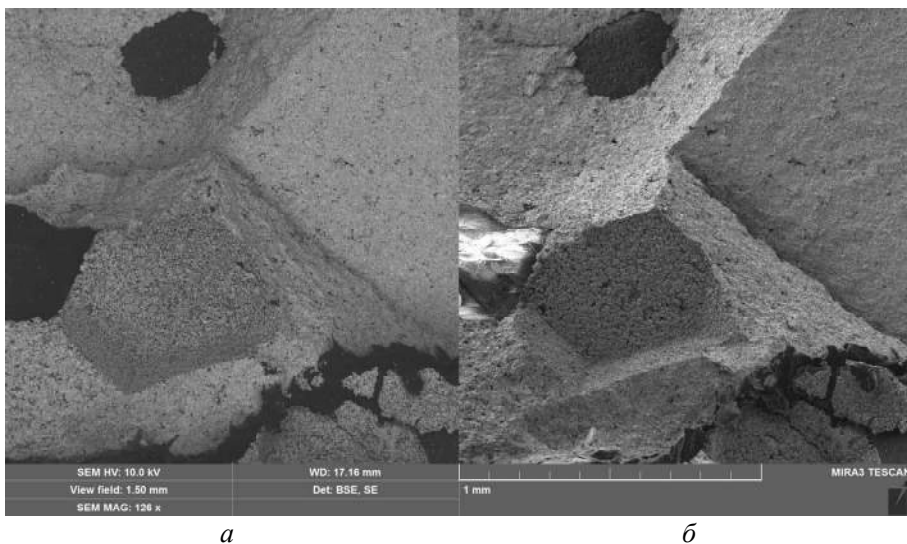


Рис. 8. СЕМ-зображення в композиційному (а, в) і морфологічному (б, з) контрасті мікроструктури зламу спечених зразків КАМ 10 (а, б), 11 (в, з) і 12 (д, е).

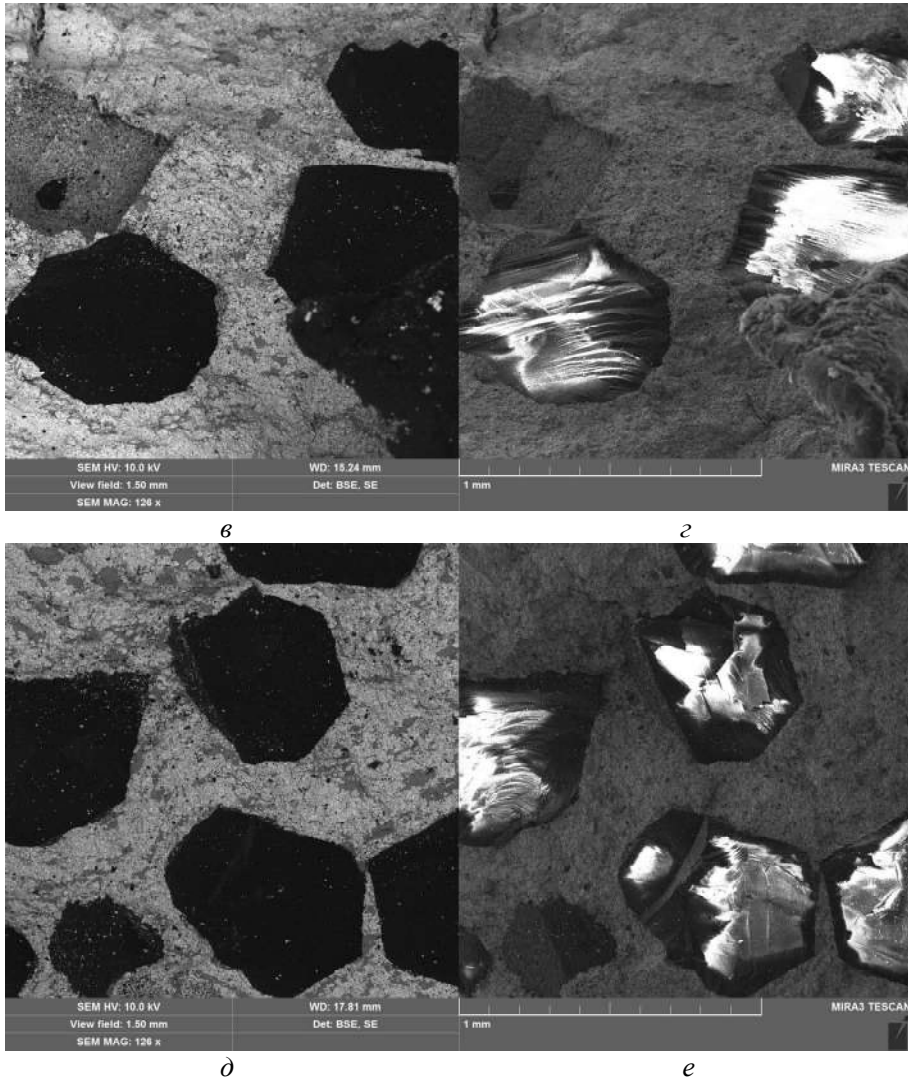


Рис. 8. (Продовження).

Остання обставина свідчить про наявність досить сильного хімічного зв'язку на контакті алмаз–матриця в зразку КАМ 12, що може значно поліпшити його механічні та експлуатаційні властивості.

Отже, додаючи необхідну кількість ZrO_2 до складу КАМ на основі 94WC–6Co-матриць, можна реалізувати потрібний ефект покращення їхніх механічних і експлуатаційних властивостей, а саме: забезпечити зменшення розміру зерен WC в процесі спікання з одного боку та хімічний зв'язок алмазних зерен з твердосплавною матрицею з іншого, а також надійне затиснення алмазних зерен матрицею композита. А це дозволить ефективно використати потенційну можливість алмазів в матриці протидіяти передчасному випадінню алмазних зерен з матриці і тим самим підвищити зносостійкість і продуктивність роботи інструментів. В [50–51] було відзначено, що забезпечення хімічних зв'язків на границі поділу алмаз–матриця в два рази підвищує зносостійкість КАМ на основі WC–Co-матриці. В [52, 69–75] також відзначено, що механічні властивості та зносостійкість в дрібнозернистих композиційних матеріалах вищі, ніж в грубозернистих аналогів.

ВИСНОВКИ

Виконані дослідження показали вплив добавок ZrO_2 різної концентрації на морфологію, структуру і утримання алмазних зерен твердосплавною матрицею зразків композиційних алмазовмісних матеріалів системи $C_{алмаз}-WC-6Co$, сформованих методом електричного плазмо-іскрового спікання. Характер і ефективність цього впливу залежить від концентрації ZrO_2 :

В спечених композитах, що не містять добавки ZrO_2 , виявлено формування прямого контакту зерен карбіду вольфраму та (або) формування крупних ділянок кобальтової фази. Введення до складу композита добавки ZrO_2 , навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких і протяжних прошарків кобальтової фази навіть між дрібними зернами WC.

Присутність ZrO_2 за вмісту 10 % у складі композиційних алмазовмісних матеріалів перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму з 5–15 до 1–5 мкм. Водночас спостерігали помітне зменшення розмірів конгломератів ZrO_2 і змінювання їхньої форми від кулястої до витягнутої. Структура матриці складається з фаз WC, ZrO_2 , ZrC, Co_3O_4 .

На стадії рідкофазного спікання зразка $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ структуроутворення в твердосплавній матриці обумовлено структурними перетвореннями в системі WC-Co(C, W), а в перехідній зоні алмаз-матриця WC-Co(C, W)-C (алмаз і графіт). Структура зразків КАМ, що містять добавки ZrO_2 , складається з фаз WC, Co, O, включень $C_{алмаз}$ і дисперсно-зміцнюючої добавки ZrO_2 .

Спечені КАМ складу $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ мають слабку адгезію між алмазними зернами і твердосплавною матрицею, що спричиняє передчасне випадіння алмазних зерен з матриці в процесі роботи. Додавання 4 і 10 % мікропорошку ZrO_2 приводить не тільки до формування однорідної зеренної структури, фазового складу матриці і напружень, що стискають алмазні зерна, зменшення середнього розміру зерен WC, але і до забезпечення сильної адгезії між алмазними зернами та матрицею, в результаті чого значно підвищується здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від передчасного випадіння під час роботи КАМ.

Використання добавок мікропорошку ZrO_2 за концентрації 4 і 10 % у складі композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ і застосування методу електричного плазмо-іскрового спікання в інтервалі температури 20–1350 °C за тиску 30 МПа впродовж 3 хв перспективно у разі виробництва КАМ з підвищеними механічними характеристиками для високоефективних бурових інструментів. Крім того, отримання композитів з добавками ZrO_2 забезпечує істотну економічну вигоду не тільки за рахунок зниження енергоспоживання в процесі спікання, а й за рахунок різкого зниження вартості композитів.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних тем відповідно до координаційних планів Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації № 0120U100105) і при підтримці Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP08857201).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що у них не має конфлікту інтересів.

V. A. Mechnik¹, Mirosław Rucki², B. T. Ratov³, N. A. Bondarenko¹,
E. S. Gevorkyan⁴, V. M. Kolodnitskyi¹, V. A. Chishkala⁵,
O. M. Morozova⁴, V. G. Kulich¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities in Radom,
Poland

³Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

⁴Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Structure of C_{diamond}–(WC–6Co)–ZrO₂ composite materials
formed by electric plasma-spark sintering

The effect of ZrO₂ additives with different (from 0 to 10 wt %) contents on the morphology, structure, and content of diamond grains in a carbide matrix of samples of composite diamond-containing materials (CDMs) of the C_{diamond}–(WC–6Co) system, formed by spark plasma sintering in the temperature range of 20–1350 °C at a pressure of 30 MPa for 3 min. Stable correlations have been established between the content of the ZrO₂ additive with the average grain size WC, microstructure parameters, and adhesion strength of diamond grains to the carbide matrix. It is shown that for the initial C_{diamond}–(WC–6Co) sample, a coarse-grained structure is formed in the carbide matrix both with direct contact of WC grains and with large areas of the cobalt binder, which is the cause of weak adhesion between diamond grains and the carbide matrix of premature loss of diamond grains from the matrix in the process of his work. After the addition of ZrO₂ micropowder to the composition of the composite, a finer-grained structure is formed in the carbide matrix with thin interlayers of the cobalt binder between the WC grains, which significantly enhances the adhesion between the diamond grains and the carbide matrix. As a result, the ability of the carbide matrix to retain diamond grains from their premature loss during the operation of the CDMs and their mechanical and operational properties increase. The greatest ability of the carbide matrix to keep diamond grains from preliminary precipitation is observed at a ZrO₂ content of 10 %. In addition, the production of precomposites with ZrO₂ additives provides significant economic benefits not only due to a reduction in energy consumption during the sintering process, but also due to a sharp decrease in the cost of composites.

Keywords: composite, cemented carbide, cobalt, zirconium dioxide, concentration, composition, electric plasma-spark sintering, adhesion.

1. Bondarenko N.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Sverkhverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no. 6. P. 3–17.
2. 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.
3. Piri M., Hashemolhosseini H., Mikaeil R., Ataei M., Baghbanan A. Investigation of wear resistance of drill bits with WC, Diamond-DLC, and TiAlSi coatings with respect to mechanical properties of rock. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2020. Vol. 87. art. 105113.
4. 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, nos. 1–2. P. 98–102.
5. Azcona I., Ordóñez 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.
6. Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by sparkplasma sintering. *Int. J. Refract. Metal Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 144–152.
7. 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.
8. Pat. 5773735 US. Dense fine grained mon tungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof / E. M. Dubensky, R. T. Nilsson. Publ. 1996.

9. 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.
10. Wang X., Fang Z., Sohn H.Y. Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process / ed. J. Engquist. *Proc. 2007 Int. Conf. Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Denver, US. 2007. P. 8–10.
11. Belnap D., Griffo A. Homogeneous and structured PCD/WC–Co materials for drilling. *Diam. Relat. Mater.* 2004. Vol. 13, no. 10. P. 1914–1922.
12. 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 Proc.* 2011, no. 2. P. 18–24.
13. Bondarenko N.A. ISM high-performance tools for drilling of oil and gas wells. Review. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 5. P. 355–364.
14. Christensen M., Wahnstrom G., Lay S. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 1515–1521.
15. 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.
16. Lisovsky A.F., Bondarenko N.A. The role of interphase and contact surfaces in the formations of structures and properties of diamond–(WC–Co) composites. A review. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 3. P. 145–155.
17. 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. Metals Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 184–191.
18. 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.
19. Bondarenko M.O., Davidenko S.A. The effect of doping on the structure and properties composite of diamond–(WC–Co) composite material. Review. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 5. P. 287–293.
20. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012. no. 3. P. 6–12.
21. Aleksandrov V.A., Akeksenko N.A., Mechnik V.A. Study of force and energy parameters in cutting granite with diamond disc saws. *Sov. J. Superhard Mater.* 1984. Vol. 6, no. 6. P. 46–52.
22. 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 Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 2. P. 146–153.
23. 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 Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 4. P. 393–396.
24. 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. *Sverkhverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
25. Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Mel'nichuk O.V., Zabolotnyj S.D. Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Sverkhverd. Mater.* 2005. Vol. 27, no. 1. P. 67–77.
26. Sveshnikov I.A., Kolodnitsky V.N. Optimization of the hard alloy cutter arrangement in the drilling bit body. *Sverkhverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no. 4. P. 70–75.
27. Zhang J. Effect of reduction and carbonization temperature of tungsten powder on WC phase substructure and mechanical properties of tungsten-cobalt alloy. *Cemented Carbide.* 1990. Vol. 1. P. 1–7.
28. Aleksandrov V.A., Mechnik V.A. Effect of heat conduction of diamonds and heat-exchange coefficient on contact temperature and wear of cutting disks. *Trenie Iznos.* 1993. Vol. 14, no. 6. P. 1115–1117.
29. Lihui Z., Kun L., Zhilin L. Study on the hardening and toughening mechanisms of WC–Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Rare Met. Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. P. 443–446.
30. 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.

31. Aleksandrov V.A., Zhukovskij A.N., Mechnik V.A. Temperature field and wear of inhomogeneous diamond wheel at convective heat exchange. *Trenie Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 1. P. 27–35.
32. Aleksandrov V.A., Zhukovskij A.N., Mechnik V.A. Temperature field and wear of heterogeneous diamond wheel under conditions of convectional heat transfer. Part 2. *Trenie Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 2. P. 196–201.
33. Li Z., Zhu L. Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains. *J. Central South University (Sci. Technol.)*. 2010. Vol. 41. P. 521–525.
34. Christensen M., Wahnstrom G., Lay S. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 1515–1521.
35. Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskiy V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Kosminov A.S., Borash A.R. Structure and properties of WC–Co composites with different CrB₂ concentrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhard. Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
36. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskiy V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A., Kosminov A.S., Shukmanova A.A. Phase formation and physicomechanical properties of WC–Co–CrB₂ composites sintered by vacuum hot pressing for drill tools. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44., no. 1. P. 1–11.
37. Николаенко С.В., Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Власова Н.М., Пугачевский М.А., Михайлов М.М., Крестьяникова Н.С. Использование нанопорошка Al₂O₃ в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8. *Вопросы материаловедения.* 2008. Т. 54. № 2. С. 100–105.
38. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Твердые сплавы WC–6 мас.% Co и WC–10 мас.% Co на основе нанокристаллических порошков. *Доклады академии наук.* 2011. Т. 439, № 2. С. 215–220.
39. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. Спекание нанопорошков WC и WC–Co с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания. *Доклады академии наук.* 2011. Т. 436, № 5. С. 623–626.
40. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М. Конструирование и использование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами. *Перспективные материалы.* 2012. № 5. С. 76–88.
41. Franca L.F.P., Mostofi M., Richard T. Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 73. P. 184 – 193.
42. Su W., Zou J., Sun L. Effects of nano-alumina on mechanical properties and wear resistance of WC–8Co cemented carbide by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92. art. 105337.
43. Sirota V.V., Gevorkyan É.S., Kovaleva M.G., Ivanisenko V.V. Structure and properties of nanoporous ceramic Al₂O₃ obtained by isostatic pressing. *Glass Ceram. (English translation of Steklo i Keramika)*. 2013. Vol. 69, nos. 9–10. P. 342–345.
44. Gevorkyan E., Rucki M., Panchenko S., Sofronov D., Chalko L., Mazur T. Effect of SiC addition to Al₂O₃ ceramics used in cutting tools. *Materials.* 2020. Vol. 13, no 22, art. 5195.
45. Yin C., Peng Y., Ruan J., Zhao L., Zhang R., Du Y. Influence of Cr₃C₂ and VC content on WC grain size, WC shape and mechanical properties of WC–6.0Co wt. % Co cemented carbides. *Materials.* 2021. Vol. 14, art. 1551.
46. Lu Z., Du J., Sun Y., Su G., Zhang C., Kong X., Kong X. Effect of ultrafine WC contents on the microstructures, mechanical properties and wear resistances of regenerated coarse grained WC–10Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 97, art. 105516.
47. García J., Ciprés V.C., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. P. 40–68.
48. Da Silva A.G.P., De Souza C.P., Gomes U.U., Medeiros F.F.P., Ciaravino C., Roubin M. A low temperature synthesized NbC as grain growth inhibitor for WC–Co composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 293. P. 242–246.
49. Zhao S.X., Song X.Y., Zhang J.X., Liu X.M. Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nano crystalline WC–Co alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 473. P. 323–329.

50. 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. *Sverkhverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
51. 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 $C_{\text{diamond}}\text{--VK6}$ and $C_{\text{diamond}}\text{--(VK6--CrB}_2\text{--W}_2\text{B}_5)$. *Fizicheskaya Mezomekhanika.* 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
52. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Dub S.N., Kolodnitskyi V.M., Nesterenko Yu.V., Kuzin N.O., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN metal matrix for diamond containing composites. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
53. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Storchak M., Dub S.N., Kuzin N.O. Physico-mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocomposites obtained by powder metallurgy methods. *Tribol. Ind.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 188–198.
54. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Formation of Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocrystalline matrix by vacuum hot pressing for diamond-containing composite. Mechanical and Tribological Properties. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no 6. P. 388–401.
55. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Effect of vacuum hot pressing temperature on the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
56. Han Y., Zhang S., Bai R., Zhou H., Su Z., Wu J., Wang J. Effect of nano-vanadium nitride on microstructure and properties of sintered Fe–Cu-based diamond composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 91. art. 105256.
57. Pat. 6617271 B1 USA, IC C04B 35/56. Tungsten carbide cutting tool materials / V.Y. Kodash, E.S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
58. de Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35, no. 4. P. 228–234.
59. 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.
60. Richard H.J.H., Patrick M.K., Barry C.M. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83, no. 3. P. 461–487.
61. Gaillard Y., Jiménez-Piqué E., Soldera F., Mücklich F., Anglada M. Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation. *Acta Mater.* 2008. Vol. 56, no 16. P. 4206–4217.
62. Yang Y., Luo L.-M., Zan X., Zhu X.-Y., Zhu L., Wu Y.-C. Synthesis of Y_2O_3 -doped WC–Co powders by wet chemical method and its effect on the properties of WC–Co cemented carbide alloy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92, art. 105324.
63. Gevorkyan E., Melnik O., Chishkala V. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on ZrO_2 –WC nanopowders. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9, art. 355.
64. Gevorkyan E., Prikhna T., Vovk R., Rucki M., Siemiątkowski Z., Kucharczyk W., Chishkala V., Chałko L. Sintered nanocomposites ZrO_2 –WC obtained with field assisted hot pressing. *Compos. Struct.* 2021. Vol. 259, no 1, art. 113443.
65. Gevorkyan E.S., Rucki M., Kagramanyan A.A., Nerubatskiy, V.P. Composite material for instrumental applications based on micro powder Al_2O_3 with additives nano-powder SiC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P 336–339.
66. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A. Effect of vanadium nitride additive on the structure and strength characteristics of diamond-containing composites based on the Fe–Cu–Ni–Sn matrix, formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 6. P. 423–434.
67. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite materials by hot pressing. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, no 1. P. 31–45.
68. Bl'anda M., Duszová A., Csanádi T., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J. Indentation fatigue of WC grains in WC–Co composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 3407–3412.

69. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Gevorkian E.S. Influence of the addition of vanadium nitride on the structure and specifications of a diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite system. *J. Frict. Wear.* 2018. Vol. 39, no. 2. P. 108–113.
70. Mechnyk V.A. Diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composite materials with predictable stable characteristics. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, no. 5. P. 591–600.
71. Mechnyk V.A. Regularities of structure formation in diamond–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ systems. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 49, no. 1. P. 93–101.
72. Mechnik V.A. Effect of hot recompaction parameters on the structure and properties of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂) composites. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. Vol. 52, nos. 11–12. P. 709–721.
73. Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Suprun M.V. Shrinkage and shrinkage rate behavior in C_{diamond}–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ system during hot pressing of pressureless-sintered compacts. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no 4. P. 232–240.
74. Chishkala V., Lytovchenko, S., Mazilin B., Gevorkyan E., Shkuropatenko V., Voyevodin V., Rucki M., Siemiątkowski Z., Matijošius J., Dudziak A., Caban J., Kilikevičius A. Novel microwave-assisted method of Y₂Ti₂O₇ powder synthesis. *Materials.* 2020. Vol. 13, art. 5621.
75. Mamalis A., Mechnik V., Morozow D., Ratov B., Kolodnitskyi V., Samociuk W., Bondarenko N. Properties of cutting tool composite material diamond–(Fe–Ni–Cu–Sn) reinforced with nano-VN. *Machines.* 2022. Vol. 10, no. 6, art. 410.

Надійшла до редакції 21.12.21

Після доопрацювання 18.01.22

Прийнята до опублікування 21.01.22