

Qianwei Zhang*, Kaihua Shi, Jinbao Gu, Kailin Dong,
Wei Zeng, Peng Wang, Yu Liao**

Research and Development Center, Zigong Cemented Carbide Co. Ltd,
Zigong, P.R. China

*zhangqianwei_lcy@outlook.com

**kaihua_shi@outlook.com

**Вплив вмісту вуглецю біля межі фази
зневуглецювання на фізико-механічні
властивості твердого сплаву
WC–6 % (за масою) Co**

Досліджено вплив вмісту вуглецю біля межі зневуглецювання на мікроструктуру та механічні властивості твердого сплаву WC–6 % (за масою) Co, отриманого традиційними методами порошкової металургії. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що вміст фази зневуглецювання збільшується зі зменшенням вмісту вуглецю. Твердий сплав WC–6 % (за масою) Co з меншим вмістом вуглецю має більш дрібний розмір зерна WC. Коерцитивна сила і твердість зразків зростають зі зменшенням розміру зерна. Магнітна сприйнятливість і границя міцності під час розтягування кобальту зменшуються зі збільшенням вмісту фази зневуглецювання, обумовленого зменшенням вмісту вуглецю. Твердий сплав WC–6 % (за масою) Co з високою абразивною стійкістю і без значного зниження границі міцності під час розтягування було отримано завдяки більш дрібним зернам і фазам зневуглецювання.

***Ключові слова:** твердий сплав, розмір зерна, фаза зневуглецювання, абразивна стійкість, границя міцності під час розтягування.*

ВСТУП

Тверді вольфрамокобальтові сплави (WC–Co) широко використовують в багатьох галузях (таких, як гірничодобувна промисловість, ремонт автомобільних магістралей, обробка прес-форм, тощо) завдяки їхній високій міцності, твердості та абразивній стійкості [1–3]. Однак у зв'язку зі швидким розвитком промисловості до терміну служби твердого сплаву також висувають більш високі вимоги [4]. Для подальшого поліпшення механічних властивостей твердих сплавів WC–Co було проведено оптимізацію вмісту вуглецю [5–7], розміру зерна WC [8–10], вмісту кобальту [11–13] та добавок [14–16]. Хоча абразивну стійкість твердих сплавів WC–Co було підвищено за допомогою вищезгаданого підходу, в'язкість руйнування твердих сплавів WC–Co зменшилася. Отже, питання підвищення зносостійкості твердих сплавів WC–Co без зменшення границі міцності під час розтягування привернуло увагу багатьох дослідників [17–19].

Для подальшого вирішення протиріччя між міцністю під час розтягування і абразивною стійкістю досліджували побудову двозеренної структури [20, 21], градієнт кобальту [22–24] та дисперсійне зміцнення кобальтової зв'язки [18, 25, 26] твердих сплавів WC–Co. Зокрема, дисперсійне зміцнення кобаль-

тової зв'язки вважається ефективним способом підвищення абразивної стійкості твердих сплавів WC–Co. У [26] осаджували частинки знеуглецювання в кобальтовій зв'язці за допомогою криогенної обробки і виявили, що абразивну стійкість твердих сплавів WC–Co було підвищено завдяки внеску фази знеуглецювання. Добре відомо, що фаза знеуглецювання також може бути утворена за допомогою контролю вмісту вуглецю в твердих сплавах WC–Co. В [27] (1989 р.) оцінювали термодинамічні властивості системи Co–W–C за допомогою методу CALPHAD і представили нову фазову діаграму системи Co–W–C у разі постійного вмісту 6 % Co¹ (рис. 1). Фаза знеуглецювання випадає в осад у системі Co–W–C, оскільки вміст вуглецю поступово зменшується. В інших дослідженнях вчені виявили, що хоча тверді сплави WC–Co з фазою знеуглецювання мають високу абразивну стійкість, міцність під час розтягування також дуже низька через те, що фаза знеуглецювання є твердою та крихкою [28, 29]. Тому вміст вуглецю в чистих твердих сплавах WC–Co зазвичай перевищує теоретичний рівень (6,13 %). Крім того, варто зазначити, що було приділено більше уваги фазі макроскопічного знеуглецювання під час дослідження впливу декарбонізації на механічні властивості твердих сплавів WC–Co [24, 30, 31]. Було детально вивчено вплив вмісту вуглецю, значно нижчого, ніж вміст його біля межі розділу фаз знеуглецювання, на механічні властивості твердих сплавів WC–Co. Проте також варто дослідити вплив вмісту вуглецю поблизу межі фази знеуглецювання твердих сплавів WC–Co на механічні властивості твердих сплавів WC–Co.

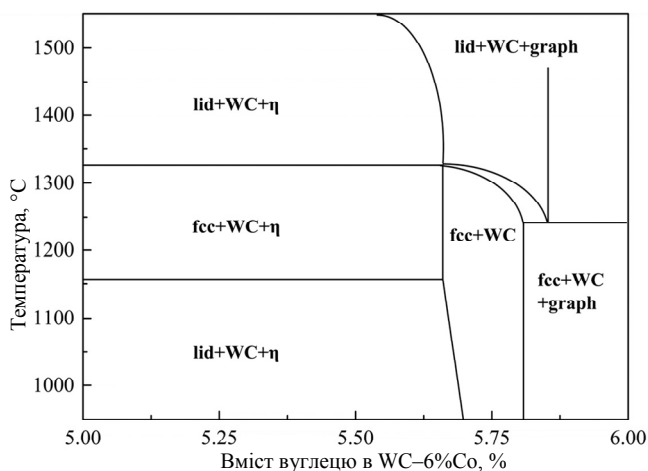


Рис. 1. Політермічний переріз (WC+6 %Co)–C фазової діаграми системи Co–W–C.

Метою даної роботи було отримання твердих сплавів WC–6 %Co з різним вмістом вуглецю і системне дослідження впливу вмісту вуглецю біля межі фази знеуглецювання на мікроструктуру та фізико-механічні властивості твердого сплаву WC–6 %Co.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Підготовка

Для отримання карбідів WC–6 %Co з фазою знеуглецювання як сировину використовували карбід вольфраму (WC), вольфрам (W), кобальт (Co), карбід

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

танталу (TaC), як сполучний і активний агенти використовували парафін і стеаринову кислоту відповідно. Розмір частинок сировини наведено в таблиці. Спочатку сировину зважували та розмелювали зі сплавами та гексаном упродовж 14 год, серед яких кількість TaC становила 0,2 %. Враховуючи зменшення Co в процесі спікання, його кількість, що додавали, становила 6,2 %. Далі отриману суспензію пропускали крізь сито, а потім сушили за температури 75 °С. Висушену суміш пресували в гранули за тиску 5 МПа. Нарешті, сирі гранули спікали за температури 1460 °С упродовж 40 хв за тиску газу аргону 5 МПа для отримання зразків твердого сплаву WC–Co. Зразки твердого сплаву WC–6 %Co з різним вмістом вуглецю (вагові співвідношення вмісту вуглецю становили 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 %) було отримано додаванням різної кількості порошку W.

Розмір зерна порошків

Порошки	WC	W	Co
Розмір зерна, мкм	24–30	0,3–0,4	~1

Характеристика

Рентгенограми зразків твердого сплаву WC–Co отримано методом дифракції рентгенівських променів (D/max-UltimaIV, 40 кВ, 40 мА, “Rigaku”, Японія) CuK α -випромінювання. Поверхню зразка полірували та піддавали корозії, а потім проводили металографію за допомогою металографічного мікроскопа (DMI5000 M, “Zeiss”, Німеччина). Твердість зразків вимірювали апаратом Роквелла (ARK-600, “Mitutoyo”, Японія). Коерцитивну силу визначали за допомогою коерцитиметра (YSK-IV, “Changsha Xian You”, Китай). Магнітну сприйнятливість кобальту вимірювали кобальтовим магнітометром (D6035, “Setaram”, Франція). Густина твердосплавних зразків визначали методом гідростатичного зважування. Міцність зразків під час розтягування досліджували за допомогою електронної універсальної випробувальної машини (СMT5305, МТС, США). В’язкість руйнування зразків досліджували за допомогою випробувальної машини Vickers (HV-114, “Mitutoyo”, Китай). Абразивну стійкість зразків визначали твердосплавним приладом MSL-40, “Shidaishijin”, Китай.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура

Рентгенограми твердого сплаву WC–6 %Co з різним вмістом вуглецю, наведено на рис. 2, а. Встановлено, що всі зразки мають фазу WC, яка відповідає стандартній картці (JCPDS № 73-0471). Твердий сплав WC–6 %Co з вмістом вуглецю 5,59 % має слабкий дифракційний пік біля 43,8°, що свідчить про те, що присутня фаза зневуглецювання, оскільки положення головного дифракційного піку фази зневуглецювання знаходиться в цій області ($43^\circ < 2\theta < 44,8^\circ$) [32, 33]. Для подальшого підтвердження присутності фази зневуглецювання в інших зразках було проведено тонке сканування дифракційного піку в діапазоні $43^\circ < 2\theta < 44,8^\circ$ (рис. 2, б). Твердий сплав WC–6 %Co з вмістом вуглецю 5,65 і 5,71 % також мають фазу зневуглецювання, але дифракційний пік зразка стає слабкішим зі збільшенням вмісту вуглецю, що вказує на поступове зменшення вмісту фази зневуглецювання.

Для виявлення впливу вмісту вуглецю на розмір зерна та фазу зневуглецювання твердого сплаву WC–6 %Co на рис. 3 представлено топографію поверхні. Твердий сплав WC–6 %Co з вмістом вуглецю 5,59 % має очевидну

фазу зневуглицювання (так звану фазу η), що узгоджується з результатом дослідження за допомогою рентгенівської дифракції. Твердий сплав WC–6%Co з вмістом вуглецю 5,65, 5,71 і 5,77 % не має макроскопічної фази зневуглицювання. Варто зазначити, що результати рентгеноструктурного аналізу твердих сплавів WC–6%Co з вмістом вуглецю 5,65 та 5,71 % вказують на наявність фази зневуглицювання. Це може бути пов'язано з розміром фази зневуглицювання в субмікронному або навіть більш дрібному масштабі. Для подальшого вимірювання розміру зерна зразка було проведено кислотну корозію зразка. Середній розмір зерен твердих сплавів WC–6%Co із вмістом вуглецю 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 % становлять 2,93, 3,25, 4,02 і 4,54 мкм, відповідно, що вказує на те, що розмір зерна WC зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю. Це пояснюється існуванням фази зневуглицювання, що пригнічує зростання зерна [30, 34]. Крім того, методом гідростатичного зважування визначали густину твердих сплавів WC–6%Co із вмістом вуглецю. Рівень пор у всіх зразках становить A02B00. Густина твердих сплавів WC–6%Co із вмістом вуглецю 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 % становить 15,0, 15,01, 14,97 і 14,71 г/см³ відповідно. Таким чином, густина зменшувалася зі збільшенням вмісту вуглецю.

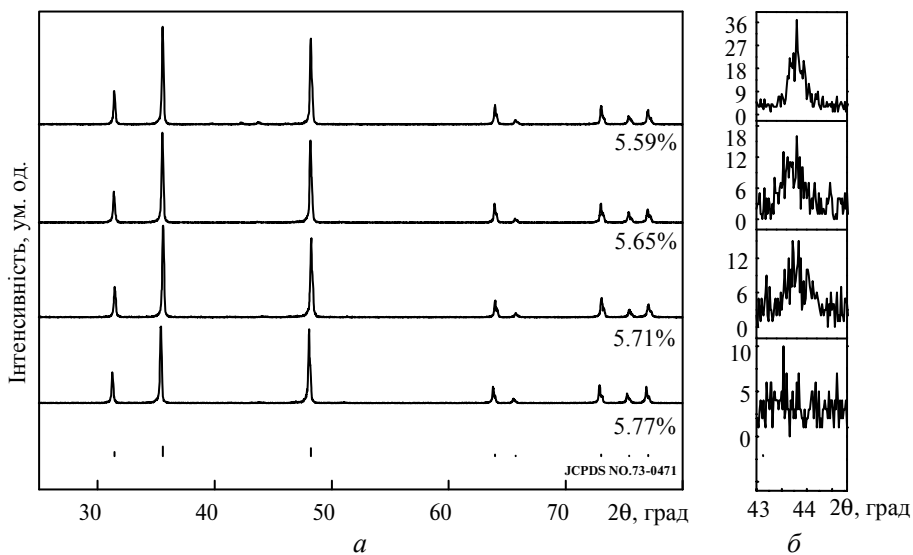


Рис. 2. Рентгенограма твердого сплаву WC–6%Co з різним вмістом вуглецю (а) та збільшене зображення рентгенограми в діапазоні $43^\circ < 2\theta < 44,8^\circ$ (б): 5,59 (1), 5,65 (2), 5,71 (3), 5,77 (4) %.

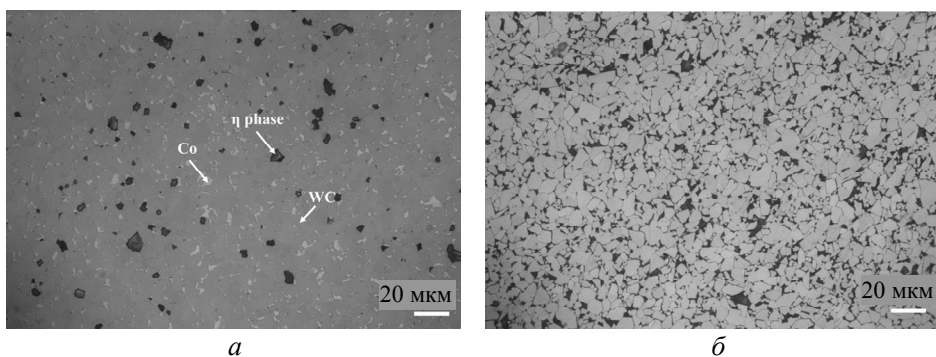
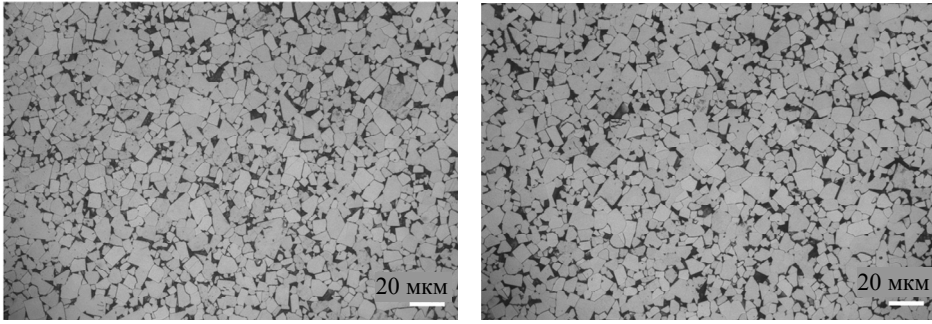


Рис. 3. Топографія поверхні твердого сплаву WC–6%Co з різним вмістом вуглецю: 5,59 (а), 5,65 (б), 5,71 (в), 5,77 (г) %.



а

б

Рис. 3. (Продовження).

Фізико-механічні властивості

Магнітна сприйнятливість і коерцитивна сила кобальту. На рис. 4 показано зміну магнітної сприйнятливості кобальту та коерцитивної сили твердого сплаву WC–6 %Co з різним вмістом вуглецю. По-перше, коерцитивна сила твердих сплавів WC–6 %Co з вмістом вуглецю 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 % становить 7,0, 6,8, 5,2 і 4,5 КА/м відповідно. Коерцитивна сила зразків поступово зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю. Це узгоджується з попередніми повідомленнями [35] і в основному пов'язано з розміром зерна WC [36]. Загалом зразок з меншим зерном має більшу коерцитивну силу [35]. По-друге, магнітна сприйнятливість кобальту твердого сплаву WC–6 %Co із вмістом вуглецю 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 % становлять 4,35 і 70,2 %, 4,53 і 73,1 %, 5,3 і 85,5 %, 6,03 та 97,3 % відповідно, що свідчить про те, що вона зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю. Цей результат в основному зумовлений утворенням фази знеуглецювання без магнетизму. Фаза знеуглецювання має багато хімічних форм, таких як Co_3W , Co_2W_4C і Co_3W_3C [37, 38]. За результатами рентгенівської дифракції та скануючої електронної мікроскопії, вміст фази знеуглецювання поступово збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю. Тому магнітна сприйнятливість кобальту зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю. Крім того, зразок із вмістом вуглецю 5,77 % не має фази

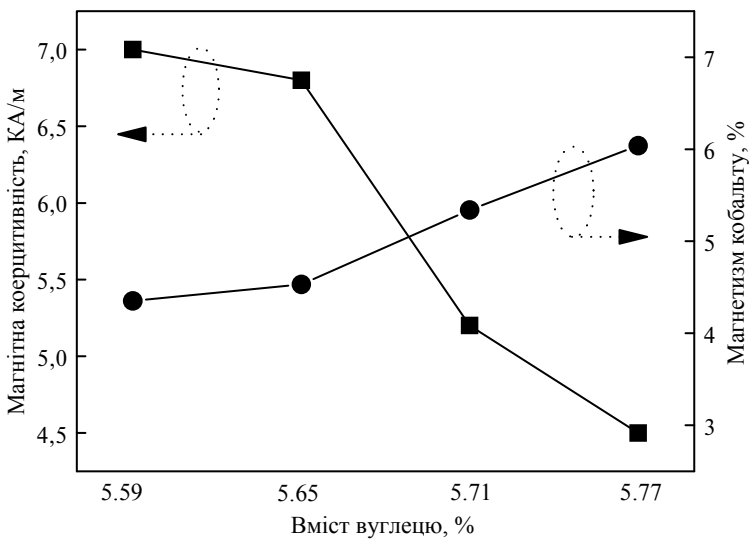


Рис. 4. Магнітна сприйнятливість (1) та коерцитивна сила (2) кобальту твердих сплавів WC–6 %Co з різним вмістом вуглецю.

зневуглецювання, але відносна магнітна сприйнятливість кобальту не досягає 100 %, що обумовлено випарюванням кобальту в процесі спікання.

Твердість і стійкість до вигину. Щоби краще зрозуміти вплив вмісту вуглецю на механічні властивості твердого сплаву WC–6 %Co, було досліджено твердість за Роквеллом, границю міцності під час розтягування і в'язкість руйнування зразків. Твердість за Роквеллом твердих сплавів WC–6 %Co із вмістом вуглецю 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 % становить 88,2, 87,7, 87,3 і 87,0 відповідно. Результати показали, що зразок з меншим вмістом вуглецю має вищу твердість через менший розмір зерна [39]. На рис. 5 показано границю міцності під час розтягування і в'язкість руйнування зразків з різним вмістом вуглецю.

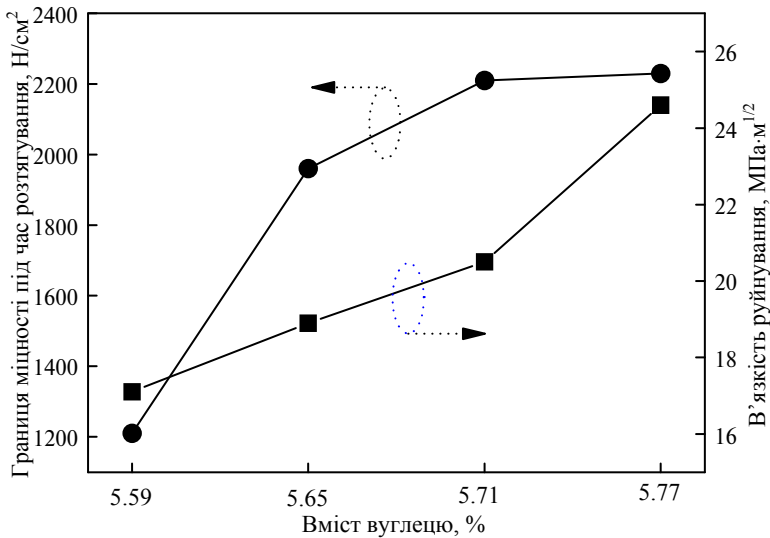


Рис. 5. Границя міцності під час розтягування (1) і в'язкість руйнування (2) сплаву WC–6 %Co.

Границя міцності під час розтягування твердого сплаву WC–6 %Co з вмістом вуглецю 5,77, 5,71, 5,65 і 5,59 % становить 2230, 2210, 1960 і 1210 Н/см² відповідно. Границя міцності під час розтягування зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю. Загалом, тверді сплави WC–Co з меншим розміром зерна мають вищу границю міцності під час розтягування за умови однакового вмісту кобальту [40]. Однак в цій роботі все було навпаки, оскільки зразок з меншим розміром зерна також має більше зневуглецьованих фаз. Варто зазначити, що результати рентгенодифракційного дослідження показали, що твердий сплав WC–6 %Co з вмістом вуглецю 5,71 % має зневуглецьовану фазу, але границя міцності під час розтягування істотно не зменшується. Це може бути пов'язано з тим, що внесок дрібних зерен більший, ніж внесок зневуглецьованої фази. Однак із поступовим збільшенням зневуглецьованої фази та її розміру, що стає більш значним та очевидним, дрібні зерна не можуть відігравати достатньої компенсаційної ролі і границя міцності під час розтягування починає значно зменшуватися.

В'язкість руйнування твердих сплавів WC–6 %Co з різним вмістом вуглецю було отримано з рівняння

$$W_k = 0,0028 \sqrt{\frac{1,8544P}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2}} \sqrt{\frac{P}{l_1 + l_2 + l_3 + l_4}}, \quad (1)$$

де P – прикладена сила; d_1 і d_2 – довжини діагоналі відбитка; l_1 , l_2 , l_3 і l_4 – довжини тріщини по чотирьох краях відбитка. В'язкість руйнування твердих сплавів WC–6 %Co із вмістом вуглецю 5,77, 5,71, 5,65 і 5,59 % становить 24,6, 20,5, 18,9 і 17,1 МПа·м^{1/2} відповідно. Тенденція зміни в'язкості руйнування подібна до зміни границі міцності під час розтягування.

Абразивна стійкість. На рис. 6 показано залежність абразивної стійкості (A) твердого сплаву WC–6 %Co від вмісту вуглецю. Як абразив використовували частинки Al₂O₃, а абразивну стійкість визначали за допомогою випробувальної машини. Значення A отримували за формулою

$$A = \frac{m_1 - m_2}{1000D} 10^5, \quad (2)$$

де m_1 і m_2 – маса зразка до та після випробування відповідно; D – густина зразка. Значення A для зразків із вмістом вуглецю 5,59, 5,65, 5,71 і 5,77 % становлять 3,22, 4,73, 5,45 і 6,41 см³/10⁵·г відповідно, що вказує на те, що абразивна стійкість зразків зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю. Тобто, зразок з меншим вмістом вуглецю має кращу абразивну стійкість. Це пояснюється впливом меншого розміру зерна WC і присутності фази знеуглецювання. З одного боку, наявні дослідження показали, що тверді сплави WC–Co з меншим розміром зерна мають кращу абразивну стійкість за умови постійного вмісту кобальту [9]. З іншого боку, вміст фази знеуглецювання збільшується зі зменшенням вмісту вуглецю, що сприяє підвищенню абразивної стійкості, оскільки фаза знеуглецювання має кращі характеристики корозійної стійкості, твердості та крихкості. Варто зазначити, що твердий сплав WC–6 %Co із вмістом вуглецю 5,59 % має найкращу абразивну стійкість, але також найнижчу границю міцності під час розтягування і найменшу в'язкість руйнування. Отже, твердий сплав WC–6 %Co із вмістом вуглецю 5,65 і 5,71 % має кращі комплексні механічні властивості. Як висновок, розумне використання фази знеуглецювання є ефективним способом підвищення абразивної стійкості твердого сплаву WC–Co без істотного зниження границі міцності під час розтягування.

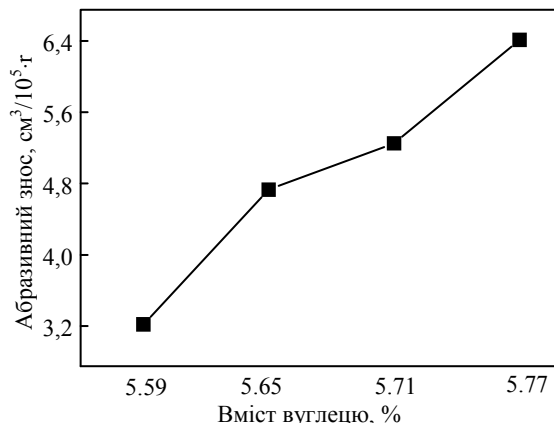


Рис. 6. Залежність абразивної стійкості твердого сплаву WC–6 %Co від вмісту вуглецю.

ВИСНОВКИ

Системне дослідження впливу вмісту вуглецю біля межі знеуглецювання на мікроструктуру та властивості твердих сплавів WC–6 %Co, отриманих традиційними методами порошкової металургії, показало, що вміст фази

зневуглецювання збільшується зі зменшенням вмісту вуглецю і поступово зменшується розмір зерен WC зі зменшенням вмісту вуглецю.

Коерцитивна сила та твердість зразків зростають із зменшенням розміру зерна WC. Зі збільшенням вмісту фази зневуглецювання за рахунок зменшення вмісту вуглецю зменшуються магнітна сприйнятливість та границя міцності кобальту під час розтягування.

Твердий сплав WC–6 %Co із вмістом вуглецю 5,71 % має кращі комплексні механічні властивості (високу абразивну стійкість і відсутність значного зниження границі міцності під час розтягування) завдяки більш дрібним зернам WC і певній кількості фази зневуглецювання.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Конфліктів для оголошення нема.

ФІНАНСУВАННЯ

Ця робота була підтримана проектом розвитку нового бренду Milling Gear у Zigong Cemented Carbide Co., LTD (Грант № 21371).

Qianwei Zhang, Kaihua Shi, Jinbao Gu, Kailin Dong, Wei Zeng,
Peng Wang, Yu Liao
Research and Development Center, Zigong Cemented Carbide Co. Ltd,
Zigong, P. R. China
Effect of carbon content near the decarbonization phase
boundary on the physical and mechanical properties
of WC–6 wt % Co cemented carbide

The effect of the carbon content near the decarbonization phase boundary on the microstructure and mechanical properties of the WC–6 wt % Co cemented carbide obtained by traditional methods of powder metallurgy was studied. XRD results indicate that the content of the decarbonization phase increases with decreasing carbon content. The WC–6 wt % Co cemented carbides with lower carbon content have a finer grain size of WC. The magnetic coercivity and hardness of the samples increase with decreasing grain size. The cobalt magnetic and transverse rupture strength decrease as the content of the decarbonization phase increases due to the decrease in carbon content. WC–6 wt % Co cemented carbides with excellent abrasive resistance and no significant reduction in transverse rupture strength were obtained by finer grains and decarbonization phases.

Keywords: cemented carbide, grain size, decarbonization phase, abrasive resistance, transverse rupture strength.

1. Lisovsky A.F., Role of materials science in increasing the efficiency of a rock-crushing tool equipped with WC–Co cemented carbide inserts: a review. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 4. P. 203–222.
2. Katiyar P.K., Singh P.K., Singh R., Kumarc A.L. Modes of failure of cemented tungsten carbide tool bits (WC/Co): A study of wear parts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 54. P. 27–38.
3. Andreiev I.V., Gnatenko I.O., Lysovenko S.O., Gargin V. G. Influence of high pressure and temperature on the structure and properties of the WC–6Co hard alloy. *J. Superhard Mater.*, 2018. Vol. 40, no.2. P. 127–130.
4. Li L., Wei Q.p., Ma L., Luo Y.J., Zhou K.C., Yi M.K., Deng B., Chen Y.B. Preparation of cemented carbide diamond films by gaseous boronizing pretreatment combines with self-assembly seeding process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 87. P. 105173.
5. Kim S., Han S.H., Park J.K., Kim H.E., Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering, *Scripta Mater.*, 2003. Vol. 48, no. 5. P. 635–639.

6. Yang Q.M., Yu S.S., Zheng C.L., Liao J.X., Li J.Z., Chen L.Y., Guo S.D., Ye Y.W., Chen H. Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbides with plate-like WC grain. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, no. 2. P. 1824–1829.
7. Gu L., Huang J., Xie C. Effects of carbon content on microstructure and properties of WC–20Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 42. P. 228–232.
8. Liu C., Liu Y., Ma Y.Z., Liu W.S., He Y.H. Influence of μ -size WC on the Corrosion Behavior of Ultrafine WC/WC–Co Cemented Carbides. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 5. P. 334–344.
9. Saito H., Iwabuchi A., Shimizu T. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear.* 2006. Vol. 261, no. 2. P. 126–132.
10. Makhele-Lekala L., Luyckx S., Nabarro F.R.N. Semi-empirical relationship between the hardness, grain size and mean free path of WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19, no. 4–6. P. 245–249.
11. Liu K., Wang Z.H., Yin Z.B., Cao L.Y., Yuan J.T. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC–Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, no. 15. P. 18711–18718.
12. Wang H., Webb T., Bitler J.W. Study of thermal expansion and thermal conductivity of cemented WC–Co composite. *Int. J. Refract. Met. H.* 2015. Vol. 49. P. 170–177.
13. Fang Z.Z. Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23, no. 2. P. 119–127.
14. Acchar W., Zollfrank C., Greil P. Microstructure and mechanical properties of WC–Co reinforced with NbC. *Mater. Res.* 2004. Vol. 7, no. 3. P. 445–450.
15. Jaroenworarluck A., Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T., Taniuchi T., Okada K., Tanase T. Segregation of vanadium at the WC/Co interface in VC-doped WC–Co. *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, no. 9. P. 2450–2452.
16. Bondarenko M.O., Davidenko S.A., The effect of doping on the structure and properties of the diamond–(WC–Co) composite material. Review, *J. Superhard Mater.*, 2020. Vol. 42, no. 5. P. 287–293.
17. Gao Y., Luo B.H., He K.J., Zhang W.W., Bai Z.H. Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC–Fe–Ni–Co cemented carbides. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, no. 2. P. 2030–2041.
18. Konyashin I., Lachmann F., Ries B., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kübel Chr., Llanes L., Baretzky B., Strengthening zones in the Co matrix of WC–Co cemented carbides, *Scripta Mater.*, 2014. Vol. 83. P. 17–20.
19. Wang X., Hwang K.S., Koopman M., Fang Z.Z., Zhang L.H. Mechanical properties and wear resistance of functionally graded WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 46–51.
20. Ke Z., Zheng Y., Zhang G.T., Ding Q.J., Zhang J.J., Wu H., Xu X.Y., Lu X.P., Zhu X.G. Microstructure and mechanical properties of dual-grain structured WC–Co cemented carbides. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 17. P. 21528–21533.
21. Tang Y.Y., Wang S.N., Xu F.Y., Hong Y.K., Luo X., He S.M., Chen L.Y., Zhong Z.Q., Chen H., Xu G.Z., Yang Q.M. Effect of carbon content on the properties of inhomogeneous cemented carbides with fine-grained structures produced via one-step transformation. *J. Alloy. Compd.* 2021. Vol. 882. P. 160638.
22. Eso 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, no. 4. P. 286–292.
23. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Fry A.T. Gradient WC–Co hardmetals: Theory and practice. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 10–21.
24. Liu Y., Wang H., Yang J., Huang B. Formation mechanism of cobalt-gradient structure in WC–Co hard alloy. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39, no. 13. P. 4397–4399.
25. Grewe H., Kolaska J. Controlled adjustment of the state of solution in the binder phase of technical hard metals and conclusions drawn therefrom. *Metall.* 1981. Vol. 35, no. 7. P. 563–567.
26. Gill S.S., Singh J., Singh H., Singh R. Metallurgical and mechanical characteristics of cryogenically treated tungsten carbide (WC–Co). *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* 2012. Vol. 58, no. 1. P. 119–131.
27. Guilletmet A.F. Thermodynamic properties of the Co–WC system. *Metall. Trans. A.* 1989. Vol. 20, no. 5. P. 935–956.

28. Yang T., Zhao Y.L., Liu W.H., Zhu J.H., Kai J.J., Liu C.T. Ductilizing brittle high-entropy alloys via tailoring valence electron concentrations of precipitates by controlled elemental partitioning. *Mater. Res. Lett.* 2018. Vol. 6, no. 10. P. 600–606.
29. Bonache V., Rayón E., Salvador M.D., Busquets D. Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: evaluation of hardness and modulus on individual phases. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527, no. 12. P. 2935–2941.
30. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Dorn F., Sologubenko A., Weirich T. On the mechanism of WC coarsening in WC–Co hardmetals with various carbon contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27, no. 2. P. 234–243.
31. Wei C.B., Song X.Y., Fu J., Lv X.S., Wang H.B., Gao Y., Zhao S.X., Liu X.M. Effect of carbon addition on microstructure and properties of WC–Co cemented carbides. *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28, no. 9. P. 837–843.
32. Wang H.B., Hou C., Liu X.M., Liu X.W., Song X.Y. Phase evolution in synthesis of nanocrystalline WC- η composite powder by solid-state in situ reactions. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 71. P. 21–27.
33. Lin H., Tao B.W., Li Q., Li Y.R. In situ synthesis of WC–Co nanocomposite powder via core–shell structure formation. *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47, no. 11. P. 3283–3286.
34. Wittmann B., Schubert W.D., Lux B. WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20, no. 1. P. 51–60.
35. Topić I., Sockel H.G., Wellmann P., Göken M. The influence of microstructure on the magnetic properties of WC/Co hardmetals. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 423, no. 1–2. P. 306–312.
36. Sundin S., Haglund S. A comparison between magnetic properties and grain size for WC/Co hard materials containing additives of Cr and V. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2000. Vol. 18, no. 6. P. 297–300.
37. Eso O., Fang Z., Griffo A. Liquid phase sintering of functionally graded WC–Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23, no. 4–6. P. 233–241.
38. Xie Y.F., Xie X.C., Li Z.W., Cao R.J., Lin Z.K., Li Q., Lin C.G. Microstructure and properties of coarse-grained WC–10Co cemented carbides with different carbon contents during heat treatments. *Rare Metals.* 2019. P. 1–7.
39. Milman Y.V., Luyckx S., Northrop I.T. Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC–Co alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, nos. 1–3. P. 39–44.
40. He M., Wang J.Y., He R.G., Yang H.L., Ruan J.M. Effect of cobalt content on the microstructure and mechanical properties of coarse grained WC–Co cemented carbides fabricated from chemically coated composite powder. *J. Alloy. Comd.* 2018. Vol. 766. P. 556–563.

Надійшла до редакції 07.01.22

Після доопрацювання 07.01.22

Прийнята до опублікування 16.02.22