

Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2, *}, Mirosław Rucki³,
Е. С. Геворкян^{3, 4}, М. О. Бондаренко²,
В. М. Колодніцький^{2, **}, В. О. Чишкала^{3, 5},
Г. А. Кудайкулова¹, А. Б. Музапарова¹,
Д. Л. Користишевський²

¹НАО “Казахський національний дослідницький технічний університет ім. К. І. Сатпаєва”, м. Алмати, Казахстан

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

³Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities in Radom, Poland

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

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

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Композиційні матеріали $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)-ZrO_2$ з покращеними механічними та адгезійними властивостями

Досліджено структуру, механічні (твердість H , модуль пружності E) властивості, оцінено параметри для визначення опору матеріалу пружній H/E та пластичній H^3/E^2 деформаціям, стійкості абразивного зношування $1/(E^2H)$, а також здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від випадання з композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ з різним вмістом ZrO_2 (в інтервалі від 0 до 10 % (за масою)), сформованих методом плазово-іскрового спікання в інтервалі температур 20–1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв. Вихідний КАМ має крупнозернисту структуру зі слабким зчепленням алмазних зерен з твердосплавною матрицею, характеризується низькими значеннями H/E , H^3/E^2 та $1/(E^2H)$, що є причиною передчасного випадання алмазних зерен. Присутність ZrO_2 у складі КАМ перешкоджає процесам освальдівського дозрівання і виступає як інгібітор росту, забезпечуючи зменшення зерна WC , формування міцного зчеплення алмазних зерен з матрицею і суттєве підвищення параметрів H/E , H^3/E^2 і $1/(E^2H)$. Внаслідок цього підвищується здатність матриці надійно утримувати алмазні зерна від передчасного випадання у процесі роботи КАМ. Показано, що додавання до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ діоксиду цирконію в кількості 10 % (за масою) привело до підвищення параметрів H/E від 0,043 до 0,057, H^3/E^2 від 0,05 до 0,075 ГПа, $1/(E^2H)$ від $0,75 \cdot 10^{-7}$ до $2,75 \cdot 10^{-7}$ ГПа⁻³ та прояву ознак сильної адгезії між алмазними зернами та твердосплавною матрицею у зразках КАМ.

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

© Б. Т. РАТОВ, В. А. МЕЧНИК, MIROSLAW RUCKI, Е. С. ГЕВОРКЯН, М. О. БОНДАРЕНКО, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ,
В. О. ЧИШКАЛА, Г. А. КУДАЙКУЛОВА, А. Б. МУЗАПАРОВА, Д. Л. КОРИСТИШЕВСЬКИЙ, 2023

ВСТУП

Сучасний розвиток технології виготовлення інструментів для буріння нафтових та газових свердловин висуває нові та більш високі вимоги до механічних та експлуатаційних властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) на основі твердосплавних матриць WC-Co [1–3]. У промислових умовах їх виготовляють з шихти, що складається з рівномірно змішаних порошків природних або синтетичних алмазів і дрібніших порошків карбиду вольфраму і кобальту, гарячим пресуванням [4], гарячим ізостатичним пресуванням [5], спіканням високочастотним індукційним нагрівом [6] та ін. Незалежно від галузі застосування, складу, способу та технологічних режимів виготовлення КАМ повинні бути міцними та зносостійкими [7, 8], чинити опір пластичним та пружним деформаціям [9, 10]. З огляду на це, розробка нових КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей, а також довготривалою стабільністю є одним із актуальних завдань сучасного матеріалознавства.

Властивості КАМ значною мірою визначаються фазовим складом, мікроструктурою та морфологією, які так само залежать від властивостей їхніх складових, способів та технологічних режимів спікання [11–14]. Водночас спікання таких КАМ зазвичай супроводжується інтенсивним зростанням зерен через рекристалізацію, яка відбувається за високих температур, що погіршує їхні властивості. Крім того, графітизація поверхні алмазних зерен [15, 16] у процесі спікання сприяє виділенню в перехідній зоні вуглецю у вигляді графітових включень, що призводить до передчасного випадання з матриці алмазів і, як наслідок, зносу КАМ [17]. Твердосплавна матриця КАМ є одним із ключових факторів забезпечення їхньої надійності та зносостійкості при роботі інструменту. Тому дуже важливо, щоб матриця не тільки всебічно оточувала алмазні зерна, але й мала здатність надійно утримувати їх від випадання і водночас забезпечувала самозаточування інструменту в процесі буріння гірської породи. Механізм зчеплення алмазних зерен із твердосплавною матрицею в КАМ ще недостатньо вивчений. Адгезія між алмазними зернами та матрицею КАМ пояснюється молекулярною, електростатичною, хімічною взаємодією, зміною енергетичного та структурного станів, а також металевим затисканням [18]. Найчастіше міцність зчеплення зумовлена одночасною дією кількох зазначених факторів [19] і вплив кожного з них змінюється залежно від природи матеріалів, їхніх властивостей та умов отримання [20]. Тому створення КАМ із сильною адгезією між алмазними зернами та твердосплавною матрицею становить винятковий інтерес для бурових інструментів нового покоління. Для оптимізації та прогнозування механічних та експлуатаційних властивостей аналізованих КАМ необхідно ще враховувати, що пружні характеристики матриці змінюються в залежності від контактних навантажень [21] та температур [22, 23]. Крім того, у процесі буріння міцних гірських порід внаслідок абразивного зношування на робочій поверхні КАМ відбуваються фізико-хімічні процеси [24, 25]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін у мікроструктурі твердосплавної матриці [26–29], різкого зменшення її твердості та модуля пружності [30] і, як наслідок, до інтенсивного зносу КАМ. Зазначена проблема може бути вирішена методами структурної модифікації матриці твердосплавної КАМ.

Одним з перспективних методів структурної модифікації є введення в матрицю певних сполук перехідних металів у малій кількості в порівнянні з основними компонентами, які є інгібіторами зерна основної фази WC під час спікання [31]. Встановлено, що додавання наноксиду алюмінію (Al_2O_3) у

кількості 0,5 %¹ до складу композита WC–8Co, спеченого методом порошкової металургії, забезпечило зменшення зерна WC з одночасним збільшенням його твердості та в'язкості руйнування [32]. Зазначено [33], що оптимізація технологічних режимів спікання матеріалу на основі наноксиду алюмінію дає змогу підвищити його міцність з одночасним зниженням пористості. У [34] показано, що додавання SiC до складу композита на основі мікропорошку Al₂O₃ підвищує його зносостійкість. У [35] досліджували вплив вмісту Cr₃C₂ та VC на розмір і форму зерен WC та механічні властивості композитів WC–6Co, спечених за температури 1450 °C та тиску 5 МПа протягом однієї години. Встановлено [36], що додавання ультрадрібного порошку WC до композита WC–10Co позитивно впливає на його твердість і в'язкість руйнування. У [37, 38] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування та міцності наноструктурних композитів WC–Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. Однак методи зміцнення з використанням нанопорошків неминуче призводять до збільшення вартості композитів.

На даний час показано [39], що плазово-іскрове спікання (ПІС) є одним з найбільш простих і ефективних методом формування КАМ, що характеризуються поліпшеним комплексом механічних властивостей. Ефективність такого впливу пов'язана зі зниженням тривалості спікання внаслідок високої швидкості нагрівання, що дозволяє уникнути зростання зерен. У процесі плазово-іскрового спікання можна отримати наноструктурні композити, але необхідно утримувати відповідні режими спікання [40]. Зокрема, на різних стадіях ущільнення нанопорошків Al₂O₃–WC застосовується різний тиск та швидкість нагрівання, що дозволяє отримати високі механічні властивості нанокompозита за температур, нижчих від 1600 °C [40].

Перспективною зміцнюючою фазою КАМ на основі матриці WC–Co може бути діоксид цирконію ZrO₂. Це пов'язано з тим, що діоксиду цирконію притаманний трансформаційний механізм зміцнення [41], обумовлений фазовим переходом тетрагональної фази *t*-ZrO₂ (метастабільної за кімнатної температури) в термодинамічно стійку моноклінну фазу *m*-ZrO₂. Такий перехід супроводжується зміною питомого обсягу зазначених фаз і виникненням стискаючих механічних напруг, що гальмують поширення тріщин. Для стабілізації тетрагональної фази *t*-ZrO₂ за кімнатної температури використовують Y₂O₃ [42]. Використання Y₂O₃ як добавка до композита WC–Co дозволило подрібнити зерна WC з одночасним підвищенням його твердості та в'язкості руйнування [43]. У [44] встановлено, що композити на основі нанопорошків ZrO₂–WC, які сформовані методом плазово-іскрового спікання за температури 1350 °C і тиску 30 МПа, мають найкращі механічні властивості. В [45] досліджено вплив нанопорошку WC на структуру та властивості нанокompозита на основі ZrO₂, спеченого методом плазово-іскрового спікання. Однак експериментальних даних про пружнопластичні та міцнісні властивості КАМ на основі матриці WC–6Co з різним вмістом ZrO₂, сформованих методом плазово-іскрового спікання, у літературі практично немає. Водночас зміна концентрації добавки часто змінює такі важливі властивості, як твердість, модуль пружності, пластичність, зносостійкість. Для оцінки стійкості матеріалу пружній деформації використовують відношення твердості до модуля пружності H/E , звану також індексом пластичності [46], а для оцінки опору матеріалу пластичної деформації застосовують параметр H^3/E^2 [47, 48]. Звідси випливає, що для підвищення

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

стійкості матеріалу пружній деформації та підвищення опору пластичній деформації матеріал матриці КАМ повинен мати необхідну твердість за низького модуля пружності. Слід зазначити, що для твердих сплавів високої твердості характерне велике значення модуля пружності [49, 50], тому твердосплавні матриці є крихкими, що знижує зносостійкість КАМ.

Цілеспрямоване введення ZrO_2 , що має високі значення міцності, в'язкості руйнування, зносостійкості, температури плавлення і стійкості до окислення за меншого значення модуля пружності в порівнянні з WC, до складу КАМ може привести до підвищення параметрів H/E та H^3/E^2 і, як наслідок, зносостійкості. У [51, 52] зазначено, що відношення $1/(E^2H)$ характеризує стійкість матеріалу до зношування. У зв'язку з цим варто дослідити можливості застосування добавки ZrO_2 для підвищення комплексу механічних властивостей КАМ на основі матриці WC–6Co, схильних до крихкого руйнування та інтенсивного зношування у разі буріння міцних та абразивних гірських порід.

Метою цієї роботи є дослідження впливу добавки мікропорошку ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10 %, стабілізованого 3 % Y_2O_3 , на структуру, комплекс механічних (нанотвердості H , модуля пружності E , опору матеріалу пружній H/E та пластичній H^3/E^2 деформаціям, стійкості абразивного зношування $1/(E^2/H)$) властивостей і адгезію між алмазними зернами і матрицею композитів $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, сформованих методом плазово-іскрового спікання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Зразки твердосплавних матриць формували із сумішей, що містять порошки карбиду вольфраму (WC), кобальту (Co) та діоксиду цирконію (ZrO_2), а зразки композиційних алмазовмісних матеріалів – із сумішей порошоків для зразків твердосплавних матриць з додаванням алмазного порошку. Для приготування сумішей для спікання методом плазово-іскровим спіканням зразків твердосплавних матриць і КАМ діаметром 10 мм і товщиною 5 мм використовували порошки алмазу (“De Beers”, Південна Африка) зернистістю 500/400 (середній розмір зерна 0,45 мкм), карбиду вольфраму марки DWC (ПО “Куйбишевбурмаш”, Росія) із середнім розміром частинок порошку 2,0–8,0 мкм, кобальту марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) із середнім розміром частинок порошку 2,0–30. і діоксиду цирконію частково стабілізованого 3 % Y_2O_3 (“NANOЕ”, Франція). Зерна ZrO_2 мали розкид за розмірами від 50 нм до 1 мкм (табл. 1).

Таблиця 1. Склад вихідних сумішей для спікання зразків, %

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

Для приготування порошкової суміші для спікання зразків КАМ 1–9 спочатку порошки ZrO_2 і Co в необхідній кількості (див. табл. 1) змішували в спиртовому середовищі до рівномірного змішування. До отриманих сумішей додавали у відповідній кількості порошок WC і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного змішування компонентів.

Алмазовмісні суміші для спікання зразків КАМ 10–12 з різним вмістом ZrO_2 готували у такій спосіб. Алмазовмісну суміш для зразка КАМ 10 без добавки ZrO_2 готували додаванням до порошкової суміші для вихідного зразка твердосплавної матриці (див. табл. 1, зразок 1) попередньо змоченого алмазного порошку з подальшим перемішуванням в спиртовому середовищі до рівномірного змішування компонентів. Алмазовмісні суміші для зразків 11 і 12, що містять відповідно 4 і 10 % ZrO_2 , готували на основі сумішей для твердосплавних матриць зразків 6 і 9 (див. табл. 1) аналогічно суміші для зразка КАМ 10.

Спікання зразків КАМ здійснювали в графітових прес-формах методом плазово-іскрового спікання в інтервалі температур 20–1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв [53]. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 400 град/хв. Спікання здійснювали у вакуумі (6 Па). Температуру вимірювали за допомогою пірометра CHINOIR-АН2, сфокусованого на поверхні графітової прес-форми. Робочі поверхні прес-форми змащували нітридом бору для запобігання взаємодії між матеріалом, що пресували, і графітом. Порівняно з традиційними методами, метод ПС дозволяє отримувати високоякісні спечені композити за менших температур і за менший час.

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

Морфологію, мікроструктуру та елементний склад зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою електронного мікроскопа TESCAN Mira 3 LMU з просторовою роздільною здатністю 1 нм, обладнаним енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX 80. У режимі аналізу поверхні зразків прискорювальна напруга становила 30 кВ ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ нм).

Мікромеханічні випробування (вимірювання твердості H та модуля пружності E) проводили на нанотвердомірі Nano Indenter G200 (“Agilent Technologies”, США) тригранним індентором Берковича за глибини наноіндентування 200 нм. Нанотвердість H і модуль пружності E знаходили з аналізу кривої розвантаження індентора методом Олівера і Фара [54]. На кожному зразку наносили не менше 10 відбитків на відстані 10–15 мкм один від одного, потім отримані дані усереднювали. Точність вимірювання глибини відбитка – $\pm 0,04$ нм, навантаження на індентор – ± 20 –24 мН. Перед початком випробувань зразків було досліджено плавлений кварц, що є еталоном твердості під час наноіндентування, тому що для нього відсутні масштабний ефект і зміцнення деформаційної поверхні у разі її механічної обробки. Отримані дані для плавленого кварцу ($E = 73$ ГПа та $H = 9,2$ ГПа) підтвердили надійне калібрування приладу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Атестація порошків та сумішей у вихідному стані для спікання зразків

На рис. 1, *a–e* представлено електронно-мікроскопічні зображення окремих частинок порошків алмазу, карбіду вольфраму, кобальту і діоксиду

цирконію у вільному (насипному) стані та сумішей 94WC–6Co і 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co для спікання зразків 1 і 9 відповідно. На поверхні алмазних зерен (див. рис. 1, *a*) відсутні будь-які дефекти (тріщини, відколи, порожнини тощо), що свідчить про їхню високу якість. Зерна карбіду вольфраму із середнім розміром 3–6 мкм мають неправильну форму та щільну структуру (див. рис. 1, *б*). На досліджуваних ділянках спостерігали також зерна карбіду вольфраму як меншого (~ 1 мкм), так і більшого (≥ 8 мкм) розміру. Вихідний порошок кобальту складається з неоднорідних формою зерен з характерними розмірами від 2 до 10 мкм. Зерна кобальту, як і зерна карбіду вольфраму, мають округлену форму і щільну структуру, на їхній поверхні спостерігаються напливи металу (див. рис. 1, *в*). Дрібніші частинки кобальту формують внаслідок злипання агломерати розміром до 20 мкм. Частинки порошку діоксиду цирконію є зернами неправильної форми з характерним розміром від 100 нм до 2 мкм (див. рис. 1, *з*). Видно, що з дрібних частинок

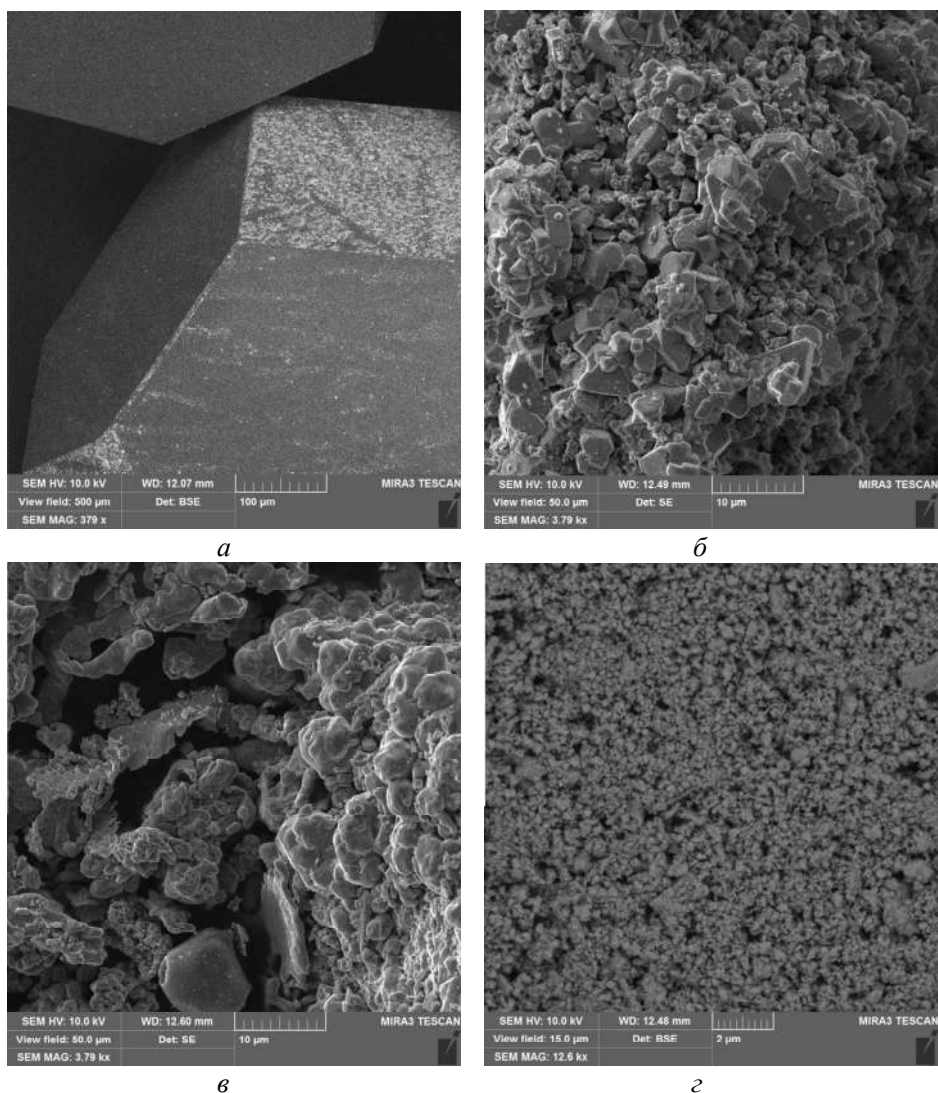
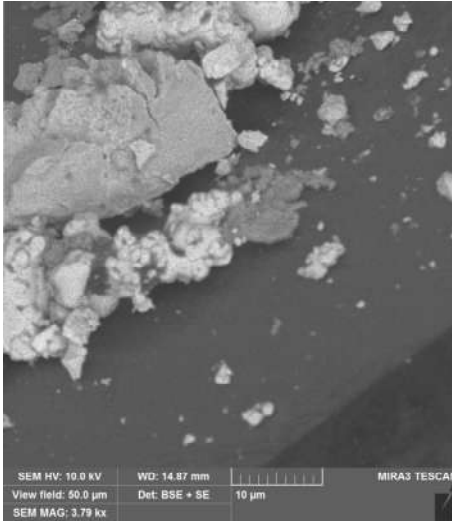
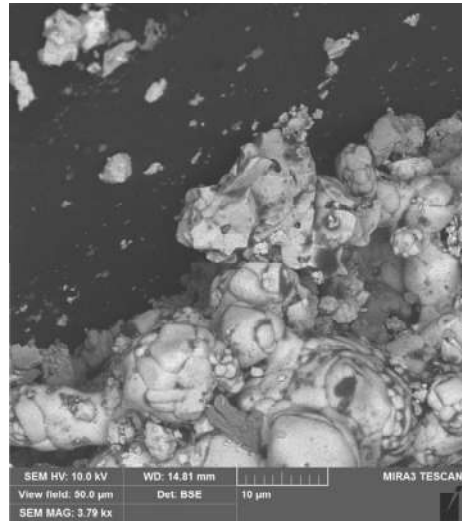


Рис. 1. СЕМ-зображення порошків алмазу (*a*), карбіду вольфраму (*б*), кобальту (*в*), діоксиду цирконію (*з*) та алмазовмісних сумішей (*д*, *e*) для спікання зразків КАМ 11 і 12 у вільному стані.



д



е

Рис. 1. (Продовження).

порошку діоксиду цирконію сформувалися агломерати з неправильною багатокутною (зі скошеними кутами) та округлою формою. Основний розмір агломератів становив 1–2 мкм. Швидше за все, агломерати утворюються в результаті злипання дрібніших зерен. Після перемішування морфологія порошків WC, Co та ZrO₂ у сумішах 2–9 для спікання зразків твердосплавних матриць не змінилися.

У сумішах 25C_{алмаз}–66,74WC–4,26Co–4ZrO₂ і 25C_{алмаз}–61,1WC–3,9Co–10ZrO₂ для спікання зразків КАМ 11 і 12 форма і розміри частинок порошку WC, Co і ZrO₂ також не змінилися (див. рис. 1, д, е).

Мікроструктура спечених КАМ

Структуру спечених зразків твердосплавних матриць (зразки 1–9) і КАМ (зразки 10–12) детально досліджували в [30]. Було показано, що в спечених композитах 94WC–6Co, сформованих методом плазмо-іскрового спікання в інтервалі температур 20–1350 °C за тиску 30 МПа впродовж 3 хв виявлено формування прямого контакту зерен карбіду вольфраму та крупних ділянок кобальтової фази. Введення до складу композита добавки ZrO₂, навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких і протяжних прошарків кобальтової фази навіть між дрібними зернами WC. Присутність ZrO₂ за вмісту 10 % у складі зразка твердосплавної матриці 94WC–6Co 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 ZrO₂ і змінювання їхньої форми від кулястої до витягнутої. Структура матриці складається з фаз WC, ZrO₂, ZrC, Co₃O₄.

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) – наявністю C (алмаз і графіт). Структура зразків КАМ, що містять добавки ZrO₂, складається з фаз WC, Co, O та включень C_{алмаз} і ZrO₂. Додавання 4 і 10 % мікропорошку ZrO₂ до композита 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co приводить до формування однорідної зеренної структури, фазового складу

матриці і виникнення напружень, що стискають алмазні зерна, та зменшення середнього розміру зерен WC, в результаті чого можуть поліпшитися механічні та експлуатаційні властивості КАМ.

Отже, наведені вище дані вказують на те, що використання добавки 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 температур 20–1350 °C за тиску 30 МПа впродовж 3 хв може впливати на його механічні та експлуатаційні властивості, а це так само важливо для виробництва ефективних бурових інструментів різного функціонального призначення. Крім того, отримання композитів з добавками ZrO_2 може забезпечити істотну економічну вигоду не тільки за рахунок зниження енергоспоживання в процесі спікання, а й за рахунок різкого зниження вартості композитів.

Дослідження механічних властивостей (тестування наноіндентуванням)

Відзначимо різний характер впливу добавки ZrO_2 на механічні та міцнісні властивості зразків тврдосплавної матриці 94WC–6Co, сформованих методом плазмово-іскрового спікання. З даних рис. 2 видно, що збільшення концентрації ZrO_2 призводить до очікуваного зменшення твердості H (крива 1) і модуля пружності E (крива 2). Зокрема, збільшення від 0 до 2 % призводить до зменшення H і E (з 29,5 до 27,8 ГПа і з 675 до 570 ГПа відповідно). За подальшого збільшення C_{ZrO_2} у складі зразків 6–9 значення H і E продовжують трохи зменшуватися. Зменшення H і E у зразках 2–9 порівняно зі зразком 1 обумовлено вкладом ZrO_2 , твердість якого менша, ніж твердість WC.

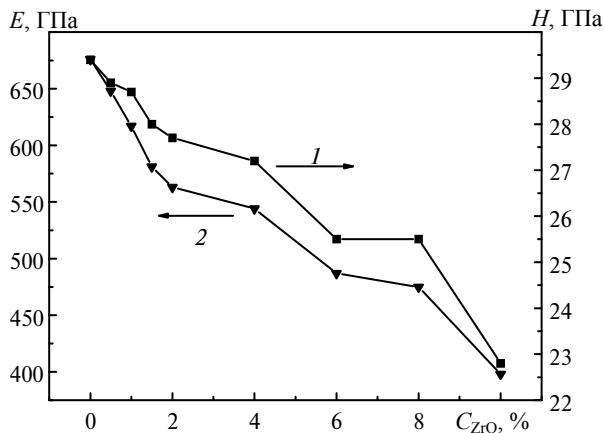


Рис. 2. Залежності твердості H (1) та модуля пружності (2) зразків матриці 94WC–6Co від концентрації ZrO_2 .

У разі дослідження опору матеріалу пружній H/E (індекс пластичності) та пластичній H^3/E^2 деформаціям та стійкості матеріалу до абразивного зношування $1/(E^2H)$ для спечених зразків тврдосплавних матриць КАМ, навпаки, виявлено позитивний вплив добавки діоксиду цирконію. Концентраційні залежності опору матеріалу пружній H/E та пластичній H^3/E^2 деформаціям, а також стійкості абразивного зношування $1/(E^2H)$ представлено на рис. 3. Водночас на залежностях H/E , H^3/E^2 і $1/(E^2H)$ можна виділити три характерні ділянки (криві 1, 2 та 3 відповідно). На першій ділянці за $0 \leq C_{ZrO_2} \leq 4$ % спостеріга-

ли різке збільшення H/E , H^3/E^2 і $1/(E^2H)$. На другій ділянці за $4 \leq C_{ZrO_2} \leq 8$ % спостерігали менш інтенсивне зростання параметрів H/E , H^3/E^2 і $1/(E^2H)$, ніж на першій ділянці. На третій ділянці за $8 \leq C_{ZrO_2} \leq 10$ % спостерігали більш інтенсивне збільшення параметрів H/E , H^3/E^2 і $1/(E^2H)$, ніж на другій ділянці. Це пов'язано з тим, що середні значення твердості ZrO_2 (12–13 ГПа) на 45 % нижчі, ніж середні значення твердості WC (20–22 ГПа), а значення модуля пружності ZrO_2 (200–210 ГПа) майже на 70 % нижчі, ніж значення модуля пружності WC (710 ГПа). Отже, збільшення концентрації ZrO_2 у складі композита сильно впливає на параметри H/E , H^3/E^2 і $1/(E^2H)$, ніж на H і E .

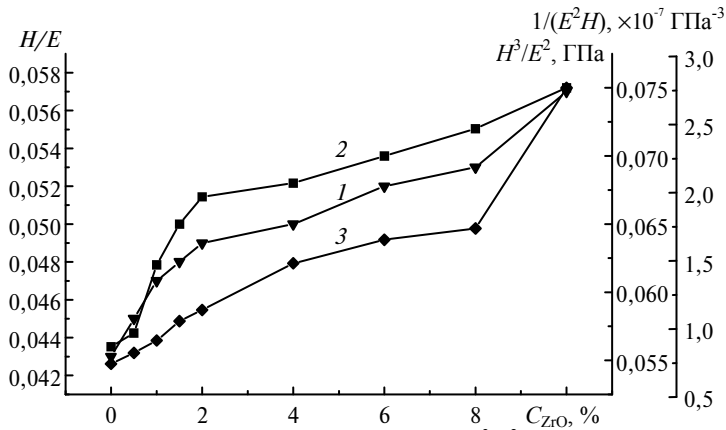


Рис. 3. Залежності опору пружної H/E (1) та пластичної H^3/E^2 (2) деформаціям та стійкості до абразивного зношування $1/(E^2H)$ (3) матеріалу матриці зразків КАМ 25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co від концентрації ZrO_2 .

Отже, помірне зниження H і E у твердосплавній матриці КАМ приводить до суттєвого підвищення параметрів H/E , H^3/E^2 та $1/(E^2H)$ спечених зразків твердосплавних матриць. Проте значення твердості для спечених зразків, що містять добавки ZrO_2 , перевищують результати твердості для аналогічних композитів (WC-10Co) – 21 ГПа [55], 25 ГПа [56], 21,9 [57], а модуль пружності добре узгоджується зі значеннями 674 та 542 ГПа [58, 59], що вказує на перспективу їхнього використання для розробки ефективних бурових інструментів різного функціонального призначення.

Слід зазначити, що для КАМ, які розглядали, одним з найважливіших параметрів є міцність зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею (міцність контакту алмаз-матриця). За недостатньої міцності зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею в процесі роботи бурових інструментів в результаті дії значних контактних навантажень і температур відбувається випадання алмазних зерен з матриці і, як наслідок, інтенсивне зношування КАМ. Тому важливо знати не тільки механічні характеристики твердосплавної матриці, а й особливості формування контакту алмазних зерен з матрицею КАМ у процесі їхнього спікання.

Немонотонні залежності механічних і експлуатаційних властивостей досліджуваних зразків твердосплавних матриць і КАМ від вмісту добавки ZrO_2 є результатом модифікації структури і фазового складу зразків. З метою вивчення особливостей структурної модифікації зразків КАМ під час введення мікро- і нанорозмірних порошків ZrO_2 та впливу на здатність матриці утри-

мувати алмазні зерна від їхнього випадання, проводили дослідження мікро- і макроструктури зламу спечених зразків КАМ фактографічним методом.

Фрактографічний аналіз спечених зразків КАМ

На рис. 4 представлено СЕМ-зображення в композиційному (у пружно-відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті ділянки мікроструктури зламу зразка КАМ 10 ($C_{ZrO_2} = 0\%$), що ілюструють особливості контакту алмаз–матриця за різного збільшення. Аналіз рис. 4 показав, що під час випробування ударом за кімнатної температури злам зразка КАМ 10 (див. рис. 4, *а, б*), що не містить у складі добавки порошку ZrO_2 , відбувається по межі розділу алмаз–матриця. У цьому разі алмазні зерна є цілими і неушкодженими (див. рис. 4, *а, б*), а поверхня зламу твердосплавної матриці (зворотний бік зламу зразка) на мікро- і макрорівнях характеризується сильною рельєфністю та значною кількістю дефектів різної природи (тріщини та інші дефекти) (див. рис. 4, *в, з*).

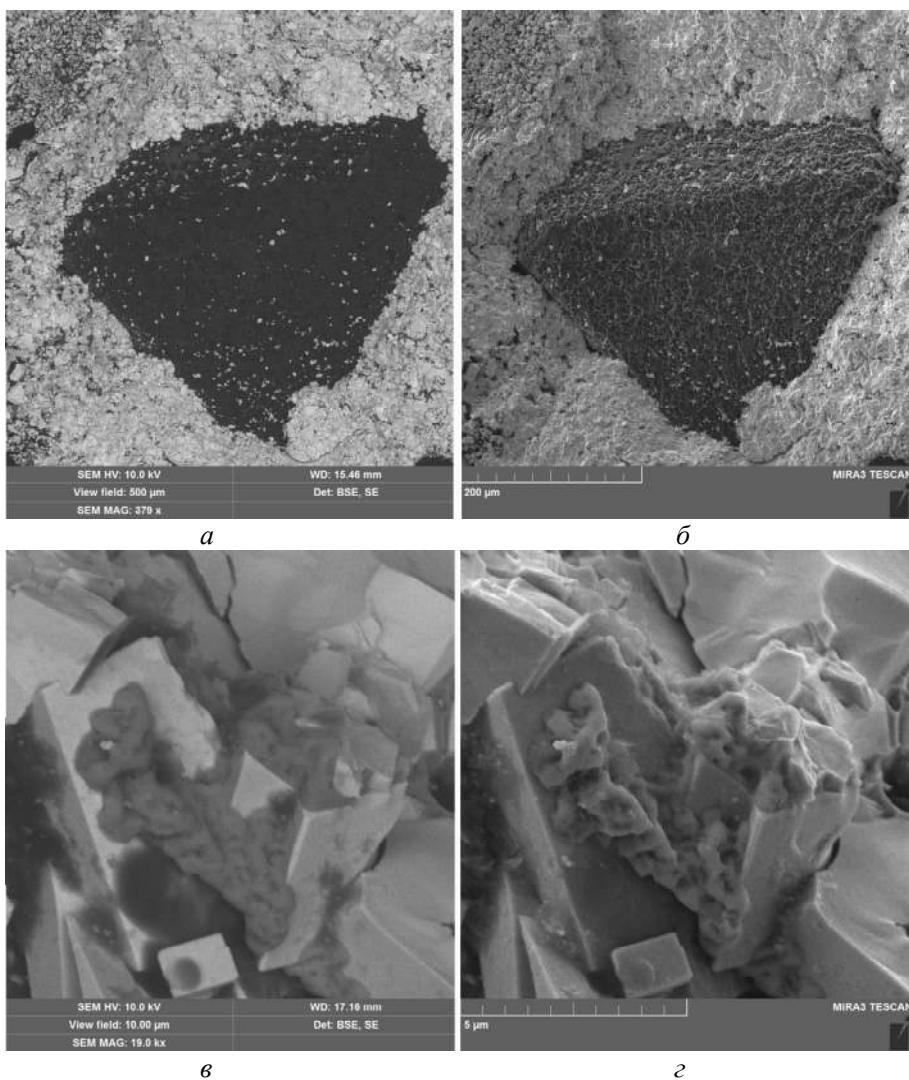


Рис. 4. СЕМ-зображення в композиційному (*а, в*) та морфологічному (*б, з*) контрасті мікроструктури зламу спеченого зразка КАМ, що не містить ZrO_2 (зразок КАМ 10).

Характер руйнування твердосплавної матриці цього зразка є в'язкокрихким, про що свідчить наявність на зламі областей крихкого руйнування сколом. Водночас в матриці спостерігали ділянки відриву та зміщення неправильної форми, які сильно спотворені.

СЕМ-зображення зображення поверхні зламу (рис. 5), отримані в композиційному контрасті, з зонами проведення мікроаналізу та результати визначення елементного складу (табл. 2) показують, що на поверхні алмазних зерен присутні фази WC (див. рис. 5, спектр 1, табл. 2) та Co (див. рис. 5, спектри 2 і 3, табл. 2).

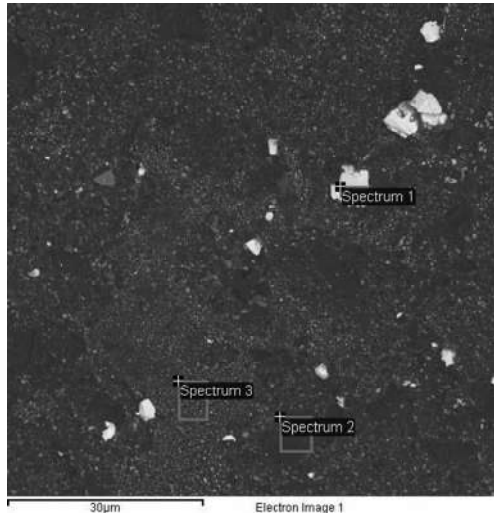


Рис. 5. СЕМ-зображення поверхні алмазного зерна спеченого зразка КАМ 10 після руйнування ударом, отримані у композиційному контрасті.

Таблиця 2. Елементний склад поверхні алмазного зерна зразка КАМ 10 після руйнування сколом, визначений з аналізу спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

Спектри	Вміст хімічних елементів, %			
	C	O	Co	W
1	16,13			83,87
2	96,88		2,32	0,80
3	89,27	0,35	6,82	3,56

З наведених результатів випливає, що руйнування твердосплавної матриці по поверхні алмазного зерна відбувається за змішаним (міжкристалічним та транскристалічним) механізмом руйнування. Все це свідчить про недостатню здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від випадання в процесі роботи КАМ.

На відміну від зразка КАМ 10, злам зразка КАМ 11, що містить 4 % ZrO_2 , проходить по тілу алмазного зерна (рис. 6, а, б), тобто руйнування алмазних зерен відбувається шляхом сколу. У зразку КАМ 11 контакт алмаз–матриця щільний, відсутні зазори, що свідчить про міцне зчеплення алмазних зерен з матрицею. Водночас на контакті алмаз–матриця у зразку КАМ 10 спостерігали зазори, каверни і несучільності (див. рис. 4, а, б), що свідчить про менш міцне зчеплення алмазних зерен з твердосплавної матрицею. Слід зазначити, що діапазон розмірів зерен WC у матриці зразків КАМ 10 та 11 дещо відрізняється. Для зразка КАМ 10 він становить 6–10 мкм (див. рис. 4, в, г), а для зразка КАМ 11 не перевищує 6 мкм (див. рис. 6, а, б). Крім того, контакт алмаз–матриця у зразку КАМ 11 на відміну від зразка КАМ 10 щільніший, що свідчить про міцне зчеплення алмазних зерен з матрицею.

Мікроструктура макрозлому матриці у зразках КАМ також відрізняється. Найбільшу щільність макроступенів, що беруть початок біля межі контактування алмаз–матриця, як і частинок алмазу, зруйнованих сколом і облямованих

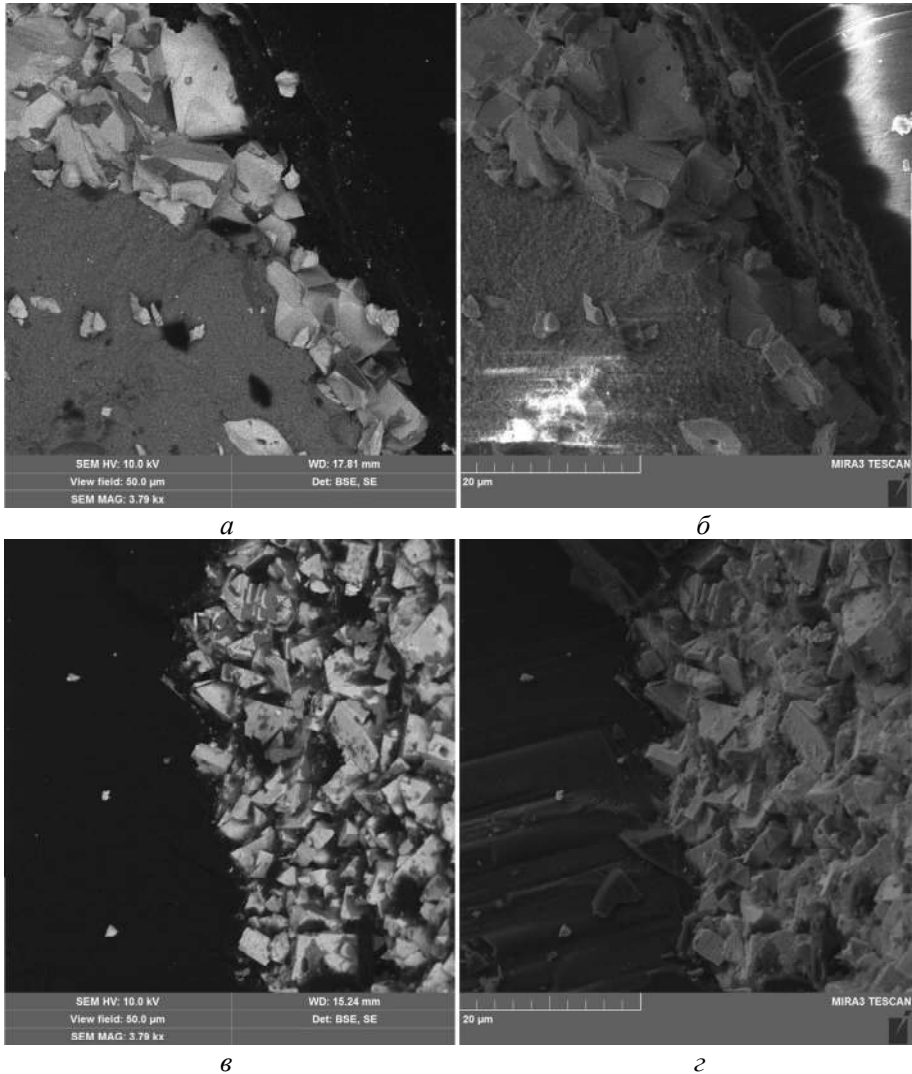


Рис. 6. СЕМ-зображення в композиційному (а, в) та морфологічному (б, г) контрасті мікроструктури зламу спечених зразків КАМ 11 (а, б) та КАМ 12 (в, г).

областями матриці зі сходинок, спостерігали для зразка КАМ 11 (див. рис. 6, а, б), а найменшу – для зразка КАМ 10 (див. рис. 4 а, б). Мікрорельєф сколу зерен алмазу в досліджуваних зразках КАМ також відрізняється. У зразку КАМ 10 скол зазвичай походить від одиничного джерела напруги, що знаходиться на межі контакту алмазу з матрицею, а в зразку КАМ 11 такі джерела тріщин формуються від перенапруг, що виникають в об'ємі алмазних зерен за рахунок всебічного стиснення їх матрицею. Оскільки в останньому випадку на поверхнях руйнування алмазних зерен формується сильно розвинений мікрорельєф з високою щільністю різноспрямованих сходинок сколу, це вказує на множинне розгалуження тріщини (див. рис. 6, а, б).

За подальшого збільшення концентрації діоксиду цирконію спостерігали якісні зміни рельєфу зламу у зразку КАМ 12 (рис. 6, г). Діапазон розмірів зерен WC у матриці зразка КАМ 12 порівняно зі зразками КАМ 10 та 11 дещо менший. Так, на зламах зразків видно частинки WC, розмір яких у зразку КАМ 12 не перевищує 34 мкм (див. рис. 6, в, г). На зламі зразка КАМ 11 в

матриці спостерігали два типи частинок WC – рівномірно розподілені в об'ємі частинки розміром 6–8 мкм і більші частинки (див. рис. 6, а, б). Водночас поверхня зламу алмазного зерна зразка КАМ 12 більш рельєфна, ніж у зразків КАМ 10 і 11.

Отже, з представлених вище даних, видно, що введення до складу КАМ $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ добавки ZrO_2 дозволяє зменшити інтенсивність росту зерен і, як наслідок, сформувати більш дрібнозернисту структуру. Присутність ZrO_2 у складі КАМ перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає як інгібітор росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму за вмісту 10 %, що так само (зі свого боку) призводить до збільшення міжфазних поверхонь розділу в композиції. Крім того, присутність ZrO_2 у складі КАМ призводить до зменшення крихкості твёрдосплавної матриці. Все це свідчить про позитивний вплив добавки діоксиду цирконію на структуру та, як наслідок, експлуатаційні властивості КАМ.

Міцне зчеплення алмазних зерен із твёрдосплавною матрицею має важливе значення для спечених зразків КАМ та бурових інструментів на їхній основі. Але інформація про природу утримання алмазних зерен твёрдосплавною матрицею досліджуваних КАМ практично відсутня. Наведемо найцікавіші дані, отримані авторами, для КАМ, що розглядали. На рис. 7 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. 7, а, б) зразка КАМ 10 показують, що у твёрдосплавній матриці спостерігали значну кількість ямок, від поверхні яких відірвалися алмазні зерна. Це свідчить про слабе зчеплення алмазних зерен з твёрдосплавною матрицею, що може викликати передчасне випадання алмазних зерен з матриці і, як наслідок, інтенсивне зношування КАМ в процесі його роботи. У той же час на поверхні зламу зразка КАМ 11, що містить у складі 4 % ZrO_2 , спостерігали дві ямки відриву (див. рис. 7, в). У цьому разі злам зразка здебільшого відбувався по тілу алмазних зерен, проте поверхня сколювання алмазних зерен була рельєфною. Це означає, що додавання 4 % ZrO_2 до складу КАМ покращує міцність зчеплення алмазних зерен з твёрдосплавною матрицею і, як наслідок, підвищує їхні механічні та експлуатаційні властивості.

На відміну від зразків КАМ 10 та 11, у зразку КАМ 12, що містить у складі 10 % ZrO_2 , не виявлено алмазних зерен, що випали з твёрдосплавної матриці (див. рис. 7, д, е). Остання обставина свідчить про формування міцнішого зчеплення алмазних зерен з матрицею у зразку КАМ 12, що може значно покращити його зносостійкість.

Отже, додаючи необхідну кількість ZrO_2 до складу КАМ на основі матриць $94WC-6Co$, можна реалізувати ефект поліпшення їхніх механічних та експлуатаційних властивостей, а саме: забезпечити зменшення розміру зерен WC у процесі спікання та формування міцного зчеплення алмазних зерен з твёрдосплавною матриці, зменшити крихкість твёрдосплавної матриці, а також забезпечити надійне затискання алмазних зерен матрицею композита. А це, у свою чергу, дозволить ефективно використати потенційну можливість алмазів у матриці протидіяти передчасному випаданню алмазних зерен із матриці і тим самим підвищити зносостійкість інструментів та знизити їхню собівартість. У [7, 17] було зазначено, що забезпечення міцного контакту на межі розділу алмаз–матриця вдвічі підвищує зносостійкість КАМ на основі матриці WC–Co.

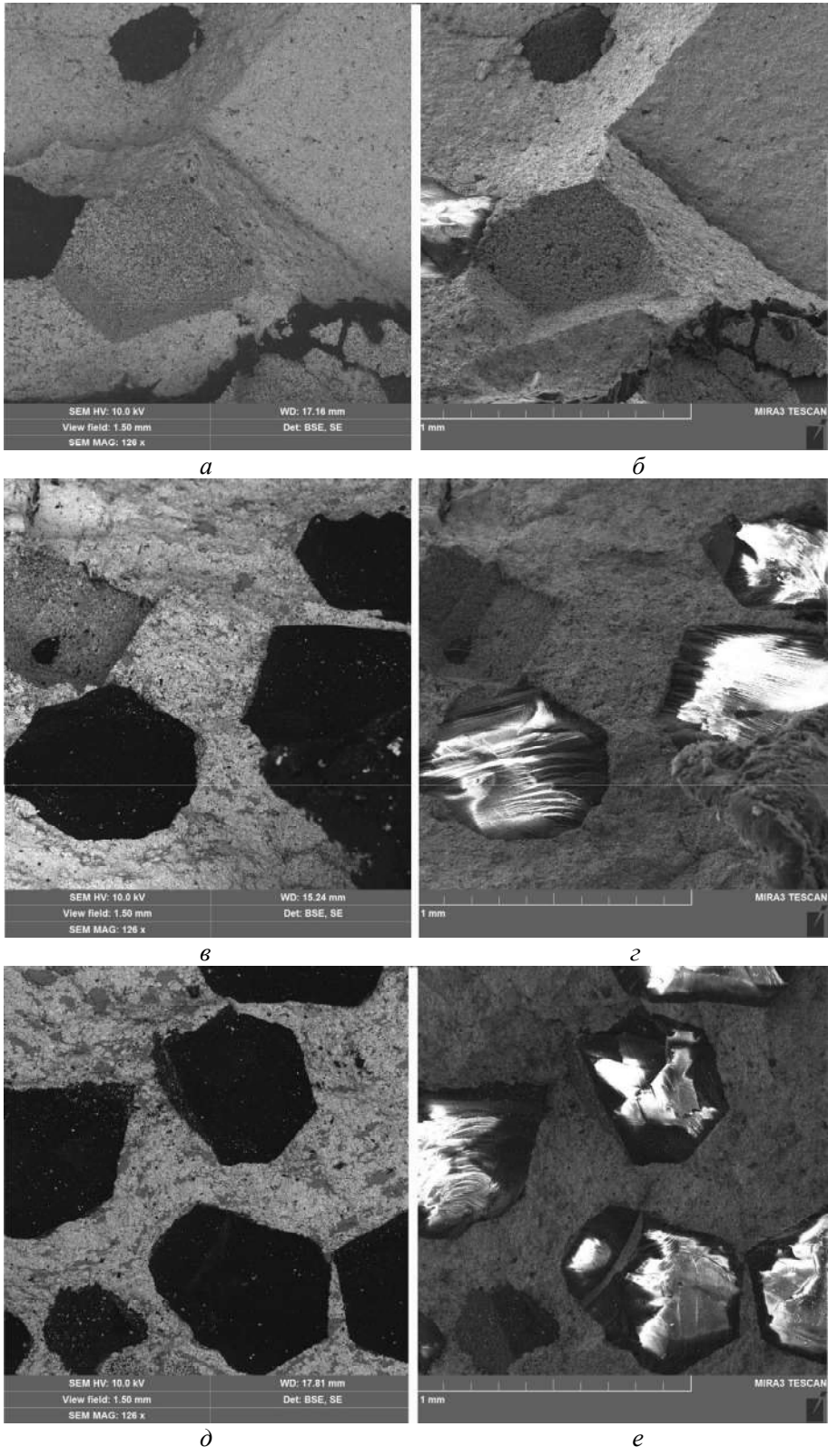


Рис. 7. СЕМ-зображення в композиційному (*a*, *б*) і морфологічному (*б*, *з*) контрасті мікроструктури зламу спечених зразків КАМ 10 (*a*, *б*), 11 (*б*, *з*) та 12 (*д*, *е*).

Отже, експериментально підтверджено, що використання добавки мікропорошку ZrO_2 у кількості 4 і 10 % у складі композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ і застосування методу плазово-іскрового спікання в інтервалі температури 20–1350 °C за тиску 30 МПа протягом 3 хв є перспективним для виробництва КАМ з підвищеними механічними характеристиками для застосування у високоефективних бурових інструментах.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показали, що введення мікропорошку ZrO_2 до складу композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, сформованого методом плазово-іскрового спікання, істотно впливає на його структуру, механічні та експлуатаційні властивості. Водночас ці залежності можуть мати протилежні тенденції і характер та ефективність цього впливу залежать від концентрації ZrO_2 .

Введення до складу композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ добавок мікропорошку ZrO_2 супроводжується формуванням більш дрібнозернистої структури твердосплавної матриці з більш щільним контактом на межі розділу алмаз–матриця з одночасним підвищенням опору матеріалу пружною та пластичною деформаціям, а також стійкості матеріалу абразивному зносу.

Додавання до складу композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ добавки мікропорошку діоксиду цирконію ($C_{ZrO_2} = 10\%$) сприяє підвищенню оціночних параметрів опору матеріалу пружній деформації від 0,043 до 0,057 і опору пластичній деформації від 0,056 до 0,075 ГПа, а також стійкості абразивного зношування від $0,75 \cdot 10^{-7}$ до $2,75 \cdot 10^{-7}$ ГПа⁻³.

Злам зразка композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ відбувається через сколювання по межі розділу алмаз–матриця, що є результатом слабого зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею і, як наслідок, низької зносостійкості.

Злам зразків композитів $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, що містять 4 і 10 % ZrO_2 , відбувається сколом по тілу алмазних зерен, що є результатом міцного зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею. За концентрації $C_{ZrO_2} = 10\%$ у складі КАМ поверхня зламу алмазного зерна характеризується більшою рельєфністю, ніж за меншої концентрації ZrO_2 . Це, у свою чергу, дозволяє ефективно використовувати потенційні можливості алмазних зерен у матриці КАМ протидіяти передчасному випаданню алмазних зерен із твердосплавної матриці і тим самим підвищити зносостійкість та продуктивність бурових інструментів.

Отже, введення діоксиду цирконію до складу КАМ на основі матриць WC–Co може бути використане для поліпшення комплексу їхніх механічних властивостей та для розробки ефективних інструментів з використанням таких КАМ для буріння свердловин у міцних та абразивних гірських породах.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана при підтримці Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP14869271) і Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації № 0117U000391)

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

B. T. Ratov¹, V. A. Mechnik², Mirosław Rucki³, E. S. Gevorkyan^{3, 4},
N. A. Bondarenko², V. M. Kolodnitskiy², V. A. Chishkala^{3, 5},
G. A. Kudaikulova¹, A. B. Muzaparova¹, D. L. Korostyshevskiy²

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

²Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities in Radom,
Poland

⁴Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

**C_{diamond}–(WC–Co)–ZrO₂ composite materials with improved
mechanical and adhesive properties**

The structure, mechanical (hardness H , modulus of elasticity E) properties, evaluation parameters for determining the resistance of the material to elastic H/E and plastic H^3/E^2 deformations, resistance to abrasive wear $1/(E^2/H)$, as well as the ability of the hard alloy matrix to hold diamond grains from their precipitation of composite diamond-containing materials (CDMs) 25 wt %C_{diamond}–70.5 wt %WC–4.5 wt %Co with different content of ZrO₂ (in the range from 0 to 10 wt %), formed by the spark plasma sintering (SPS) method in the temperature range of 20–1350 °C at a pressure of 30 MPa for 3 min. The initial CDMs has a coarse-grained structure with weak adhesion of diamond grains to the hard alloy matrix, is characterized by low values of H/E , H^3/E^2 $1/(E^2H)$, which is the reason for the premature loss of diamond grains. The presence of ZrO₂ in the composition of CDMs interferes with the processes of Oswald ripening and acts as a growth inhibitor, ensuring the reduction of WC grains, the formation of strong adhesion of diamond grains to the matrix, and a significant increase in the H/E , H^3/E^2 and $1/(E^2H)$ parameters. As a result, the ability of the matrix to reliably hold diamond grains from premature loss during the CDMs operation increases. It is shown that the addition of zirconium dioxide in the amount of 10 wt % to the composition of the composite 25 wt %C_{diamond}–70.5 wt %WC–4.5 wt %Co led to an increase in the H/E parameters from 0.043 to 0.057, H^3/E^2 from 0.05 to 0.075 GPa and $1/(E^2H)$ from $0.75 \cdot 10^{-7}$ to $2.75 \cdot 10^{-7}$ GPa⁻³. In this case, signs of strong adhesion between the diamond grains and the carbide matrix in the CDMs samples were revealed.

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

1. Kolodnits'kiy 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.
2. Kasenov A.K., Biletskiy M.T., Ratov B.T., Korotchenko T.V. Problem analysis of geotechnical well drilling in complex environment. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2015. Vol. 24, art. 012026.
3. Kassenov A.K., Ratov B.T., Moldabekov M.S., Faizulin A.Z., Bukenova M.S. The reasons of formation of oil seals when drilling geotechnological wells for underground leaching of uranium ores. *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference*, Albena, Bulgaria, 2016, Conf. Proc., 30 June–6 July, 2016. Book 1, vol. 1. P. 633–639.
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, no. 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. 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. *Met. Mater. Int.* 2007. Vol. 13, no. 1. P. 39–45.
7. 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.

8. 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.
9. Mechnyk V.A. Diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composite materials with predictable stable characteristics. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, no. 5. P. 591–600.
10. Bondarenko M. O., Mechnik V. A., Suprun M. V. Shrinkage and shrinkage rate behavior in $C_{\text{diamond}}\text{–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB}_2$ system during hot pressing of pressureless-sintered compacts. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no 4. P. 232–240.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Pero R., Maizza G., Montanari R., Ohmura T. Nano-indentation properties of tungsten carbide-cobalt composites as a function of tungsten carbide crystal orientation. *Materials.* 2020. Vol. 13, no. 9, art. 2137.
15. Howe’s V.R. The graphitization of diamond. *Proc. Phys.* 1962. Vol. 80, no. 3. P. 648–662.
16. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Phys. Stat. Sol.* 1963. Vol. 3, no. 4. P. 658–664.
17. 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. *Sverkhtverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
18. Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S. Influence of diamond–matrix transition zone structure on mechanical properties and wear of sintered diamond-containing composites based on Fe–Cu–Ni–Sn matrix with varying CrB_2 content. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 100, art. 105655.
19. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Lytovchenko S., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) hot pressing. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, no. 1. P. 31–45.
20. 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.
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. 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.
23. 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. *Sverkhtverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
24. Lihui Z., Kun L., Zhilin L. Study on the hardening and toughening mechanisms of WC–Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Rare Metal Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. P. 443–446.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskyi 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 CrB_2 con-

- centrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhard. Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
29. 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.
 30. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskiy V.M. Physical and mechanical properties of WC–Co–CrB₂ matrices of composite diamond-containing materials sintered by vacuum hot pressing for drilling tool applications. *J. Superhard. Mater.* 2022. Vol. 44, no. 4. P. 240–251.
 31. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskiy V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Yutskevych S.S. Mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn materials with different amounts of CrB₂ used as matrices for diamond-containing composites. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 4. P. 251–263.
 32. 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.
 33. 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.
 34. 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.
 35. 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 cemenred carbides. *Materials*. 2021. Vol. 14, art. 1551.
 36. 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.
 37. 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.
 38. 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.
 39. Ratov B.T., Mechnik V.A., Gevorkyan E., Matijosius J., Kolodnitskiy V.M., Chishkala V.A., Kuzin N.O., Siemiakowski Z., Rucki M. Influence of CrB₂ additive on the morphology, structure, microhardness and fracture resistance of diamond composites based on WC–Co matrix. *Materialia*. 2022. Vol. 25, art. 101546.
 40. Gevorkyan E., Rucki M., Krzysiak Z., Chishkala V., Zurowski W., Kucharczyk W., Barsamyan V., Nerubatskiy V., Mazur T., Morozow D., Siemiakowski Z., Caban J. Analysis of the electroconsolidation process of fine-dispersed structures out of hot pressed Al₂O₃–WC nanopowders. *Materials*. 2021. Vol. 14, art. 6503.
 41. Richard H. J., Hannink, Patrick M. Kelly, Barry C. Muddle. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83, no. 3. P. 461–487.
 42. 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.
 43. Yang Y., Luo L.M., Zan X., Zhu X.Y., Zhu L., Wu Y.C. Synthesis of Y₂O₃-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.
 44. Gevorkyan E., Melnik O., Chishkala V. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on ZrO₂–WC nanopowders. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9, art. 355.
 45. Gevorkyan E., Prikhna T., Vovk R., Rucki M., Siemiakowski Z., Kucharczyk W., Chishkala V., Chalko L. Sintered nanocomposites ZrO₂–WC obtained with field assisted hot pressing. *Compos. Struct.* 2021. Vol. 259, no 1, art. 113443.
 46. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. 2000. Vol 246, nos. 1–2. P. 1–11.
 47. Soldan J., Musil J. Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films. *Vacuum*. 2006. Vol. 81. P. 531–538.

48. Musil J. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2010. Vol. 28, no. 2. P. 244–249.
49. Duszová A., Halgaš R., Bl'anda M., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J., Morgiel J. Nanoindentation of WC–Co hardmetals. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33, no. 12. P. 2227–2232.
50. Pero R., Maizza G., Montanari R., Ohmura T. Nano-indentation properties of tungsten carbide-cobalt composites as a function of tungsten carbide crystal orientation. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 9, art. 2137.
51. Xu J., Li Z., Xie Z.H., Munroe P., Lu X.L., Lan X.F. Novel high damage-tolerant, wear resistant MoSi₂-based nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 270. P. 418–427.
52. Weaver J.C., Wang Q., Miserez A., Tantuccio A., Stromberg R., Bozhilov K.N., Maxwell P., Nay R., Heier S.T., DiMasi E., Kisailus D. Insight analysis of an ultra hard magnetic biomineral in chiton radular teeth. *Mater. Today*. 2010. Vol. 13, nos. 1–2. P. 42–52.
53. Kodash V.Y., Gevorkian E.S. Tungsten carbide cutting tool materials: *Pat. 6617271 B1 USA*: IC C04B 35/56. Publ. 09.09.2003.
54. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7, no. 6. P. 1564–1583.
55. 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.
56. Bl'anda M., Duszová A., Csanádi T., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J. Indentation hardness and fatigue of the constituents of WC–Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 178–183.
57. Csanádi T., Bl'anda M., Duszová A., Hvizdoš P., Dusza J. Nanoindentation and AFM studies on tungstencarbide crystals in WC–Co hardmetal. *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 606. P. 107–110.
58. Duszová A., Halgaš R., Bl'anda M., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J., Morgiel J. Nanoindentation of WC–Co hardmetals. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 2227–2232.
59. Duszová A., Halgaš R., Priputen P., Bl'anda M., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J. Nanohardness of individual phases in WC–Co cemented carbides. *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 586. P. 23–26.

Надійшла до редакції 24.09.22

Після доопрацювання 07.10.22

Прийнята до опублікування 12.10.22