

Одержання, структура, властивості

УДК 620.22-621.921.34

**Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2,*}, Е. С. Геворкян^{3,4},
В. М. Колодницький^{2,**}, М. О. Бондаренко²,
А. Е. Куттибаєв¹, С. К. Муратова⁵, 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, Radom, Poland

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

⁵Каспійський університет, м. Алмати, Казахстан

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Вплив вмісту добавки CrB₂ на структуру, механічні та експлуатаційні властивості композиційних алмазовмісних матеріалів C_{алмаз}–(WC–Co), сформованих методом плазмово-іскрового спікання

Досліджено структуру, механічні (твердість H , модуль пружності E , оціночні параметри для визначення опору матеріалу пружній H/E та пластичній H^3/E^2 деформаціям, межі міцності за згину R_{bm} та стиску R_{cm}) властивості, а також здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від їхнього випадіння, композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) C_{алмаз}–WC–Co–CrB₂ від концентрації дихориду хрому (в інтервалі від 0 до 10 % (за масою)), сформованих методом плазмово-іскрового спікання. Встановлено, що введення добавки CrB₂ у концентрації 4 % (за масою) у склад 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5C приводить до збільшення границь міцності на згин R_{bm} (від 2040±20 до 2375±50 МПа) та стиснення R_{cm} (від 5100±30 до 5650±70 МПа), оціночних параметрів для визначення опору пружній H/E (від 0,043 до 0,051), і пластичній H^3/E^2 (від 0,062±0,0040 до 0,080±0,0070 ГПа) деформаціям. Подальше підвищення концентрації CrB₂ (до 10 % (за масою)) у зразку призводить до поступового зменшення границь міцності на вигин R_{bm} (до 1840±80 МПа) і стиску R_{cm} (до 5100±100 МПа)

© Б. Т. РАТОВ, В. А. МЕЧНИК, Е. С. ГЕВОРКЯН, В. М. КОЛОДНИЦЬКИЙ, М. О. БОНДАРЕНКО, А. Е. КУТТИБАЄВ,
С. К. МУРАТОВА, Д. Л. КОРИСТИШЕВСЬКИЙ, 2023

за підвищення параметрів H/E (до 0,054) та H^3/E^2 (до 0,088 ГПа). Запропоновано як критерій для оцінки здатності твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від випадіння використовувати стан рельєфу поверхні зламу зразка КАМ. За такої умови рельєфна поверхня алмазу вказує на сильне зчеплення алмазних зерен із твердосплавною матрицею. Руйнування зразка КАМ по межі розділу алмаз–матриця свідчить про слабе зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею, що знижує експлуатаційні характеристики таких КАМ. Показано, що зазначених механічних та експлуатаційних властивостей спечених зразків КАМ можна досягати за рахунок додавання 4 % (за масою) CrV_2 до складу КАМ, що дозволяє зменшити інтенсивність росту зерен WC , і як наслідок, сформувати однорідну дрібнозернисту мікроструктуру твердосплавної матриці.

Ключові слова: композит, карбід вольфраму, кобальт, диборид хрому, концентрація, склад, плазмово-іскрове спікання, структура, властивості.

ВСТУП

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі $WC-Co$ -матриць привертають пильну увагу фахівців нафто-і газовидобувної галузі завдяки можливостям їхнього широкого застосування у створенні нового покоління бурових інструментів різного технологічного призначення [1]. Фізико-механічні властивості такого роду КАМ істотно залежать від хімічного складу вихідних речовин, морфології, структурно-фазового стану, способу і технологічних режимів спікання [2–6]. У процесі буріння міцних гірських порід такі КАМ піддаються абразивному та втомному зношуванню, внаслідок чого на робочій поверхні КАМ відбуваються фізико-хімічні процеси [7, 8]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін у мікроструктурі твердосплавної матриці [9–12], різкого зменшення її твердості та модуля пружності [13] і, як наслідок, до інтенсивного зношування КАМ. Слід зазначити, що спікання КАМ на основі $WC-Co$ -матриць зазвичай супроводжується інтенсивним зростанням зерен в силу рекристалізації, яка відбувається за високих температур, що погіршує їхні властивості. Крім того, графітизація поверхні алмазних зерен [14, 15] у процесі спікання сприяє виділенню в перехідній зоні вуглецю у вигляді графітових включень, що призводить до передчасного руйнування і випадіння з матриці алмазів і, як наслідок, зносу КАМ [16]. До недоліків КАМ на основі твердосплавних матриць слід ще віднести їхню крихкість [8], яка підвищується у разі буріння міцних і абразивних гірських порід, а також зі зменшенням вмісту кобальту в матриці. Твердосплавна матриця КАМ є одним із ключових факторів забезпечення їхньої надійності та зносостійкості під час роботи інструменту. Також дуже важливо, щоб матриця не тільки всебічно оточувала алмазні зерна, але й мала здатність надійно утримувати їх від випадіння і, водночас, повинна забезпечувати самозаточування інструменту в процесі буріння гірської породи. Тому аналізовані КАМ повинні мати значну міцність і зносостійкість [17, 18], чинити опір пластичним і пружним деформаціям, особливо під дією динамічних навантажень [19, 20]. Зважаючи на це розробка нових КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей, а також довготривалою стабільністю є одним з актуальних завдань сучасного матеріалознавства.

Подальші перспективи підвищення механічних та експлуатаційних властивостей пов'язані з можливістю формування в КАМ однорідної ультрадрібнозернистої мікроструктури. Розмір структурних складових твердосплавної матриці (особливо розмір зерна WC) КАМ, що розглядали, відіграє важливу роль у формуванні їхніх фізико-механічних властивостей. Дотепер існує безліч доказів того, що великий розмір зерна (> 2 мкм) є причиною спонтанних

мікротріщин, поганих механічних властивостей, зокрема, низької зносостійкості [21–23]. З огляду на це проводять роботи зі зниження розміру зерна в матриці композиційних матеріалів до субмікронного або нанометрового рівня [24, 25]. У [26, 27] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування та міцності наноструктурних композитів WC–Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. Такі підходи забезпечують значний приріст властивостей міцності. Однак методи формування з використанням нанопорошків неминуче ведуть до збільшення вартості композитів. Зазначена проблема може бути вирішена методами структурної модифікації твердосплавної матриці КАМ.

Одним з перспективних методів структурної модифікації є введення в матрицю в малій кількості в порівнянні з основними компонентами певних сполук перехідних металів (оксидів, боридів, карбідів і нітридів), які є інгібіторами росту зерна основної фази WC під час спікання [28, 29]. У [30] виявлено, що додавання нанооксиду алюмінію (Al_2O_3) у кількості 0,5 %¹ до складу композита WC–8Co, спеченого методом порошкової металургії, призвело до зменшення зерна WC з одночасним збільшенням його твердості та в'язкості руйнування. В [31] показано, що додавання SiC до складу композита на основі мікропорошку Al_2O_3 підвищує його зносостійкість. Встановлено [32], що додавання ультрадрібного порошку WC до композита WC–10Co має позитивний вплив на його твердість, в'язкість руйнування та зносостійкість. Показано [33], що збільшення вмісту Cr_3C_2 та VC у складі композита WC–6Co привело до зменшення зерна з одночасним підвищенням його твердості та зменшення в'язкості руйнування.

Одним з матеріалів, що широко застосовують як модифікуючу добавку, є диборид хрому (CrB_2). Так, у [34] встановлено, що завдяки доданню мікропорошку CrB_2 в кількості 2 % до складу КАМ на основі матриці 94WC–6Co, сформованого гарячим пресуванням, досягнуто підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя та швидкості зносу. У [35] з'ясовано, що механізм поліпшення механічних та експлуатаційних характеристик в КАМ на основі матриці 94WC–6Co з добавкою CrB_2 порівняно з КАМ без такої добавки, сформованих гарячим пресуванням, полягає у запобіганні виділенню вуглецю у разі графітизації алмазних зерен. Особливий інтерес представляє композит на основі сплаву 94WC–6Co і малих добавок мікропорошку CrB_2 (в інтервалі від 0 до 10 %), сформований методом плазмово-іскрового спікання (ПІС) в інтервалі температури 20–1450 °C за тиску 30 МПа протягом 3 хв [36]. Показано [36], що введення до складу композита добавки CrB_2 у кількості 4 % приводить більш ніж до дворазового збільшення в'язкості руйнування від 4,4 до 9,8 МПа·м^{1/2}, за незначного зменшенні твердості від 15,1 до 13,0 ГПа. За подальшого збільшення вмісту CrB_2 від 4 до 10 % спостерігали поступове зменшення в'язкості руйнування та твердості. Це дає підставу припускати, що введення CrB_2 в композит $C_{алмаз}$ –WC–Co– CrB_2 і застосування методу ПІС може позитивно відбитися на його фізико-механічних властивостях. Метод ПІС дозволяє одержувати композити з щільністю, близькою до теоретичного значення, з розміром зерен, близьким до розміру зерен вихідного порошку [37, 38]. Сутність методу ПІС полягає у високошвидкісному нагріванні суміші порошків у графітовій прес-формі за рахунок пропускання мілісекундних імпульсів струму великої потужності. Спікання відбувається у вакуумі або інертному середовищі в умовах застосування одновісного тиску. Високі шви-

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

дкості нагріву (до 2500 °C/хв) дозволяють значно обмежувати швидкість зростання зерен, а можливість у процесі ПС змінювати технологічні режими спікання (температуру і час, тиску, швидкість нагріву та охолодження) – ефективно управляти параметрами мікроструктури композитів.

Проте у літературі практично відсутні дані про зміну структури та властивостей аналізованих КАМ з добавками CrB_2 в процесі їхнього формування методом плазово-іскрового спікання. Водночас структура і такі важливі властивості КАМ на основі твердосплавних матриць як твердість H , модуль пружності E , опору матеріалу пружною H/E і пластичної H^3/E^2 деформаціям, межі міцності за згинання R_{bm} і стиснення R_{cm} багато в чому визначаються вмістом добавки CrB_2 .

Метою даної роботи є дослідження впливу добавки мікропорошку CrB_2 в інтервалі від 0 до 10 % на структуру та механічні (твердість, модуль пружності, відносні параметри для визначення опору пружній та пластичній деформаціям, межі міцності при згинанні та стисненні, а також здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від їхнього випадіння) властивості композиційних матеріалів $25\text{C}_{\text{алмаз}}-70,5\text{WC}-4,5\text{Co}$, сформованих методом плазово-іскрового спікання.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Зразки твердосплавних матриць формували із сумішей, що містять порошки карбіду вольфраму (WC), кобальту (Co) і дибориду хрому (CrB_2), а зразки композиційних алмазовмісних матеріалів – із сумішей порошків для зразків твердосплавних матриць з додаванням алмазного порошку. Для приготування сумішей з метою формування методом ПС зразків твердосплавних матриць і КАМ діаметром 10 мм і товщиною 5 мм використовували порошки алмазу (CVD-алмази, De Beers, Південна Африка) зернистістю 500/40 (середній розмір зерна – $\sim 0,450$ мкм), карбіду вольфраму марки DWC (Росія) зі середнім розміром частинок порошку 2,0–8,0 мкм, кобальту марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) із середнім розміром частинок порошку 0–3,0 мкм та дибориду хрому (70,62 % Cr та 29,30 % B) із середнім розміром частинок 5,0–7,0 мкм (Україна). Склади вихідних сумішей для спікання зразків твердосплавних матриць (зразки 1–8) і КАМ (зразки 9–11) наведено в таблиці. Порошкові суміші для спікання зразків 1–8 приготували наступним чином. Для зразка 1 без добавки CrB_2 порошки Co і WC необхідної кількості змішували в спиртовому середовищі. Порошкові суміші для зразків 2–8 з добавками порошку CrB_2 приготували іншим способом.

Спочатку порошки CrB_2 і Co в потрібній кількості (див. таблицю) змішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До отриманих сумішей додавали в потрібній кількості порошок WC і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів.

Алмазовмісні суміші для спікання зразків КАМ 9–11 з різним вмістом CrB_2 готували наступним чином. Алмазовмісну суміш для зразка КАМ 9 без добавки CrB_2 було приготовано за допомогою додавання до порошкової суміші для вихідного зразка твердосплавної матриці (зразок 1, див. таблицю) попередньо змоченого алмазного порошку з подальшим перемішуванням в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. Алмазовмісні суміші для зразків 10 і 11, що містять відповідно 4 і 10 % CrB_2 , приготували на основі сумішей для зразків твердосплавних матриць 5 і 8 (див. таблицю) аналогічно суміші для зразка КАМ 9. Спікання досліджуваних зразків здійснювали в графітових прес-формах методом плазово-іскрового спікання

в інтервалі температури 20–1450 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв [39]. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 500 град/хв. Спінання здійснювали у вакуумі (6 Па). Робочі поверхні пресформи змащували нітридом бору для запобігання взаємодії між матеріалом, що пресується, і графітом.

Склад вихідних сумішей для спінання зразків, %

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

Після спінання 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 просторовим оптичним розділенням 1 нм, обладнаним енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX 80. Похибки визначення важких елементів становили ~ 0,01 %, легких – ~ 0,1 %. У режимі аналізу поверхні зразків прискорювальна напруга становила 30 кВ ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ нм).

Мікромеханічні (вимірювання твердості H та модуля пружності E) випробування проводили на нанотвердомірі Nano Indenter G200 (“Agilent Technologies”, США) тригранним індентором Берковича за глибини індентування 200 нм. Нанотвердість H і модуль пружності E знаходили з аналізу кривої розвантаження індентора методом Олівера та Фара [40]. На кожному зразку наносили не менше 10 відбитків на відстані 10–15 мкм один від одного, потім отримані дані усереднювали. Точність вимірювання глибини відбитка була $\pm 0,04$ нм, навантаження на індентор – ± 20 – 24 мН. Перед початком випробувань зразків був випробуваний плавлений кварц, що є еталоном твердості у разі наноіндентування, тому що для нього відсутні масштабний ефект і зміцнення деформаційної поверхні під час її механічної обробки. Отримані дані для плавленого кварцу ($E = 73$ ГПа та $H = 9,2$ ГПа) підтвердили надійне калібрування приладу.

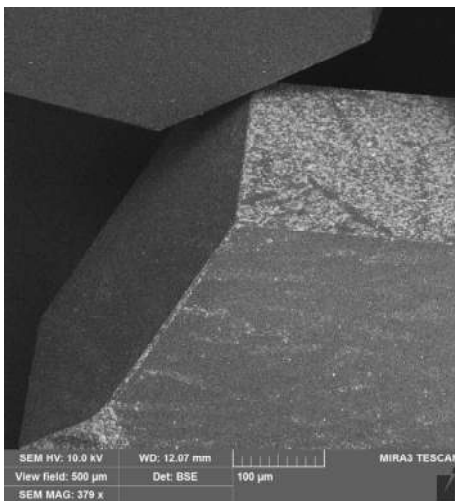
Визначення межі міцності на вигин R_{bm} (методом триточкового вигину) проводили з використанням універсальної випробувальної машини Instron 3344 (“INSTRON Limited”) в режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 м/с. Відеофіксацію зразків у процесі вигину (зі швидкістю 10000 кадрів в

секунду) проводили з використанням швидкісної відеокамери Photron FASTRAM Mini UX100 M1. Визначення межі міцності на стиск R_{bm} проводили з використанням двоколонної підлогової сервогідравлічної випробувальної машини MTS 870 Landmark (MTS) в режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 м/с.

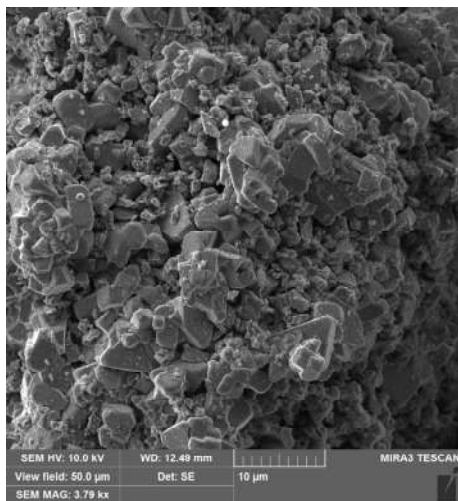
РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія вихідних матеріалів

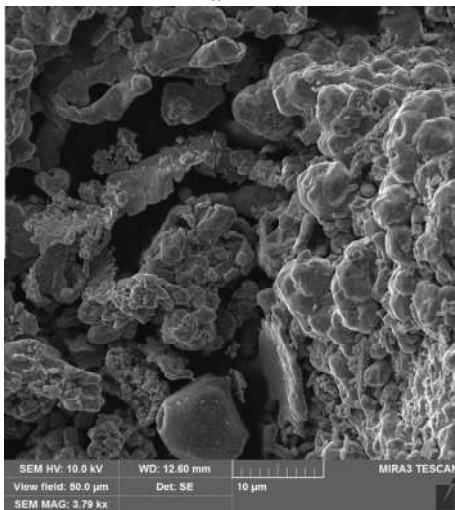
На рис. 1 представлено СЕМ-зображення окремих частинок порошків алмазу, карбіду вольфраму, кобальту і дибориду хрому у вільному стані і сумішей 94WC–6Co і 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co для спікання зразків 1 і 9 відповідно. На поверхні алмазних зерен (див. рис. 1, *a*) відсутні які-небудь дефекти (тріщини, сколи), що свідчить про їхню високу якість. Зерна карбіду вольфраму зі середнім розміром 4–8 мкм (як і зерна WC у вихідному стані) мають неправильну форму та щільну структуру (див. рис. 1, *б*).



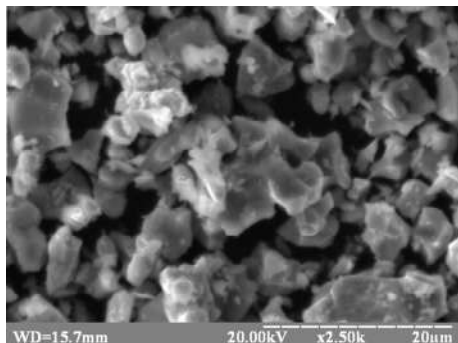
a



б



в



г

Рис. 1. СЕМ-зображення порошків C_{алмаз} (*a*), WC (*б*), Co (*в*), CrB₂ (*г*) і сумішей 94WC–6Co (*д*) та 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co (*е*) у вихідному стані.

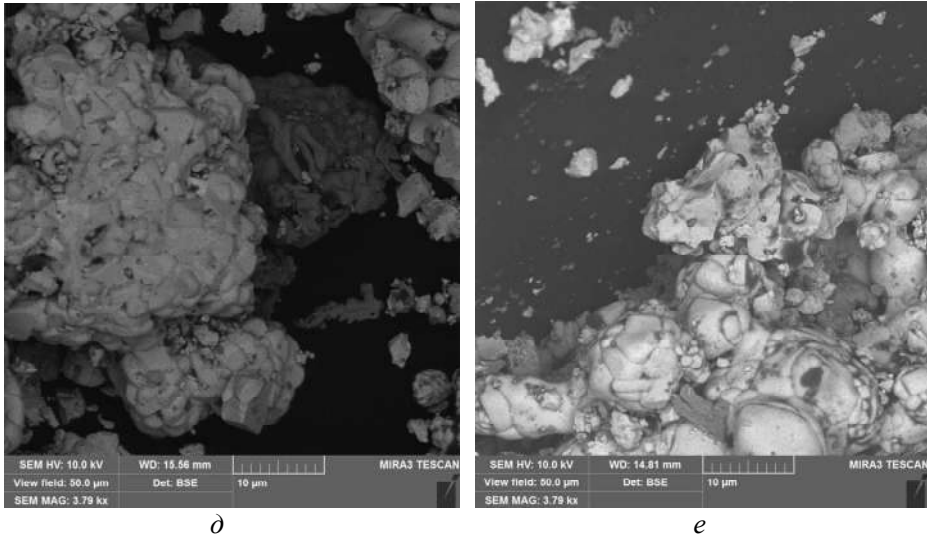


Рис. 1. (Продовження).

На досліджуваних ділянках спостерігали також зерна карбіду вольфраму як меншого (~ 1 мкм), так і більшого (≥ 8 мкм) розміру. Частинки порошку кобальту з розміром зерен від 2 до 8 мкм мають округлу форму (див. рис. 1, в). Дрібніші частинки кобальту формують внаслідок злипання агломерати розміром до 20 мкм. Розмір зерен порошку дибориду хрому знаходиться в інтервалі від 2 до 7 мкм (див. рис. 1, з). Для частинок порошку WC, Co в приготовленій суміші 94WC–6Co і частинок порошку C_{алмаз}, WC, Co в 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co для спікання зразків 1 і 9 відповідно характерно відносно рівномірний розподіл, їхня форма та розміри не змінилися (див. рис. 1, д, е). Слід зазначити, що форма і розміри порошоків WC, Co і CrB₂ у сумішах 3–8 і 9, 10 у порівнянні з окремими частинками в сумішах 94WC–6Co і 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co практично не змінилися.

Механічні властивості спечених зразків

Механічні властивості спечених зразків також чутливі до наявності добавки CrB₂ у їхньому складі. Як приклад на рис. 2 представлено результати тестування наноіндентуванням зразків, а саме залежності твердості H і модуля пружності E (виміряних під час наноіндентування тригранним індентором Берковича) від концентрації дибориду хрому у зразках 94WC–6Co.

Як видно на рис. 2, твердість H (крива 1) і модуль пружності E (крива 2) спечених зразків твёрдосплавної матриці 94WC–6Co лінійно зменшуються в міру збільшення концентрації CrB₂. Так, зі збільшенням концентрації CrB₂ від 0 до 10 % у зразку твёрдосплавної матриці 94WC–6Co твердість та модуль пружності лінійно зменшуються на ~ 17 % і ~ 35 % відповідно. Зменшення твердості та модуля пружності у разі додавання CrB₂ до складу зразків може бути викликано наступними причинами. З одного боку, введення в матрицю 94WC–6Co частинок диборид хрому, твердість якого трохи нижче за твердість карбіду вольфраму, а модуль пружності ($E \sim 215$ ГПа) в 3,5 рази нижче (215 і 710 ГПа відповідно). З іншого боку, в силу істотної відмінності в температурах спікання компонентів підвищення концентрації дибориду хрому, температура спікання якого значно вище тієї, що використовували, мабуть, викликає зниження твердості і модуля пружності композита.

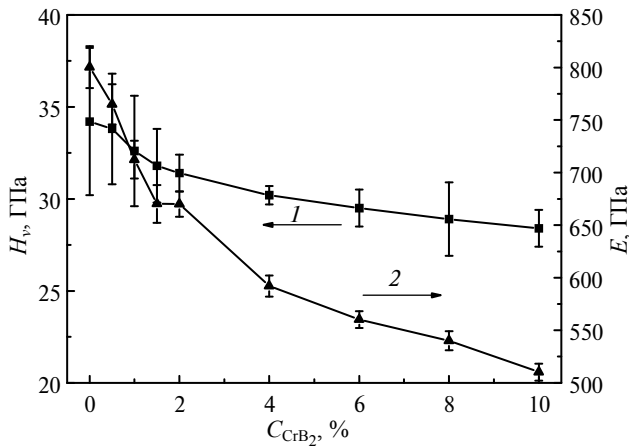


Рис. 2. Залежності твердості H (1) та модуля пружності E (2) зразків твердосплавної матриці (94WC–6Co) від концентрації CrB_2 .

Під час дослідження параметрів для визначення опору матеріалу пружній H/E і пластичній H^3/E^2 деформаціям для спечених зразків твердосплавних матриць КАМ, навпаки, виявлено позитивний вплив добавки дихориду хрому. На рис. 3 представлено криві залежності H/E та H^3/E^2 для спечених зразків твердосплавних матриць з різною концентрацією дихориду хрому (C_{CrB_2}).

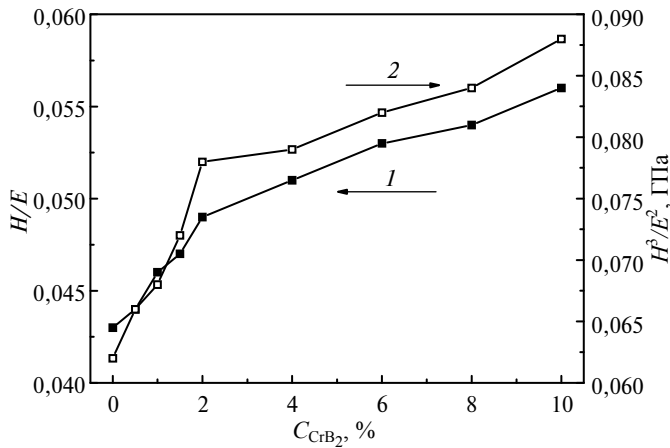


Рис. 3. Залежність параметрів визначення опору пружній H/E (1) і пластичній H^3/E^2 (2) деформацій від концентрації CrB_2 для спечених зразків 94WC–6Co.

Як видно на рис. 3, концентраційні залежності опору пружній H/E та пластичній H^3/E^2 деформаціям мають дві характерні ділянки. На першій ділянці за $0 \leq C_{CrB_2} \leq 2 \%$ спостерігали різке збільшення H/E і H^3/E^2 . На другій ділянці за $2 \leq C_{CrB_2} \leq 10 \%$ (за масою) спостерігали менш інтенсивне зростання параметрів H/E та H^3/E^2 , ніж на першій ділянці. Важливо, що у класичній теорії зносу матеріалів твердість є основною властивістю, що визначає їхню зносостійкість [41]. Ця теорія добре виконується для металів та їхніх сплавів, для яких зносостійкість пропорційна твердості. Однак для багатьох сучасних матеріалів, у тому числі алмазовмісних, було помічено, що їхня зносостійкість пропорційна H/E [42, 43]. Для оцінки опору матеріалу пластичній дефо-

рмації застосовують параметр H^3/E^2 [44, 45]. Звідси випливає, що для підвищення опору матеріалу пружній та пластичній деформаціям матриця КАМ повинна мати досить високу твердість за низького модуля пружності. Нагадаємо, що для твердих сплавів 94WC–6Co, що використовують для виготовлення бурового інструменту, характерне велике значення модуля пружності [46, 47], тому вони є крихкими, що неприйнятно для КАМ, що розглядали. Тобто для підвищення зносостійкості не обов'язково створювати матеріали з дуже високою твердістю, важливо також знизити водночас модуль пружності (що спостерігали вже за $\geq 1\%$ (за масою), (див. рис. 2, крива 2).

Отже, цілеспрямоване зменшення твердості H та модуля пружності E твердосплавної матриці підвищує параметри H/E та H^3/E^2 , що дуже важливо для розроблених зразків КАМ. Оскільки на такі КАМ під час обробки твердих і абразивних гірських порід діють значні динамічні навантаження і високі температури, це може викликати незворотні пластичні деформації і призвести до їхньої деградації та руйнування [48].

Результати дослідження границь міцності на вигин R_{bm} і стиск R_{cm} зразків твердосплавних матриць 94WC–6Co від концентрації дибориду хрому в інтервалі від 0 до 10 % представлено на рис. 4.

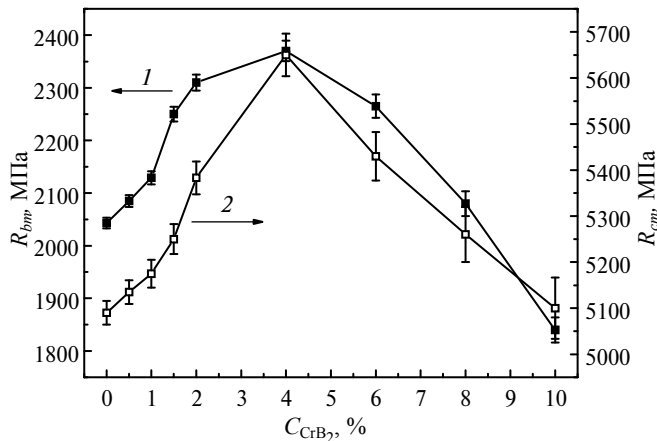


Рис. 4. Залежність границь міцності на вигин R_{bm} (1) і стиск R_{cm} (2) зразків 94WC–6Co від концентрації CrB_2 .

Видно, що межа міцності на вигин R_{bm} (див. рис. 4, крива 1) спечених зразків спочатку збільшується, а після того зменшуються зі зростанням концентрації CrB_2 . Отже, показано, що залежність R_{bm} (C_{CrB_2}) має максимум за $C_{CrB_2} = 4\%$.

Під час дослідження границі міцності за стиску R_{cm} також виявлено позитивний вплив добавки дибориду хрому у складі композита. Введення дибориду хрому в інтервалі концентрації $0 \leq C_{CrB_2} \leq 4\%$ до складу зразка 94WC–6Co

призводить до поступового збільшення границі міцності за стиску від 5070 ± 50 до 5650 ± 74 МПа (див. рис. 4, крива 2). Подальше збільшення концентрації CrB_2 у складі зразка 94WC–6Co призводить до його крихкості (зменшення границі міцності на стиск). Слід зазначити, що максимальне значення R_{cm} було досягнуто за тієї ж концентрації CrB_2 , за якої спостерігали максимальне значення R_{bm} . Цей факт нетривіальний і заслуговує на увагу, оскільки такі властивості, як твердість, модуль пружності, опір матеріалу пружній і пластичній деформаціям, а також границі міцності за стиску та згину по-різному впливають на структурні зміни композиційних алмазовмісних матеріалів на основі твердо-

сплавних матриць. Важливо відзначити, що за концентрації $C_{\text{CrB}_2} \geq 4\%$ середній розмір зерна WC практично не змінюється [36], погіршення R_{bm} і R_{cm} , що спостерігали, за $C_{\text{CrB}_2} \geq 4\%$ (за масою) не знаходить пояснення з позицій закону Холла–Петча. Іншими словами, розмір зерна WC у зразках твердосплавних матриць 88,36WC–5,36Co–6CrB₂ (див. таблицю, зразок 6), 84,60WC–5,40Co–10CrB₂ (див. таблицю, зразок 7) і 84,60WC–5,40Co–10CrB₂ (див. таблицю, зразок 8) не є визначальним фактором у явищі, що спостерігали. А за концентрації CrB₂ в інтервалі $0 \leq C_{\text{CrB}_2} \leq 4\%$ у складі зразка 94WC–6Co, де середній розмір зерна WC зменшується приблизно від 5,6 до 3,4 мкм [36], з позицій закону Холла–Петча є визначальним фактором у зміні R_{bm} і R_{cm} .

Отже, з усіх досліджених зразків твердосплавних матриць найбільший інтерес викликає зразок 5 (90,24WC–5,76Co–4CrB₂), що містить 4 % CrB₂, для якого характерне поєднання високих значень границі міцності на вигин і границі міцності за стиску ($R_{bm} = 2375 \pm 50$ МПа, $R_{cm} = 5650 \pm 90$ МПа) за достатніх значень твердості, модуля пружності, опору матеріалу пружній та пластичній деформаціям ($H =$ ГПа, $E = 600 \pm 3,1$ ГПа, $H/E = 0,049$, $H^3/E^2 = 0,079 \pm 0,002$ ГПа). Важливо відзначити, що отримані значення $R_{bm} = 2375 \pm 50$ МПа і $R_{cm} = 5650 \pm 70$ МПа спечених зразків помітно вищі, ніж для спечених у вакуумі зразків твердого сплаву WC–Co с добавками 0,2 % Cr₃C₂ і 0,2 % VC, для якого $R_{bm} = 1600$ МПа, а $R_{cm} = 4700$ МПа [49]. Для спечених методом порошкової металургії зразків твердого сплаву 94WC–6Co із середнім розміром зерна 6 мкм значення R_{bm} і R_{cm} становили 2000 і 4800 МПа відповідно [50], що також нижче отриманих значень. Таке суттєве підвищення границь міцності на вигин та стиск вказує на перспективність спечених зразків.

Відзначимо, що залежності механічних властивостей досліджуваних твердосплавних матриць КАМ від вмісту добавки CrB₂ є результатом структурної модифікації структури.

Фрактографічний аналіз спечених зразків КАМ

З метою вивчення особливостей структурної модифікації та визначення міцності зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею було проведено фрактографічний аналіз спечених зразків КАМ. На рис. 5 представлено СЕМ-зображення в композиційному (у пружно відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті ділянки мікроструктури злам зразка КАМ 9 ($C_{\text{CrB}_2} = 0\%$) за різного збільшення. Аналіз цього рисунка показав, що під час випробування ударом за кімнатної температури злам зразка КАМ 9, що не містить у складі добавки порошку CrB₂, відбувається безпосередньо по межі розділу алмаз–матриця (див. рис. 5, а, б). У цьому випадку алмазні зерна, що відірвалися від твердосплавної матриці, залишалися цілими і неушкодженими. Водночас на зламі цього зразка сформована крупнозерниста структура твердосплавної матриці з розміром зерен d в діапазоні 5–10 мкм, на поверхні якої спостерігали тріщини, пори та інші дефекти (див. рис. 5, в, г), що очевидно вплинули на його механічні та експлуатаційні властивості. Ці фактори в деякій мірі вказують на те, що потрібне удосконалення технології виготовлення таких зразків КАМ. Представлені дані свідчать про недостатню міцність зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею таких КАМ.

На відміну від зразка КАМ 9, злам зразка КАМ 10, що містить 4 % CrB₂, проходить по тілу алмазного зерна (рис. 6, а, б), тобто руйнування алмазних

зерен відбувається шляхом сколу. Відмінною особливістю зламу зразка КАМ 10 (див. рис. 6, *а, б*) в порівнянні зі зразком 9 (див. рис. 5, *а, б*) є і те, що на межі розділу алмаз–матриця відсутні зазори, каверни та несучільності. Важливо відзначити, що під час спікання зразка КАМ 10 на фоні однорідної дрібнозернистої мікроструктури твердосплавної матриці з розміром зерен 3–5 мкм сформований щільний контакт алмаз–матриця за відсутності тріщин, каверн, пір і несучільностей. Представлені на рис. 5 і 6 результати дозволяють припустити, що в зразку 10 на відміну від зразка 9 сформовано більш міцне зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею.

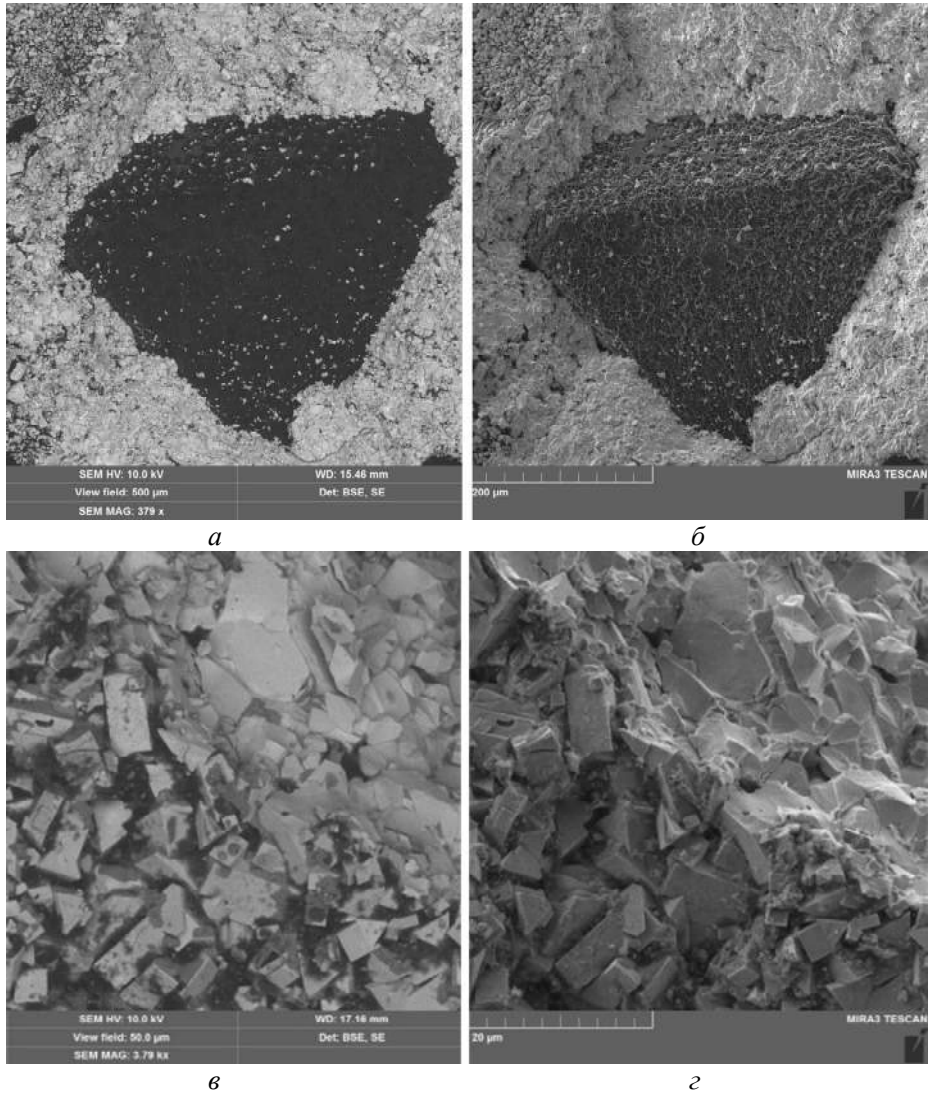


Рис. 5. СЕМ-зображення в композиційному (*а, в*) і морфологічному (*б, д*) контрасті мікроструктури зламу спеченого зразка КАМ 9, що не містить CrB_2 .

У разі збільшення концентрації дибориду хрому якісних змін у структурі твердосплавної матриці зразка КАМ 11 (див. рис. 6, *в, г*) порівняно зі зразком 10 (див. рис. 6, *а, б*) не спостерігали. Композит КАМ 11 як і композит КАМ 10 має однорідну дрібнозернисту мікроструктуру твердосплавної матриці із середнім розміром зерна 3–5 мкм. Проте поверхня зламу алмазного зерна

зразка КАМ 11 (див. рис. 6, в, з) на відміну від зразка КАМ 10 (див. рис. 6, а, б) більш рельєфна. Отримані результати узгоджуються з даними [36], в яких додавання мікропорошку хрому дибориду до досліджуваних композитів привело до подрібнення мікроструктури твердосплавної матриці. Так, в [36] було зазначено, що у зразку КАМ 11 ($C_{CrB_2} = 10\%$) середній розмір зерна WC становить 3,4 мкм, а для зразка КАМ 9 ($C_{CrB_2} = 0\%$) – 5,6 мкм.

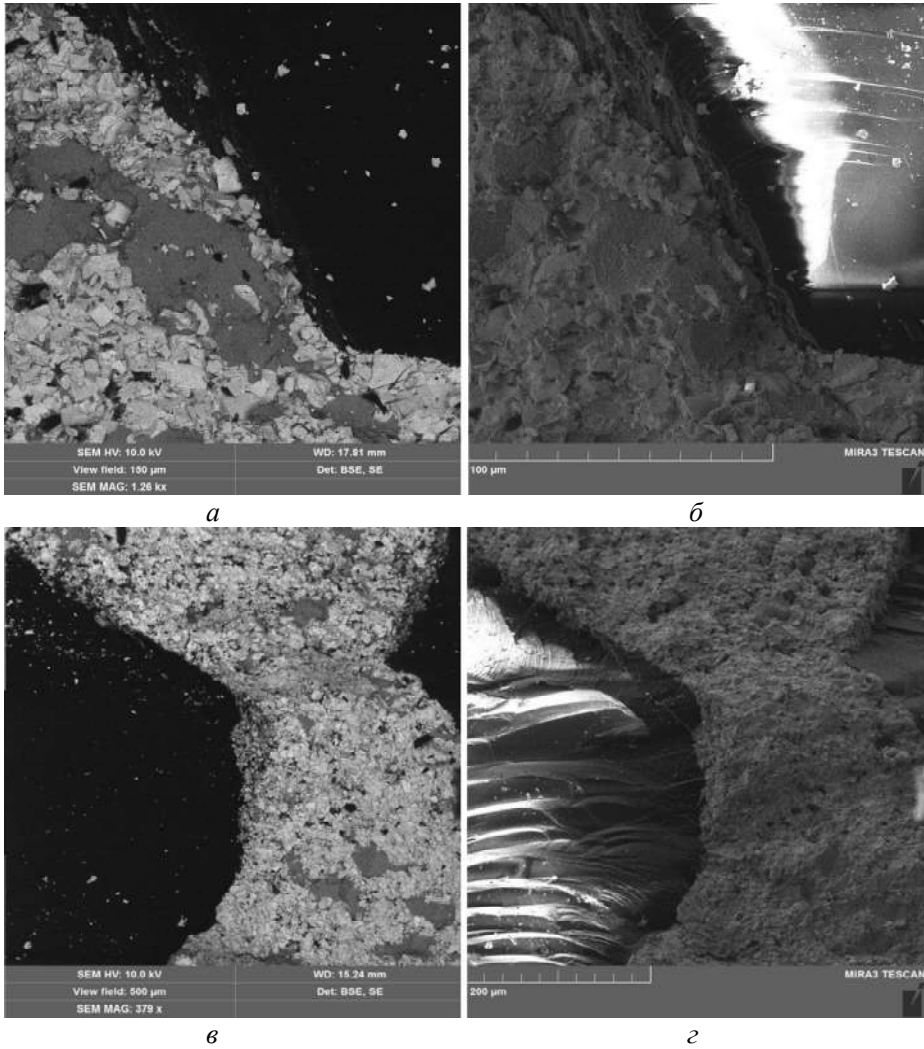


Рис. 6. СЕМ-зображення в композиційному (а, б) і морфологічному (в, з) контрасті мікроструктури зламу спечених зразків КАМ 10 (а, б) і 11 (в, з).

Отже, присутність CrB_2 у складі КАМ перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає як інгібітор росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму, що так само приводить до збільшення міжфазних поверхонь розділу в композиті. За аналогією із співвідношенням Холла–Петча [51] у такому разі твердість та зносостійкість композита має збільшуватися. Важливо також і те, що контакт алмаз–матриця є щільним, що сприяє міцному зчепленню алмазних зерен з матрицею композита. Все це свідчить про позитивний вплив добавки диво-

риду хрому на міцність зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею і, як наслідок, на зносостійкість КАМ.

На рис. 7 представлено СЕМ-зображення в композиційному (у пружно відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті мікроструктури поверхні зламу зразків КАМ 9–11 за меншого збільшення, щоб охопити велику площу зламу зразка.

На рис. 7, *а, б* видно наявність двох ямок, з яких випали алмазні зерна після зламу зразка КАМ 9. У цьому разі злам зразка відбувається за транскристалітним сколюванням твердосплавної матриці. Аналіз цього рисунка ще раз підтверджує недостатню міцність зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею, що може викликати підвищений знос КАМ в процесі його роботи. Водночас на рис. 7, *в, г* видно наявність однієї ямки, з якої випало алмазне зерно після зламу зразка КАМ 10, що містить у складі 4 % CrB_2 . В цьому разі злам зразка відбувається сколюванням як по алмазних зернах (більшою мірою), так і по твердосплавній матриці (меншою мірою). Це дає

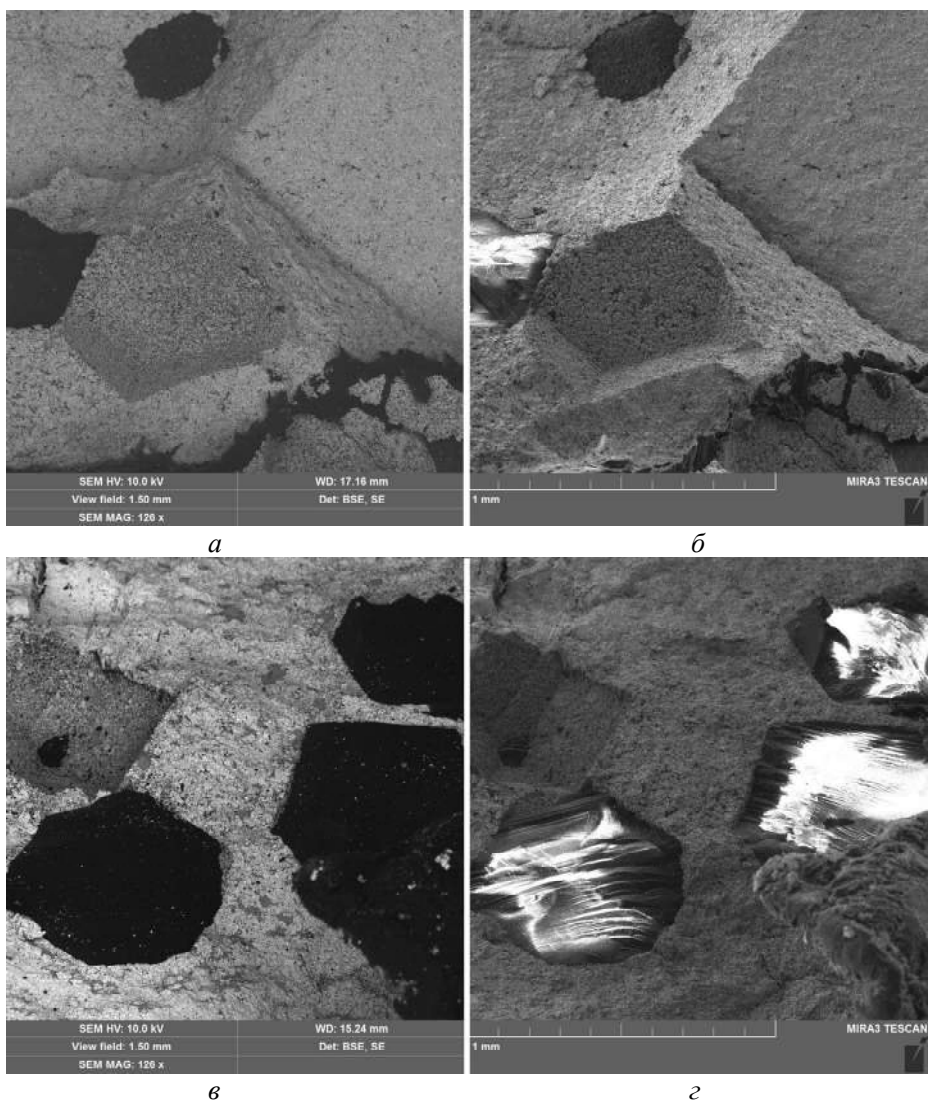


Рис. 7. СЕМ-зображення в композиційному (*а–д*) і морфологічному (*б–е*) контрасті мікроструктури зламу спечених зразків КАМ 9 (*а, б*), 10 (*в, г*) і 11 (*д, е*).

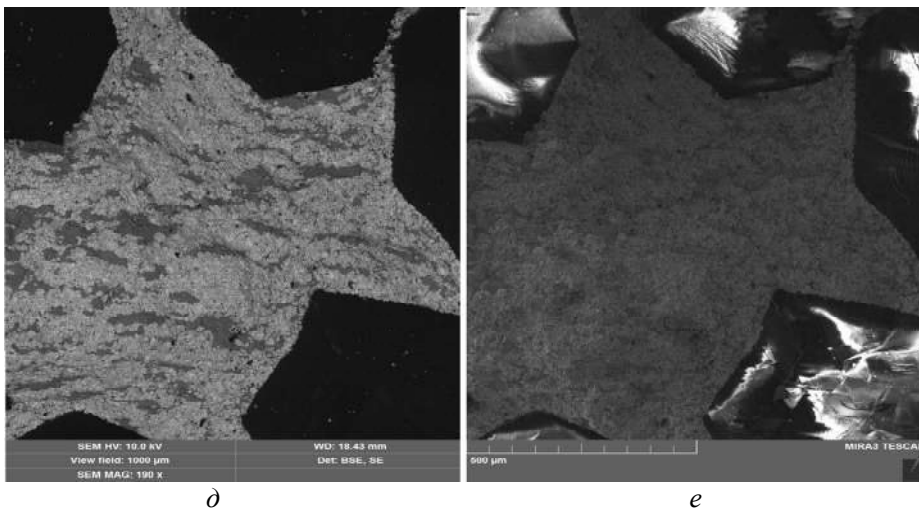


Рис. 7. (Продовження).

підставу вважати, що додавання 4 % CrB_2 до складу КАМ сприяє підвищенню міцності зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею і, як наслідок, їхньої зносостійкості. На відміну від зразків КАМ 9 і 10 на поверхні зламу зразка КАМ 11, що містить у складі 10 % CrB_2 , не виявлено ямок, з яких випали алмазні зерна (див. рис. 7, *д*, *е*). Остання обставина свідчить про формування міцного зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею у зразку КАМ 12, що може значно підвищити його зносостійкість.

Отже, додаючи необхідну кількість CrB_2 до складу КАМ на основі 94WC–6Co-матриць, можна реалізувати потрійний ефект поліпшення їхніх механічних та експлуатаційних властивостей, а саме: забезпечити зменшення розміру зерен WC у процесі спікання і, як наслідок, сформувати однорідну дрібнозернисту мікроструктуру, з однієї сторони, забезпечити міцне зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею, з іншого боку, зменшити крихкість твердосплавної матриці, з третьої сторони, а також забезпечити надійне затискання алмазних зерен матрицею композита. А це, зі свого боку, дозволить ефективно використовувати потенційну можливість алмазів у матриці (протидіяти передчасному випадінню алмазних зерен з матриці) і у такій спосіб підвищити зносостійкість і продуктивність інструментів.

Отже, експериментально підтверджено, що використання добавки мікропорошку CrB_2 в кількості 4 % у складі композита $25\text{C}_{\text{алмаз}}-70,5\text{WC}-4,5\text{Co}$ та застосування методу плазово-іскрового спікання в інтервалі температур 20–1450 °C за тиску 30 МПа протягом 3 хв має перспективу для виробництва КАМ з підвищеними механічними характеристиками для вискоефективних бурових інструментів.

ВИСНОВКИ

На підставі проведених досліджень впливу добавки CrB_2 на структуру, механічні та експлуатаційні властивості композитів $25\text{C}_{\text{алмаз}}-70,5\text{WC}-4,5\text{Co}$, сформованих методом плазово-іскрового спікання, можна зробити наступні висновки. Проведені дослідження продемонстрували помітний вплив добавок CrB_2 в інтервалі від 0 до 10 % як на механічні (твердість H , модуль пружності E , оцінні параметри для визначення опору матеріалу пружній H/E і пластичній H^3/E^2 деформаціям, границі міцності на вигин R_{bm} і стиск R_{cm}) властивості, та і на здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від

їхнього випадіння в композиційних алмазовмісних матеріалах $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$, сформованих методом плазмово-іскрового спікання.

Встановлені залежності границь міцності на вигин R_{bm} і стиск R_{cm} , твердості H , модуля пружності E , оціночних параметрів для визначення опору матеріалу пружної H/E і пластичної H^3/E^2 деформацій, а також здатність твёрдосплавної матриці утримувати алмазні зерна від їхнього випадіння в композиційних алмазовмісних матеріалах $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ від концентрації дибориду хрому CrB_2 , сформованих методом плазмово-іскрового спікання.

Отримані значення границь міцності на вигин R_{bm} і стиск R_{cm} спечених зразків $94WC-6Co$ в інтервалі $0 \leq C_{CrB_2} \leq 10\%$ (за масою) мають чітко виражений максимум за 4% (за масою). Перевищення вмісту CrB_2 в кількості 4% у зразку $94WC-6Co$ призводить до зменшення значень границь міцності на вигин R_{bm} від 2375 до 1840 MPa і стиску R_{cm} від 5650 ± 70 до 5100 ± 100 MPa .

Оціночні параметри опору пружної H/E та пластичної H^3/E^2 деформацій матеріалу матриць $94WC-6Co$ спечених зразків КАМ ростуть лінійно зі збільшенням концентрації у їхньому складі та зі зменшенням твердості H та модуля пружності E . Водночас найбільші значення H/E ($0,056$) та H^3/E^2 ($0,088$ GPa) зафіксовано за концентрації 10% CrB_2 .

Встановлено, що досить інформативним параметром оцінювання міцності зчеплення алмазних зерен із твёрдосплавною матрицею є характер та рельєф поверхні зламу.

Запропоновано як критерій для оцінки здатності твёрдосплавної матриці утримувати алмазні зерна від випадіння використовувати стан рельєфу поверхні зламу зразка КАМ. За такої умови рельєфна поверхня алмазу вказує на сильне зчеплення алмазних зерен із твёрдосплавною матрицею. Руйнування зразка КАМ по межі розділу алмаз–матриця свідчить про слабе зчеплення алмазних зерен з твёрдосплавною матрицею, що знижує експлуатаційні характеристики таких КАМ.

Показано, що механізм поліпшення механічних та експлуатаційних властивостей спечених зразків КАМ пов'язаний з введенням до їхнього складу добавки 4% CrB_2 дозволяє зменшити інтенсивність росту зерен WC , і як наслідок, сформувати однорідну дрібнозернисту мікроструктуру твёрдосплавної матриці.

Отримані результати можуть бути використані для розробки ефективних інструментів для буріння свердловин у міцних та абразивних гірських породах.

ФІНАНСУВАННЯ

Дослідження фінансується Комітетом науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (грант № AP14869271 та держбюджетною науководослідною темою 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, E. S. Gevorkyan^{3,4},
V. M. Kolodnitskiy², N. A. Bondarenko², A. E. Kuttybayev¹,
S. K. Muratova⁵, D. L. Korostyshevskiy²

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

²Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

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

⁴Ukrainian State University of Railway Transport,
Kharkiv, Ukraine

⁵Caspian University, Almaty, Kazakhstan

Influence of the CrB₂ additive content on the structure,
mechanical and operational properties of C_{diamond}-(WC-Co)
composite diamond-containing materials formed by spark
plasma sintering

The structure, mechanical (hardness H , modulus of elasticity E , evaluative parameters for determining the resistance of the material to elastic H/E and plastic H^3/E^2 deformations, flexural strength R_{bm} and compressive strength R_{cm}) properties, as well as the ability of the hard-alloy matrix to hold diamond grains from their falling, of composite diamond-containing materials (DCMs) C_{diamond}-WC-Co-CrB₂ on the concentration of chromium diboride (in the range from 0 to 10 wt. %) formed by the method of plasma-spark sintering were studied. It was established that the introduction of the CrB₂ additive at a concentration of = 4 wt % into the composition of 25C_{diamond}-70.5WC-4.5C leads to an increase in the ultimate bending strength R_{bm} (from 2040±20 to 2375±50 MPa) and compression R_{cm} (from 5100±30 MPa to 5650±70 MPa), evaluation parameters for determining the resistance of elastic H/E (from 0.043 to 0.051) and plastic H^3/E^2 (from 0.062±0.0040 to 0.080±0.0070 GPa) deformations. A further increase in the concentration of CrB₂ (up to 10 wt %) in the sample leads to a gradual decrease in the ultimate flexural strength R_{bm} (up to 1840±80 MPa) and compression strength R_{cm} (up to 5100±100 MPa) with an increase in the H/E parameters (up to 0.054) and H^3/E^2 (up to 0.088 GPa). As a criterion for assessing the ability of a hard alloy matrix to keep diamond grains from falling out, it is proposed to use the state of the relief of the fracture surface of a DCMs sample. At the same time, the relief surface of the diamond indicates a strong adhesion of the diamond grains to the hard-alloy matrix. The destruction of the DCMs sample along the diamond-matrix interface indicates a weak adhesion of diamond grains to the hard-alloy matrix, which reduces the operational characteristics of such DCMs. It is shown that the indicated mechanical and operational properties of sintered DCMs samples are achieved due to the fact that the addition of 4 wt % CrB₂ to the DCMs composition makes it possible to reduce the growth rate of WC grains and, as a result, to form a uniform fine-grained microstructure of the hard-alloy matrix.

Keywords: composite, tungsten carbide, cobalt, chromium diboride, concentration, composition, plasma-spark sintering, structure, properties.

1. Belnap D., Griffo A. Homogeneous and structured PCD/WC-Co materials for drilling. *Diam. Relat. Mater.* 2004. Vol. 13, no. 10. P. 1914–1922.
2. Carol D.F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, no. 1–3. P. 123–132.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Zhu L., Liu K., Li Z. 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.
8. 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.
9. 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.

10. 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.
11. Wang Y., Heusch M., Lay S., Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC–Co I. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 2002. Vol. 193, no. 2. P. 271–283.
12. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Gevorkyan 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.
13. 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.
14. Howe's V. R. The graphitization of diamond. *Proc. Phys.* 1962. Vol. 80, no. 3. P. 648–662.
15. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Phys. Stat. Sol.* 1963. Vol. 3, no. 4. P. 658–664.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Mechnyk V.A. Diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composite materials with predictable stable characteristics. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, no. 5. P. 591–600.
20. 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.
21. Todd R.I., Derby B. Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiC_p composites. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52, no. 6. P. 1621–1629.
22. Njiwa A.B.K., Yousef S.G., Fett T., Rödel J. Influence of microcracking on crack-tip toughness of alumina. *Eng. Fract. Mech.* 2005. Vol.72, no. 7. P. 1011–1019.
23. Nohut S. Prediction of crack-tip toughness of alumina for given residual stresses with parallel-bonded-particle model. *Comput. Mater. Sci.* 2011. Vol. 50, no. 4. P. 1509–1519.
24. Krell A., Blank P., Ma H., Hutzler T., Nebelung M. Processing of high-density submicrometer Al₂O₃ for new applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86, no. 4. P. 546–553.
25. Gille G., Szesny B., Dreyer K., Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20, no. 1. P. 3–22.
26. 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.
27. 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.
28. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012, no. 3. P. 6–12.
29. 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.
30. Wuli Su, Jie Zou, Lan Sun. 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.
31. 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. P. 1–11. art. 5195.
32. 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.
33. 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.

34. 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.
35. 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.
36. 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 CrB_2 concentrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
37. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*. 2021. Vol. 4, no. 2. P. 160–198.
38. Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W., Wang F.C., Zhang Y.F., Li S.L. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Mater. Des.* 2020. Vol. 191. art. 108662.
39. Kodash V.Y., Gevorkian E.S. Tungsten carbide cutting tool materials: *Pat. 6617271 B1 USA:IC C04B 35/56*. Publ. 09.09.2003.
40. 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.
41. Rabinowicz E. *Friction and Wear of Materials*. New York: Wiley, 1995. 523 p.
42. 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.
43. Novikov N.V., Voronkin M.A., Dub S.N., Lupich I.N., Malogolovets V.G., Maslyuk B.A., Podzyarey G.A. Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties. *Diam. Relat. Mater.* 1997. Vol. 6, nos. 5–7. P. 574–578.
44. Soldan J., Musil J. Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films. *Vacuum*. 2006. Vol. 81. P. 531–538.
45. Musil J. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline n-TiC/a-C nanocomposite thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2010. V. 28, no. 2. P. 244–249.
46. 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.
47. Pero R., Maizza G., Montanari R., Ohmura T. Nano-indentation properties of tungsten carbide-cobalt composites as a function of tungsten carbide crystal orientation. *J. Materials*. 2020. Vol. 13, no. 9. art. 2137.
48. 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.
49. Andreiev I.V. Effect of the thermal treatment of the initial tungsten-containing raw material on the structure and properties of WC–Co type hard alloys with particularly fine-grained structures. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 6. P. 417–421.
50. Brookes Kenneth J. A. *World directory and handbook of hardmetals and hard materials*. Fifth edition. UK: International Carbide Data, 1992. 464 p.
51. Chokshi A. H., Rosen A., Karch J., Gleiter H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.* 1989. Vol. 23, no. 10. P. 1679–1683.

Надійшла до редакції 10.01.23

Після доопрацювання 17.01.23

Прийнята до опублікування 20.01.23