

**Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2, *}, М. О. Бондаренко²,
Е. С. Геворкян^{3, 4}, В. М. Колодніцький^{2, **},
А. Б. Калжанова⁵, П. С. Сундєтова⁵, З. Г. Утєпов⁵**

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 технології та інжинірингу
ім. Ш. Єсєнова, м. Актау, Казахстан

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Фазоутворення і алмазоутримання в композитах $C_{алмаз}-(WC-Co)-ZrO_2$, спечених методом іскро-плазмового спікання

Наведено нові дані про вплив добавки нанопорошку ZrO_2 (в інтервалі від 0 до 10 % (за масою)) на фазоутворення, структурні зміни твердосплавної матриці в області руйнування під час ударного навантаження та алмазоутримання в композиційних алмазовмісних матеріалах $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, сформованих методом іскро-плазмового спікання. Спечений вихідний композит $94WC-6Co$ складається з гексагональної фази WC з параметрами решітки $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2837$ нм, кубічної фази Co_3W_3C ($a = 1,1112$ нм) і гексагональної фази графіту. Спечені композити з вмістом ZrO_2 від 0,5 до 10 % складаються зі структурних фаз WC , Co_3W_3C , аморфного вуглецю і тетрагональної фази ZrO_2 ($a = 0,36019$ нм, $c = 0,5174$ нм). Показано, що зі збільшенням вмісту ZrO_2 відбувається більш інтенсивне подрібнення фазових складових та зменшення середніх значень мікрODEФОРМАЦІЙ у напрямках c і a композита $94WC-6Co$. Додавання ZrO_2 до складу композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ сприяє покращенню алмазоутримання. Підвищення алмазоутримання в спечених композитах пов'язано з більшим вмістом у них тетрагональної фази ZrO_2 , що забезпечує трансформаційний механізм зміцнення матеріалу твердосплавної матриці, перетвореннями її структури на більш щільну, а також формуванням більш дрібнозернистої структури матриці з тонкими прошарками кобальтової зв'язки між зернами WC .

Ключові слова: композит, матриця, склад, фаза, карбід вольфраму, кобальт, діоксид цирконію, алмазоутримання, іскро-плазмове спікання.

ВСТУП

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі твердосплавних матриць $WC-Co$ широко використовують в якості породоруйнів-

них елементів в бурових інструментах різного технологічного призначення [1–3]. Вони мають високі значення твердості, модуля пружності, міцності на стиск, міцності від втомленості, стійкості проти абразивного зношування та різальних властивостей [4–8]. Основними недоліками даних КАМ в процесі буріння твердих і абразивних гірських порід є погіршення їхньої міцності [9–11], алмазоутримання [12], зносостійкості [13], а також окрихчування твердосплавної матриці [14], що істотно знижує експлуатаційні характеристики – механічну швидкість буріння та прохідку інструментів, виготовлених на їхній основі [15–17]. Фізико-механічні властивості КАМ залежать від їхнього фазового складу, мікроструктури та морфології, які, в свою чергу, залежать від властивостей їхніх складових, способів і технологічних режимів спікання [7, 18–20]. Підвищення механічних і експлуатаційних властивостей даних КАМ є важливим, оскільки це значно розширює область їхнього застосування. Така задача може бути вирішена методами структурної модифікації твердосплавної матриці КАМ.

Модифікування мікроструктури твердосплавної матриці розглядуваних КАМ можна здійснювати різними способами [21]. Цій проблемі присвячена велика кількість робіт, в яких повідомляли про спроби отримання даних КАМ з покращеними властивостями. Імовірним вирішенням цієї проблеми є використання в їхньому складі певних сполук перехідних металів (боридів, карбідів, нітридів), які є інгібіторами зерна основної фази WC під час спікання [12]. В [22] повідомляли, що завдяки додаванню мікропорошку CrB_2 в кількості 2 %¹ до складу КАМ на основі матриці 94WC–6Co, сформованого гарячим пресуванням, досягнуто підвищення твердості та зменшення швидкості зносу. Показано [23], що добавка CrB_2 до складу композита 94WC–6Co дозволяє сформувати більш дрібнозернисту структуру, параметрами якої можна цілеспрямовано керувати, змінюючи її концентрацію. Встановлено, що додавання ультрадрібного порошку WC до композита WC–10Co позитивно впливає на його твердість, в'язкість руйнування та зносостійкість [24]. В [25] показано, що збільшення вмісту Cr_3C_2 і VC у складі композита WC–6Co привело до зменшення зерна з одночасним підвищенням його твердості. Для подальшого поліпшення механічних властивостей аналізованих КАМ було проведено оптимізацію вмісту вуглецю [26–28] і кобальту [29–31] у твердосплавній матриці.

Розмір структурних складових матриці (особливо розмір зерна WC) КАМ, що розглядали, відіграє важливу роль у формуванні їхніх механічних і експлуатаційних властивостей. На сьогоднішній день існує безліч доказів того, що більший розмір зерна (понад 2 мкм) є причиною спонтанних мікротріщин, недостатніх механічних властивостей, зокрема низької зносостійкості [32, 33]. У зв'язку з цим проводили дослідження, спрямовані на зменшення розміру зерна в матриці композиційних матеріалів до субмікронного або нанометрового рівня [34]. Виявлено, що додавання нанooksиду алюмінію (Al_2O_3) у кількості 0,5 % до складу композита WC–8Co, спеченого методом порошкової металургії, забезпечило зменшення зерна WC з одночасним збільшенням його твердості та в'язкості руйнування [35]. В [36] показано, що додавання SiC до складу композита на основі мікропорошку Al_2O_3 підвищує його зносостійкість. У [37] вдалося досягти підвищення меж міцності під час стику і згинання та зносостійкості зразка КАМ за рахунок введення до його складу добавку нанопорошку нітриду ванадію (VN) у кількості 2 %. У [38]

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

вивчали вплив добавки VN (в інтервалі від 0 до 10 %) на структуру і фізико-механічні властивості КАМ. Встановлено оптимальну (4 %) концентрацію VN у складі композита, за якої відбувається покращення фізико-механічних властивостей. В [39, 40] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування і міцності наноструктурних композитів WC–Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. Такі підходи забезпечують значне покращення властивостей міцності. Однак методи формування з використанням нанопорошків неминуче призводять до збільшення вартості композитів.

Для зміцнення КАМ на основі матриці WC–Co перспективним може бути діоксид цирконію ZrO_2 . Це пов'язано з тим, що кристали ZrO_2 мають високі в'язкість руйнування, температуру плавлення і механічні (міцність, твердість, корозійна стійкість) властивості за високих температур [41], а також діоксиду цирконію властивий трансформаційний механізм зміцнення [42], обумовлений фазовим переходом тетрагональної фази $t-ZrO_2$ (метастабільної за кімнатної температури) в термодинамічно стійку моноклінну фазу $m-ZrO_2$. Такий перехід супроводжується зміною питомого обсягу зазначених фаз і виникненням стискаючих механічних напружень, що гальмують поширення тріщин. Для стабілізації тетрагональної фази $t-ZrO_2$ за кімнатної температури використовують Y_2O_3 [43]. Використання Y_2O_3 як добавки до композита WC–Co дозволило подрібнити зерна WC з одночасним підвищенням його твердості та в'язкості руйнування [44]. В [45] встановлено, що композити на основі нанопорошків ZrO_2 –WC, які сформовані методом іскро-плазмового спікання (ІПС) за температури 1350 °C і тиску 30 МПа, мають найкращі механічні властивості. В [46] досліджено вплив нанопорошку WC на структуру та властивості нанокompозита на основі ZrO_2 , спеченого методом ІПС. Найвищі значення твердості та зносостійкості мали композити, що містять 20 % WC. Однак експериментальних даних про властивості міцності КАМ на основі матриці WC–Co– ZrO_2 , сформованих методом ІПС, в літературі практично немає.

Одночасно із дослідженням морфології поверхні, структури та функціональних властивостей КАМ, що формуються, важливими є завдання, пов'язані із забезпеченням міцного зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею. Це пов'язано з тим, що зносостійкість КАМ значною мірою визначається утриманням алмазних зерен твердосплавної матрицею (алмазоутримання). На алмазоутримання в КАМ негативний вплив чинить графітизація алмазів, що відбувається під час їхнього спікання [14, 47]. В результаті в перехідній зоні алмаз–матриця відбувається виділення вуглецю у вигляді графітових включень, що призводить до її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування в разі буріння гірської породи [15, 12, 22]. Крім того, під час буріння міцних гірських порід внаслідок дії значних контактних температур і навантажень КАМ, що досліджували, піддаються абразивному і втомному зношуванню, внаслідок чого у матриці відбуваються складні фізико-хімічні процеси [36, 44]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін у мікроструктурі твердосплавної матриці [48, 49] та зменшення її механічних властивостей [5], що істотно знижує зносостійкість КАМ.

На етапі обговорення актуальності дослідження слід відзначити, що структура композитів $S_{\text{алмаз}}-(WC-Co)-ZrO_2$ (розмір зерна, щільність контакту алмаз–матриця, характер руйнування), сформованих методом ІПС, багато в чому визначається вмістом ZrO_2 [50]. В [51] встановлено, що введення до складу композита $25S_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ добавки ZrO_2 , стабілізованого 3 % Y_2O_3 , дозволяє досягти високих механічних та експлуатаційних характерис-

тик з одночасним поліпшенням алмазоутримання. Однак фазоутворення і природа алмазоутримання в таких КАМ ще недостатньо вивчені. Адгезія контакту алмаз–матриця пояснюється молекулярним, електростатичним, хімічним взаємодіями, зміною енергетичного та структурного станів, а також металевим затисканням. Найчастіше міцність зчеплення обумовлена одночасною дією кількох факторів. Водночас вплив кожного з них змінюється залежно від природи вихідних речовин, їхнього складу та умов спікання. З вище наведеного випливає, що дослідження алмазоутримання є важливою науково-технічною проблемою, від вирішення якої залежить розробка нових КАМ з високими механічними та експлуатаційними властивостями та ефективних бурових інструментів на їхній основі.

Метою цієї роботи було дослідження впливу добавки нанопорошку ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10 % на фазоутворення, структурні зміни твердосплавної матриці в області руйнування під час ударного навантаження та алмазоутримання в композиційних алмазовмісних матеріалах $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, сформованих методом ППС, а також виявлення особливостей формування нанопор та мікротріщин на поверхні руйнування ударом за кімнатної температури.

СПІКАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки твердосплавних матриць формували із сумішей, що містять порошки WC, Co і ZrO_2 , а зразки КАМ – із сумішей порошоків матриць з додаванням алмазного порошку. Для приготування сумішей з метою формування методом ППС зразків твердосплавних матриць і КАМ діаметром 10 мм і товщиною 5 мм використовували порошки алмазу (CVD-алмази, De Beers, Південно-Африканська Республіка), зернистістю 500/400 (середній розмір зерна – ~ 450 мкм), карбїду вольфраму (Україна) із середнім розміром частинок порошку 2–8 мкм, кобальту марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) із середнім розміром частинок порошку 2–3 мкм і діоксиду цирконію частково стабілізованого 3 % Y_2O_3 (Франція). Зерна ZrO_2 мали розкид за розмірами від 50 нм до 1 мкм. Склади вихідних сумішей для спікання зразків твердосплавних матриць (зразки 1–9) і КАМ (зразки 10–12) готували наступним способом. Для зразка 1 без добавки ZrO_2 порошки Co і WC в необхідній кількості змішували в спиртовому середовищі. Порошкові суміші для зразків 2–9 з добавками порошку ZrO_2 готували іншим способом. Спочатку порошки ZrO_2 і Co в потрібній кількості (табл. 1) 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 10–12 з різним вмістом ZrO_2 готували наступним способом. Алмазовмісна суміш для зразка КАМ 10 без добавки ZrO_2 готували за допомогою додавання до порошкової суміші для вихідного зразка твердосплавної матриці (зразок 1, див. табл. 1) попередньо змоченого гліцерином алмазного порошку і подальшим перемішуванням в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. Алмазовмісні суміші для зразків 11 і 12, що містять 4 і 6 % ZrO_2 відповідно, готували на основі сумішей для зразків твердосплавних матриць 2 і 7 (див. табл. 1) аналогічно суміші для зразка КАМ 10. Спікання досліджуваних зразків здійснювали в графітових прес-формах методом ППС в інтервалі температур 20–1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв [52]. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 300 град/хв. Спікання здійснювали у

вакуумі (6 Па). Температуру вимірювали за допомогою пірометра CHINOIR-AN2, сфокусованого на поверхні графітової прес-форми. Робочі поверхні прес-форми змащували нітридом бору для запобігання взаємодії між матеріалом, що пресується, і графітом.

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	64,86	4,14	6,0

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 і 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 мм². Похибки визначення для важких елементів становили ~ 0,01 %, а легких – ~ 0,1 %. У режимі аналізу поверхні зразків прискорювальна напруга становила 30 кВ ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ нм).

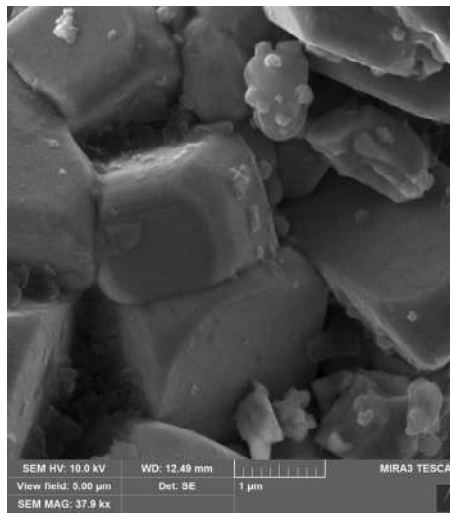
Рентгенофазовий аналіз було проведено на дифрактометрі Philips X'Pert Pro MRD, було застосовано CuK α -випромінювання (довжина хвилі $\lambda = 0,15406$ нм). Напруга на аноді трубки становила 45 кВ, струм – 40 мА. Дифрактограми записували в симетричній ($2\theta-\omega$) моді, крок сканування становив $0,025^\circ$, час набору в точці – 1 с. Концентрацію фаз було визначено методом повнопрофільного аналізу (метод Рітвельда) за допомогою програми High Score Plus. За допомогою методу Вільямсона–Холла [53, 54] було визначено середні значення областей когерентного розсіяння D та середні значення мікродеформацій ϵ в напрямках c і a .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

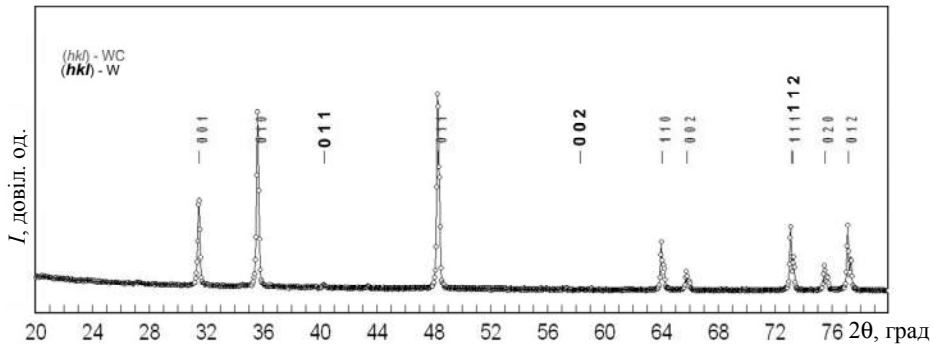
Атестація вихідних матеріалів

На рис. 1–3 представлено результати рентгеноструктурного аналізу та електронно-мікроскопічних досліджень (СЕМ-зображення) порошків WC, Co та ZrO₂ у вільному (початковому) стані. Для кожного зразка представлено дифрактограму загальну та зі збільшенням по осі ординат, щоб можна було

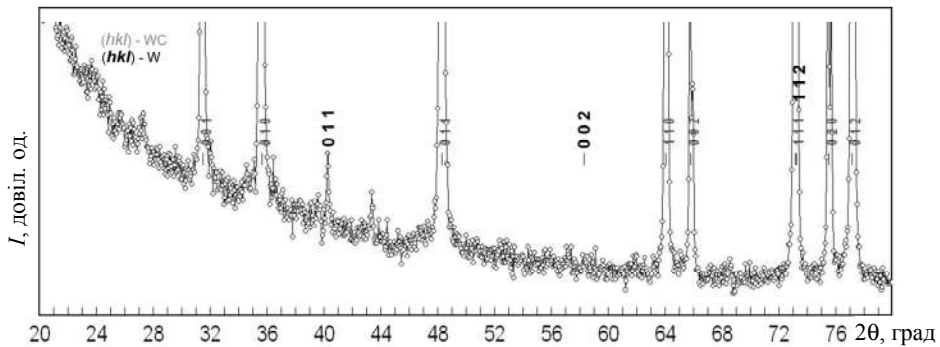
побачити відображення додаткових фаз та простежити їхню ідентифікацію відповідно до проведеного розрахунку.



a



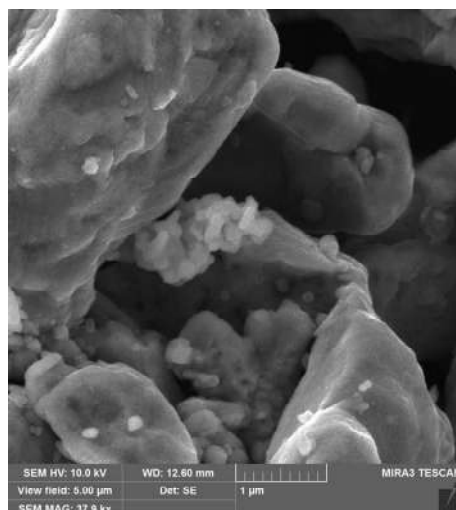
б



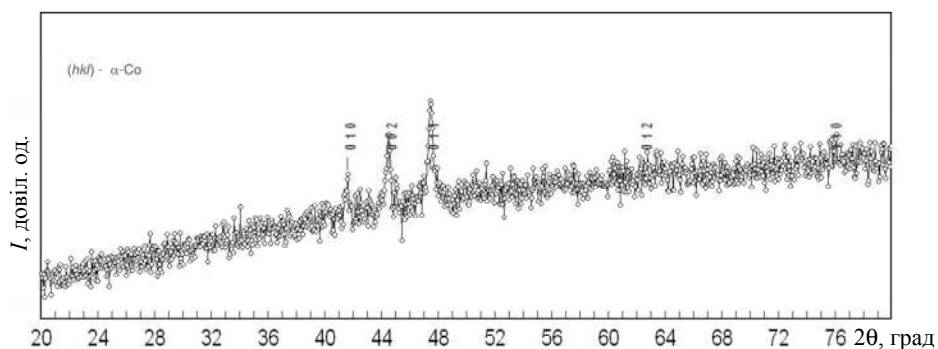
в

Рис. 1. Вихідний стан порошку WC: СЕМ-зображення (*a*), рентгенівська дифрактограма (*б*), та сама рентгенівська дифрактограма, збільшена по осі ординат (*в*).

У порошку WC спостерігали мікрокристали розміром ~ 3 мкм (див. рис. 1, *a*). Вони мають переважно неправильну форму та щільну структуру. На досліджуваних ділянках спостерігали також зерна як меншого ($\leq 0,5$ мкм), так і більшого (≥ 3 мкм) розміру.



a



б

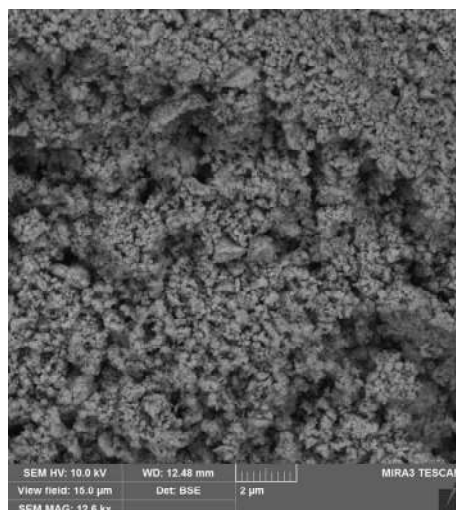
Рис. 2. Вихідний стан порошку Co: СЕМ-зображення (*a*), рентгенівська дифрактограма (*б*).

На спектрі XRD вихідного порошку карбіду вольфраму (див. рис. 1, *б*) присутні рефлекси, які найбільше відповідають фазам 99 % WC з гексагональною структурою з параметрами кристалічної решітки $a = 0,29047$ нм, $c = 0,2835$ нм і 1 % W з кубічною структурою з параметрами кристалічної решітки $a = 0,31613$ нм.

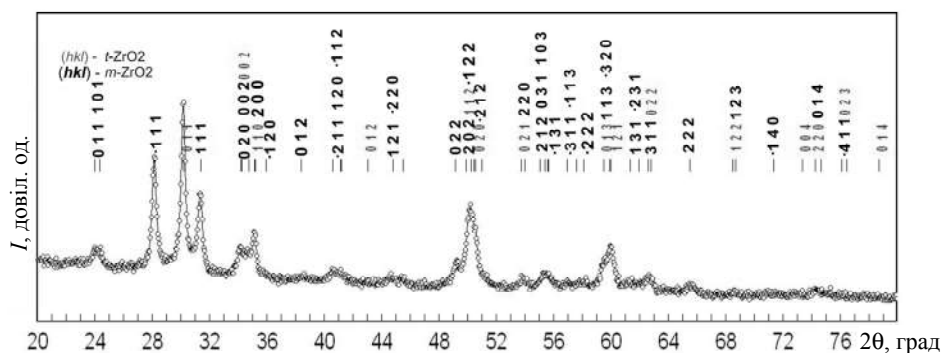
Вихідний порошок кобальту (див. рис. 2, *a*) складається з неоднорідних за формою зерен з характерними розмірами від 1 до 3 мкм. У деяких зерен наявна округла форма, на їхній поверхні спостерігали напливи металу. Округла форма зерен добре сприяє їхньому ущільненню в насипному стані. Дрібні зерна кобальту утворюють великі агломерати.

На спектрі XRD вихідного порошку кобальту (див. рис. 2, *б*) присутні рефлекси, які найбільше відповідають фазі 100 % Co з гексагональною структурою з параметрами кристалічної решітки $a = 0,25097$ нм, $c = 0,40769$ нм.

За результатами аналізу порошку ZrO₂ у вихідному стані (див. рис. 3, *a*), видно, що зерна діоксиду цирконію мають досить широкий розподіл і представлені у вигляді агломератів двох порядків, що складаються з окремих кристалітів малих розмірів. Агломерати першого порядку мають сферичну форму і їхній розмір < 0,1 мкм. Сферична форма агломератів першого порядку сприяє їхній щільній упаковці в насипному стані.



a



б

Рис. 3. Вихідний стан порошку ZrO_2 : СЕМ-зображення (а), рентгенівська дифрактограма (б).

Агломерати першого порядку формують агломерати другого порядку з неправильною багатокутною (зі скошеними кутами) і округлою формою. Основний розмір агломератів другого порядку – 0,4–0,6 мкм, а поодинокі досягають 1 мкм. Швидше за все, агломерати утворюються в результаті злипання дрібніших зерен. Слід зазначити, що форма та розміри порошоків WC, Co і ZrO_2 у сумішах 2–9 для спікання зразків твёрдосплавних матриць порівняно з окремими зернами у вільному стані не змінилися.

На дифрактограмі порошку вихідного ZrO_2 виявлено лінії, що відповідають тетрагональному та моноклінному оксидам цирконію. Так, на спектрі XRD порошку ZrO_2 (див. рис. 3, б) присутні рефлекси, які найбільше відповідають 60 % тетрагональній фазі $t-ZrO_2$ з гексагональною структурою з параметрами кристалічної решітки $a = 0,36105$ нм, $c = 0,51607$ нм і 40 % моноклінній фазі $m-ZrO_2$ з параметрами кристалічної решітки $a = 0,51657$ нм, $b = 0,53087$ нм, $c = 0,52384$ нм.

Зміна вмісту діоксиду цирконію в композитах WC–6Co і технологічних режимів спікання впливає на їхній фазовий склад, структуру і експлуатаційні властивості.

Структурно-фазовий стан спечених композиційних матеріалів

На рис. 4 представлено рентгенівські дифрактограми зразків 1–3 з різним вмістом ZrO_2 . Як видно на рис. 4, домінуючими на рентгенівських дифракто-

грамах є рефлекси гексагональної фази WC (№ 010-89-2727)² з параметрами решітки $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2837$ нм. А саме рефлекс (001) на $31,5^\circ$, (100) на $35,6^\circ$, (101) на $48,3^\circ$, (110) на $64,0^\circ$, (002) на $65,7^\circ$, (111) на $73,1^\circ$, (200) на $75,4^\circ$, (102) на $77,1^\circ$, (201) на $84,0^\circ$. Також є рефлекси кубічної фази $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (№ 010-78-4940) ($a = 1,1112$ нм), (422) на $39,7^\circ$, (511) на $42,2^\circ$, (440) на $46,1^\circ$. У положенні $2\theta = 26,5^\circ$ є рефлекс (002) гексагональної фази графіту (№ 030-65-6212) з параметрами решітки ($a = 0,2464$ нм, $c = 0,6711$ нм).

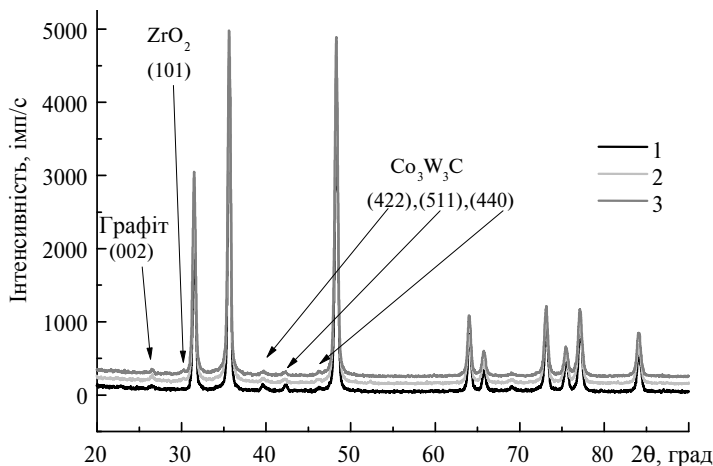


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми зразків 94WC–6Co з різним вмістом ZrO_2 (зразки 1–3, див. табл. 1).

Починаючи з другого зразка в області $2\theta = 30,2^\circ$, проявляється рефлекс (101) тетрагональної фази ZrO_2 (№ 010-75-9645) з параметрами решітки $a = 0,36019$ нм, $c = 0,5174$ нм. З підвищенням концентрації ZrO_2 у вихідних сумішах на дифрактограмах зразка 6 з'являється дублет слабших рефлексів (112), (200) в області $2\theta = 50^\circ$ (рис. 5), дублет (103), (211) в області $2\theta = 60^\circ$ тетрагональної фази ZrO_2 . Тетрагональна фаза ZrO_2 належить до просторової групи симетрії $P4_2/mnc$ і є трансформованою, тобто, під час дії механічного напруження відбувається мартенситний перехід в моноклінну форму, що відображується на механічних характеристиках композиційного матеріалу, зокрема на його тріщиностійкості та алмазоутриманні.

Концентрацію фаз було визначено методом повнопрофільного аналізу (метод Рітвельда) за допомогою програми High Score Plus (табл. 2). Ступінь відповідності моделі експериментальним даним R_{wp} у процесі аналізу не перевищував значення 7,5.

За допомогою методу Вільямсона–Холла [53, 54] з кутових положень і напівширини рефлексів (001)∥(002) та (100)∥(200) було визначено середні значення областей когерентного розсіювання D та середні значення мікродеформацій ϵ у напрямках c і a (табл. 3).

Наведені результати у табл. 3 свідчать, що зі збільшенням вмісту ZrO_2 відбувається більш інтенсивне подрібнення фазових складових і зменшення мікродеформацій у напрямках c і a композита 94WC–6Co. Але максимальне подрібнення фазових складових ($D_c = 18,2$ нм, $D_a = 24,0$ нм) та зменшення мікродеформацій у напрямках c і a відбувається в композиті WC–Co, що містить 6 % ZrO_2 (зразок 7). Отже, аналіз профілю дифракційних рефлексів за

² Картотека ASTM–ICPDS.

допомогою методу Вільямсона–Холла засвідчує дію внутрішніх механічних стискаючих мікронапружень у композитах, що містять добавку ZrO_2 , а з табл. 3 випливає, що у спеченому зразку 7 на відміну від зразків 1–6 і 8, 9 мають бути найкращі експлуатаційні властивості.

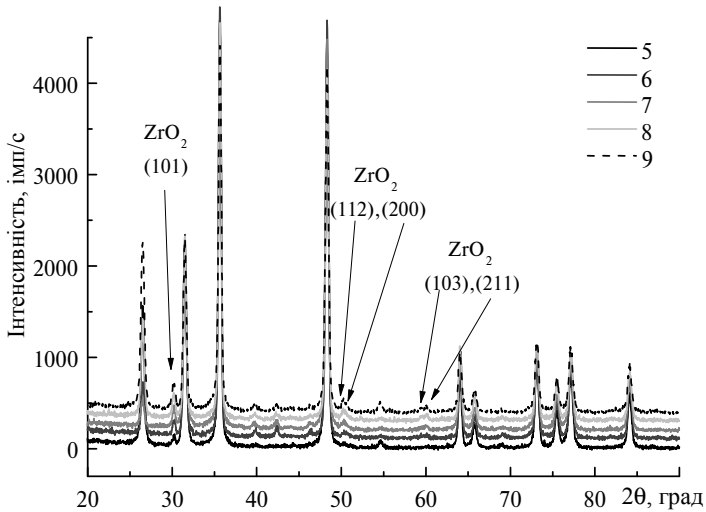


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми композитів 94WC–6Co з різним вмістом ZrO_2 (зразки 5–9, див. табл. 1).

Таблиця 2. Фазовий склад зразків за даними рентгеноструктурного аналізу, %

Зразок	WC	Co_3W_3C	Графіт	ZrO_2
1	97,97	1,26	0,77	0
2	97,41	1,36	0,72	0,51
3	96,83	1,55	0,68	0,94
5	94,69	0	4,16	1,15
6	94,68	1,39	1,60	2,33
7	94,16	1,46	0,89	3,49
8	91,37	1,35	3,27	4,01
9	91,39	1,35	3,25	4,01

Таблиця 3. Значення областей когерентного розсіювання та середні значення мікрODEформацій у напрямках с і а

Зразок	D_c , нм	ϵ_c , %	D_a , нм	ϵ_a , %
1	26,5	0,070	29,3	0,057
2	26,4	0,145	25,4	0,065
3	20,8	0,020	23,4	0,031
5	20,6	0,067	25,3	0,035
6	24,2	0,029	27,8	0,024
7	18,2	0,003	24,0	0,013
8	23,1	0,032	27,1	0,025
9	22,7	0,084	23,4	0,029

З метою вивчення особливостей структурної модифікації зразків КАМ у разі введення добавки ZrO_2 , її впливу на здатність матриці утримувати алмазні зерна від їхнього випадання, проводили дослідження мікроструктури зламу спечених зразків КАМ фактографічним методом.

Фрактографічний аналіз композиційних алмазовмісних матеріалів

Було детально розглянуто експериментальні дані щодо дослідження структурної зміни матриці на межі розділу алмаз–матриця композиційних матеріалів $C_{алмаз}-WC-Co-ZrO_2$, зруйнованих ударом за кімнатної температури. SEM-зображення поверхні руйнування (зламу) в композиційному (у пружно відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті зразка $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ (зразок 10) загальним планом представлено на рис. 6, а, б, аналіз якого показує, що на виділених ділянках (області I–IV) поверхні руйнування зразка присутні сліди випадання значної кількості алмазних зерен з твердосплавної матриці (ямки, які утворилися внаслідок відриву алмазних зерен). Як видно на рис. 6, в, г, на ділянках, в яких спостерігали ямки відриву алмазних зерен, руйнування композита відбувається по межі розділу алмаз–матриця і по межах зерен (міжзеренне руйнування) твердосплавної матриці, що призводить до зниження його зносостійкості. На ділянках, в яких відсутні ямки відриву алмазних зерен (алмазні зерна закріплені в твердосплавній матриці), руйнування композита відбувається одночасно як по тілу алмазного зерна, так і по межах зерен твердосплавної матриці (див. рис. 6, д, е).

В обох випадках структура твердосплавної матриці має вигляд, характерний для крихкого міжзеренного руйнування, про що свідчить гладкий рельєф поверхні руйнування. За такої умови розмір зерен карбіду вольфраму (світло-сіре зображення) знаходиться в діапазоні від 3 до 8 мкм. Отримані результати свідчать про недостатнє (слабке) зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею в композиті $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, що може призвести до передчасного випадання алмазних зерен та інтенсивного зношування інструменту в процесі буріння гірської породи.

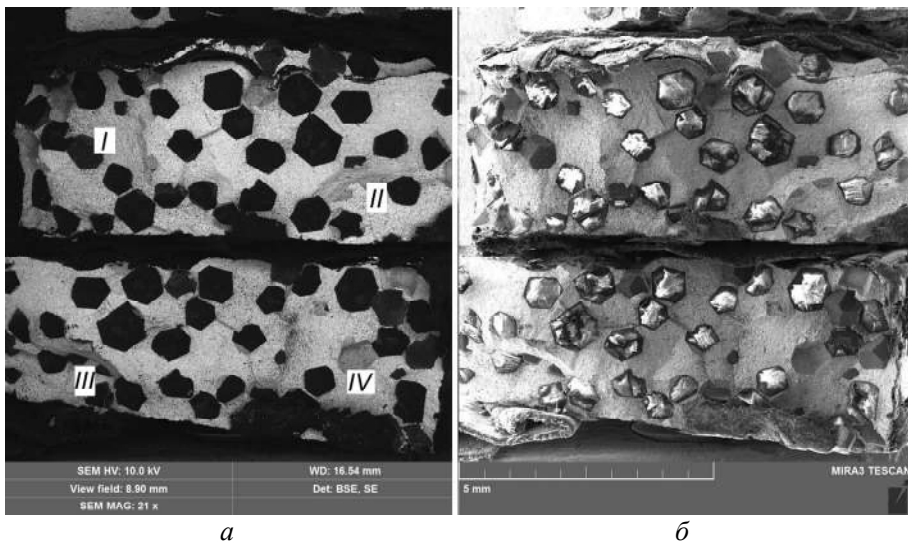


Рис. 6. SEM-зображення в композиційному (а–д) і морфологічному (б–е) контрастах мікроструктури спеченого зразка $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ в області руйнування за кімнатної температури.

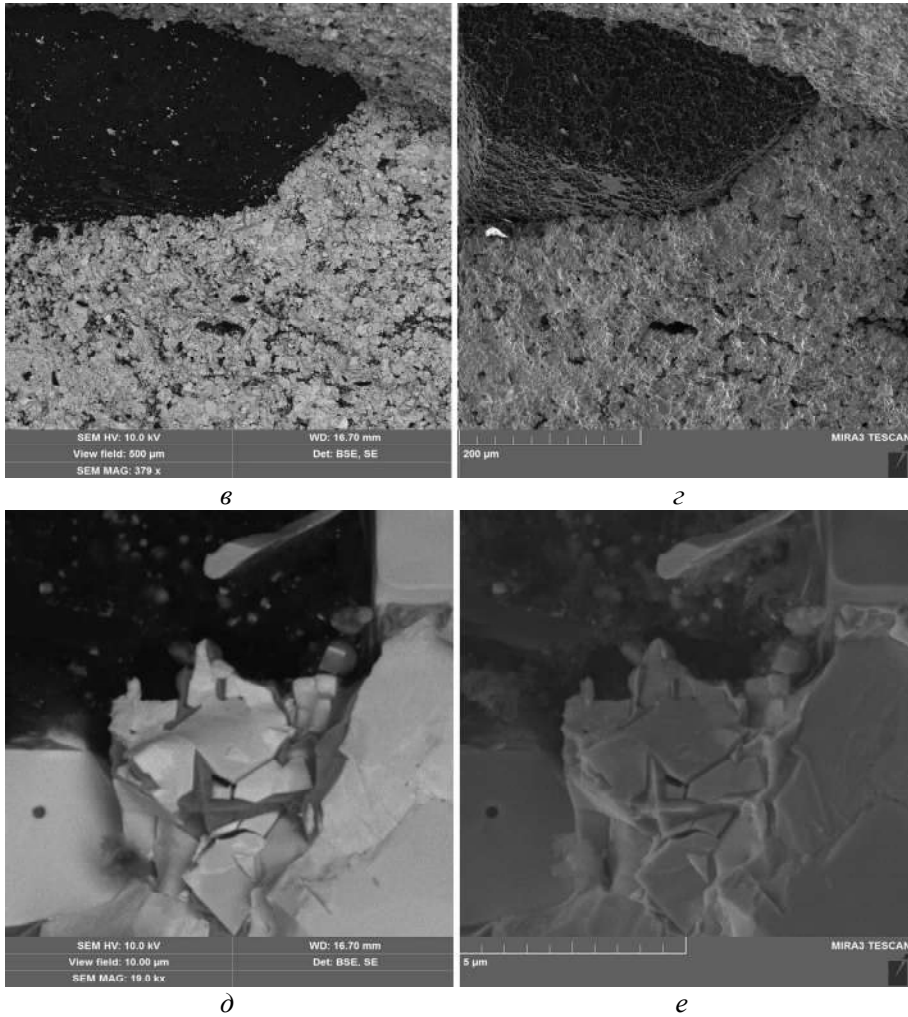


Рис. 6. (Продовження).

На поверхні руйнування зразка $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$ (зразок 11, рис. 7, а, б) на відміну від зразка $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ (див. рис. 6, а, б, області I–IV) спостерігали меншу кількість алмазних зерен, що випали з твердосплавної матриці.

Це дозволяє припустити, що додавання нанопорошку ZrO_2 в кількості 4 % до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ забезпечує формування більш міцного зчеплення алмазних зерен з матрицею. На SEM-зображеннях (див. рис. 7, в–е), отриманих за великого збільшення, чітко видно, що руйнування композита $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$ відбулося як по тілу алмазного зерна, так і по межах зерен твердосплавної матриці. Водночас на поверхні руйнування композита відбулися зміни. Зокрема, на поверхні руйнування твердосплавної матриці виявлено нанопори структурного розміру $\sim 100-200$ нм. Загалом на поверхні руйнування цього КАМ крім крихкого руйнування твердосплавної матриці спостерігали ознаки в'язкого руйнування, про що свідчить наявність пор (ямок) з неоднорідним розподілом за формою і розміром. Поява ознак в'язкого руйнування є свідченням того, що додавання 4 % ZrO_2 до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ дозволяє покращити алмазоутримання та підвищити зносостійкість.

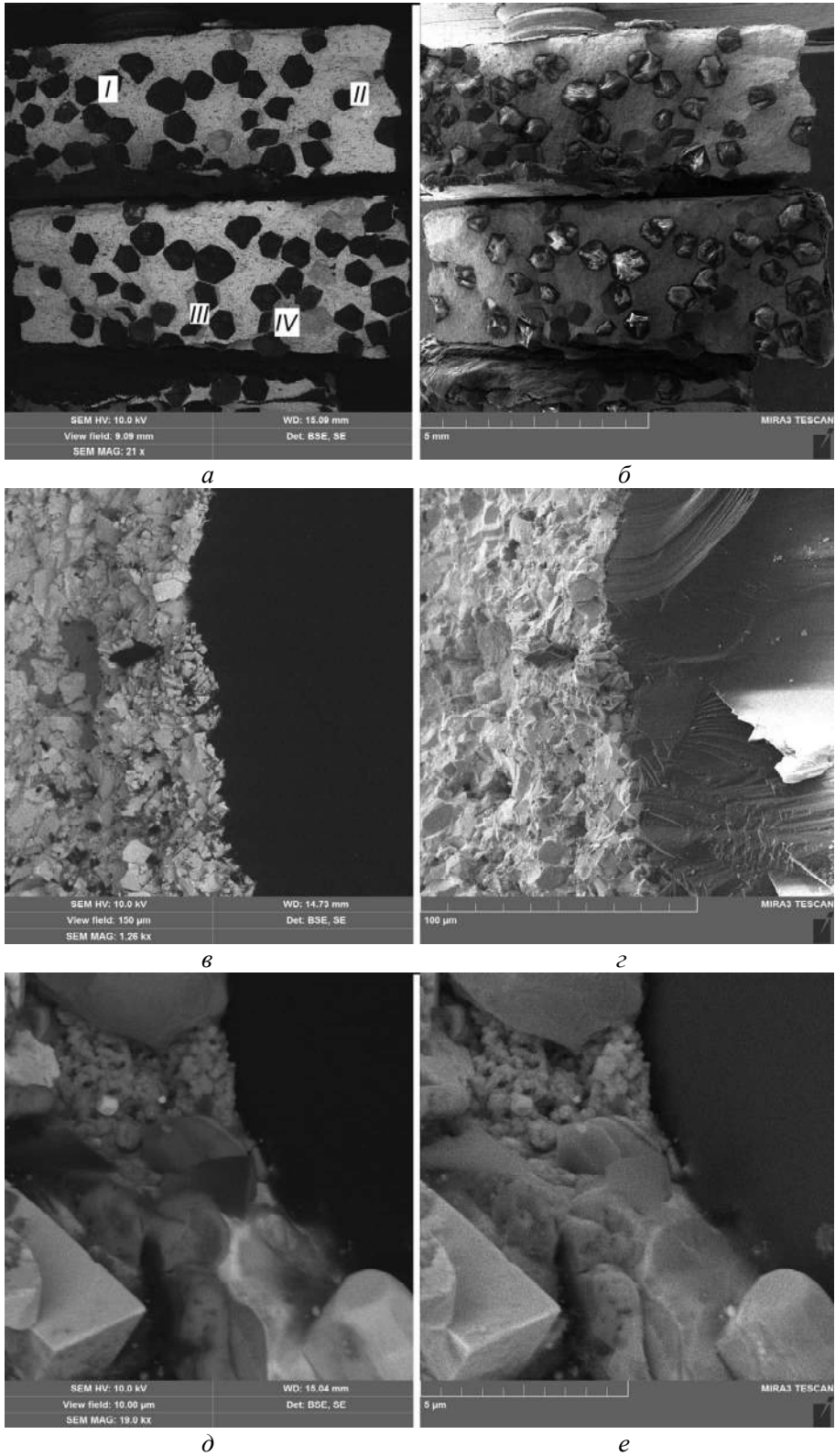


Рис. 7. СЕМ-зображення в композиційному (а–д) і морфологічному (б–е) контрастах мікроструктури спеченого зразка $25C_{алмаз}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$ в області руйнування за кімнатної температури.

Поверхню руйнування в композиційному (у пружно відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрастах зразка $25C_{\text{алмаз}}-64,86WC-4,14Co-6ZrO_2$ (зразок 12) представлено на рис. 8, *а, б*, аналіз якого показав, що на виділених ділянках I–IV (див. рис. 8, *а*) руйнування зразка відсутні алмазні зерна, що випали з твердосплавної матриці (відсутність ямок, де відірвалися алмазні зерна). Порівняння отриманих даних (див. рис. 8, *а, б*) з даними, наведеними на рис. 6, *а, б* і 7, *а, б*, наочно демонструє, що додавання 6 % ZrO_2 до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ дозволяє сформувати найбільш міцне зчеплення алмазних зерен з матрицею. У цьому випадку структура поверхні твердосплавної матриці частіше має вигляд, характерний для в'язкого руйнування (див. рис. 8, *в–е*), про що свідчить ямкова будова зламу з більш розвиненою рельєфною поверхнею.

Характерною особливістю цього композита є і те, що на поверхні руйнування алмазного зерна сформовано сильно розвинений мікрорельєф. У зразку КАМ без добавки ZrO_2 руйнування алмазного зерна зазвичай починається від одиночного джерела напруження, що знаходиться на межі контакту алмазного зерна з твердосплавною матрицею (див. рис. 6, *в, г*), а в зразку $25C_{\text{алмаз}}-64,86WC-4,14Co-6ZrO_2$ такі джерела тріщин формуються від перенапружень, що виникають в об'ємі алмазних зерен за рахунок стиснення їх матрицею. Оскільки в останньому випадку на поверхні руйнування алмазних зерен формується сильно розвинений мікрорельєф із високою щільністю різноспрямованих ступенів відколу, це вказує на множинне розгалуження тріщини (див. рис. 8, *в–е*).

Порівняльний аналіз стану міжфазних границь композитів дозволяє зробити висновок, що в спеченому композиті без добавки ZrO_2 відбувається формування або великих ділянок кобальтової матриці, або меж прямого контакту зерен карбіду вольфраму (рис. 9, *а*, табл. 4). Введення до складу композита добавки ZrO_2 , навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких (~ 100 нм) і протяжних шарів кобальтової фази навіть між дрібними зернами WC (див. рис. 9, *б*, табл. 4).

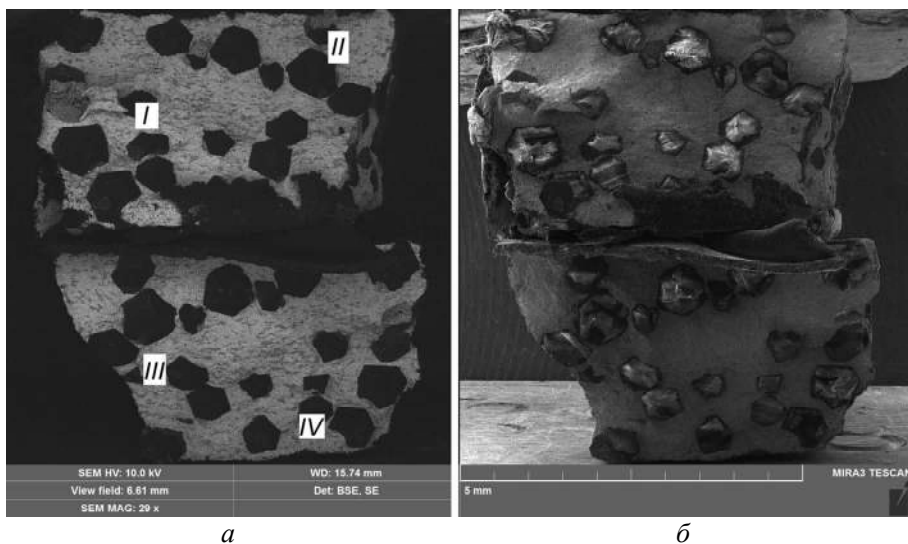


Рис. 8. СЕМ-зображення в композиційному (*а, в, д*) і морфологічному (*б, г, е*) контрастах мікроструктури спеченого зразка $25C_{\text{алмаз}}-64,86WC-4,14Co-6ZrO_2$ в області руйнування за кімнатної температури.

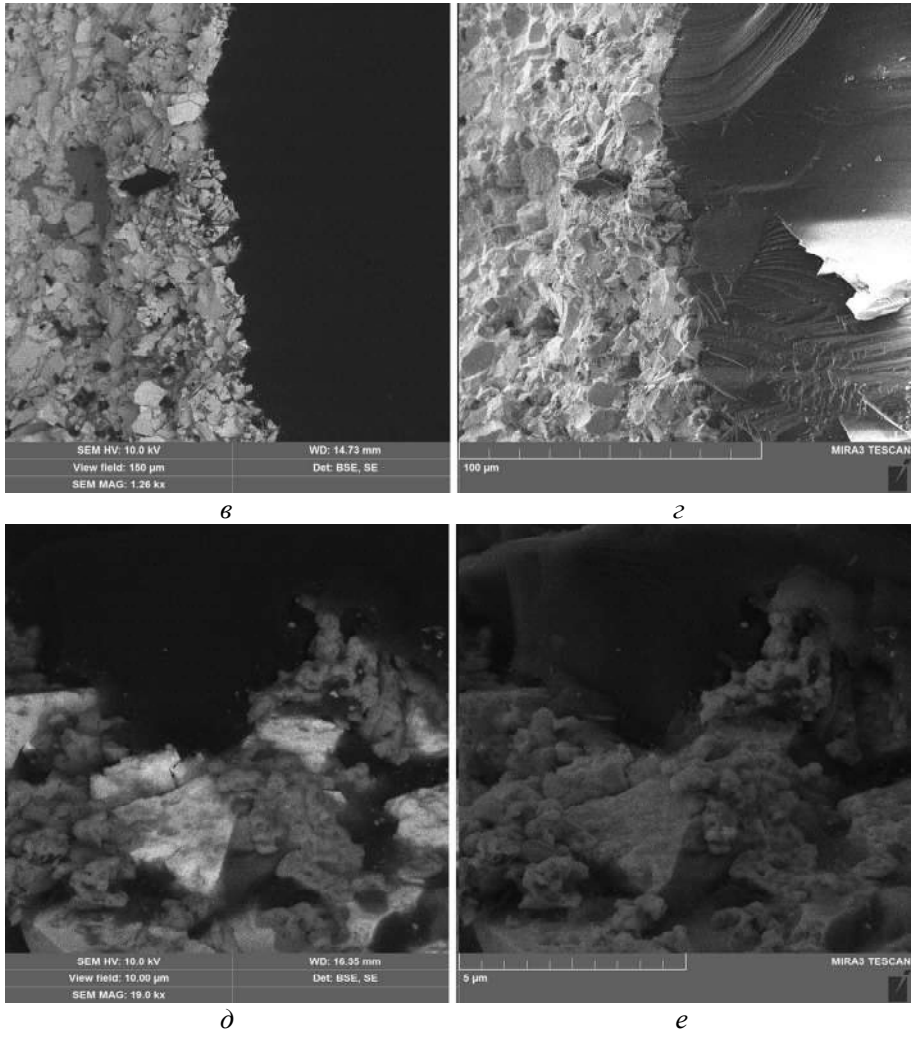


Рис. 8. (Продовження).

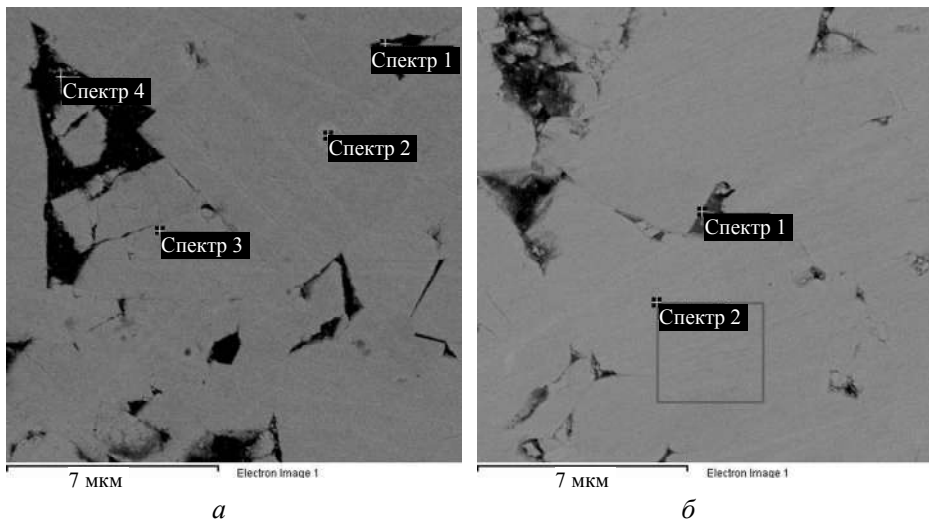


Рис. 9. СЕМ-зображення зразків композитів WC–Co з різним вмістом ZrO₂: 94WC–6Co (а, зразок 1), 88,36WC–5,64Co–6ZrO₂ (б, зразок 7).

Таблиця 4. Елементний склад спектрів зразків 94WC–6Co і 88,36WC–5,64Co–6ZrO₂

Спектр	Концентрація елемента, %			
	C	O	Co	W
Зразок 1 (див. рис. 9, а)				
1	10,43	0,97	79,09	9,51
2	10,96	0,81	–	88,23
3	11,61	–	–	88,39
4	13,94	2,67	65,14	18,15
Зразок 7 (див. рис. 9, б)				
1	9,51	2,39	49,57	38,53
2	9,21	–	–	90,79

Порівняльний аналіз результатів, наведених на рис. 9 та табл. 4 дозволяє припустити, що в разі спікання зразка композита 88,36WC–5,64Co–6ZrO₂ зерна діоксиду цирконію утворюють тонкий прошарок кобальту, що розділяє зерна карбиду вольфраму. В результаті цього даний композит має пластичність, що може підвищити його експлуатаційні властивості.

Аналіз даних, наведених на рис. 6–9, дає можливість зробити висновок, що в зразку композита 25C_{алмаз}–64,86WC–4,14Co–6ZrO₂, порівняно зі зразками композиційних матеріалів 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co і 25C_{алмаз}–66,74WC–4,26Co–4ZrO₂, сформовано покращене (більш високе) алмазоутримання, що дуже важливо для розробки інструментів для буріння міцних гірських порід. Загалом можна констатувати, що зі збільшенням вмісту ZrO₂ у зразках композитів 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co алмазоутримання покращується за рахунок інтенсивного подрібнення фазових складових і середніх значень мікродеформацій у напрямках *c* і *a* (див. табл. 3), пластичності та перетворення структури твердосплавної матриці на більш щільну. Тенденція на покращення структури, механічних властивостей та алмазоутримання в композиційних матеріалах 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co в разі додавання ZrO₂ простежується і у [50, 51]. Присутність ZrO₂ у складі композита 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбиду вольфраму і сильну адгезію між алмазними зернами та твердосплавною матрицею [50]. В [51] встановлено, що введення до складу композита добавки ZrO₂, стабілізованого 3 % Y₂O₃, дозволяє досягти високих експлуатаційних характеристик з одночасним покращенням алмазоутримання. Порівняння результатів показує, що структурні зміни і алмазоутримання в досліджених композиційних алмазовмісних матеріалах корелюють з даними раніше проведених досліджень [50, 51]. Немонотонні залежності відносної густини, границі міцності під час згинання і стиску досліджуваних композитів від вмісту ZrO₂ є результатом складної комбінації проявів трансформаційного та дисперсійного механізмів зміцнення, а також модифікації структури та фазового складу композита.

Отже, введення 6 % діоксиду цирконію в композит 25C_{алмаз}–70,5WC–4,5Co забезпечує суттєве покращення алмазоутримання, що може підвищити механічні та експлуатаційні (зносостійкість) характеристики бурового інструменту, виготовленого на його основі.

ВИСНОВКИ

Представлені результати дослідження впливу добавки мікропорошку ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10 % на фазоутворення, структурні зміни твердосплавної матриці в області руйнування у разі ударного навантаження і алмазоутримання в композиційних алмазовмісних матеріалах $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$, сформованих методом ПС показали, що характер та ефективність цього впливу залежать від концентрації ZrO_2 .

Композиційні алмазовмісні матеріали $C_{алмаз}-WC-Co-ZrO_2$, на відміну від $C_{алмаз}-WC-Co$, проявляють структурну активність і впливають на морфологію твердосплавної матриці і алмазоутримання.

Спечені зразки композитів $WC-6Co$ складаються з гексагональної фази WC з параметрами решітки $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2837$ нм, кубічної фази Co_3W_3C ($a = 1,1112$ нм) і гексагональної фази графіту. Спечені композити $94WC-6Co$ із вмістом ZrO_2 від 0,5 до 10 % складаються зі структурних фаз WC , Co_3W_3C , аморфного вуглецю і гексагональної фази ZrO_2 .

За допомогою методу Вільямсона–Холла встановлено, що максимальне подібнення фазових складових ($D_c = 18,2$ нм, $D_a = 24,0$ нм) та зменшення мікрореформацій ($\epsilon_c = 0,003$ %, $\epsilon_a = 0,013$ %) відбувається у композиті $88,36WC-5,64Co-6ZrO_2$.

Фрактографічними дослідженнями встановлено, що додавання ZrO_2 до складу композита $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ сприяє покращенню алмазоутримання. Підвищення алмазоутримання в спечених композитах пов'язано з більшим вмістом у них тетрагональної фази ZrO_2 , що забезпечує трансформаційний механізм зміцнення матеріалу твердосплавної матриці, перетвореннями її структури на більш щільну, а також формуванням більш дрібнозернистої структури твердосплавної матриці з тонкими прошарками кобальтової зв'язки між зернами WC .

Для оцінки алмазоутримання в спечених композиційних алмазовмісних матеріалах запропоновано використовувати вигляд рельєфу поверхні зламу алмазного зерна та твердосплавної матриці.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних тем відповідно до координаційних планів Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації № 0117U000391) і за підтримки Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP14869271).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

В. Т. Ratov¹, В. А. Mechnik², Н. А. Bondarenko²,
Е. S. Gevorkyan^{3,4}, В. М. Kolodnitskyi², А. В. Kalzhanova⁵,
Р. S. Sundetova⁵, Z. Uteпов⁵

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, PL26-600 Poland

⁴Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵Caspian Univeversity, Almaty, Kazakhstan

Phase formation and diamond retention
in $C_{\text{diamond}}\text{-(WC-Co)-ZrO}_2$ composites
sintered by the spark-plasma sintering method

New data on the effect of ZrO_2 nanopowder additive (in the range from 0 to 10 wt %) on phase formation, structural changes of the hard alloy matrix in the area of fracture during shock loading and diamond retention in the $25C_{\text{diamond}}\text{-70.5WC-4.5Co}$ composite diamond-containing materials formed by the spark-plasma sintering method are presented. The sintered initial $94WC\text{-6Co}$ composite consists of a hexagonal WC phase with lattice parameters $a = 0.2906$ nm, $c = 0.2837$ nm, a cubic Co_3W_3C phase ($a = 1.1112$ nm), and a hexagonal graphite phase. The sintered composites with a ZrO_2 content of 0.5 to 10 % consist of the structural phases of WC, Co_3W_3C , amorphous carbon, and the tetragonal phase of ZrO_2 ($a = 0.36019$ nm, $c = 0.5174$ nm). It is shown that with an increase in the ZrO_2 content, there is a more intensive grinding of phase components and a decrease in the average values of microstrains in the c and a directions of the $94WC\text{-6Co}$ composite. The addition of ZrO_2 to the $25C_{\text{diamond}}\text{-70.5WC-4.5Co}$ composite improves diamond retention. The increase in diamond retention in sintered composites is due to the higher content of the tetragonal ZrO_2 phase in them, which provides a transformational mechanism for strengthening the hard alloy matrix material, transforming its structure into a denser one, as well as the formation of a finer-grained matrix structure with thin layers of cobalt bond between WC grains.

Keywords: composite, matrix, composition, phase, tungsten carbide, cobalt, zirconium dioxide, diamond retention, spark-plasma sintering.

1. Liu X., Song X., Wang H., Liu X., Tang F., Lu H. Complexions in WC-Co cemented carbides. *Acta Materialia*. 2018. Vol. 149. P. 164–178.
2. 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.
3. Wang J.L., Zhang S.H. A new diamond bit for extra-hard, compact and nonabrasive rock formation. *J. Cent. South Univ.* 2015. Vol. 22, no. 4. P. 1456–1462.
4. Wang X., Tu J., Dai W., Zhu P., Tao Q., Ning F., Liu B. Enhanced mechanical properties of fine-grained polycrystalline diamond compact doping with nano-vanadium carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2023. Vol. 114, art. 106248.
5. Gu Q., Han Z., Xu L., Wei S. Preparation of Ti-coated diamond/WC-Co-based cemented carbide composites by microwave-evaporation titanium-plating of diamond particles and microwave hot-press sintering. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49, no. 6. P. 10139–10150.
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. Konstany J., Romański A., Baczek E., Tyralla D. New wear resistant iron-base matrix materials for the fabrication of sintered diamond tools. *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. P. 633–637.
8. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012. no. 3. P. 6–12.
9. Tyralla D., Romanski A., Konstany J. The effects of powder composition on microstructure and properties of hot-pressed matrix materials for sintered diamond tools. *J. Mater. Eng. Perform.* 2020. Vol. 29. P. 1467–1472.
10. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi 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.
11. 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.
12. 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-Co carbide system. *Sverkhverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
13. Aleksandrov V.A., Zhukovsky 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.
14. 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.
15. Ratov B.T., Mechnik V.A., Gevorkyan E., Matijosius J., Kolodnitskyi V.M., Chishkala V.A., Kuzin N.O., Siemiatkowski 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.
16. Ratov B.T., Fedorov B.V., Syzdykov A.Kh., Zakenov S.T., Sudakov A.K. The main directions of modernization of rock-destroying tools for drilling solid mineral resources. *Int. Multidisciplinary Sci. GeoConference. SGEM. Sofia*. 2021. Vol. 21. Sect. 1.2: Exploration and Mining. P. 503–514.
 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 and Environ.* 2015. Vol. 24, art. 012026.
 18. 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.
 19. Pero R., Maizza G., Roberto 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.
 20. Tyrala D., Romanski A., Konstany J. The Effects of Powder Composition on Microstructure and properties of hot-pressed matrix materials for sintered diamond tools. *J. Mater. Eng. Perform.* 2020. Vol. 29. P. 1467–1472.
 21. Vijeesh V., Narayan Prabhu K. Review of microstructure evolution in hypereutectic Al–Si alloys and its effect on wear properties. *Trans. Indian. Inst. Met.* 2014. Vol. 67. P. 1–18.
 22. 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.
 23. Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskiy V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Kosminov A.S., Borash A.R. Structure and properties of WC–Co composites with different CrB₂ concentrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Kim S., Han S.H., Park J.K., Kim H.E., Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48, no. 5. P. 635–639.
 27. Yang Q.M., Yu S.S., Zheng C.L., Liao J.X., Li J.Z., Chen L.Y., Guo S.D., Ye Y.W., Chen H. Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbides with plate-like WC grain. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, no. 2. P. 1824–1829.
 28. Gu L., Huang J., Xie C. Effects of carbon content on microstructure and properties of WC–20Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 42. P. 228–232.
 29. Liu K., Wang Z.H., Yin Z.B., Cao L.Y., Yuan J.T. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC–Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, no. 15. P. 18711–18718.
 30. Wang H., Webb T., Bitler J.W. Study of thermal expansion and thermal conductivity of cemented WC–Co composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 170–177.
 31. Fang Z.Z. Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23, no. 2. P. 119–127.
 32. Todd R.I., Derby B. Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiC_p composites. *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52, no. 6. P. 1621–1629.
 33. 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.
 34. 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.
 35. 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.* 2013. Vol. 69, nos. 9–10. P. 342–345.
 36. 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.

37. 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.
38. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A., Effect of vanadium nitride additive on the structure and strength characteristics of diamond-containing composites based on the Fe-Cu-Ni-Sn matrix, formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 6. P. 423–434.
39. 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.
40. 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.
41. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Y. Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallized partially stabilized zirconia crystals depending on the concentration of Y_2O_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1889–1894.
42. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83, no. 3. P. 461–487.
43. 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.
44. Yang Y., Luo L.M., Zan X., Zhu X.Y., Zhu L., Wu Y.C. Synthesis of Y_2O_3 -doped WC-Co powders by wet chemical method and its effect on the properties of WC-Co cemented carbide alloy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92, art. 105324.
45. Gevorkyan E., Melnik O., Chishkala V. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on ZrO_2 -WC nanopowders. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9, no 1, art. 355.
46. Gevorkyan E., Prikhna T., Vovk R., Rucki M., Siemiątkowski Z., Kucharczyk W., Chishkala V., Chałko L. Sintered nanocomposites ZrO_2 -WC obtained with field assisted hot pressing. Composite structures. 2021. Vol. 259, no 1, art. 113443.
47. de Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35, no. 4. P. 228–234.
48. 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.
49. Li Z., Zhu L. Microstructure and properties of WC-10%Co cemented carbides with plate-like WC grains. *J. Cent. South Univ. (Sci. Technol.)*. 2010. Vol. 41. P. 521–525.
50. Mechnik V.A., Rucki M., Ratov B.T., Bondarenko N.A., Gevorkyan E.S., Kolodnitskyi V.M., Chishkala V.A., Morozova O.M., Kulich V.G. Structure of $C_{diamond}$ -(WC-6Co)- ZrO_2 composites formed by electrical plasma spark sintering. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 5. P. 302–322.
51. Ratov B.T., Mechnik V.A., Rucki M., Gevorkyan E.S., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Chishkala V.A., Kudaikulova G.A., Muzaparova A.B., Korostyshevskyi D.L. $C_{diamond}$ -(WC-Co)- ZrO_2 composite materials with improved mechanical and adhesive properties. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 103–117.
52. Kodash V.Y., Gevorkian E.S. Tungsten carbide cutting tool materials: *Pat. 6617271 B1 USA: IC C04B 35/56*. Publ. 09.09.2003.
53. Smirnov O., Dzhagan V., Kovalenko M., Gudymenko O., Dzhagan V., Mazur N., Isaieva O., Maksimenko Z., Kondratenko S., Skoryk M., Yuhymchuk V. ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers: green synthesis using *Ganoderma lucidum* aqueous extract and characterization. *R. Soc. Chem.* 2023. Vol. 13. P. 756–763.
54. Fedorenko L., Litovchenko V., Naumov V., Korbutyak D., Yuhymchuk V., Gudymenko O., Dubikovskiy O., Mimura H., Medvids A. Exciton-assisted UV stimulated emission with incoherent feedback in polydisperse crystalline ZnO powder. *Coatings*. 2022. Vol. 12, no. 11, art. 1705.
55. Brookes K.J.A. World directory and handbook of hardmetals and hard materials. Fifth edition. UK: International Carbide Data, 1992. 464 p.
56. Lisovsky A.F. Some speculations on an increase of WC-Co cemented carbide service life under dynamic loads. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2003. Vol. 21. P. 63–67.

Надійшла до редакції 03.10.23

Після доопрацювання 11.10.23

Прийнята до опублікування 13.10.23