

Б. Т. Ратов¹, Е. Геворкян², В. А. Мечник^{3,*},
М. О. Бондаренко³, В. М. Колодніцький^{3,**}, Т. О. Пріхна³,
В. Є. Мошль³, В. П. Нерубацький⁴, А. Б. Калжанова⁵,
Р. У. Баямирова⁵, А. Р. Тогашева⁵, М. Д. Сарбопесва⁵

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

²University of Life Sciences in Lublin, Lublin, Poland

³Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

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

⁵Каспійський університет технології та інжинірингу

ім. Ш. Єсенова, м. Актау, Казахстан

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Вплив вмісту ZrO_2 на характеристики міцності матеріалу матриці композитів $C_{алмаз}-(WC-Co)$, виготовлених методом іскро-плазмового спікання

В однотипних за структурою зразках матеріалу матриці $(94WC-6Co) + ZrO_2$, відмінного за вмістом ZrO_2 , що використовують у композиційних алмазовмісних матеріалах $C_{алмаз}-(WC-Co)$, сформованих методом іскро-плазмового спікання, встановлено залежності відносної густини $\rho_{відв}$, границь міцності під час стиску R_{cm} і згинання R_{bm} , мікротвердості H_V і в'язкості руйнування K_{Ic} від концентрації діоксиду цирконію. Додавання 6 % (за масою) діоксиду цирконію до складу композита $WC-6Co$ приводить до зростання відносної густини з 0,948 до 0,990, збільшення границь міцності під час стиску R_{cm} від 4950 ± 110 до 5600 ± 120 МПа і згинання R_{bm} від 1935 ± 80 до 2660 ± 115 МПа, а також до підвищення в'язкості руйнування K_{Ic} від $13,8 \pm 0,71$ до $16,9 \pm 0,76$ МПа·м^{0,5} за незначного зменшення твердості (від $15,9 \pm 0,72$ до $15,1 \pm 0,33$ ГПа). Такі показники обумовлені подрібненням зерен основної фази WC і трансформованістю тетрагональної фази $t-ZrO_2$ та, відповідно, посиленням ролі механізму трансформаційного зміцнення, а також і активною дією внутрішніх механічних стискаючих мікронапружень. За збільшення до 10 % добавки ZrO_2 у складі композита $WC-6Co$ показники $\rho_{відв}$, R_{cm} , R_{bm} і K_{Ic} поступово зменшуються. Водночас матеріал на краю відбитка індентора починає руйнуватися і тріщини поширюються хаотично. Виявлено, що погіршення властивостей $\rho_{відв}$, R_{cm} , R_{bm} і K_{Ic} у разі перевищення концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2 більше 6 % (за масою) у складі зразка $WC-6Co$ пов'язано з утворенням агломератів у процесі змішування компонентів, їхнього відокремлення під час спікання та утворення мікропор і мікротріщин.

Ключові слова: густина, границі міцності під час стиску і згинання, твердість, в'язкість руйнування, композит, карбід вольфраму, кобальт, діоксид цирконію, іскро-плазмове спікання.

ВСТУП

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) системи $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)$, завдяки гарному поєднанню високих механічних та експлуатаційних властивостей, застосовують для виготовлення бурових інструментів різного технологічного призначення [1–3]. Вони складаються з алмазних зерен, фаз карбиду вольфраму (WC) і кобальту (Co), або сплавів на їхній основі і зміцнюючої фази у вигляді боридів, нітридів, карбідів [4] і т. ін. Спечені КАМ мають властивості, істотно відмінні від властивостей кожного окремо взятого компонента, що входить до їхнього складу, і водночас частково мають властивості металу (наприклад, пластичність) і кераміки (наприклад, високі твердість, пружність та термостійкість). Ці властивості залежать від фазового складу, мікроструктури та морфології, які так само залежать від властивостей їхніх складових, способів та технологічних режимів спікання [5–8]. Деякі композити $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)$ мають такі механічні та експлуатаційні властивості, які недосяжні в традиційних матеріалах [9, 10], але й виявляють високу крихкість [11], що стримує їхнє використання під час буріння міцних і абразивних гірських порід [12]. До недоліків цих КАМ слід віднести ще й погіршення в процесі буріння твердих і абразивних гірських порід характеристик міцності (твердості, границь міцності під час стиску і згинання, в'язкості руйнування) [5, 6, 9], алмазоутримання [13], зносостійкості [14]. Твердосплавна матриця КАМ є одним з ключових чинників забезпечення їхньої надійності і зносостійкості. Важливо, щоб матриця КАМ не тільки всебічно оточувала алмазні зерна (відсутність на контакті алмаз–матриця несучільностей, зазорів, тріщин і пор), але і мала здатність міцно утримувати алмазні зерна від випадання (алмазоутримання) та забезпечувати самозагострювання інструменту під час буріння гірської породи. Слід зазначити, що у разі буріння міцних гірських порід внаслідок впливу великих навантажень розглядувані КАМ піддаються абразивному і втомному зношуванню, внаслідок чого у твердосплавній матриці протікають складні фізико-хімічні процеси [15]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін у мікроструктурі твердосплавної матриці [16, 17], різкого зменшення її границь міцності під час згинання R_{bm} і стиску R_{cm} , мікротвердості H_V і в'язкості руйнування K_{Ic} [18], що спричиняє інтенсивний знос КАМ. Крім того, на механічні властивості розглядуваних КАМ негативний вплив чинить графітизація алмазів, яка відбувається під час їхнього спікання [19, 20], що призводить до руйнування твердосплавної матриці та випадіння алмазів під час буріння гірської породи [21]. Підвищення механічних і експлуатаційних властивостей даних КАМ є важливим завданням, оскільки це значно розширює область їхнього застосування.

Існує кілька можливих рішень проблеми підвищення зазначених вище властивостей розглядуваних КАМ. Перше – структурне подрібнення твердосплавних матриць, оскільки чим менший розмір зерен і чим сильніше розвинена зеренна структура, тим міцніша і твердіша твердосплавна матриця. Друге – додавання до їхнього складу певних сполук перехідних металів (боридів, карбідів, нітридів, оксидів), які є інгібіторами зерна основної фази WC під час спікання [13, 21, 22]. Третє – застосування методу іскро-плазмового спікання (ІПС), який є ефективним методом високошвидкісного гарячого пресування [23, 24]. Суть технології ІПС полягає у високошвидкісному нагріванні 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

швидкості нагріву дозволяють суттєво обмежувати швидкість зростання зерен, а можливість безпосередньо у процесі ППС змінювати всі ключові параметри технологічного процесу (час та температуру нагріву, прикладений тиск, швидкість нагрівання та охолодження) – ефективно керувати параметрами мікроструктури композиційних матеріалів. Метод ППС дозволяє сформувати композит з густиною, близькою до теоретичного значення, і з розміром зерен, близьким до розміру частинок вихідного порошку.

Застосування КАМ системи $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)$ в інструментах для буріння міцних і абразивних гірських порід, які працюють за великих динамічних навантажень і контактних температур, вимагають вивчення структуроутворення в процесі спікання КАМ їхніх властивостей, зокрема, відносної густини $\rho_{\text{відн}}$, границь міцності під час згинання R_{bm} і стиску R_{cm} , мікротвердості H_V і в'язкості руйнування K_{Ic} . Аналіз літератури, де досліджували вплив добавок сполук перехідних металів на формування структури і фізико-механічних властивостей композитів, що вивчали, показав наступне. Додавання ультрадрібного порошку WC до композита WC-10Co позитивно впливає на його твердість, в'язкість руйнування та зносостійкість [25]. Виявлено [26], 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 [27–29] і кобальту [30–32] у твердосплавній матриці.

Розмір складових матриці (особливо розмір зерна WC) КАМ, що розглядали, відіграє важливу роль у формуванні їхніх фізико-механічних властивостей. В [33, 34] було проведено серію експериментів і виявлено, що більший розмір зерна (понад 2 мкм) є причиною спонтанних мікротріщин, недостатнього рівня механічних властивостей, зокрема низької зносостійкості. У зв'язку з цим ведуться роботи зі зменшення розміру зерна в матриці композиційних матеріалів до субмікронного або нанометрового рівня [35, 36]. Виявлено, що додавання наноксиду алюмінію (Al_2O_3) у кількості 0,5 %¹ до складу композита WC-8Co, спеченого методом порошкової металургії, забезпечило зменшення зерна WC з одночасним збільшенням його твердості та в'язкості руйнування [37]. В [38] показано, що додавання SiC до складу композита на основі мікропорошку Al_2O_3 підвищує його зносостійкість. У [39] вдалося досягти підвищення границь міцності під час стиску і згинання та зносостійкості зразка КАМ за рахунок введення до його складу добавки нанопорошку нітриду ванадію (VN) у кількості 2 %. У [40] виконано докладне вивчення впливу 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 [41, 42] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування і міцності наноструктурних композитів WC-Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. Такі підходи забезпечують значне підвищення міцності. Однак методи формування з використанням нанопорошків неминуче призводять до збільшення вартості композитів.

Враховуючи чудові властивості (підвищені в'язкість руйнування, міцність, твердість, корозійну стійкість, температуру плавлення) діоксиду цирконію ZrO_2 за високих температур [43] в останні роки він є важливою зміцнюючою добавкою у виробництві композиційних матеріалів. Крім того,

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

діоксиду цирконію властивий трансформаційний механізм зміцнення [44], обумовлений фазовим переходом тетрагональної фази $t\text{-ZrO}_2$ (метастабільної за кімнатної температури) в термодинамічно стійку моноклінну фазу $m\text{-ZrO}_2$. Такий перехід супроводжується зміною питомого обсягу зазначених фаз і виникненням стискаючих механічних напруг, що гальмують поширення тріщин. Для стабілізації тетрагональної фази $t\text{-ZrO}_2$ за кімнатної температури використовують Y_2O_3 [45]. Додавання в невеликій кількості Y_2O_3 до композита WC-Co дозволило подрібнити зерна WC з одночасним підвищенням його твердості та в'язкості руйнування [46]. В [47] показано, що композити на основі нанопорошків $\text{ZrO}_2\text{-WC}$, які сформовані методом іскроплазмового спікання за температури $1350\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 30 МПа , мають більш високі механічні властивості, ніж аналогічні композити без ZrO_2 . В [48] досліджено вплив нанопорошку WC на структуру та властивості нанокompозита на основі ZrO_2 , спеченого методом ППС. Показано, що найвищі значення твердості та зносостійкості мали композити, що містять 20% WC . На етапі обговорення актуальності дослідження слід відзначити, що структура твердосплавної матриці композитів $\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-(WC-Co)-ZrO}_2$ (розмір зерна, щільність контакту алмаз-матриця, характер руйнування), сформованих методом ППС, багато в чому визначається вмістом ZrO_2 [49]. В [50, 51] встановлено, що введення в склад композита $25\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-}70,5\text{WC}\text{-}4,5\text{Co}$ добавки ZrO_2 , стабілізованого 3% Y_2O_3 , дозволяє досягти високих механічних та експлуатаційних характеристик з одночасним поліпшенням алмазоутримання. Однак експериментальних даних про властивості міцності твердосплавної матриці КАМ $\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-(WC-Co)-ZrO}_2$, сформованих методом ППС, в літературі практично немає. Дослідження властивостей матриці даних КАМ становить великий інтерес, оскільки додавання нанопорошку ZrO_2 до складу вихідної шихти може значно поліпшити їхні як механічні, так і експлуатаційні властивості.

У зв'язку з вищевикладеним, метою цієї роботи було дослідження впливу добавки нанопорошку ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10% на фізичні (відносна густина $\rho_{\text{відн}}$) і механічні (границі міцності під час стиску R_{cm} і згинання R_{bm} , мікротвердість H_V і в'язкість руйнування K_{Ic}) властивості зразків твердосплавних матриць WC-Co КАМ, виготовлених методом ППС в інтервалі температури $20\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ за тиску 30 МПа .

СПІКАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки твердосплавних матриць КАМ формували із сумішей, що містять порошки карбіду вольфраму (WC), кобальту (Co) і діоксиду цирконію (ZrO_2). Для приготування сумішей з метою формування методом ППС зразків твердосплавних матриць діаметром 10 мм і товщиною 5 мм використовували порошки карбіду вольфраму (Україна) із середнім розміром частинок порошку $2\text{--}8\text{ мкм}$, кобальту марки ПК-1у (ГОСТ 9721-79) із середнім розміром частинок порошку $2\text{--}3\text{ мкм}$ 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 $1\text{--}9$ твердосплавних матриць готували наступним способом. Для зразка 1 (без добавки ZrO_2) порошки Co і WC змішували в спиртовому середовищі. Порошкові суміші для зразків $2\text{--}9$ (з добавками порошку ZrO_2) готували іншим способом. Спочатку порошки ZrO_2 і Co (таблиця) змішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До отриманих сумішей додавали порошок WC і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів.

Склад вихідних сумішей для спікання зразків, %

Зразок	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

Спікання досліджуваних зразків здійснювали в графітових прес-формах методом ІПС в інтервалі температур 20–1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв [52]. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 400 град/хв. Спікання здійснювали у вакуумі (6 Па). Температуру вимірювали за допомогою пірометра CHINOIR-АН2, сфокусованого на поверхні графітової прес-форми. Робочі поверхні прес-форми змащували нітридом бору для запобігання взаємодії між матеріалом, що пресували, і графітом.

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 0,4 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Відносну густину зразків визначали за формулою

$$\rho_{\text{відн}} = (\rho_{\text{г}}/\rho_{\text{д}}) \cdot 100 \%,$$

де $\rho_{\text{г}}$, г/см³ – гідростатична густина; $\rho_{\text{д}}$, г/см³ – дійсна густина композита, яка виміряна за допомогою гелієвого пікнометра марки “Micromeritics AccuPyc 1340” (Австрія).

Гідростатичну густину розраховували за формулою

$$\rho_{\text{г}} = \rho_{\text{в}} \cdot M_1 / (M_2 - M_3),$$

де $\rho_{\text{в}}$ – густина води (1 г/см³); M_1 , г – маса композита на повітрі; M_2 , г – маса композита, покритого захисною плівкою (вазеліном), на повітрі; M_3 , г – маса композита, покритого захисною плівкою, у воді. Масу композита визначали зважуванням на лабораторних вагах з точністю 0,001 г.

Визначення границі міцності під час згинання $R_{\text{бт}}$ (методом триточкового випробування на згинання) проводили з використанням універсальної випробувальної машини Instron 3344 (INSTRON Ltd, США) у режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 мкм/с; відеофіксацію зразків в процесі згинання (зі швидкістю 10000 кадрів на секунду) – з використанням швидкісної відеокамери Photron FASTKAM Mini UX100 M1; визначення границі міцності під час стиску $R_{\text{см}}$ – з використанням наземної двоколонної сервогідравлічної випробувальної машини MTS 870 Landmark (MTS, США) у режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 мкм/с. Для дослідження вирізали зразки у вигляді паралелепіпеда з площею поперечного перерізу 2×2 мм.

Для визначення твердості за Віккерсом і візуалізації відбитків індентора, а також вимірювання довжин радіальних тріщин використовували мікротвердомір Falcon 500 (“Innovates”, Голландія), обладнаного цифровим мікроскопом з п’яти мегапіксельною матрицею. Для розрахунку мікротвердості і тріщиностійкості мікротвердомір Falcon 500 оснащений ліцензійним програмним забезпеченням Impressions, що дозволяє отримувати значення механічних характеристик у напівавтоматичному режимі.

Мікротвердість визначали за формулою

$$H_V = 463,6 \frac{F}{d_{cp}^2},$$

де F , Н – навантаження на індентор; $d_{cp} = (d_1 + d_2)/4$ – половина середньої довжини діагоналі відбитку, мкм.

Для визначення залежності в’язкості руйнування (тріщиностійкості) від процентного вмісту ZrO_2 було обрано навантаження 10 кг, за якого тріщини утворювалися на зразках усіх складів. В’язкість руйнування вимірювали за десятьма відбитками для кожного зразка. В’язкість руйнування K_{Ic} композита визначали, згідно [53], з виразу

$$\frac{K_{Ic} \Phi}{H_V d^{0,5}} = 0,15k \left(\frac{C_{cp}}{d} \right)^{-1,5}$$

де Φ – постійна Марша (~ 3); H_V – твердість за Віккерсом; $C_{cp} = (C_1 + C_2)/4$ – середня довжина радіальних тріщин, виміряна від центра відбитка; $k = 3,2$. Значення k було визначено емпірично, з використанням значення K_{Ic} , що вимірювали стандартними методами на макроскопічних зразках.

З використанням співвідношення для визначення твердості за Віккерсом і формули Еванса і Чарльза кінцева формула для визначення тріщиностійкості набуває вигляду

$$K_{Ic} = 74,2 \cdot 10^{-2} \frac{F}{C_{cp}^{1,5}}.$$

Похибки визначення R_{cm} , R_{bm} , H_V і K_{Ic} обчислювали як середньоквадратичні відхилення від середніх значень.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Залежність відносної густини $\rho_{відн}$ для спечених зразків твердосплавних матриць від вмісту ZrO_2 наведено на рис. 1. Як видно, відносна густина зразка твердосплавної матриці без добавки діоксиду цирконію, що дорівнювала 0,948, була нижчою, ніж відносна густина зразків з малим вмістом діоксиду цирконію. Зі збільшенням кількості добавки нанопорошку ZrO_2 відносна густина $\rho_{відн}$ зростає. Найбільше значення відносної густини спостерігали для зразка 7, що містить добавку нанопорошку ZrO_2 у кількості 6 %. За подальшого збільшення вмісту досліджуваної добавки спостерігали зменшення відносної густини композита. Це обумовлено дисперсністю вихідних порошків, що призводить до утворення агломератів у процесі змішування, а також до зонального відокремлення під час їхнього спікання та утворення мікропор. Пористість виникає внаслідок того, що температура спікання порошків діоксиду цирконію значно вища за температуру спікання композита, внаслідок чого спікання нанозерен ZrO_2 в агломератах проходить лише частково. Слід

зазначити, що наявність пористості призводить до додаткового зменшення твердості матеріалу, що може негативно вплинути на механічні та експлуатаційні властивості композитів.

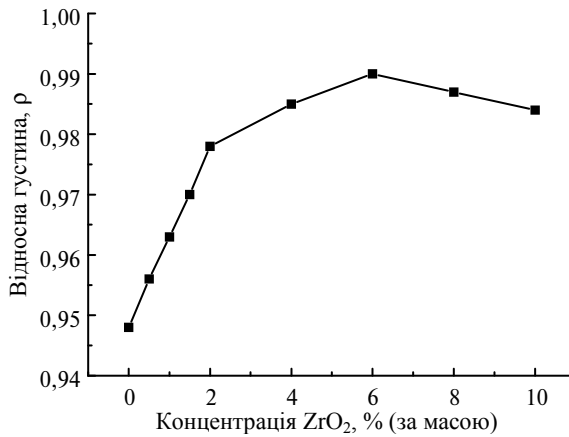


Рис. 1. Залежність відносної густини $\rho_{відн}$ зразка твёрдосплавної матриці 94WC-6Co від концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2

Результати дослідження залежності границі міцності під час згинання R_{bm} зразків твёрдосплавних матриць 94WC-6Co від концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10 % наведено на рис. 2.

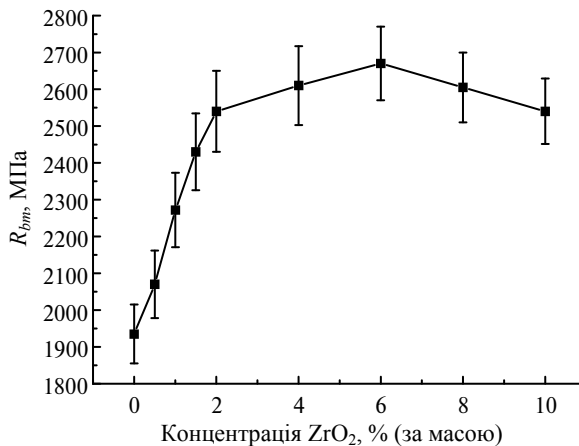


Рис. 2. Залежність границі міцності під час згинання R_{bm} твёрдосплавних композитів 94WC-6Co від концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2 .

З рис. 2 випливає, що виготовлений в описаних вище технологічних режимах зразок 1 ($C_{ZrO_2} = 0$) характеризується відносно невеликими (порівняно з відомими аналогами) значеннями границі міцності під час згинання: $R_{bm} = 1935 \pm 80$ МПа. Але введення малих (одиниці процентів) концентрацій нанопорошку ZrO_2 сприяє збільшенню значень R_{bm} . Зі збільшенням кількості добавки нанопорошку ZrO_2 границя міцності під час згинання зростає. За концентрації нанопорошку діоксиду цирконію $C_{ZrO_2} = 6\%$ (зразок 7) границя міцності під час згинання R_{bm} досягає максимального значення ($2660 \pm$

115 МПа). За подальшого збільшенні вмісту досліджуваної добавки спостерігали зменшення R_{bm} .

У процесі дослідження границі міцності під час стиску R_{cm} також виявлено позитивний вплив добавки нанопорошку ZrO_2 в складі композита. Так, границя міцності під час стиску за концентрації $C_{ZrO_2} = 0$ (зразок 1) має найменше значення: $R_{cm} = 4950 \pm 110$ МПа (рис. 3).

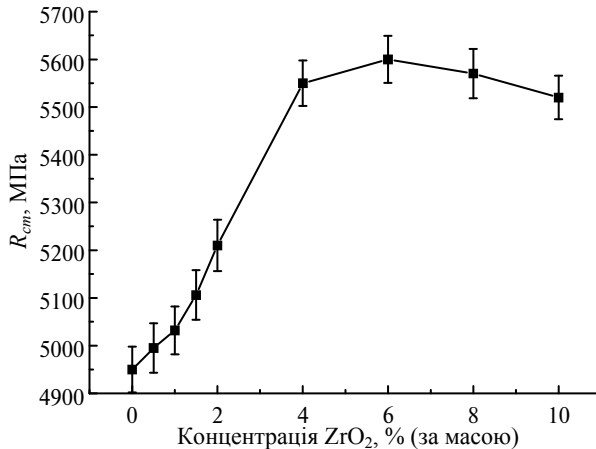


Рис. 3. Залежність границі міцності під час стиску R_{cm} твердосплавних композитів 94WC–6Co від концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2 .

У разі введення добавки нанопорошку ZrO_2 до складу композита 94WC–6Co у кількості від 0 до 6 % значення R_{bm} зростають. Максимального (5600±120 МПа) значення R_{bm} досягають за концентрації $C_{ZrO_2} = 6$ %. Подальше збільшення концентрації нанопорошку ZrO_2 у складі композита 94WC–6Co призводить до зменшення значень R_{bm} . Слід зазначити, що максимальне значення R_{bm} досягають за концентрації нанопорошку ZrO_2 , за якої спостерігають максимальне значення R_{cm} і $\rho_{відн}$. Зменшення значень R_{bm} і R_{cm} у разі перевищення концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2 ($C_{ZrO_2} > 6$ %) у складі вихідного зразка 94WC–6Co пов'язано з утворенням агломератів у процесі змішування компонентів, відокремлення під час їхнього спікання та утворення мікропор і мікротріщин.

Важливо відзначити, що максимальні значення R_{cm} (5600±120 МПа) і R_{bm} (2660±115 МПа) для зразка твердосплавної матриці 88,36WC–5,64Co–6ZrO₂ (зразок 7) значно перевищує значення R_{cm} (4800 МПа) і R_{bm} (2000 МПа) зразка серійного твердого сплаву (94WC–6Co), спеченого методами порошкової металургії [54]. Таке суттєве підвищення границь міцності під час стиску та згинання вказує на перспективність спечених зразків. Слід зазначити, що результати аналізу профілю дифракційних рефлексів [56] за допомогою методу Вільямсона–Холла корелюють з одержаними вище результатами. Порівняння одержаних результатів з даними [54, 55] свідчить про перспективу використання розроблених композитів для бурових інструментів.

Результати дослідження мікротвердості H_V (вимірююю під час індентування пірамідою Віккерса) і в'язкості руйнування K_{Ic} зразків твердосплавних матриць 94WC–6Co від концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10 % наведено на рис. 4. Як видно на рис. 4, а, відбувається

незначне зменшення твердості, вимірної під час індування пірамідою Віккерса, зразків WC–Co у разі підвищення концентрації ZrO₂. Водночас залежність $H_V(C_{ZrO_2})$ має три характерні області, що відрізняються кутом нахилу. В інтервалі $0\% < C_{ZrO_2} < 6\%$ твердість зменшується незначно – від $15,9 \pm 0,72$ до $15,1 \pm 0,33$ ГПа. Друга область ($C_{ZrO_2} > 6\%$) характеризується більш істотним зменшенням твердості. Так, за $C_{ZrO_2} = 8,0\%$ твердість зменшується до значення 1447 ± 041 ГПа. На третій ділянці ($8,0\% \leq C_{ZrO_2} \leq 10,0\%$),

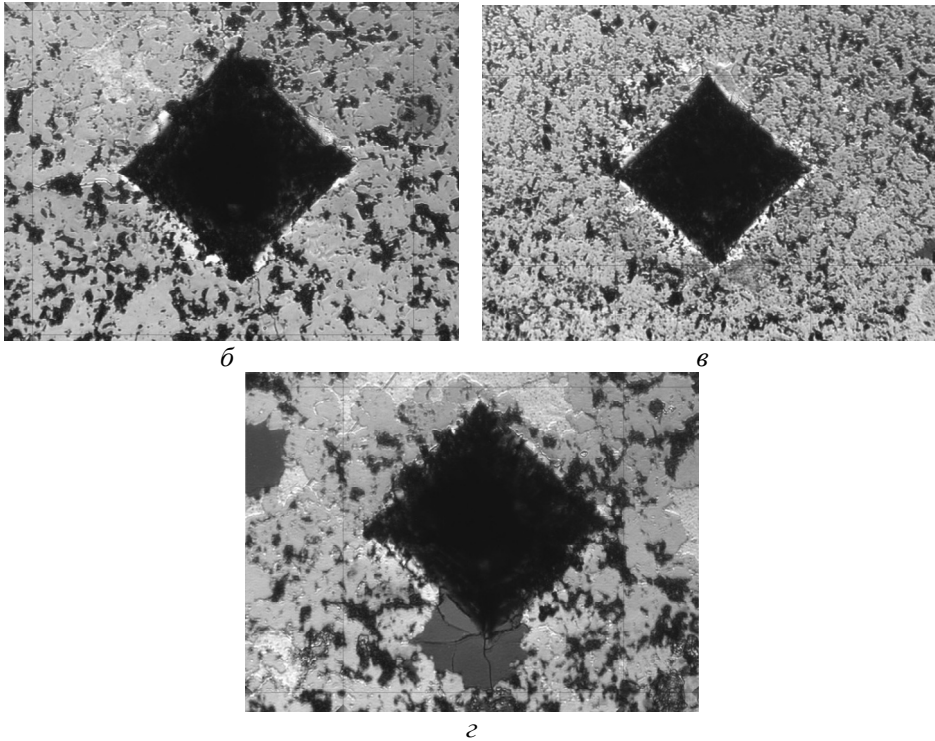
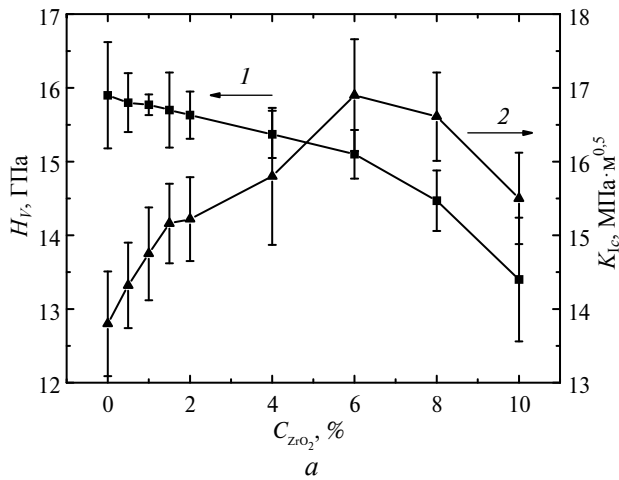


Рис. 4. Залежності твердості (1) і в'язкості руйнування (2) зразків WC–Co і мікроснімки відбитків індентора, сформованих в зразках WC–Co із вмістом діоксиду цирконію $C_{ZrO_2} = 0$ (б), 6 (в) і 8 (з) %.

на відміну від другої, твердість продовжує незначно зменшуватися – від $14,7 \pm 0,41$ до $13,4 \pm 0,84$ ГПа. Це обумовлено дисперсністю вихідних порошків, що призводить до утворення агломератів у процесі змішування, а також до зонального відокремлення під час їхнього спікання та утворення мікропор.

На протизагуг цьогоу, введення ZrO_2 в композит у концентраціях $C_{ZrO_2} < 6\%$ позитивно відбивається на в'язкості руйнування. Водночас на фоні незначного ($\sim 5\%$) зменшення H_V спостерігали більш суттєве (до 21%) збільшення K_{Ic} зразка композита (див. рис. 4, а, крива 2). Так, за $C_{ZrO_2} = 6,0\%$ $K_{Ic} = 16,9 \pm 0,76$ МПа·м^{0,5}, у той час як за $C_{ZrO_2} = 0\%$ $K_{Ic} = 13,8 \pm 0,71$ МПа·м^{0,5}. Подальше збільшення вмісту ZrO_2 у зразку WC–Co ($C_{ZrO_2} > 6\%$) викликає поступове зменшення в'язкості руйнування. Водночас матеріал на краю відбитка індентора починає руйнуватися і тріщини поширюються хаотично. Як приклад, на рис. 4, б–г представлено мікрофотографії відбитків піраміди Віккерса, сформованих у зразках 1, 7 і 8 із вмістом ZrO_2 0, 6 і 8% відповідно. В композиті 1 (див. рис. 4, б), як у внутрішній області відбитка піраміди Віккерса, так і навколо нього, спостерігали багато тріщин великого розміру. Поява подібного сімейства тріщин в зразку 1 (див. рис. 4, б) свідчить про виникнення надмірної крихкості композита 94WC–6Co за відсутності в ньому діоксиду цирконію. У композиті 7 за вмісту діоксиду цирконію 6% спостерігали повну відсутність тріщин (див. рис. 4, в). В композиті 8 за вмісту діоксиду цирконію 8% як у внутрішній області відбитка піраміди Віккерса, так і навколо нього спостерігали вже тріщини великого розміру (див. рис. 4, г). Поява подібного сімейства тріщин, що обумовлено агломерацією наночастинок ZrO_2 і утворенням біля них пор (див. рис. 4, г), свідчить про зменшення K_{Ic} і H_V у зразку композита WC–Co за вмісту в ньому діоксиду цирконію понад 8%.

Слід зазначити, що максимального значення K_{Ic} досягає за такої ж концентрації ZrO_2 , за якої починається перелом залежності $H_V(C_{ZrO_2})$. Цей факт не тривіальний і заслуговує на увагу, оскільки зазвичай твердість і в'язкість руйнування демонструють протилежний вплив на структурні зміни матеріалу.

Отже, серед усіх досліджених зразків найбільший інтерес викликає зразок WC–Co, що містить 6% ZrO_2 , для якого характерне поєднання високих відносної густини, границь міцності під час стиску і згинання, твердості та в'язкості руйнування ($\rho_{відн} = 0,990$, $R_{cm} = 5600 \pm 120$ МПа, $R_{bm} = 2660 \pm 115$ МПа, $H_V = 15,1 \pm 0,33$ ГПа, $K_{Ic} = 16,9 \pm 0,76$ МПа·м^{0,5}). Таке суттєве підвищення в'язкості руйнування в цьому зразку може бути зумовлене наступним. За концентрації ZrO_2 в інтервалі $0 \leq C_{ZrO_2} \leq 6\%$ в складі зразка 94WC–6Co, де середній розмір зерен зменшується у ~ 2 рази (див. рис. 4, б–г) з позицій закону Холла–Петча є визначальним фактором у зміні K_{Ic} . Тобто, тенденція підвищення в'язкості руйнування, що спостерігали, зі збільшенням концентрації ZrO_2 в інтервалі $0 \leq C_{ZrO_2} \leq 6\%$ обумовлена подрібненням зерен. Слід зазначити, що авторами в [56] під час дослідження фазоутворення у системі $C_{алмаз}-(WC-Co)-ZrO_2$ було показано, що максимальне подрібнення фазових складових ($D_c = 18,2$ нм, $D_a = 24,0$ нм) та зменшення середніх значень мікродеформацій відбувається у напрямках c і a , тому, як наслідок, найкращі механічні властивості слід очікувати в композиті 88,36WC–5,64Co–6ZrO₂, що містить 6% ZrO_2 (зразок 7).

Отримані результати узгоджуються з раніше опублікованими роботами з дослідження механічних властивостей спечених зразків 94WC–6Co із вмістом

CrB₂. Так, зі збільшенням концентрації CrB₂ від 0 до 4 % спостерігали збільшення K_{Ic} від 9,8 до 14,5 МПа·м^{0,5} у разі незначного зменшення твердості (від 15,1 до 13,9 ГПа) [57]. Слід відмітити, що значення K_{Ic} і H_V в композитах 94WC–6Co в залежності від способу спікання мають значення 12,0–14,3 МПа·м^{0,5} і 14,0–15,0 ГПа відповідно [55, 58]. Проте значення K_{Ic} і H_V спеченого композита 88,36WC–5,64Co–6,0ZrO₂ (зразок 7) все одно залишається набагато вищими, ніж значення K_{Ic} і H_V в композитах 94WC–6Co [55, 58]. Немонотонні залежності відносної густини, границь міцності під час стиску і згинання, твердості і в'язкості руйнування досліджуваних композитів від вмісту ZrO₂ є результатом складної комбінації проявів трансформаційного та дисперсійного механізмів зміцнення, а також модифікації структури та фазового складу композита.

Отже, додавання 6 % діоксиду цирконію до композита 94WC–6Co забезпечує суттєве підвищення його густини, границь міцності під час стиску і згинання, твердості та в'язкості руйнування, що важливо для створення бурового інструменту з високими механічними та експлуатаційними властивостями.

ВИСНОВКИ

Результатами дослідження впливу добавки мікропорошку ZrO₂ в інтервалі від 0 до 10 % на відносну густину $\rho_{\text{відн}}$, границі міцності під час стиску R_{cm} і згинання R_{bm} , мікротвердість H_V і в'язкість руйнування K_{Ic} в зразках матеріалу матриці (94WC–6Co) + ZrO₂, сформованих методом ППС, для композиційних алмазовмісних матеріалів $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)$ встановлено залежність інтенсивності цього впливу від концентрації ZrO₂.

У разі збільшення концентрації діоксиду цирконію C_{ZrO_2} від 0 до 6 % у вихідному зразку 94WC–6Co відбувається зростання відносної густини $\rho_{\text{відн}}$ з 0,948 до 0,990, збільшення границь міцності під час стиску R_{cm} від 4950±110 до 5600±120 МПа і згинання R_{bm} від 1935±80 до 2660±115 МПа. Також спостерігали збільшення в'язкості руйнування K_{Ic} від 13,8±0,71 до 16,9±0,76 МПа·м^{0,5} під час незначного зменшення твердості (від 15,9±0,72 до 15,1±0,33 ГПа).

Зростання показників $\rho_{\text{відн}}$, R_{cm} , R_{bm} і K_{Ic} за концентрації ZrO₂ в інтервалі $0 \leq C_{ZrO_2} \leq 6\%$ в складі зразка матеріалу матриці 94WC–6Co КАМ обумовлено, в першу чергу, подрібненням зерен, оскільки ZrO₂ є інгібіторами зерна основної фази WC під час спіканні; по друге, зростання зазначених показників $\rho_{\text{відн}}$, R_{cm} , R_{bm} і K_{Ic} у разі введення до складу композита 94WC–6Co добавки ZrO₂ обумовлено трансформованістю тетрагональної фази *t*-ZrO₂ і, відповідно, посиленням ролі механізму трансформаційного зміцнення у разі введення ZrO₂ до композита 94WC–6Co, а також і активною дією внутрішніх механічних стискаючих мікронапружень.

Перевищення вмісту ZrO₂ у зразку WC–6Co ($C_{ZrO_2} > 6\%$) викликає поступове зменшення показників $\rho_{\text{відн}}$, R_{cm} , R_{bm} і K_{Ic} . Водночас матеріал на краю відбитка індентора починає руйнуватися і тріщини поширюються хаотично.

Погіршення властивостей $\rho_{\text{відн}}$, R_{cm} , R_{bm} і K_{Ic} у разі перевищення концентрації нанопорошку діоксиду цирконію ZrO₂ ($C_{ZrO_2} > 6\%$) у складі зразка WC–6Co пов'язано з утворенням агломератів у процесі змішування компонентів, відокремлення під час їхнього спікання та утворення мікропор і мікротріщин.

Отримані результати дослідження відносної густини у поєднанні з високими механічними характеристиками спечених зразків матеріалу матриці (94WC–6Co) + ZrO₂ КАМ дозволяють застосовувати їх для виготовлення нових інструментів для буріння міцних гірських порід з підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана за підтримки Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP08857201) і Міністерства освіти та науки України (Номер державної реєстрації № 0117U000391) та за рахунок фінансування в рамках проекту MSCA4Ukraine Європейського Союзу.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

B. T. Ratov¹, Edvin Hevorkian², V. A. Mechnik³, N. A. Bondarenko³,
V. M. Kolodnitskiy³, T. O. Prikhna³, V. E. Moshchil³,
V. P. Nerubaskiy⁴, A. B. Kalzhanova⁵, R. U. Bayamirova⁵,
A. R. Togasheva⁵, M. D. Sarbopoyeva⁵

¹ Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

² University of Life Sciences in Lublin, Lublin, Poland

³ Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁴ Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵ Caspian Univeversity, Almaty, Kazakhstan

Effect of ZrO₂ content on the strength characteristics
of the matrix material of C_{diamond}–(WC–Co) composites
produced by spark plasma sintering

The dependences of the relative density ρ_{rel} , the compressive strength R_{cm} and bending strength R_{bm} , microhardness H_V and fracture toughness K_{Ic} on the concentration of zirconium dioxide in structurally identical samples of matrix material (94WC–6Co) + ZrO₂ (differing in the content of ZrO₂) for composite diamond-containing materials C_{diamond}–(WC–Co), formed by the method of spark-plasma sintering, were established. The addition of 6 wt % zirconium dioxide to the composition of the WC–6Co composite leads to an increase in the relative density from 0.948 to 0.990, an increase in the ultimate compressive strength R_{cm} from 4950±110 to 5600±120 MPa and bending strength R_{bm} from 1935±80 to 2660±115 MPa, as well as an increase in fracture toughness K_{Ic} from 13.8±0.71 to 16.9±0.76 MPa·m^{0.5} with a slight decrease in hardness (from 15.9±0.72 to 15.1±0.33 GPa). It is shown that the indications, described in detail, of the grains of the main WC phase and the transformation of the tetragonal phases of t-ZrO₂ and, accordingly, the strengthening of the role of mechanical transformation transformation, as well as the active action of internal mechanical compressive microstresses, are indicated. With an additional increase to 10 % of the ZrO₂ additive in the WC–6Co composite stock, a subsequent decrease in the ρ_{rel} , R_{cm} , R_{bm} and K_{Ic} values occurs. In this case, the material on the outskirts of the indenter imprint begins to collapse and cracks propagate chaotically. It was found that the deterioration of the properties of ρ_{rel} , R_{cm} , R_{bm} and K_{Ic} when the concentration of zirconium dioxide nanopowder ZrO₂ exceeds more than 6 wt % in the composition of the WC–6Co sample is associated with the formation of agglomerates during the mixing of components, separation during their sintering and the formation of microcracks.

Keywords: density, compressive and bending strength limits, hardness, fracture toughness, composite, tungsten carbide, cobalt, zirconium dioxide, spark plasma sintering.

1. Piri M., Hashemolhosseini H., Mikaeil R., Ataei M., Baghbanan A. Investigation of wear resistance of drill bits with WC, Diamond-DLC, and TiAlSi coatings with respect to mechanical properties of rock. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 87, art. 105113.
2. 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.
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. 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.
5. 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.
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. 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.
8. Pero R., Maizza G., Montanari R., Ohmura T. Nano-indentation properties of tungsten carbide-cobalt composites as a function of tungsten carbide crystal orientation. *Materials.* 2020. Vol. 13, no.9, art. 2137.
9. 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.
10. Konstany J., Romanski A. New nanocrystalline matrix materials for sintered diamond tools. *Mater. Sci. Appl.* 2012. Vol. 3. P. 779–783.
11. Ratov B.T., Mechnik V.A., Gevorkyan E., Matijosius J., Kolodnitskiy V.M., Chishkala V.A., Kuzin N.O., Siemiakowski Z., Rucki M. Influence of CrB₂ additive on the morphology, structure, microhardness and fracture resistance of diamond composites based on WC-Co matrix. *Materialia.* 2022. Vol. 25, art. 101546.
12. 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.
13. 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. Materialy.* 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
14. 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.
15. Zhang J. Effect of reduction and carbonization temperature of tungsten powder on WC phase substructure and mechanical properties of tungsten-cobalt alloy. *Cemented Carbide.* 1990. Vol. 1. P. 1–7.
16. Lihui Z., Kun L., Zhilin L. Study on the hardening and toughening mechanisms of WC-Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Rare Met. Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. P. 443–446.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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 descrip-

- tion 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.
22. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012, no. 3. P. 6–12.
 23. 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.
 24. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*. 2021. Vol. 4, no. 2. P. 160–198.
 25. 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.
 26. Yin C., Peng Y., Ruan J., Zhao L., Zhang R., Du Y. Influence of Cr_3C_2 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.
 27. 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.
 28. 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.
 29. 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.
 30. 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.
 31. 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.
 32. 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.
 33. 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.
 34. 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.
 35. 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.
 36. Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S. Influence of diamond–matrix transition zone structure on mechanical properties and wear of sintered diamond-containing composites based on Fe–Cu–Ni–Sn matrix with varying CrB_2 content. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 100, art. 105655.
 37. Sirota V.V., Gevorkyan É.S., Kovaleva M.G., Ivanisenko V.V. Structure and properties of nanoporous ceramic Al_2O_3 obtained by isostatic pressing. *Glass Ceram.* 2013. Vol. 69, nos. 9–10. P. 342–345.
 38. Gevorkyan E., Rucki M., Panchenko S., Sofronov D., Chalko L., Mazur T. Effect of SiC addition to Al_2O_3 ceramics used in cutting tools. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 22, art. 5195.
 39. 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.
 40. 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.
 41. 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.
 42. 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.
 43. 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.
44. 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.
 45. 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.
 46. 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.
 47. Gevorkyan E., Melnik O., Chishkala V. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on ZrO_2 –WC nanopowders. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9. art. 355.
 48. Gevorkyan E., Prikhna T., Vovk R., Rucki M., Siemiątkowski Z., Kucharczyk W., Chishkala V., Chalko L. Sintered nanocomposites ZrO_2 –WC obtained with field assisted hot pressing. *Compos. Struct.* 2021. Vol. 259, no 1, art. 113443.
 49. Mechnik V.A., Rucki M., Ratov B.T., Bondarenko N.A., Gevorkyan E.S., Kolodnitskiy 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.
 50. Ratov B.T., Mechnik V.A., Rucki M., Gevorkyan E.S., Bondarenko N.A., Kolodnitskiy V.M., Chishkala V.A., Kudaiikulova G.A., Muzaparova A.B., Korostyshevskiy 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.
 51. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskiy V.M., Gevorkyan E.S., Nerubaskiy V.P., Gusmanova A.G., Fedorov B.V., Kaldibaev N.A., Arshidinova M.T., Kulych V.G. Features structure of the $C_{diamond}$ –(WC–Co)– ZrO_2 composite fracture surface as a result of impact loading. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 5. P. 348–359.
 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. Evans A. G., Charles E. A. Fracture toughness determinations by indentation. *J. Am. Ceram. Soc.* 1976, Vol. 59, no. 7–8. P. 371–372.
 54. Brookes K.J.A. World directory and handbook of hardmetals and hard materials. Fifth edition. UK: International Carbide Data. 1992. 464 p.
 55. 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, nos. 1–2. P. 63–67.
 56. Ратов Б.Т., Мечник В.А., Бондаренко М.О., Геворкян Е.С., Колодницький В.М., Чишкала В.О., Калжанова А.Б., Сундетова П.С., Утепов З.Г. Фазоутворення і алмазоутримання в композитах $C_{алмаз}$ –(WC–Co)– ZrO_2 , спечених методом іскро-плазмового спікання. *Надтверді матеріали*. 2024. № 2. С. 39–58.
 57. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskiy V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A. Phase formation and physicomechanical properties of WC–Co– CrB_2 composites sintered by vacuum hot pressing for drill tools. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 1. P. 1–11.
 58. Lisovsky A.F. Role of materials science in increasing the efficiency of rock-destruction tool equipped with WC–Co cemented carbide inserts: A review. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 4. P. 203–222.

Надійшла до редакції 04.12.23

Після доопрацювання 15.12.23

Прийнята до опублікування 17.12.23