

**М. М. Прокопів, О. В. Харченко, С. П. Старик,
Г. П. Захарчук**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна
*mprokopiv70@gmail.com

**Формування функціонально-градієнтної
структури TiCN–(Co,Ti,W)C,N на поверхні
зразка з твердого сплаву WC–5TiC–10Co
під час спікання в контакті
з нанопорошкомTiN**

Досліджено поверхню зразка із твердого сплаву WC–5TiC–10Co марки T5K10 з поверхневим градієнтним шаром WC–13Co і показано, що після додаткового спікання зразка (під тиском 50–60 Па в середовищі азоту за температури 1400 °C впродовж 20 хв у контакті з попередньо нанесеним на поверхню шаром нанопорошку TiN у вигляді шлікера) на поверхні зразка сформувався зовнішній темний шар (ЗТШ), розмірами 0,2–3,0 мм, зі щільною гетерофазною структурою, яка включає матрицю на основі Co, W, Ti, леговану N і C і диспергованими в ній керамічними (TiNC) зернами різної форми. Встановлено, що механізмом формування даної градієнтної структури є інфільтрація частини утвореного в термодинамічних умовах спікання розплаву розчину Co–W–C із шару WC–13Co, зі зменшенням останнього до 7 %, у пористий шар із нанопорошку TiN, далі реалізується механізм рідкофазного спікання, який супроводжується частковим заміщенням у TiN азоту вуглецем, розчиненням Co і W, виникненням безпористого стану та утворенням гетерофазної структури. Визначено, що мікротвердість шару WC–7Co становить 14,5 ГПа, а новоутвореного ЗТШ – 16,1 ГПа. Одержана градієнтна структура є перспективною для використання, наприклад, у лезовому інструменті для обробки високолегованих сплавів.

Ключові слова: твердий сплав, нітрид титану, спікання, розплав, інфільтрація, градієнтна мікроструктура.

ВСТУП

Вольфрам-титано-кобальтовий твердий сплав (WC–5TiC–10Co) було створено в середині XX-го ст. різними світовими фірмами в результаті часткової заміни карбіду вольфраму на карбід титану у твердих сплавах WC–Co для вирішення проблеми кратерного зносу в процесі лезової обробки різних сталей [1, 2]. Однак це призвело до зменшення міцності [3] та обмеження його функціональних властивостей.

Як відомо, властивості твердих сплавів визначаються типом структури, формозміром, розподілом, орієнтацією та границею кожного складового компонента. За цими критеріями продовжують пошуки ефективних методів підвищення експлуатаційних властивостей твердого сплаву T5K10. Так, додаткове введення окремо TaC або сумісно з NbC дозволило вирішити проблему підвищення міц-

ності [4, 5]. Створені тверді сплави титан-тантал-вольфрамової групи марки ТТК з дрібним зерном і на сьогодні мають найбільш широке практичне застосування.

У [6] підвищення працездатності твердого сплаву WC–5TiC–10Co¹ було досягнуто завдяки зменшення залишкової мікропористості у його структурі з використанням тиску газу до 10,0 МПа під час спікання, але це не зменшило розмір фаз і не вплинуло на неоднорідність їхнього розподілу.

Маніпуляції зі складом даного твердого сплаву привели до створення дешевих безвольфрамово-кобальтових твердих сплавів [7].

Створення дрібнозернистої структури з тонкими перемичками між карбідами з однорідним розподілом фаз за спеціально розробленим режимом спікання у вакуумі твердого сплаву T5K10 дозволило досягти високої (на рівні сплавів ТТК) експлуатаційної стійкості в інструментах для чорнової лезової обробки різних марок сталей, зокрема тих, що використовують в пристроях для ґрунторозпушування [8].

Загальновідомо, що в процесі спікання існують різні умови формування структури в об'ємі й на поверхні зразка із твердих сплавів, тому в поверхневому шарі присутня більша кількість залишкових пор. Через це спечений різальний інструмент необхідно піддавати додатковому алмазному шліфуванню та поліруванню для зняття дефектного поверхневого шару. Це створює напруження та формує подряпини, що теж зменшує механічну міцність сплаву, а тому для ліквідації вказаних дефектів застосовують відпалювання у вакуумі, що закономірно підвищує енергоємність процесу їхнього одержання.

Одним із сучасних ефективних напрямків підвищення працездатності поверхні твердосплавного інструменту, у тому числі з твердого сплаву T5K10, є створення функціонально-градієнтної структури за допомогою нанесення покриттів на основі тугоплавких сполук TiC, TiN, TiCN [9]. Основним недоліком таких покриттів є напруження на межі з основною структурою, що потребує створення компенсаційного шару між ними. Водночас необхідно застосовувати складне і дороге обладнання, а тому дану технологію промислово використовують, в основному, крупні світові компанії.

Відомо, що спеціалістами шведської фірми “Сандвік Коромант” (Швеція) в кінці минулого століття, під час спікання твердих сплавів титано-тантало-вольфрамової групи у вакуумі на поверхні зразка виявили шар із градієнтною вольфрамо-кобальтовою (WC–(13–15)Co) структурою. Причиною цього стала міграція розплаву розчину Co–W–C із об'єму на його поверхню. В подальшому це лягло в основу розробки технології одержання функціонально-градієнтних структур з новими властивостями.

Формування аналогічного шару було виявлено також на поверхні пластини з твердого сплаву T5K10 під час додаткового відпалу у вакуумі в контакті з порошками і Ni₃Al [10].

В [11] під час спікання твердого сплаву T15K6 в контакті з порошком TiC у результаті інфільтрації його розплавом розчину Co–W–C із об'єму зразка сформувався шар із градієнтною структурою, в якій матриця була з (Ti,W)C, а металева зв'язка включала складну сполуку на основі Co–W–C.

Даний процес було використано в процесі спікання екзотермічних сумішей в контакті їхніх поверхонь з різними середовищами. Так, спікання зразка із суміші ZrO₂–24Al–6C в аргоні в контакті з порошком евтектичного складу 68ZrO₂–32Al₂O₃ дозволило одержати градієнтний термозахисний шар для деталей “гарячої ділянки” газотурбінних двигунів [12].

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

Новий тип функціонально-градієнтної структури виявлено також на поверхні зразка під час гарячого пресування екзотермічної суміші ZrO_2 –24Al–6C в контакт з порошком колоїдного графіту. Новоутворений розплав Zr_2Al , як один із компонентів алюмокарботермічної хімічної взаємодії вихідної суміші, із об'єму зразка інфільтрувався в контактуючий з його поверхнею пористий шар графіту. Сформована таким способом у приміжевому з графітом шарі градієнтна структура не містила крихкого інтерметаліда Zr_2Al , мала більш дрібне, ніж основна структура, зерно, що позитивно вплинуло на експлуатаційні інструментальні властивості [13].

Із вищенаведеного випливає, що є можливість одержання нових функціонально-градієнтних структур в композиційних системах, під час спікання яких один із компонентів утворює розплав, як активатор ущільнення, з подальшою частковою інфільтрацією його в контактний пористий шар із порошку термодинамічно сумісних тугоплавких сполук або сумішей на їхній основі. До таких систем відноситься твердий сплав WC–5TiC–10Co, під час спікання якого утворюється розплав твердого розчину Co–W–C, а як контактуючий з ним матеріал – нітрид титану. Інформація про дослідження сумісного спікання даної системи дотепер невідома.

Метою роботи було дослідження формування функціонально-градієнтної структури TiCN–(Co,Ti,W)C,N на поверхні зразка із твердого сплаву WC–5TiC–10Co під час спікання в контакт з нанопорошком TiN.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як вихідний матеріал використовували нанодисперсний порошок TiN плазмохімічного синтезу виробництва “RTU Neorganiskās ķīmijas institūts” (Рига) з питомою поверхнею $110 \text{ м}^2/\text{г}$ у вигляді шлікера з додаванням 98 %-ного метилового спирту. Підкладками були змінні багатогранні пластини стандартної форми SNMM 120508 (ISO) з твердого сплаву T5K10. Замішаний шлікер порошку наносили кісточкою на передню поверхню пластини і спікали під тиском 12–15 Па за температури 1520 °C.

Зразок розміщували у графітовому контейнері на поверхні, яка була протилежною до поверхні з нанесеним порошком TiN. Відпал пластини з нанесеним порошком проводили у вакуумній печі за температури 1400 °C з ізотермічною витримкою впродовж 20 хв під тиском 50–60 Па в середовищі азоту. Такий режим відпалу забезпечує утворення розплаву твердого розчину Co–W–C в об'ємі зразка та його міграцію в шар із порошку TiN.

Пробну підготовку для мікроструктурних досліджень виконували за допомогою виготовлення металографічного шліфа в зоні фаски (рис. 1) на полірувально-шліфувальному верстаті мод. ПШМ-3.

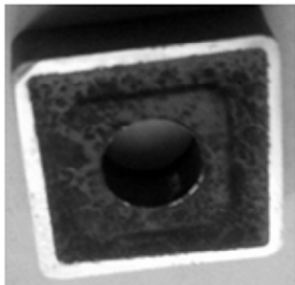


Рис. 1. Знімок передньої поверхні пластини з твердого сплаву T5K10 зі шліфом на кромці після відпалювання в контакт з нанопорошком TiN.

Мікроструктуру спечених компактів досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (CEM) EVO 50 XVP (“Carl Zeiss Microscopy GmbH”, Німеччина) у матеріальному контрасті з використанням фазочутливого детектора Compact Zeiss Back Scattered Detector (CZ BSD) для збору зворотно розсіяних електронів. Визначення елементного складу фазових складових зразків проводили на основі даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з використанням аналізатора UltimMax 100 (“Oxford Instruments plc”, Велика Британія), яким укомплектований CEM.

На отриманих зображеннях чітко видно межу розділу фаз, зумовлена різною атомною масою елементів, що входять до їхнього складу.

Для отримання мікроскопічних зображень використовували оптичний мікроскоп Axioscope 5 ("Carl Zeiss Microscopy GmbH", Німеччина).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 показано мікроструктуру шліфа поверхні вихідної пластини з твердого сплаву T5K10 після спікання у вакуумі за температури 1520 °С.

Дослідження мікроструктури поверхневого шару твердого сплаву системи WC–5TiC–10Co після вакуумного спікання (див. рис. 2) виявили формування гетерогенної структури з чітко вираженою зональністю. Знімок, зроблений в матеріальному контрасті, чітко показує фазовий склад, що представлений зернами WC (білого кольору), кобальтовою зв'язкою (темного кольору), водночас немає зерен (Ti,W)C (сірого кольору), які присутні в основній структурі зразка. Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать, що структура приповерхневого шару фактично відповідає двофазному сплаву складу WC–13Co. Як відомо, така структурна трансформація зумовлена міграцією рідкої фази – розплаву твердого розчину Co–W–C, з об'єму зразка на його поверхню під час спікання у вакуумі. Аналогічний тип градієнтної структури сформувався також на поверхні твердого сплаву T5K10, який спікали у вакуумі в контакт з порошком Ni₃Al [11].

Для дослідження особливостей розподілу хімічних елементів у приповерхневих шарах зразка після повторного відпалу в контакт з нанопорошком TiN було проаналізовано мікроструктуру шліфа (рис. 3). На отриманому СЕМ-зображенні виділено 13 зон на поверхні шліфа різальної кромки (див. рис. 1), де було проведено елементний аналіз.

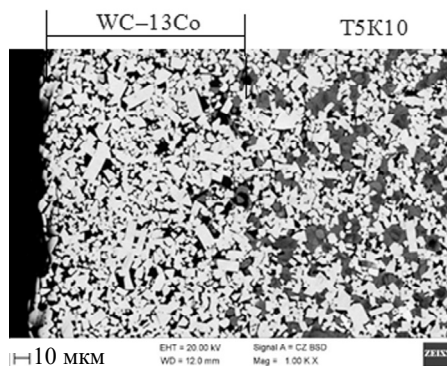


Рис. 2. Мікроструктура поверхневого шару вихідної пластини з твердого сплаву T5K10 з градієнтною структурою WC–13Co після спікання у вакуумі.

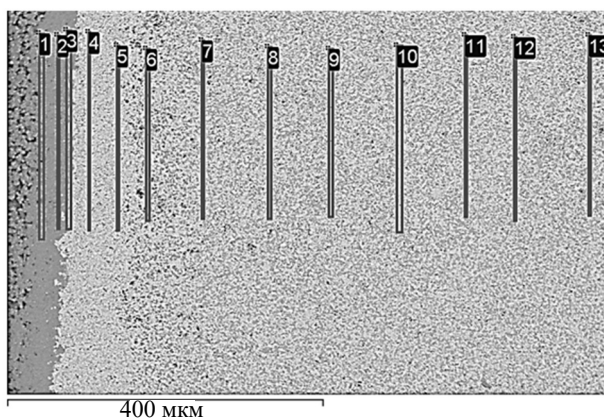


Рис. 3. Мікроструктура шліфа поверхні вихідної пластини (див. рис. 2) після додаткового відпалу за температури 1400 °С у вакуумі в контакт з нанопорошком TiN: 1–13 – зони, де було проведено елементний аналіз.

Як видно з рис. 3, на поверхні зразка, де було нанесено нанопорошок нітриду титану (в зонах 1–3), сформувався зовнішній темний шар (ЗТШ) зі щільною структурою товщиною 40–60 мкм. Основними його елементами є легкі титан, кобальт, азот і вуглець, які мають темний колір в матеріальному контрасті. Структура в зонах дослідження 3–5 за середнім елементним складом відповідає твердому сплаву WC–7Co.

Елементний склад основної структури (ОС) на рис. 3 в зонах 5–13 відповідає елементному складові WC–6TiC–8Co у вихідному зразку. Тобто інфільтрація розплаву твердого розчину Co–W–C в шар із пористого порошку TiN відбувалася із світлого проміжного шару (СПШ) WC–13Co (зони 3–5).

Такий різкий перехід від темної до світлої ділянки (зона 3) корелює з даними хімічного аналізу, які демонструють стрибкоподібне зменшення вмісту титану і зростання концентрації вольфраму.

На рис. 4 приведено збільшені фрагменти поверхні зразка (див. рис. 3, зони 2, 3 і 5).

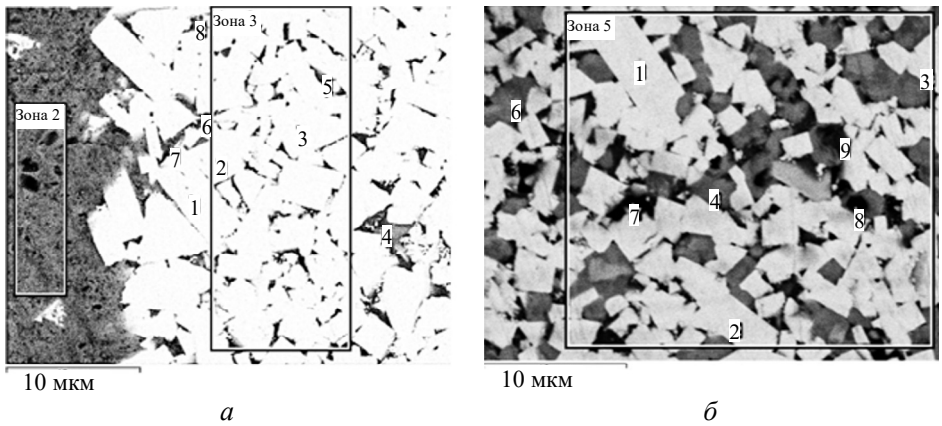


Рис. 4. Фрагмент мікроструктури зразка з твердого сплаву T5K10 після спікання в контактi з нанопорошком TiN: *а* – ЗТШ (зона 2) і шар WC–7Co (зона 3); *б* – ОС (зона 5).

Представлений знімок межі ЗТШ із прилеглим шаром структури WC–6Co і ОС (див. рис. 4, *а*) з високою роздільною здатністю деталізує морфологію і елементний склад. Загалом, структура ЗТШ демонструє щільний контакт без видимих пор чи відшарувань на межі зі структурою WC–7Co, що вказує на його високу якість.

В табл. 1 представлено результати елементного аналізу в зонах 2, 3, 5 на рис. 4.

Таблиця 1. Результати середніх значень елементного аналізу в позначених зонах структури зразка із T5K10

Рисунок	Структура	Зона	C	N	O	Ti	Co	W	Склад
4, <i>а</i>	ЗТШ	2	4,32	6,79	1,27	49,44	17,69	20,35	(Ti,Co,W),NC
	СПШ	3	6,20	0,95	0,74	0,55	5,96	88,10	WC–6Co
4, <i>б</i>	ОС	5	11,72	0,4	2,60	4,92	7,73	75,08	(W,Ti)C–8Co

Як видно із табл. 1 у виділеній зоні 2 (див. рис. 4) присутні титан, кобальт, азот, вуглець як основні елементи, а також невелика кількість кисню і вольфраму; в зоні 3 чітко видно структуру, сформовану світлими кутастими зерна-

ми карбіду вольфраму (точки 1–3) та прошарками (7 % вмісту) кобальтової зв’язки (точки 5, 6, 8). Фрагмент ОС (див. рис. 4, б, зона 5), відповідає основній структурі вихідного зразка.

В даній структурі на відстані 30–40 мкм від межі із ЗТШ виявлено окремі зерна (W,T)C (точка 4). Аналіз кобальтової фази (точка 6) показує присутність в ній вольфраму та невеликої кількості титану, що є результатом взаємної дифузії елементів за високих температур.

Хімічний склад в зоні 3 (див. рис. 4, а), як і в зонах 3–5 на рис. 3, відповідає хімічному складові WC–7Co. Отже, вміст останнього зменшився в 1,86 разів, у порівнянні з вмістом його в аналогічному зовнішньому шарі вихідного зразка (див. рис. 2, а). Хімічний склад основної структури (див. рис. 4, б, зона 5) не змінився в порівнянні з хімічним складом основної структури вихідного зразка (див. рис. 2, зона T5K10).

Отже, на поверхні зразка з твердого сплаву T5K10 із градієнтною структурою WC–13Co під час додаткового спікання під тиском в контактi з порошком TiN сформувався шар на основі матриці Co, W, C з дисперсними включеннями TiCN.

На рис. 5 представлено збільшене зображення фрагменту структури ЗТШ (див. рис. 3, зони 1–3) з пронумерованими місцями, де визначали елементний склад (табл. 2).

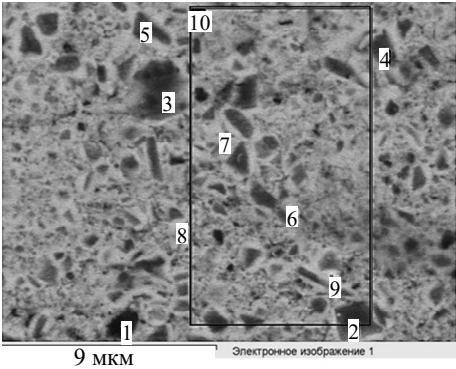


Рис. 5. Мікроструктура фрагменту шліфа ЗТШ зразка із твердого сплаву T5K10 після спікання в контактi з порошком TiN; цифрами позначено ділянки проведення локального хімічного аналізу.

Таблиця 2. Результати дослідження елементного складу у фрагменті шліфа ЗТШ зразка із T5K10 (див. рис. 5)

Ділянка аналізу	C	N	O	Ti	Co	W	Всього
1–5	5,4	12,5	0,8	62,8	6,2	12,2	100
6–9	3,2	4,2	1,9	20,6	50,1	18,0	100
10	6,4	6,6	0,9	42,9	25,2	18,8	100

Представлена на рис. 5 структура має виражену гетерогенність, сіра фаза є матричною з дисперсними включеннями темного кольору, навкруги яких присутня світла оболонка, водночас включення мають різну форму розміром 0,1–3,0 мкм.

За результатами елементного аналізу темні зерна (ділянки 1–5) містять легкі титан, азот, вуглець, кобальт, вольфрам і кисень із середніми значеннями відповідно 63, 13, 5, 6, 12, 0,9 %. Присутність кисню пояснюється вмістом його в вихідному нанопорошку TiN.

За співвідношенням основних елементів і врахуванням використання нітриду титану як насипного шару, можна припустити, що темні включення – це карбонітрид титану $TiN_{0,75}C_{0,25}$, легований Co і W. Вони знаходяться в матричній світлій оболонці (ділянки 6–9), яка містить ті ж самі елементи, але основним є Co. Особливо це стосується тієї її частини (світлішої), яка прилягає до темних включень. Інтегральний аналіз ділянки 10 демонструє усереднений склад композиції на основі титану, азоту, вуглецю і вольфраму.

Отже, локальний хімічний аналіз підтверджує, що темні фази є зернами TiNC, де співвідношення титану, азоту і вуглецю наближається до стехіометричного, з незначною присутністю вольфраму (12 %) і Co (до 6 %). Присутність останніх є наслідком їхньої дифузії у приповерхневі шари із об'єму зразка під час спікання, як складових розплаву розчину Co, W і C.

Світла матрична складова структури є багатокомпонентним твердим розчином на основі кобальту (50 %) і титану (21 %), легованого вольфрамом (12 %), азотом (4,2 %) і вуглецем. Така структура свідчить про повну інфільтрацію вихідного порошку TiN розплавом металевого розчину Co, W, C з поверхневого шару WC–13Co.

На рис. 6 представлено мікроструктуру поверхні зразка з твердого сплаву T5K10 та розподіл основних елементів Ti і Co в ЗТШ і частково в шарі WC–13Co. Як видно, розподіл основних елементів Ti і Co в ЗТШ є складним із нерівномірними по висоті піками і впадинами. Водночас піки на графіку розподілу Ti співпадають із впадинами розподілу Co. Це також підтверджує наявність широкого інтервалу розмірів компонентів структури, представленої на рис. 5.

На рис. 7 представлено знімки мікроструктури поверхні зразка з відбитками від піраміди Віккерса за навантаження $P = 0,2$ Н.

Із аналізу розмірів відбитків від піраміди Віккерса на рис. 7 визначено, що значення мікротвердості HV в ОС (відбитки 1–3) і у ЗТШ (відбитки 4, 5) становить відповідно 14,5 і 16,1 ГПа.

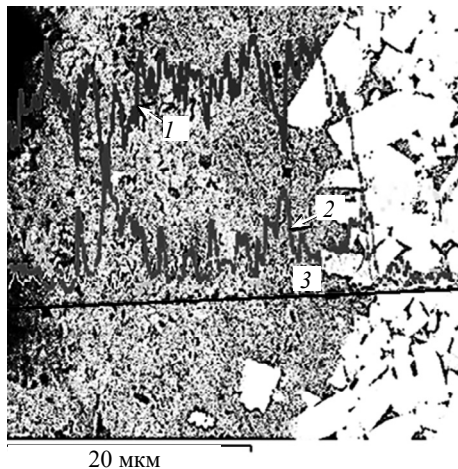


Рис. 6. Мікроструктура поверхні зразка із твердого сплаву T5K10 з розподілом основних елементів Ti (1) та Co (2) в ЗТШ і частково в шарі WC–13Co; лінія (3), де визначали розподіл елементів.

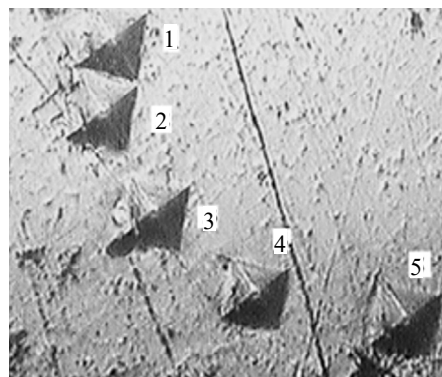


Рис. 7. Оптичне зображення поверхні зразка після відпау у вакуумі в контактi з нанопорошком TiN: відбитки від піраміди Віккерса в ОС (1–3) і ЗТШ (4, 5).

ВИСНОВКИ

Дослідження мікроструктури поверхні попередньо спеченого у вакуумі зразка із твердого сплаву Т5К10 з градієнтною структурою WC–13Co після додаткового відпалу у вакуумі за температури 1400 °C в контакт з вільно нанесеним шаром нанопорошку TiN показало, що вона являє собою новий гетерофазний дрібнозернистий тип структури із матрицею на основі Co і Ti, легованою N, C, W, та дисперсними, хаотично розподіленими в ній включеннями TiCN, легованими Co і W, які мають різну форму і розміри в інтервалі 0,2–3 мкм,

Встановлено, що основним механізмом створення такої структури є часткова інфільтрація у вакуумі за високої температури розплаву твердого розчину Co–C–W, що утворюється в поверхневому шарі WC–13Co вихідного зразка, в контактуючий з ним шар порошку TiN, з подальшою реалізацією механізму рідкофазного спікання, який супроводжується частковим розчиненням Co, W в TiN, заміщенням азоту в ньому вуглецем і утворенням щільної структури.

Встановлено, що твердість сформованого керметного шару на 20 % перевищує твердість основної структури зразка.

Отримані результати можуть бути використаними для створення нових типів функціонально-градієнтних метало-керамічних матеріалів інструментального призначення для обробки високолегованих сплавів на основі нікелю.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не фінансували із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

M. M. Prokopiv, O. V. Kharchenko, S. P. Starik, H. P. Zakharchuk
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Formation of a gradient structure TiCN–(Co, Ti, W)C,N
on the surface of a specimen made of the WC–5TiC–10Co
hard alloy under vacuum in contact with TiN nanopowder

The surface of a WC–5TiC–10Co alloy sample of grade T5K10 with a gradient WC–13Co surface layer was investigated. It was demonstrated that, following additional sintering under a pressure of 50–60 Pa in a nitrogen atmosphere at 1400 °C for 20 minutes, in contact with a pre-applied TiN nanopowder slurry, a dark outer layer (DOL) was formed on the sample surface. This layer, ranging from 0.2 to 3.0 mm in thickness, exhibits a dense heterophase structure consisting of a Co–W–Ti-based matrix alloyed with N and C, with dispersed ceramic TiCN grains of various morphologies. The mechanism of gradient structure formation was identified as infiltration of the Co–W–C melt solution, generated under thermokinetic sintering conditions, from the WC–13Co layer (reduced to 7 %) into the porous TiN nanopowder layer. This process is followed by liquid-phase sintering, accompanied by partial substitution of nitrogen in TiN with carbon, dissolution of Co and W, elimination of porosity, and the development of a cermet-type structure. Microhardness measurements revealed values of 14.5 GPa for the WC–7Co layer and 16.1 GPa for the newly formed DOL. The resulting gradient structure shows strong potential for applications such as cutting tools designed for machining high-alloy steels.

Keywords: hard alloy, titanium nitride, sintering, melt infiltration, gradient microstructure.

1. Alloying: Understanding the Basics / ed. J.R. Davis. ASM International, 2001.
2. Schneider G., Jr. Cutting Tool Materials. Chapter 1. Cutting-Tool Materials. Tooling and Production, 2001.
3. Xiong J., Guo Z., Yang M., Wan W., Dong G. Tool life and wear of WC–TiC–Co ultra fine-cemented carbide during dry cutting of AISI H13 steel. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39, no. 1. P. 337–346.
4. Vasile T., Sfat C., Vasilescu M., Zafiu G. The improvement of the WC–TiC–Co alloy performances, realized by addition of (Ta,Nb)C. *15 Int. Plansee Seminar. Plansee Holding AG, Reutte*, 2001. Vol. 2. P. 152–159.
5. Barbatti C., García J., Brito P., Pyzalla A.R. Influence of WC replacement by TiC and (Ta,Nb)C on the oxidation resistance of Co-based cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 768–776.
6. Serdiuk Yu.D., Semizhon O.A., Prokopiv N.M., Petasyuk G.A., Kharchenko O.V., Omel'chuk T.V. The influence of thermal compression treatment parameter on quality characteristics and wear mechanisms of T5K10 carbide in inserts in roughturning. *J. Superhard Mater.* 2011. Vol. 33, no. 2. P. 120–128.
7. Kramar H.M., Bodrova L.H., Prokopiv M.M., Marynenko S.Yu. Thermal compression treatment of WC–Co and TiC–VC–NbC–WC–Ni–Cr hardalloys. *Proc. 18th Plansee Seminar-2013: Int. Conf. on Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, 3–7 June, Reutte, Austria. P. 146–152.
8. Prokopiv M.M., Kharchenko O.V., Uschapovsky Yu.P., Lisovska I.V., Zakiev I.M. Hard WC–(Ti,W)C–10Co alloy with increased hardness and strength. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 1. P. 20–29.
9. Vereshchaka A.S., Tretyakov I.P. Cutting Tools with Wear-resistant Coatings. M.: Mechanical Engineering, 1986. 192 p.
10. Prokopiv M.M. Formation of layer WC–(Co,Ni,Al) structure on the cutting plate surface of WC–7(W,Ti)C–10Co cemented carbide in the contact area with Ni₃Al melt. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 3. P. 149–156.
11. Prokopiv M.M. Formation of a layered structure on the surface of the hardalloy 79WC–15TiC–6Co during interaction with the TiC–20Ni powder mixture. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 50, no. 2. P. 65–72.
12. Prokopiv M.M., Kharchenko O.V. A new ceramic material with a gradient structure obtained from an exothermic mixture of ZrO₂–Al–C in contact with a eutectic mixture 68Al₂O₃–32ZrO₂ in the process of free sintering. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 6. P. 379–386.
13. Prokopiv M.M., Kharchenko O.V., Chernova M.Ye. Functionally-gradient ceramics based on ZrC–Al₂O₃ obtained from an exothermic mixture of 70ZrO₂–24Al–6C by hot pressing in contact with colloidal graphite. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 6. P. 446–456.

Надійшла до редакції 17.01.26

Після доопрацювання 21.01.26

Прийнята до опублікування 26.01.26