

**В. А. Мечник^{1, *}, Б. Т. Ратов², Е. С. Геворкян³,
М. О. Бондаренко¹, В. М. Колодніцький^{1, **},
С. П. Старик¹, В. А. Чишкала⁴, Ж. К. Жунусова²,
З. Т. Матаєва²**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

²НАО “Казахський національний дослідницький технічний
університет ім. К. І. Саптаєва”, м. Алмати, Казахстан

³Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

⁴Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Вплив спільної дії добавок ZrO_2 і CrB_2 на структуру і експлуатаційні характеристики композитів WC–Co, виготовлених методом іскро-плазмового спікання, для алмазовмісних матеріалів

Проведено дослідження структури композиційних матеріалів, виготовлених на основі WC–Co-сплавів з різним вмістом діоксиду цирконію і дибориду хрому методом іскро-плазмового спікання. Досліджено вплив спільної дії добавок ZrO_2 і CrB_2 на експлуатаційні характеристики композиційних матеріалів WC–Co, таких як коефіцієнт тертя та інтенсивність зносу під час зворотньо-поступального тесту на знос сухим ковзанням контртіла (кулька з Al_2O_3) за кімнатної температури під навантаженням 100 Н. Показано, що спечені композити 94WC–6Co (зразок 1), 89,3WC–5,76Co–4ZrO₂–1CrB₂ (зразок 2), 86,48WC–5,52Co–6ZrO₂–2CrB₂, (зразок 3), 82,72WC–5,28Co–8ZrO₂–4CrB₂ (зразок 4) і 78,96WC–5,04Co–10ZrO₂–6CrB₂ (зразок 5) характеризується наявністю добре сформованих ізоморфних кристалів WC з чіткою огранкою та гострими кутами. Структура є полідисперсною з поєднання великих призматичних зерен WC (розміром до 10–15 мкм) та дрібнішої фракції, яка заповнює простір між ними. Показано, що коефіцієнт тертя μ в контакті зразок–контртіло для зразка 1 після трибологічних випробувань знаходився в межах 0,75–0,85, а для зразків 2, 3, 4 і 5 – 0,3–0,41, 0,5–0,6, 0,7–0,8, і 0,82–0,95 відповідно. Інтенсивність зносу для зразків 2, 3 і 4 становить $(2,143 \pm 0,532) \cdot 10^{-7}$, $(3,216 \pm 0,758) \cdot 10^{-7}$ і $(6,784 \pm 0,852) \cdot 10^{-7}$ мм³/(Н·м), що в 3,7, 2,5, і 1,2 разів нижче, ніж у зразку 1, що ставить їх у ряд високотносостійких матеріалів. Підвищені трибологічні характеристики композитів, що містять добавки ZrO_2 і CrB_2 (зразки 2, 3 і 4) порівняно зі зразком 1, обумовлені більш високою здатністю цих зразків протистояти абразивному і адгезійному зносу завдяки формуванню більш дрібнозернистої структури з рівномірним розподілом зерен WC і дисперсійним зміцненням границь між зернами WC та зв'язуючою фазою кобальту Co. Перевищення вмісту ZrO_2 і CrB_2 (10 і 6 %) відповідно в складі

зразка 1, призвело навпаки до зменшення в 1,3 рази зносостійкості. З погляду експлуатаційних властивостей оптимальними є зразок 2, що містить 4ZrO_2 і 1CrB_2 . Переважаючим механізмом зносу зразка 1 під час зворотно-поступального тертя кулькою з Al_2O_3 є абразивний знос. Адгезійний знос у результаті впровадження продуктів зносу в поверхню тертя в порівнянні з абразивним зносом у меншій мірі впливає на інтенсивність зносу. Введення добавок ZrO_2 і CrB_2 до композита $94\text{WC}-6\text{Co}$ приводить до зменшення інтенсивності абразивного зносу та збільшення адгезивного зносу.

Ключові слова: композит, карбід вольфраму, діоксид цирконію, диборид хрому, кобальт, структура, коефіцієнт тертя, зносостійкість, іскроплазове спікання.

ВСТУП

У зв'язку зі збільшенням обсягу видобутку вуглеводневої сировини, зростає потреба в бурових інструментах, виготовлених з композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) на основі $\text{WC}-\text{Co}$ -матриць [1, 2]. У процесі буріння свердловин у міцних і абразивних гірських породах, таких як граніти, базальти, пісковики, твердосплавна матриця піддається сильному абразивному, втомному і адгезійному зносу, що обмежує практичне застосування КАМ і знижує ресурс їхньої експлуатації [3]. Тут слід відзначити, що механічні і трибологічні властивості матеріалу $\text{WC}-\text{Co}$ -матриці значним чином залежать від морфології [4, 5], форми, розміру та будови структурних складових [6, 7], способу та технологічних режимів спікання [8]. Тому забезпечення надійності і підвищення зносостійкості матеріалу $\text{WC}-\text{Co}$ -матриці є важливим завданням науки і техніки, оскільки це значно розширює сферу застосування КАМ і інструментів, виготовлених на їхній основі, та впливає на видобуток корисних копалин.

Для покращення механічних та експлуатаційних властивостей композитів $\text{WC}-\text{Co}$ до їхнього складу часто додають бориди (CrB_2 , TiB_2 , ZrB_2), карбіди (WC , Cr_3C_2 , B_4C , TiC , SiC , NbC), нітриди (VN) і оксиди (Al_2O_3 , TiO_2) [9, 10]. В [11] було зроблено спробу покращення механічних властивостей алмазовмісних композитів, виготовлених на основі $\text{WC}-\text{Co}$ -матриці, додаванням до їхнього складу дибориду хрому (CrB_2) малої кількості порівняно з основними компонентами та оптимізацією технологічних режимів гарячого пресування. Спечені композити, що містили добавки CrB_2 в порівнянні з композитами без добавки CrB_2 у ряді випадків показали підвищену зносостійкість у процесі трибологічних випробувань. У [12] встановлено, що завдяки додаванню мікропорошку дибориду хрому (CrB_2) в кількості 2 %¹ до складу алмазовмісних композитів, виготовлених на основі матриці $\text{WC}-6\% \text{Co}$ гарячим пресуванням за температури $1450\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 30 МПа, досягнуто підвищення твердості та зменшення інтенсивності зносу. У [13] з'ясовано, що механізм поліпшення структури та підвищення зносостійкості в алмазовмісних композитах, що містять добавки CrB_2 , порівняно з композитами, що не містять добавки CrB_2 , виготовлених гарячим пресуванням, полягає в формуванні однорідної зеренної структури і фазового складу матриці, зменшенні середнього розміру зерна WC , формуванні в матриці напружено-деформованого стану, що стискає алмазні зерна. Показано [14, 15], що в'язкість руйнування зростає лінійно зі збільшенням вмісту до 4 % CrB_2 в складі композита $94\text{WC}-6\text{Co}$, виготовленого гарячим пресуванням, а твердість, навпаки зменшується. Водночас на фоні незначного

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

зниження твердості спостерігається досить істотне збільшення в'язкості руйнування композита.

В [16] приведено експериментальні дані, що зі збільшенням вмісту ультрадисперсного WC середній розмір зерна твердих сплавів 94WC–6Co спочатку збільшується, а потім зменшується. Там же було показано, що коефіцієнт тертя та інтенсивність зносу твердих сплавів досягають найменших значень, коли вміст ультрадисперсного WC становить 15 %. Виявлено [17], що збільшення вмісту Cr_3C_2 і VC у складі композита WC–6Co призвело до зменшення зерна з одночасним підвищенням його твердості. З метою покращення механічних характеристик композитів WC–Co було проведено оптимізацію вмісту вуглецю [18–20] і кобальту [21–23] в їхньому складі.

В [24] встановлено, що додавання нітриду ванадію в кількості 4 % до складу композиційного алмазовмісного матеріалу, виготовленого на основі металевих матриць гарячим пресуванням, приводить до формування більш дрібнозернистої однорідної структури та істотного збільшення границі під час згинання (з 790 до 1110 МПа) і границі міцності під час стиску (з 816 до 1410 МПа). Виявлено, що збільшення тиску гарячого допресування від 100 до 200 МПа і тривалості витримки під тиском з 2 до 3 хв приводить до підвищення у 2 рази зносостійкості композиційного алмазовмісного матеріалу [25]. Встановлено, що підвищення температури спікання від 800 до 1000 °C в процесі формування композиційного матеріалу на основі багатокомпонентної металеві матриці, приводить до подрібнення феритного зерна від 5–20 мкм до 20–400 нм, підвищення твердості і опору матеріалу матриці пружній і пластичній деформаціям та зносостійкості за незначного зменшення модуля пружності [26]. У [27] виявлено, що поліпшення механічних і трибологічних характеристик сформованих за температури 1000 °C композитів на основі багатокомпонентних металевих матриць на відміну від аналогічних композитів, сформованих за температури 800 °C, обумовлено формуванням дрібнозернистої структури внаслідок фазових $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -перетворень, які відбулися в умовах спікання і подальшого охолодження.

Дослідження [28] показали, що додавання наноксиду 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. У [29] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування і міцності наноструктурних композитів WC–Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. Досліджено [30] вплив методу приготування порошку та температури спікання на властивості твердих сплавів WC–8Co. Було виявлено, що за температури спікання 1250 °C твердий сплав, спечений з порошку, змішаного методом ультразвукової вібрації, демонстрував однорідну мікроструктуру та підвищені механічні властивості. У [31] досліджено трибологічні характеристики композита WC–Co в умовах зворотно-поступального тертя в залежності від концентрації Co і розмірів WC. Було виявлено кореляцію між зносостійкістю та коефіцієнтом тертя, з одного боку, та розмірами вихідних речовин і параметрами випробувань, з іншого. Встановлено [32], що максимальні значення щільності (~ 99,6 %) і твердості за Віккерсом (~ 14000 МПа) композита 94WC–6Co, сформованого методом іскро-плазмового спікання (ІПС), досягаються за температури 1200 °C.

В [33] досліджено вплив Ru і VC на зносостійкість дрібнозернистих сплавів WC–VC–Co під час тестування на кульовому трибометрі. Зі збільшенням вмісту Ru і VC виявлено підвищення зносостійкості сплавів завдяки зменшен-

ню розміру зерна WC. Однак вміст VC впливав на зносостійкість сплавів значніше, ніж Ru. У [34] досліджено вплив розміру зерна WC в інтервалі від 200 нм до 4,5 мкм та вміст Co від 3 до 24 % на зносостійкість твердих сплавів під час тестування за різними навантаженнями. Було встановлено, що у разі випробування за великих навантажень зносостійкість сплавів зростає зі збільшенням середнього розміру зерна WC та зменшення вмісту Co. Водночас твердість сплавів майже не змінювалась. Дрібнозернисті наноструктурні тверді сплави характеризуються нижчою зносостійкістю порівняно з крупнозернистими твердими сплавами через знижену в'язкість руйнування. У разі випробування за низьких навантажень, коли поверхня сплаву піддається меншому абразивному зносу, інтенсивність зносу зменшується зі зменшенням середнього розміру зерна WC та збільшення вмісту Co. У [35] встановлено, що зносостійкість твердих сплавів WC-Co і інструментальних сталей значно залежить від прикладеного навантаження (може змінюватися до двох порядків) і не так сильно залежить від швидкості ковзання.

З врахуванням чудових (підвищені в'язкість руйнування, міцність, твердість, корозійну стійкість, температуру плавлення) властивостей діоксиду цирконію ZrO_2 за високих температур [36] в останні роки його широко використовують у виробництві як добавку для зміцнення композиційних матеріалів. Крім того, діоксиду цирконію властивий трансформаційний механізм зміцнення [37], 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 напруг, що гальмують поширення тріщин. Для стабілізації тетрагональної фази $t-ZrO_2$ за кімнатної температури використовують Y_2O_3 [38]. Додавання в невеликій кількості Y_2O_3 до композита WC-Co дозволило подрібнити зерна WC з одночасним підвищенням його твердості та в'язкості руйнування [39].

У [40] досліджено вплив добавки мікропорошку ZrO_2 на фазоутворення і структуру композита 94WC-6Co, сформованого методом ППС. Там було встановлено, що сформований композит 94WC-6Co складається з гексагональної фази WC з параметрами решітки $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2837$ нм, фази Co_3W_3C ($a = 1,1112$ нм), гексагональної фази графіту ($a = 0,2464$ нм, $c = 0,6711$ нм). Після додавання нанопорошка ZrO_2 композит містив структурні фази WC, Co_3W_3C , аморфний вуглець і тетрагональну фазу $t-ZrO_2$ ($a = 0,36019$ нм, $c = 0,5174$ нм). Ці структурні зміни після додавання 6 % ZrO_2 привели до підвищення в'язкості руйнування K_{Ic} на 20 % до $16,9 \pm 0,78$ МПа·м^{0,5} за незначного зменшення твердості. Крім того, за допомогою методу Вільямсона-Холла з кутових положень і напівширин рефлексів показано, що зі збільшенням вмісту ZrO_2 в композиті 94WC-6Co відбувається більш інтенсивне подрібнювання фазових складових і зменшення середніх значень мікрореформацій в напрямках c і a . Це дозволяє використовувати їх в бурових інструментах та інших елементах конструкцій, що працюють в умовах підвищених навантажень за кімнатної температури. У [41] показано, що композити на основі нанопорошків ZrO_2 -WC, які сформовані методом ППС за температури 1350 °C і тиску 30 МПа, мають більш високі механічні властивості, ніж аналогічні композити без ZrO_2 . У [42] досліджено вплив нанопорошку WC на структуру та властивості нанокомпозита 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 $C_{алмаз}-(WC-Co)-ZrO_2$

(розмір зерна, щільність контакту алмаз–матриця, характер руйнування), сформованих методом ІПС, багато в чому визначається вмістом ZrO_2 [43]. У [44, 45] встановлено, що введення до складу композита $25 C_{алмаз}-(70,5WC-4,5Co)$ добавки нанопорошку ZrO_2 , стабілізованого 3 % Y_2O_3 , дозволяє досягти високих механічних та експлуатаційних характеристик з одночасним поліпшенням алмазоутримання. У [46] показано, що підвищення зносостійкості алмазної імпрегнованої коронки, виготовленої з композита $25C_{алмаз}-(68,61WC-4,38Co-2ZrO_2)$, у порівнянні з коронкою, виготовленою з композита $25C_{алмаз}-(70,5WC-4,5Co)$, обумовлено подрібненням зерен основної фази WC, зростанням відносної густини, границь міцності під час стиску і згинання, збільшенням в'язкості руйнування та формування міцного зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею.

Що стосується механічних властивостей і трибологічних випробувань композитів $WC-Co-ZrO_2-CrB_2$, сформованих методом ІПС, тут інформація обмежена, що також можна відзначити і для алмазовмісних композитів. У зв'язку з цим необхідно провести комплексні дослідження впливу ZrO_2 і CrB_2 на трибологічні характеристики композитів $WC-Co$.

Метою даної роботи було дослідження впливу спільної дії добавок ZrO_2 і CrB_2 на структуру і експлуатаційні (коефіцієнт тертя і зносостійкість) характеристики композитів $WC-Co$, виготовлених методом ІПС за температури $1350\text{ }^{\circ}C$ і тиску 30 МПа впродовж 3 хв. Випробування проводили зворотно-поступальним тестуванням на знос сухим ковзанням контртіла (кулька з Al_2O_3) за кімнатної температури під навантаженням 100 Н.

СПІКАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Зразки композитів виготовляли з використанням порошків карбіду вольфраму WC марки WC 1750 H (Global Tungsten & Powders, spol. s.r.o. Брунталь, Чехія) із середнім розміром частинок порошка 2–4 мкм, кобальту (ГОСТ 9721–79) із середнім розміром частинок порошку 2–3 мкм і діоксиду цирконію ZrO_2 , що був частково стабілізований 3 % Y_2O_3 (NANO E Ballainvilliers, Франція), із середнім розміром частинок порошку 10–20 нм і дибориду хрому CrB_2 (70,62Cr і 29,30B) із середнім розміром порошку 3–8 мкм. Суміші порошків 94WC–6Co (зразок 1), 89,3WC–5,76Co–4 ZrO_2 –1 CrB_2 (зразок 2), 86,48WC–5,52Co–6 ZrO_2 –2 CrB_2 (зразок 3) 82,72WC–5,28Co–8 ZrO_2 –4 CrB_2 (зразок 4) і 78,96WC–5,04Co–10 ZrO_2 –6 CrB_2 (зразок 5) диспергували ультразвуком у дистильованій воді. Потім розмелювали у планетарному млині Pulverisette (Fritsch) впродовж 20 хв кульками діаметром 1,5 мм з прискоренням руху куль 640 м/с². Приготовлені суміші сушили в печі за температури $T_0 = 90\text{ }^{\circ}C$ впродовж 24 год. Зразки композитів у вигляді таблеток діаметром 25 мм і завтовшки 5 мм виготовляли за допомогою інноваційної енергозберігаючої установки в графітових прес-формах за температури витримки $T_2 = 1350\text{ }^{\circ}C$ за тиску 30 МПа впродовж 3 хв, що згідно з [47] забезпечує збереження більш дрібного середнього розміру зерна і високої щільності. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагріву – 500 град/хв. Спикання здійснювали у вакуумі (6 Па).

Спечені зразки композитів шліфували алмазним диском (1A1-200×20×51 D213 (K50) G), потім полірували на автоматичному полірувальному верстаті ATM Saphir 550 платиновими і срібними дисками з алмазною суспензією до досягнення шорсткості Ra менше 0,1 мкм згідно з ISO 4287.

Мікроструктуру спечених зразків $WC-Co$ і $WC-Co-ZrO_2-CrB_2$ досліджували на сканувальному електронному мікроскопі (CEM) Zeiss EVO 50 XVP

(Carl Zeiss Microscopy GmbH, Німеччина) у морфологічному та матеріальному контрастах з використанням фазочутливого детектора Compact Zeiss BackScattered Detector (CZ BSD) для збору зворотно розсіяних електронів (ЗРЕ). Визначення елементного складу фазових складових зразків проводили на основі даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) з використанням аналізатора Ultim Max 100 (Oxford Instruments plc, Велика Британія), яким укомплектований СЕМ. Для глибшого аналізу внутрішньої структури та фазового складу спеченого зразка дослідження проводили на попередньо шліфованій та полірованій поверхні. Зйомку здійснювали за допомогою реєстрації ЗРЕ з використанням фазочутливого детектора CZ BSD. Отримане зображення було сформоване в матеріальному контрасті (Z-контрасті), що дозволяє візуально розрізняти структурні складові залежно від їхнього атомного номера. Для верифікації хімічної природи фаз, візуалізованих у Z-контрасті, було проведено локальний енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз у чотирьох характерних точках структури.

Коефіцієнт тертя μ та інтенсивність зносу I вимірювали за допомогою машини тертя Test Machine фірми Optimol Instruments Prüftechnik GmbH у режимі зворотно-поступального тесту сухим ковзанням. Використовували модель “кулька на площині”. Тести проводили за навантаженнями на контртіло 100 Н впродовж 300 с. В якості контртіла використовували кульку з Al_2O_3 діаметром 10 мм. Для дослідження геометрії слідів зносу та об’єму зносу, отриманих у результаті триботесту, використовували інтерференційний профілометр Taylor Hobson Talysurf CCI. Кожне вимірювання проводили на площі $2,5 \times 1,4$ мм, що дозволило охопити весь слід зносу і стандартизувати вимірювання для кожного наступного сліду. Вимірювання діаметра сліду стирання на контртілі проводили за допомогою оптичного вимірювального мікроскопа Nikon MM-40/L3FA. Слід вимірювали у двох перпендикулярних напрямках: паралельно ходу контртіла та у перпендикулярному напрямку. Діаметр сліду стирання обчислювали за середнім арифметичним значенням відстаней у вказаних напрямках. Середні значення діаметра сліду кульки були розраховані на основі середнього арифметичного результатів вимірювань кожного випробування для даного матеріалу.

На основі даних про об’ємний знос і шлях тертя розраховували інтенсивність зносу зразків за формулою [48]

$$W = \frac{\Delta V}{P_N L},$$

де V , мм^3 – знос об’єму (втрата об’єму зносу зразка); P_N , Н – прикладена нормальна сила; $L = v \cdot l \cdot t$ – довжина шляху тертя, мм; v , Гц – частота; l , мм – довжина доріжки тертя одного ходу; t , с – тривалість випробування (300 с). Всі експерименти проводили за нормальних атмосферних умов і відносної вологості 40 %. Випробування відповідають міжнародним стандартам ASTM G99-959, DIN50324 і ISO 20808 [49, 50].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура спечених зразків

На рис. 1 представлено топографію поверхні 94WC–6Co (зразок 1), безпосередньо після процесу спікання, без проведення операцій шліфування або полірування. Характерною особливістю поверхні зразка після спікання є те, що зерна WC зберегли свою природну морфологію та чітке огранювання з

гострими різальними кромками. Така морфологія карбідних зерен є бажаною для бурового інструменту, оскільки саме гострі кромки карбідних зерен (WC) виступають мікрорізцями, що безпосередньо контактують з оброблюваним матеріалом і забезпечують ефективне руйнування породи та високу зносостійкість.

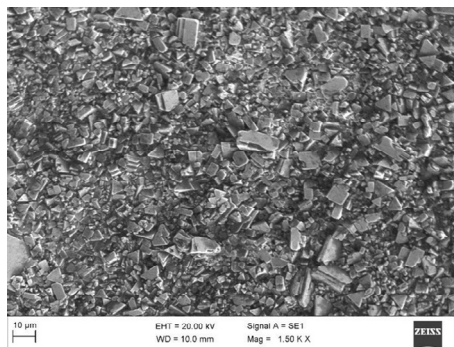


Рис. 1. Морфологія поверхні композиційного матеріалу 94WC–6Co (зразок 1) після спікання (стан без шліфування).

Для глибшого аналізу внутрішньої структури та фазового складу спечених зразків дослідження проводили на попередньо шліфованій та полірованій поверхні. Зйомку здійснювали за допомогою реєстрації зворотно розсіяних електронів (ЗРЕ) з використанням фазочутливого детектора CZ BSD. Отримане зображення (рис. 2) було сформоване в матеріальному контрасті (Z-контрасті), що дозволяє візуально розрізняти структурні складові залежно від їхнього атомного номера.

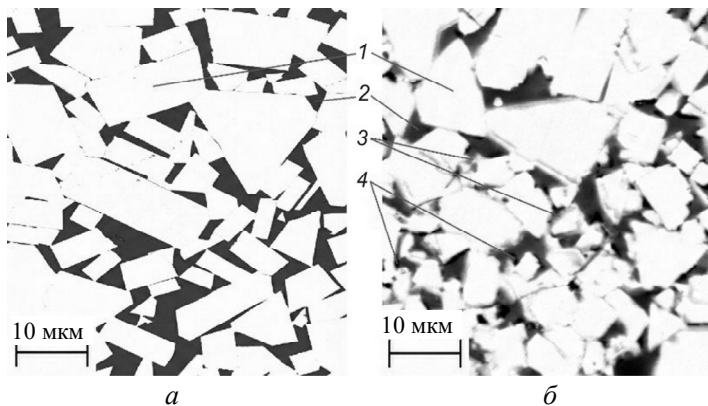


Рис. 2. Мікроструктура спеченого інструментального матеріалу (полірований шліф) зразків 1 (а) і 5 (б) у режимі Z-контрасту (СЕМ ЗРЕ) з позначеними точками проведеного енергодисперсійного мікроаналізу: 1 – зерна WC; 2 – границя між зернами WC і кобальтовою зв'язкою; 3, 4 – включення ZrO_2 і CrB_2 відповідно.

Мікроструктурний аналіз полірованого шліфа (див. рис. 2) демонструє чіткий фазовий контраст, отриманий завдяки використанню режиму ЗРЕ. Оскільки інтенсивність сигналу ЗРЕ прямо пропорційна середньому атомному номеру елементів, фази з важкими елементами на зображенні виглядають яскравішими. Світлу фазу (див. рис. 2, 1), яка займає основну площу шліфа, ідентифікували як зерна карбіду вольфраму (WC), оскільки вольфрам має значно вищий атомний номер ($Z = 74$). Аналіз рис. 2 свідчить про рівномірний роз-

поділ зерен WC в обох зразках. Темні ділянки (див. рис. 2, 2), розташовані у проміжках між зернами, відповідають пластичній металевій зв'язці на основі кобальту ($Z = 27$). Морфологія поверхні в спечених композитах характеризується наявністю добре сформованих, ізоморфних кристалів WC з чіткою огранкою та гострими кутами. Структура є полідисперсною, спостерігали поєднання великих призматичних зерен (розміром до 10–15 мкм) та дрібнішої фракції, яка заповнює простір між ними. Такий розподіл сприяє щільному упаковуванню матеріалу. Зв'язуюча фаза рівномірно розподілена по границях зерен, що свідчить про добре змочування карбідної фази розплавом кобальту під час рідкофазного спікання та відсутність значних скупчень пор або дефектів суцільності. У діоксиду цирконію (ZrO_2) цирконій ($Z = 40$) є легшим за вольфрам, але важчим за кобальт, тому включення ZrO_2 виглядають як світло-сірі фази (див. рис. 2, 3), яскравіші за зв'язку, але темніші за WC. У бориду хрому (CrB_2) хром ($Z = 24$) є близьким до кобальту, але бор дуже легкий. Ця фаза виглядає найтемнішою (чорною) і виділяється на фоні кобальту (див. рис. 2, 4). На рис. 2, б видно, що мікропорошки ZrO_2 і CrB_2 розташовані на межі між зернами WC та зв'язуючою фазою кобальту Co, що потенційно сприяє трансформаційному зміцненню матеріалу.

Для верифікації хімічної природи фаз, візуалізованих у Z-контрасті, було проведено локальний енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз за допомогою ЕДРС у чотирьох характерних точках структури (див. рис. 2). Отримані спектри (рис. 3) демонструють повну кореляцію з даними детектора зворотно розсіяних електронів: у спектрах зі світлих ділянок домінують інтенсивні лінії вольфраму, тоді як темні області було ідентифіковано як кобальтова зв'язка. Це однозначно підтверджує правильність інтерпретації фазового розподілу, де варіації яскравості зображення зумовлені різницею в атомних номерах елементів, що складають карбідну фазу та металеву матрицю. Варто зазначити, що зафіксовані кількісні показники вмісту вуглецю є дещо вищими за розрахункові стехіометричні значення. Це є відомим системним ефектом

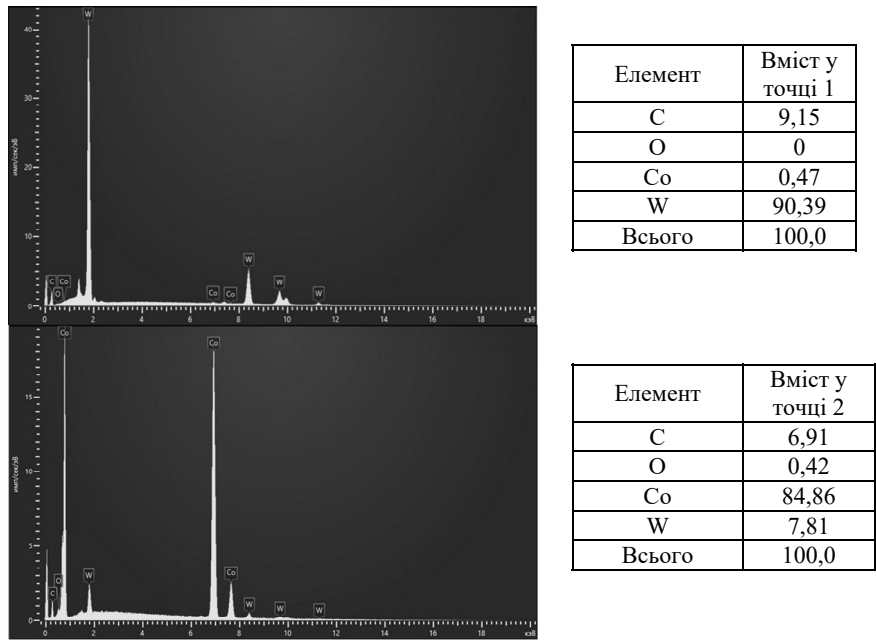
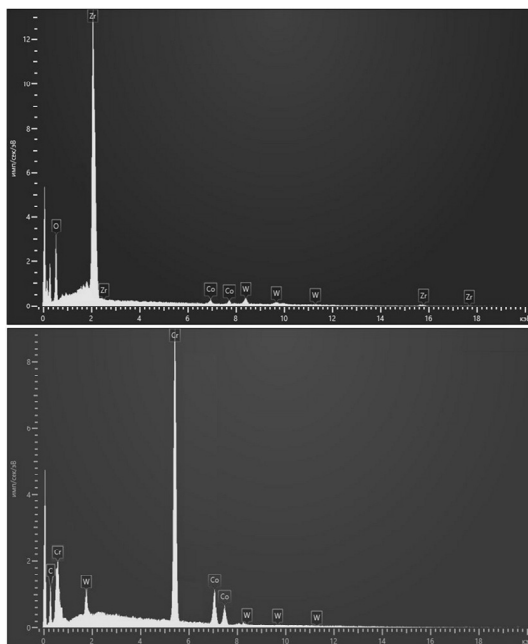


Рис. 3. Енергодисперсійні спектри та хімічний склад фазових складових у досліджуваних точках.



Елемент	Вміст у точці 3
C	6,91
O	27,44
Co	4,29
Zr	57,55
W	3,81
Всього	100,0

Елемент	Вміст у точці 4
C	7,84
O	2,44
Cr	76,52
Co	8,29
Zr	0,26
W	4,65
Всього	100,0

Рис. 3. (Продовження).

методу енергодисперсійної спектроскопії, пов'язаним як зі зниженою чутливістю детектора до легких елементів, так і з неминучою адсорбцією залишкових вуглеводнів на поверхні зразка у вакуумній камері. У зв'язку з цим, дані щодо концентрації вуглецю слід розглядати як оціночні, тоді як співвідношення важких елементів визначено з високою достовірністю.

Трибологічні властивості

Результати дослідження коефіцієнта тертя μ в контакті зразок–контртіло в залежності від тривалості зворотно-поступального тесту на знос сухим ковзанням за кімнатної температури під навантаженням 100 Н впродовж 300 с показано на рис. 4–8. Результати, що одержані під час дослідження пар тертя, сильно відрізняються. Коефіцієнт тертя μ в контакті зразок 1–контртіло на усіх трьох тестах демонструє збільшення, а далі стабілізацію, але має високі значення ($\sim 0,75$ – $0,85$) (див. рис. 4, а). Початковий етап притирання пари тертя, під час якого коефіцієнт тертя виходив на насичення, був досить коротким, час, пройдений кулькою, не перевищував 20–30 с. На рис. 4, а видно, що коефіцієнт тертя μ в контакті зразок 1–контртіло (кулька з Al_2O_3) має характерні максимуми на різних етапах зношування, що досягають значень $\sim 0,81$ ($t \approx 25$ с), $\sim 0,89$ ($t \approx 120$ с), $\sim 0,92$ ($t \approx 175$ с) і $\sim 0,91$ ($t \approx 215$ с). Приблизно через 220 с ковзання коефіцієнт тертя μ знижувався до значень $\sim 0,80$ – $0,87$ і залишався майже постійним. Отже, залежність коефіцієнта тертя μ від часу t має максимуми, також є області, де він має постійне значення, а під час тертя в контакті зразок–контртіло спостерігали різний характер зносу пар тертя.

Фотознімок області зносу після зупинки випробувань показує наявність на дні канавки зносу глибоких і широких подряпин, орієнтованих за напрямком руху контртіла, з ознаками абразивного і адгезійного зносу (див. рис. 4, б). Водночас на доріжці тертя спостерігали області налипання продуктів зносу, що свідчить про адгезійний знос. Трибологічні випробування контактуючих

пар призводили до інтенсивного зношування контртіла. Так, у процесі зношування зразка 94WC–6Co (зразок 1) у режимі зворотно-поступального тертя кулькою з Al_2O_3 за частоти 50 Гц та навантаження 100 Н на її поверхні утворюються досить глибокі паралельні подряпини (див. рис. 4, в), утворення яких свідчить про абразивний характер зносу внаслідок проникнення нерівностей контртіла в поверхню зразка і розвиток інтенсивного зношування. Отже, механізм зносу для контактуючої пари зразок 1–контртіло є поєднанням абразивного та адгезійного зносу, водночас продуктами зносу є дрібні частинки неправильної форми, що розкидані як на поверхні зразка поза доріжкою тертя, так і на доріжці тертя (див. рис. 4, б і в).

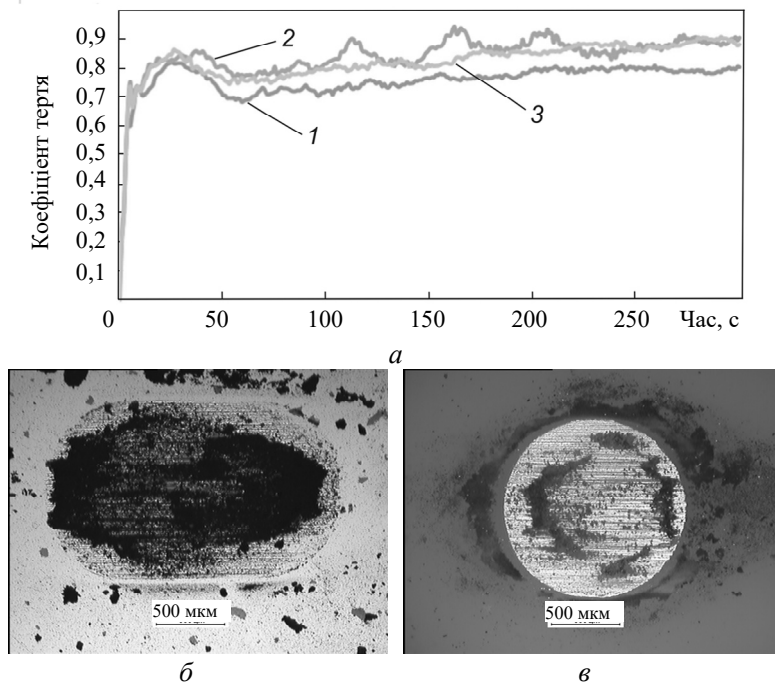


Рис. 4. Залежність коефіцієнта тертя μ в контактї зразок 1–контртіло (кулька з Al_2O_3) від часу для трьох (1–3) тестів (а); мікроснімки області зносу зразка 1 (б) та контртіла (в).

Коефіцієнт тертя μ в контактї зразок 2–контртіло з вмістом у зразку 4 % ZrO_2 і 1 % CrB_2 в процесі тестування під дією навантаження 100 Н знизився від 0,75–0,85, що був в контактї зразок 1–контртіло (див. рис. 4, а) до 0,31–0,41 (див. рис. 5, а) і залишався постійним для усіх трьох тестів. Зменшення коефіцієнта тертя μ в контактї зразок 2–контртіло порівняно з контактом зразок 1–контртіло можна пояснити формуванням полідисперсної більш дрібнозернистої структури. Водночас зв’язуюча фаза рівномірно розподілена по границях зерен, що свідчить про добре змочування карбідної фази розплавом кобальту під час рідкофазного спікання та відсутність значних скупчень пор або дефектів суцільності, а добавки мікропорошків ZrO_2 і CrB_2 розташовані на межі між зернами WC та зв’язуючою фазою кобальту Co (див. рис. 2), потенційно сприяють трансформаційному зміцненню матеріалу. Слід зазначити, що в [40] було показано, що з додаванням 4 % ZrO_2 до зразка 94WC–6Co у процесі формування методом ППС відбувається здрібнення фазових складових і середніх значень мікродеформацій в напрямках c і a , що покращує експлуатаційні властивості.

Поверхня доріжки тертя для зразка 2 на відміну від зразка 1 більш гладенька і має подряпини значно менші, ніж у зразку 1 (див. рис. 5, б). Після випробування цього зразка на поверхні кульки спостерігали не настільки глибокі та широкі подряпини (див. рис. 5, в), як під час випробування зразка 94WC–6Co (див. рис. 4, в). Це свідчить про зниження абразивного зносу в цьому зразку порівняно зі зразком 1.

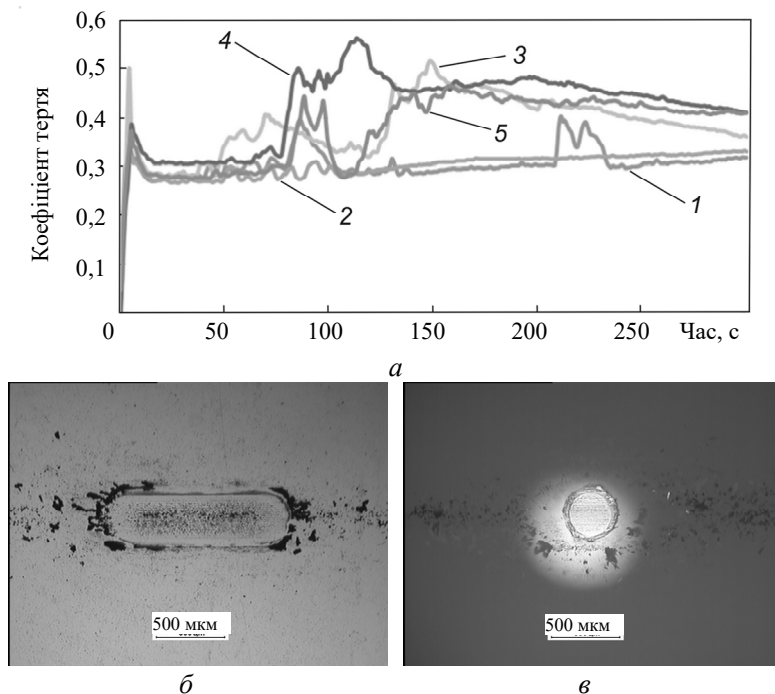


Рис. 5. Залежності коефіцієнта тертя μ в контакті зразок 2–контролю (кулька з Al_2O_3) від часу для п'яти (1–5) тестів (а); мікроснімки області зносу зразка 2 (б) та контролю (в).

Більші значення коефіцієнта тертя $\mu = 0,5\text{--}0,6$ (див. рис. 6, а) в контакті зразок 3–контролю порівняно з контактом зразком 2–контролю може бути пов'язано з присутністю більшої кількості добавки мікропорошку CrB_2 . На поверхні доріжки тертя зразка 3 порівняно зі зразком 2 спостерігали більш крупні подряпини, а зношена поверхня була більш рельєфною (див. рис. 6, б), внаслідок чого зростає тертя і зменшується зносостійкість. На поверхні кульки після випробування цього зразка утворюються більш глибокі та більш широкі подряпини та налипання продуктів зносу (див. рис. 6, в) порівняно з попереднім зразком. У цьому разі інтенсивність адгезійного зносу збільшується.

Коефіцієнт тертя μ в контакті зразок 4–контролю з вмістом у зразку 6 % ZrO_2 і 4 % CrB_2 в процесі тестування під дією навантаження 100 Н підвищився від 0,5–0,6, що був у контакті зразок 3–контролю, (див. рис. 6, а) до 0,7–0,8 (див. рис. 7, а) і залишався постійним для всіх трьох тестів. Це пов'язано із більшим вмістом добавки CrB_2 в зразку 4.

На поверхні доріжки тертя зразка 4 порівняно зі зразком 3 спостерігали більш крупні подряпини, а зношена поверхня була більш рельєфною (див. рис. 7, б). У цьому разі на поверхні кульки після випробування утворюються більш глибокі та більш широкі подряпини і налипання більшої кількості

продуктів зносу (див. рис. 7, в), що і підвищує рівень тертя, а також інтенсивність адгезійного зносу зросла порівняно з попереднім зразком.

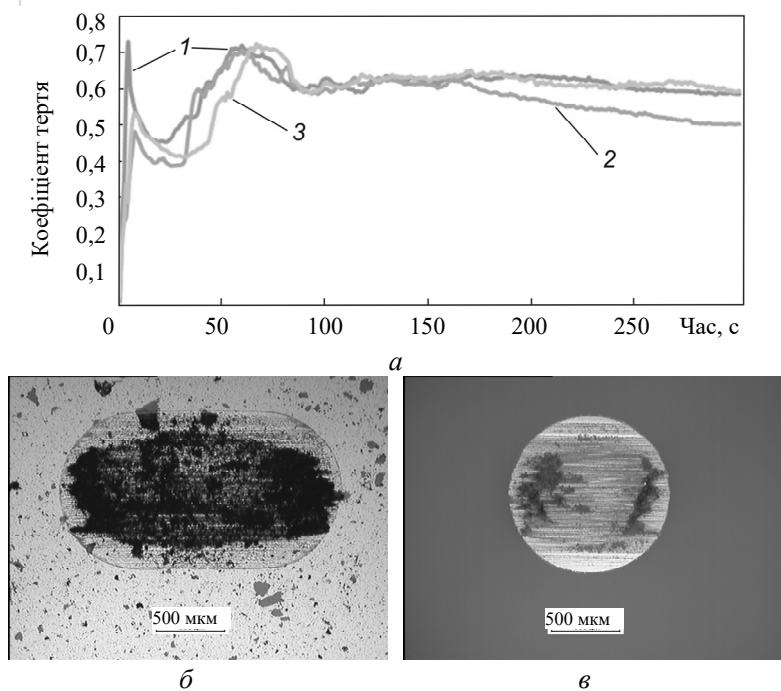


Рис. 6. Залежності коефіцієнта тертя μ в контактї зразок 3–контролі (кулька з Al_2O_3) від часу для трьох (1–3) тестів (а); мікроснімки області зносу зразка 3 (б) та контролі (в).

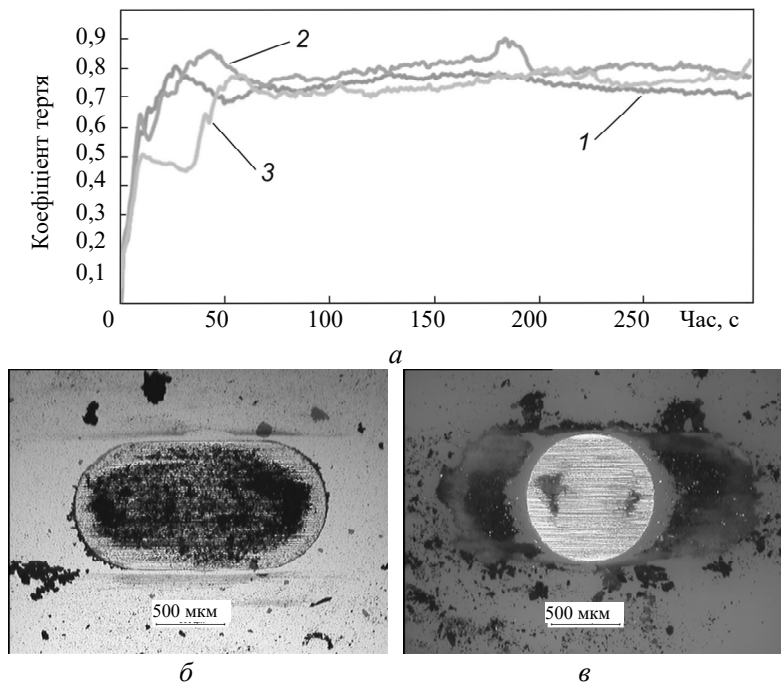


Рис. 7. Залежності коефіцієнта тертя μ в контактї зразок 4–контролі (кулька з Al_2O_3) від часу для трьох (1–3) тестів (а); мікроснімки області зносу зразка 4 (б) та контролі (в).

Найвищий рівень тертя було зафіксовано для контакту зразок 5–контртіло (див. рис. 8, а), до складу якого було додано 6 % CrB_2 . Після 270 с ковзання на кривих для контакту зразок 5–контртіло (див. рис. 8, а) були відсутні коливання, а значення $\mu = 0,82\text{--}0,95$. Збільшення коефіцієнта тертя μ для контакту зразок 5–контртіло порівняно з контактами зразок 4–контртіло пов'язано з більшим вмістом добавки CrB_2 . У цьому разі на доріжці тертя на відміну від зразків 3 і 4 утворилися більш глибокі і широкі подряпини (див. рис. 8, б). На зношеній поверхні полірованого контртіла утворилися глибокі і більш широкі подряпини та налипання на кульці великої кількості продуктів зносу.

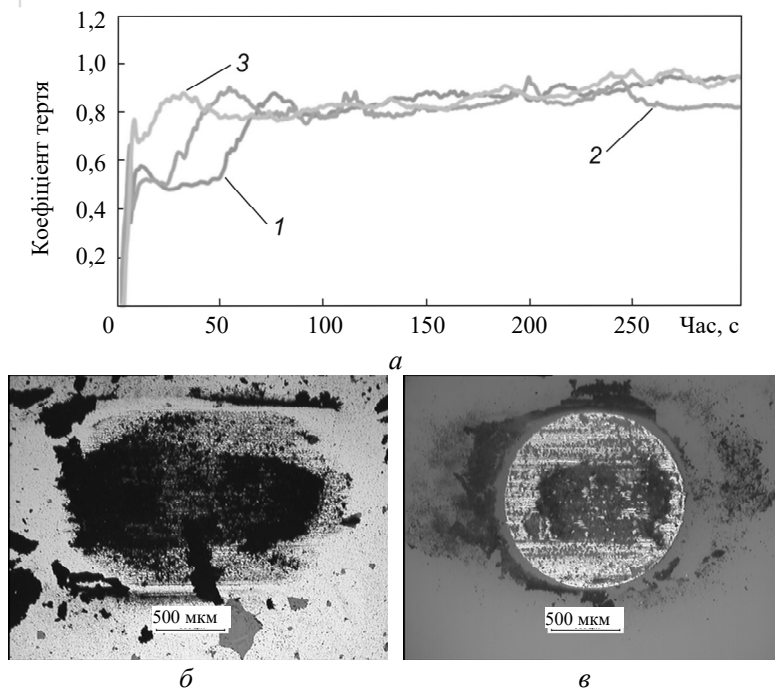


Рис. 8. Залежності коефіцієнта тертя μ в контакті зразок 5–контртіло (кулька з Al_2O_3) від часу для трьох (1–3) тестів (а); мікроснімки області зносу зразка 5 (б) та контртіла (в).

Значення інтенсивності зносу для досліджуваних зразків після трибологічних випробувань кулькою за навантаження 100 Н наведено в таблиці. Інтенсивність зносу для зразка 94WC-6Co (зразок 1) становить $(7,903 \pm 1,124) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (див. таблицю). Інтенсивність зносу для зразка $89,3\text{WC-5,76Co-4ZrO}_2\text{-1CrB}_2$ (зразок 2) порівняно зі зразком 1 зменшилась від $(7,903 \pm 1,124) \cdot 10^{-7}$ до $(2,143 \pm 0,532) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Інтенсивність зносу для зразка 3, що містить 6 % ZrO_2 і 2 % CrB_2 , становить $(3,216 \pm 0,758) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, що в 1,5 рази перевищує інтенсивність зносу для зразка 2. Інтенсивність зносу для зразка 4, що містить 8 % ZrO_2 і 4 % CrB_2 , випробуваний за навантаження 100 Н, порівняно зі зразком 3, що містить 6 % ZrO_2 і 2 % CrB_2 , зросла від $3,216 \pm 0,758$ до $6,784 \pm 0,852 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (див. рис. 7, а). Інтенсивність зносу для зразка $78,96\text{WC-5,04Co-10ZrO}_2\text{-6CrB}_2$ (зразок 5) була максимальною і становила $(9,976 \pm 1,352) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (таблиця). Трибологічні випробування цього зразка призвели і до максимального зносу контртіла (кулька Al_2O_3) та утворення на кульці великої кількості продуктів зносу (див. рис. 8, в). З огляду на ці факти, можна стверджувати, що композит $89,3\text{WC-5,76Co-4ZrO}_2\text{-1CrB}_2$ (зразок 2) є зносостійким у високому ступені.

Значення інтенсивності зносу спечених зразків, одержаних після випробування кулькою з Al_2O_3 за навантаження 100 Н

Зразок	Склад, %	Інтенсивність зносу, $W; 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
1	94WC–6Co	$7,903 \pm 1,124$
2	89,3WC–5,76Co–4ZrO ₂ –1CrB ₂	$2,143 \pm 0,532$
3	86,48WC–5,52Co–6ZrO ₂ –2CrB ₂	$3,216 \pm 0,758$
4	82,72WC–5,28Co–8ZrO ₂ –4CrB ₂	$6,784 \pm 0,852$
5	78,96WC–5,04Co–10ZrO ₂ –6CrB ₂	$9,976 \pm 1,352$

Отже, з наведених результатів, випливає, що інтенсивність зносу, отримана за навантаження 100 Н, зразків 2 (4ZrO₂ і 1CrB₂), 3 (6ZrO₂ і 2CrB₂) і 4 (8ZrO₂ і 4CrB₂) у 3,7, 2,5 і 1,2 рази відповідно нижча порівняно зі зразком 1, що не містив ZrO₂ і CrB₂. Збільшення вмісту ZrO₂ і CrB₂ до 10 і 6 % відповідно у складі композита 94WC–6Co, призвело навпаки до збільшення інтенсивності зносу зразка в 1,3 рази. З погляду експлуатаційних властивостей оптимальними є композит, що містить 4 % ZrO₂ і 1 % CrB₂ в складі зразка 1 (94WC–6Co).

Отже, експериментально підтверджено, що використання добавок мікропорошків 4ZrO₂ і 1CrB₂, 6ZrO₂ і 2CrB₂, 8ZrO₂ і 4CrB₂ в складі композита 94WC–6Co і застосування методу ІПС є перспективним для виробництва композитів різного функціонального призначення. Такі результати зумовлені більш високою здатністю цих зразків протистояти абразивному і адгезійному зносу завдяки формуванню більш дрібнозернистої структури з рівномірним розподілом зерен WC та розташуванням ZrO₂ і CrB₂ на межах між зернами WC та зв'язуючою фазою кобальту Co, що потенційно сприяє трансформаційному зміцненню матеріалу.

ВИСНОВКИ

У результаті структурних досліджень і трибологічних випробувань композиційних матеріалів 94WC–6Co (зразок 1), 89,3WC–5,76Co–4ZrO₂–1CrB₂ (зразок 2), 86,48WC–5,52Co–6ZrO₂–2CrB₂, (зразок 3), 82,72WC–5,28Co–8ZrO₂–4CrB₂ (зразок 4) і 78,96WC–5,04Co–10ZrO₂–6CrB₂ (зразок 5), сформованих методом ІПС, у парі з контртілом (кулька з Al₂O₃) було встановлено наступне.

Морфологія поверхні в спечених композитах характеризується наявністю добре сформованих, ізоморфних кристалів з чіткою огранкою та гострими кутами. Структура є полідисперсною з поєднання великих призматичних зерен (розміром до 10–15 мкм) та дрібнішої фракції, яка заповнює простір між ними. Такий розподіл сприяє щільному упакуванню матеріалу.

Зв'язуюча фаза в сформованих композитах, що містять добавки ZrO₂ і CrB₂, рівномірно розподілена по границях зерен добре змочує зерна карбіду вольфраму розплавом кобальту під час рідкофазного спікання і перешкоджає утворенню пор та інших дефектів., що позитивно впливає на зносостійкість.

Коефіцієнт тертя μ в контакті зразок–контртіло (кулька з Al₂O₃) для зразка 1 після трибологічних випробувань за кімнатної температури під навантаженням 100 Н був у межах 0,75–0,85, а для зразків 2, 3, 4 і 5 відповідно 0,3–0,41, 0,5–0,6, 0,7–0,8 і 0,82–0,95. Інтенсивність зносу для зразків 2, 3, 4 становила $(2,143 \pm 0,532) \cdot 10^{-7}$, $(3,216 \pm 0,758) \cdot 10^{-7}$, $(6,784 \pm 0,852) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, що в 3,7, 2,5, і 1,2 разів нижче, ніж для зразка 1, що ставить їх у ряд високозносостійких матері-

алів. Інтенсивність зносу для зразка 5 становить $(9,976 \pm 1,352) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, що в 1,26 раз більша, ніж у зразка 1.

Підвищені трибологічні характеристики композитів, що містять добавки ZrO_2 і CrB_2 (зразки 2, 3 і 4), на відміну від зразка 1, обумовлені більш високою здатністю цих зразків протистояти абразивному і адгезійному зносу завдяки формуванню більш дрібнозернистої структури з рівномірним розподілом зерен WC та дисперсійним зміцненням границь між зернами WC та зв'язуючою фазою кобальту Co. Збільшення вмісту ZrO_2 і CrB_2 до 10 і 6 % відповідно в складі композита 94WC–6Co призвело до зменшення зносостійкості в 1,3 рази. За експлуатаційними властивостями оптимальним є зразок 2, що містить 4ZrO₂ і 1CrB₂.

Переважаючим механізмом зносу зразка 1 під час зворотно-поступального тертя кулькою з Al_2O_3 є абразивний знос. Адгезійний знос у результаті впровадження продуктів зносу в поверхню тертя в порівнянні з абразивним зносом у меншій мірі впливає на інтенсивність зносу. Введення добавок ZrO_2 і CrB_2 до композита 94WC–6Co приводить до зменшення інтенсивності абразивного зносу та збільшення адгезивного зносу.

Отриманий комплекс структурних і експлуатаційних характеристик свідчить про можливість застосування розроблених складів для виготовлення композиційних алмазовмісних матеріалів та їхнього застосування в бурових інструментах для буріння міцних і абразивних гірських порід.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації № 0126U000548) та за підтримки Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № 23484450).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

V. A. Mechnik¹, B. T. Ratov², E. S. Gevorkyan³,
N. A. Bondarenko¹, V. M. Kolodnitskyi¹, S. P. Starik¹,
V. A. Chishkala⁴, Z. K. Zhunussova², Z. T. Matayeva²

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

³Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁴Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

The effect of the combined action of ZrO_2 and CrB_2 additives
on the performance characteristics of WC–Co composites
manufactured by spark plasma sintering for diamond-
containing materials

Research has been conducted on the structure of composite materials made from WC–Co alloys with varying contents of zirconium dioxide and chromium diboride using spark plasma sintering. The influence of the combined action of ZrO_2 and CrB_2 additives on the performance characteristics of WC–Co composite materials, such as the coefficient of friction and wear rate during a reciprocating dry sliding wear test of a counterbody (Al_2O_3 ball) at room temperature under a load of 100 N, has been investigated. It was shown that sintered composites 94WC–6Co (sample 1), 89.3WC–5.76Co–4ZrO₂–1CrB₂ (sample 2), 86.48WC–5.52Co–6ZrO₂–2CrB₂ (sample 3), 82.72WC–5.28Co–8ZrO₂–4CrB₂ (sample 4) and 78.96WC–5.04Co–10ZrO₂–6CrB₂ (sample 5) are characterized by the presence of well-formed, isomorphous WC crystals with clear

facets and sharp corners. The structure is polydisperse, combining large prismatic WC grains (up to 10–15 μm in size) and a finer fraction that fills the space between them. It was shown that the friction coefficient μ in the sample–counterbody contact for sample 1 after tribological tests was within the range of 0.75–0.85, while for samples 2, 3, 4, and 5, it was 0.3–0.41, 0.5–0.6, 0.7–0.8, and 0.82–0.95, respectively. The wear rate for samples 2, 3, and 4 is $(2.143 \pm 0.532) \cdot 10^{-7}$, $(3.216 \pm 0.758) \cdot 10^{-7}$, and $(6.784 \pm 0.852) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, which is 3.7, 2.5, and 1.2 times lower than that of sample 1, which places them among highly wear-resistant materials. The improved tribological characteristics of composites containing ZrO_2 and CrB_2 additives (samples 2, 3, and 4) compared to sample 1 are due to the higher ability of these samples to resist abrasive and adhesive wear due to the formation of a finer-grained structure with a uniform distribution of WC grains and dispersion strengthening of the boundaries between WC grains and the cobalt Co binding phase. Exceeding the content of ZrO_2 and CrB_2 (10 and 6 %), respectively, in sample 1, on the contrary, led to a 1.3-fold decrease in wear resistance. In terms of operational properties, sample 2, containing 4 ZrO_2 and 1 CrB_2 , is optimal. The predominant mechanism of wear of sample 1 during reciprocating friction with an Al_2O_3 ball is abrasive wear. Adhesive wear resulting from the introduction of wear products into the friction surface has less effect on the intensity of wear than abrasive wear. The introduction of ZrO_2 and CrB_2 additives to the 94WC–6Co composite leads to a decrease in the intensity of abrasive wear and an increase in adhesive wear.

Keywords: composite, tungsten carbide, zirconium dioxide, chromium diboride, cobalt, structure, friction coefficient, wear resistance, spark plasma sintering.

1. 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.
2. Al-Dujaili A.N., Asad M.S., Saeed N., Tileuberdi N. Optimizing polycrystalline diamond compact bit selection and drilling parameters for deviated wells in the Majnoon Field, Iraq. *Sci. Rep.* 2025. Vol. 15, no. 1, art. 3178.
3. 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.
4. Christensen M., Wahnstrom G., Lay S. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 1515–1521.
5. Li Z., Zhu L. Microstructure and properties of WC–10% Co cemented carbides with plate-like WC grains. *J. Centr. South Univ. (Sci. Technol.)*. 2010. Vol. 41. P. 521–525.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012. No. 3. P. 6–12.
10. Kolodnits'kyi V.M., Bagirov O.E. On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (A review). *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 1. P. 1–17.
11. 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.
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–6Co carbide system. *Sverkhтвердые Материалы*. 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
13. 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 $\text{C}_{\text{diamond}}\text{--VK6}$ and $\text{C}_{\text{diamond}}\text{--}(\text{VK6--CrB}_2\text{--W}_2\text{B}_5)$. *Fizicheskaya Mezomekhanika*. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
14. Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskyi V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Kosminov A.S.,

- Borash A.R. Structure and properties of WC–Co composites with different CrB₂ concentrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhard. Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
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. 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.
 17. 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.
 18. 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.
 19. 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.
 20. 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.
 21. 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.
 22. 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.
 23. 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.
 24. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Kuzin M., 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.
 25. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Lyashenko B.A. The role of structure formation in forming the physicomechanical properties of composites of the diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) system. *J. Frict. Wear.* 2016. Vol. 37, no. 4. P. 377–384.
 26. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Formation of Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocrystalline matrix by vacuum hot pressing for diamond-containing composite. Mechanical and tribological properties. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 6. P. 388–401.
 27. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Effect of vacuum hot pressing temperature on the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites. *Powder Metall. Metal Ceram.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
 28. 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.
 29. 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.
 30. Wang B., Wang Z., Yin Z., Liu K., Yuan J. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC–Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 16. P. 19737–19746.
 31. Bonny K., De Baets P., Perez Y., Vleugels J., Lauwers B. Friction and wear characteristics of WC–Co cemented carbides in dry reciprocating sliding contact. *Wear.* 2010. Vol. 268, nos. 11–12. P. 1504–1517.
 32. 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.

33. Chipise L., Jain P.K., Cornish L.A. Sliding wear characteristics of WC–VC–Co alloys with various Ru additions. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 95, art. 105429.
34. Konyashin I., Ries B. Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I: ASTM wear tests. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 46. P. 12–19.
35. Gant A.J., Gee M.G. Wear of tungsten carbide–cobalt hardmetals and hot isostatically pressed high speed steels under dry abrasive conditions. *Wear.* 2001. Vol. 251, no. 1–12. P. 908–915.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. Ratov B., Mechnik V., Hevorkian E., Rucki M., Pieniak D., Bondarenko M., Kolodnitskyi V., Starik S., Bilorusets V., Chishkala V., Sundetova P., Bektilevov A., Shukmanova A., Seidaliyev A. Wear resistance of the refractory WC–Co diamond-reinforced composite with zirconia additive. *Materials.* 2024. Vol. 17, no. 2, art 2852.
41. 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 Research Letters.* 2014. Vol. 9, no 1. P. 1–5, art. 355.
42. 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.
43. 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.
44. 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., 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.
45. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Gevorkyan E.S., Nerubaskyi 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.
46. Ratov B.T., Mechnik V.A., Gevorkyan E.S., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Akhmetova N.S., Korostyshevskiy D.L., Bayamirova, R.U. Investigating the wear resistance of $C_{diamond}$ –(WC–Co)– ZrO_2 composite impregnated crowns in granite drilling. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 4. P. 314–321.
47. Kodash V.Y., Gevorkian E.S. Tungsten carbide cutting tool materials: Pat. 6617271 B1 USA: IC C04B 35/56. Publ. 09.09.2003.
48. Fuertes V., Cabrera M.J., Seores J., Muñoz D., Fernández J.F., Enríquez E. Enhanced wear resistance of engineered glass-ceramic by nanostructured self-lubrication. *Mater. Des.* 2019. Vol. 168, art. 107623.
49. ASTM G99-17, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
50. ASTM G171-03, Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

Надійшла до редакції 31.10.25

Після доопрацювання 10.11.25

Прийнята до опублікування 14.11.25