

**А. Ф. Лисовский, И. А. Гнатенко\***

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

\*Gnatenko@ism.kiev.ua

## **О формировании межкарбидных и межфазных поверхностей в спеченных твердых сплавах WC–Co. Обзор**

*На основании анализа опубликованных работ получены термодинамические функции, описывающие процессы формирования межкарбидных и межфазных поверхностей в период твердо- и жидкофазного спекания WC–Co спеченных твердых сплавов. В настоящее время достигнут определенный прогресс в исследовании структуры и состава межкарбидных WC/WC и межфазных WC/Co поверхностей, разработаны технологии, позволяющие влиять на состав и структуру этих поверхностей. Отмечено, что недостаточно глубоко изучен состав и структура межкарбидных и межфазных поверхностей (Ti, W, Ta)C–WC–Co и (Ti, W, Nb)C–WC–Co твердых сплавов. Актуальным остаются исследования по влиянию состава и структуры межкарбидных и межфазных поверхностей на физико-механические свойства спеченных твердых сплавов и их эксплуатационные характеристики.*

**Ключевые слова:** спеченные твердые сплавы, контактные и межфазные поверхности, термодинамика, структура.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В промышленности спеченные твердые сплавы WC–Co получили широкое применение как инструментальный и конструкционный материал [1]. Структура WC–Co твердых сплавов формируется в период твердо- и жидкофазного спекания. В настоящее время, кроме традиционного спекания в вакууме и горячего прессования [2, 3], разработан ряд новых прогрессивных технологий: горячее изостатическое прессование (hot isostatic pressing (HIP)) [4], электроискровое спекание (electrospark sintering (SPS)) [5], спекание высокочастотным индукционным нагревом (high frequency induction heated sintering (HFHS)) [6], спекание в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering (PPS)) [7], сверхвысокое скоростное горячее прессование (ultrahigh pressure rapid hot consolidation (UPRC)) [8], интенсивное электроспекание [9].

В период спекания происходит исчезновение одних межфазных поверхностей, например, твердое тело–газ, жидкость–газ, и образование новых: твердое тело–жидкость, твердое тело–твердое тело, при этом формируется разветвленная сеть межфазных и межкарбидных поверхностей. В одном кубическом сантиметре изделия, изготовленного из спеченного твердого сплава WC–6Co с размером частиц WC ~ 2 мкм, площадь поверхности WC/WC составляет 7100 см<sup>2</sup> и межфазной поверхности WC/Co – 9400 см<sup>2</sup> [10]. Принимая во внимание эти данные, необходимо отметить, что площадь, состав и состояние межкарбидных и межфазных поверхностей оказывают существен-

ное влияние на свойства спеченных твердых сплавов WC–Co: усталостные характеристики [11, 12], предел прочности при изгибе [13], предел текучести [14]. Исследованиями [15, 16] установлено, что при циклических нагрузках зарождение и рост микротрещин происходит по межкарбидным и межфазным поверхностям. Из вышеизложенного следует, что, управляя процессами формирования этих поверхностей, представляется возможным получить высокие физико-механические свойства WC–Co твердых сплавов.

В настоящее время условия формирования, состав и структура WC/WC- и межфазных WC/Co-поверхностей остается малоизученными. В этой связи актуальным направлением является дальнейшее развитие исследований в этой области.

Цель настоящего исследования – обобщение имеющихся результатов исследований и определение перспективных путей изучения межкарбидных и межфазных поверхностей спеченных твердых сплавов WC–Co.

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ И МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Спрессованный из порошков WC и Co брикет является неравновесной системой, которая в период спекания стремится к равновесию, в результате чего в структуре композиции формируются межкарбидные WC/WC- и межфазные WC/Co-поверхности. В связи с этим целесообразно сделать анализ термодинамических исследований формирования межкарбидных и межфазных поверхностей.

В последнее десятилетие термодинамику формирования структуры композиционных материалов интенсивно разрабатывали в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. Результаты этих исследований, обобщенные в обзоре [17], могут быть использованы применительно к WC–Co спеченным твердым сплавам. Для изучения процессов, протекающих при твердо- и жидкофазном спекании микроструктурных WC–Co твердых сплавов, может быть использована равновесная термодинамика Дж. В. Гиббса [18].

При описании структуры WC–Co спеченных твердых сплавов используют термины межкарбидная WC/WC- и межфазная WC/Co-поверхности. В термодинамических исследованиях при взаимодействии, например, двух частиц  $\alpha$ , принят термин контактная поверхность  $\alpha\alpha$ . В последующем изложении, с целью достижения единства терминологии, межкарбидную WC/WC-поверхность будем именовать контактной.

Термодинамические исследования позволяют определить условия устойчивого существования контактных и межфазных поверхностей. В этом направлении определен интерес представляют результаты исследований [19], в которых была изучена термодинамика консолидации частиц в двухфазной системе, состоящей из  $n$  равновеликих частиц тугоплавкой фазы  $\alpha$ , которые в начальном состоянии имели точечные контакты и были равномерно распределены в дисперсионной среде  $\epsilon$ . Дисперсионной средой может быть газ или жидкость. В конечном состоянии системы произошла консолидация частиц, образовалась контактная поверхность частиц. Изменение свободной энергии Гельмгольца  $\Delta F$  при переходе системы из начального в конечное состояние описывается выражением [19]

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon})\Delta A_{\alpha\alpha}, \quad (1)$$

где  $\gamma_{\alpha\alpha}$  и  $\gamma_{\alpha\epsilon}$  – поверхностные натяжения на контактной поверхности  $\alpha\alpha$  и межфазной  $\alpha\epsilon$ ;  $\Delta A_{\alpha\alpha}$  – изменение площади контактной поверхности  $\alpha\alpha$ ;  $g$  – коэффициент, учитывающий изменение площади частиц в результате приобретения ими новой геометрической формы при переходе системы в конечное состояние.

Изменение площади контактной поверхности  $\Delta A_{\alpha\alpha}$  зависит от размера  $r$  частиц и содержания фазы  $\epsilon$  [19]:

$$\Delta A_{\alpha\alpha} = k \frac{1}{r} \left( \frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} \phi(u) \Delta V, \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент, учитывающий геометрические формы частиц и полостей, образованных этими частицами;  $\phi(u)$  – безразмерный параметр, который учитывает изменение геометрической формы этих полостей в период консолидации;  $r$  – размер частиц;  $u$  – объем дисперсионной среды, выраженный в долях;  $\Delta V$  – изменение объема системы.

После подстановки (2) в (1) в [19] было получено

$$\Delta F = \frac{1}{3} (\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon}) \frac{k}{r} \left( \frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} \phi(u) \Delta V. \quad (3)$$

Выражение (3) устанавливает связь параметров структуры композиционного материала и формирования контактной поверхности. Из выражения (1) следует, что необходимым условием образования контактной поверхности  $\alpha\alpha$  является неравенство  $\gamma_{\alpha\alpha} < 2g\gamma_{\alpha\epsilon}$ , при выполнении которого происходит консолидация частиц.

Согласно выражения (3), для практических расчетов необходимо знать значения поверхностных энергий  $\gamma_{\alpha\alpha}$  и  $\gamma_{\alpha\epsilon}$  и коэффициента  $g$ . Missol W. показал [20], что в композиционных материалах коэффициент  $g$  изменяется в пределах 1,0–1,2. Для WC–Co спеченного твердого сплава R. Warren получил следующие значения поверхностных энергий:  $\gamma_{WC/газ} = 2,475 \pm 0,200$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\gamma_{WC/расплав Co} = 0,575 \pm 0,200$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\gamma_{WC/WC} = 0,990 \pm 300$  Дж/м<sup>2</sup> [21]. Эти значения поверхностных энергий получены при температурах 1400–1450 °С для равновесной формы кристалла WC, который находился в расплаве кобальта. Приведенные выше поверхностные энергии даны усредненными по всем граням WC. Из этих данных следует, что в системах WC–газ и WC–расплав кобальта межкарбидная поверхность WC/WC является устойчивой. Образование межкарбидных поверхностей WC/WC наблюдается во всех промышленных WC–Co спеченных твердых сплавов. Следует отметить, что выражение (3) получено для условий, в которых поверхностные энергии всех граней кристалла усреднены. Данные, представленные в [21], также усреднены по всем граням кристалла WC. В действительности кристаллы WC имеют ярко выраженную анизотропию поверхностных свойств, которые не учтены в [19]. В этой связи, как показали исследования [22], в зависимости от ориентационного соответствия различных граней кристалла образуются высоко энергетические и мало энергетические межкарбидные поверхности WC/WC и, следовательно, в системе WC–расплав кобальта высоко энергетические межкарбидные поверхности WC/WC могут быть неустойчивыми, что было подтверждено экспериментальными исследованиями [23].

Структура спеченных твердых сплавов WC–Co начинает формироваться в период твердофазного спекания. На этом этапе брикет представляет трехфазную систему, состоящую из частиц WC, Co и газообразной фазы. Для описа-

ния этого процесса в [24] представлено спекаемый брикет как систему, состоящую из частиц  $\alpha$ , частиц  $\beta$  и газообразной фазы  $\varepsilon$ . Изменение свободной энергии Гельмгольца в этой системе описывается выражением

$$\Delta F = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g_{\alpha}\gamma_{\alpha\varepsilon})\Delta A_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\beta} - 2g_{\beta}\gamma_{\beta\varepsilon})\Delta A_{\beta\beta} + \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\beta} - g_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\varepsilon} - g_{\alpha\beta}\gamma_{\beta\varepsilon})\Delta A_{\alpha\beta}.$$

Консолидация частиц  $\alpha$  и  $\beta$  и, следовательно, образование устойчивых поверхностей  $A_{\alpha\alpha}$ ,  $A_{\beta\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}$  происходит при условии  $\Delta F < 0$ , т. е.

$$2g_{\alpha}\gamma_{\alpha\varepsilon} > \gamma_{\alpha\alpha}, 2g_{\beta}\gamma_{\beta\varepsilon} > \gamma_{\beta\beta}, g_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\varepsilon} + g_{\alpha\beta}\gamma_{\beta\varepsilon} > \gamma_{\alpha\beta}. \quad (4)$$

Если какое-либо из этих неравенств не выполняется, то соответствующие контактные поверхности не образуются. При значениях  $2g_{\alpha}\gamma_{\alpha\varepsilon} < \gamma_{\alpha\alpha}$  устойчивой становится межфазная поверхность  $A_{\alpha\varepsilon}$ , при  $2g_{\beta}\gamma_{\beta\varepsilon} < \gamma_{\beta\beta}$  – поверхность  $A_{\beta\varepsilon}$ .

Практика производства показывает, что в спеченных твердых сплавах WC–Co условие (4) выполняется. В период твердофазного спекания образуются контактные WC/WC-, Co/Co- и межфазная WC/Co-поверхности. Окончательная структура, т. е. сеть контактных и межфазных поверхностей, в WC–Co спеченных твердых сплавах формируется в период жидкофазного спекания. Анализ физико-химических процессов и движущие силы в период жидкофазного спекания даны в [2, 3, 25]. Определенный интерес представляет термодинамика этого процесса, так как она позволяет определить условия, при которых исчезают межфазная поверхность твердое тело–газ, жидкость–газ, образуются контактная и межфазная поверхности. Термодинамическое исследование спекания композиционных материалов в присутствии жидкой фазы описано в [26]. Автор рассмотрел систему, которая в начальный момент состояла из тугоплавких частиц  $\alpha$ , жидкости  $\beta$  и газообразной фазы  $\varepsilon$ . В начальном состоянии в системе присутствовали межфазные поверхности  $A_{\alpha\varepsilon}$  и  $A_{\beta\varepsilon}$ . В конечном состоянии вышеуказанные поверхности исчезли и возникли поверхности  $A_{\alpha\alpha}$  и  $A_{\alpha\beta}$ , тугоплавкие частицы образовали скелет. Изменение свободной энергии Гельмгольца при переходе системы из начального в конечное состояние описывается выражением [26]

$$\Delta F = -\frac{1}{3}(A_{\alpha\varepsilon} \cos \theta + A_{\beta\varepsilon})\gamma_{\beta\varepsilon} + \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\beta})\Delta A_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\beta}\Delta A_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\gamma_{\alpha\alpha}\Delta A_{\alpha\alpha} + \sum_i m_i \Delta \mu_i, \quad (5)$$

где  $\theta$  – краевой угол смачивания;  $m$  – количество компонента;  $i$  – число компонентов;  $\mu$  – химический потенциал компонента.

В выражении (5) первый член показывает, что если жидкая фаза  $\beta$  смачивает частицы  $\alpha$ , то в период жидкофазного спекания межфазные поверхности  $A_{\alpha\varepsilon}$  и  $A_{\beta\varepsilon}$  исчезают. Второй член в выражении (5) описывает возникновение контактной поверхности  $A_{\alpha\alpha}$  и образование тугоплавкого скелета. Этот процесс детально рассмотрен выше. Третий и четвертый члены описывают изменение контактной  $A_{\alpha\alpha}$  и межфазной  $A_{\alpha\beta}$  поверхностей при росте частиц тугоплавкой фазы.

В спеченных твердых сплавах WC–Co краевой угол смачивания частиц карбида вольфрама расплавом кобальта равен нулю, следовательно, межфазные поверхности WC/газ и Co/газ являются неустойчивыми и исчезают, в

структуре твердого сплава формируются WC/WC- и WC/Co-поверхности. Их образование вызвано уменьшением свободной энергии Гельмгольца в соответствии со вторым слагаемым в выражении (5). Рост частиц WC вызывает уменьшение площадей WC/WC- и WC/Co-поверхностей. В период жидкофазного спекания происходит растворение атомов вольфрама и углерода в расплаве кобальта, адсорбция атомов кобальта на поверхности WC/WC. Изменение энергии системы, вызванное этими процессами, учитывает пятое слагаемое в выражении (5).

Для оценки доли контактной поверхности в структуре композита используют смежность  $C$  [27]:

$$C = \frac{S_v^{\alpha\alpha}}{S_v^{\alpha\alpha} + S_v^{\alpha\epsilon}} = \frac{2N_{\alpha\alpha}}{2N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\epsilon}},$$

где  $N$  – число пересечений секущей линии на шлифе с контактной  $\alpha\alpha$  и межфазной  $\alpha\epsilon$  поверхностями, отнесенное к единице длины секущей;  $S_{\alpha\alpha}$  и  $S_{\alpha\epsilon}$  – удельные площади контактной и межфазной поверхностей соответственно.

Контактная поверхность образуется в результате срастания тугоплавких частиц по определенным граням. В связи с этим она состоит из фрагментов, которые образуют пространственную структуру. Для описания такой структуры используют двугранный угол  $\varphi$ . Значение угла  $\varphi$  определяется из предложенного в [28] выражения

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\epsilon}}, \quad (6)$$

справедливого для пересекающихся безграничных поверхностей. В композиционных материалах частицы ограничены замкнутой поверхностью, которая, как показал Гиббс [18], влияет на состояние термодинамического объекта. Учитывая это влияние, в [29] для двугранного угла, образующегося частицами, предложено следующее выражение:

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2(\gamma_{\alpha\epsilon} + K\bar{\gamma})},$$

где  $K$  – коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц и полостей, образованных этими частицами;  $\bar{\gamma}$  – усредненное поверхностное натяжение частицы.

Выше рассмотрены условия образования поверхностей в микроструктурных композиционных материалах. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию наноструктурированных спеченных твердых сплавов WC–Co [30]. Наночастица WC имеет ядро и поверхностный слой. Поверхностный слой состоит из атомов вольфрама и углерода, которые не образуют кристаллическую структуру. Ядро имеет структуру макрофазы, если его размер превышает три координационные сферы [31]. Принимая во внимание вышеизложенное, получили минимальный размер наночастицы WC, равный  $\sim 5$  нм. В наноструктурированных композитах химические, физические, механические и термодинамические свойства зависят от размера тугоплавких частиц [32–34]. При создании наноструктурированных твердых сплавов WC–Co особое внимание уделяют получению уникальных физико-механических свойств. С этих позиций необходимо установить верхний предел размера наночастицы. Для достижения этой цели в [35] были использованы результаты теоретических исследований [36, 37] по устойчивости дислокаций в наночастицах и получен для наночастиц WC верхний размер равным

40 нм. Таким образом, в диапазоне размеров 5–40 нм в частицах WC проявляются наносвойства.

Необходимо отметить, что нанодисперсный композит является термодинамически неустойчивой системой [38], в которой происходят процессы, способствующие интенсивному росту частиц. Чтобы подавить увеличение размера частиц и сформировать наноструктурированные твердые сплавы WC–Co, исследователи [30] провели твердофазное спекание нанопорошков WC, используя интенсивные технологии [4–9], и, тем не менее, они не получили WC–Co-сплавы в нанодисперсном диапазоне 5–40 нм. Средний размер частиц WC составлял 100–470 нм.

Определенные успехи в этом направлении достигнуты при производстве наноразмерных порошков WC [39, 40]. Для решения проблемы получения наноструктурированных WC–Co твердых сплавов из этих порошков потребуются следующие экспериментальные исследования.

Из проведенного анализа термодинамических исследований следует, что, изменяя поверхностную энергию, можно управлять процессом формирования контактных и межфазных поверхностей. Следует отметить, что поверхностная энергия влияет на равновесную форму частиц [41, 42], их огранку [43], значения краевого угла смачивания  $\Theta$ , капиллярного давления  $P_k$  [44], двугранного угла  $\phi$ , давления Лапласа  $\Delta P_L$  [45]. В свою очередь эти величины ( $\Theta$ ,  $P_k$ ,  $\phi$ ,  $\Delta P_L$ ) оказывают влияние на кинетику и механизм консолидации тугоплавких частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Равновесные формы кристаллов WC могут образовываться в системе WC–Co, содержащей ~ 60 %<sup>1</sup> жидкой фазы [46]. В промышленных WC–Co твердых сплавах содержание жидкой фазы при температуре 1400 °C составляет 14–40 %. Это означает, что в этих твердых сплавах в период жидкофазного спекания формируются неравновесные формы кристаллов WC, которые создают неустойчивые контактные и межфазные поверхности. Эти поверхности формируются кристаллами WC, которые образуют неравновесные двугранные углы, преимущественно 40° и 60° [46, 47]. При увеличении содержания расплава кобальта до 60 % двугранные углы, равные 40° и 60°, и образованные ими поверхности исчезают, сохраняются более устойчивые двугранные углы 90° [46]. Это означает, что в WC–Co твердых сплавах, в которых содержание расплава кобальта меньше 60 %, двугранные углы, равные 40° и 60°, образуют контактные и межфазные поверхности с более высокой энергией по сравнению с поверхностями, образующими двугранные углы  $\phi = 90^\circ$ .

Чтобы учесть особенности формирования WC/WC- и WC/Co-поверхностей при содержании расплава Co меньше 60 %, необходимо рассмотреть структуру частиц WC. Кристаллы WC имеют гексагональную кристаллическую решетку со следующими параметрами:  $a = 0,2906$  нм,  $c = 0,2637$  нм. Равновесные кристаллы WC, вырастающие в расплаве кобальта, имеют форму призмы, грани которой формируются призматическими  $\{10\bar{1}0\}$  и базовыми (0001) плоскостями [48].

Кристаллы WC обладают ярко выраженной анизотропией поверхностных свойств. Это вызвано тем, что грани кристалла WC различаются количеством атомов углерода и вольфрама, которые находятся на них. В расчетных моделях по определению формы частиц WC, его поверхностной энергии, а также

<sup>1</sup> Здесь и далее состав приведен в % (по объему).

структуры и поверхностной межфазной энергии исследователи [49–51] принимали, что грани кристалла и его внутренние области имеют идентичную структуру, но это идеализированная модель. В реальных кристаллах WC на гранях атомы W и C находятся в асимметричном силовом поле. Автор [52] показал, что в поверхностном слое количество вакансий больше, чем в объеме кристалла. В поверхностном слое кристаллов на глубине одного–четырех монослоев атомов отсутствует кристаллическая решетка, которая присуща внутренним областям кристалла [53]. Используя электронный трансмиссионный микроскоп с высокой разрешающей способностью, исследователи [48] экспериментально доказали существование в твердом сплаве WC–8Co поверхностного слоя с особой структурой ( $WC_{1-x}$ ) на межфазной поверхности WC/Co (рис. 1). Вышеизложенные положения необходимо принимать во внимание при экспериментальном исследовании структуры WC/WC- и WC/Co-поверхностей. В [51] рассмотрена модель, в которой структура внутренних областей кристалла сохраняется на его гранях и, исходя из этой модели, предлагают рассматривать ориентационное и химическое соответствие контактирующих граней.

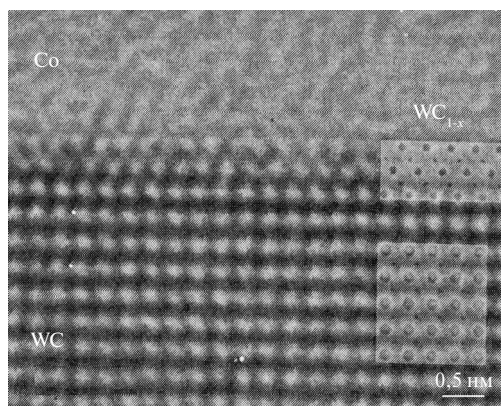


Рис. 1. Микроснимок межфазной поверхности WC/Co:  $WC_{1-x}$  тонкий слой в твердом сплаве WC–8Co, спеченном при 1450 °C в течение 120 мин [48].

При полном соответствии структуры и состава контактирующих граней получают контакты с минимальной поверхностной энергией. Методом дифракции обратно рассеянных электронов в [22] показано, что чем меньше степень совпадения состава и структуры контактирующих граней, тем выше поверхностная энергия зоны WC/WC. Термодинамическими исследованиями [54] доказано, что при химическом соответствии граней кристаллов достигается минимальное значение термодинамического потенциала, в результате чего происходит срастание кристаллов. Несмотря на игнорирование реальной структуры поверхностного слоя, применение идеализированных моделей границ кристаллов является полезным для понимания процессов, протекающих при формировании контактов WC/WC.

В WC–Co твердых сплавах увеличение содержания кобальтовой связки ведет к уменьшению удельной площади контактной ( $S_V^{WC/WC}$ ) и увеличению удельной площади межфазной ( $S_V^{WC/Co}$ ) поверхностей и уменьшению смежности  $C$  (табл. 1).

**Таблица 1. Удельные площади поверхностей WC/Co и WC/WC в спеченных твердых сплавах WC–Co [10]**

Образец	Состав фаз, % (по объему)		Удельная площадь поверхности, мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>			C
	Co	WC	$S_V^{WC}$	$S_V^{WC/Co}$	$S_V^{WC/WC}$	
WC–6Co	10	90	2360	940	710	0,60
WC–15Co	24	76	2320	1500	410	0,35
WC–25Co	37	63	2300	1600	350	0,30

Примечание.  $S_V^{WC}$ ,  $S_V^{WC/Co}$ ,  $S_V^{WC/WC}$  – площади, отнесенные к единице объема карбида WC.

Трансмиссионные электронные микроскопы в сочетании с энергодисперсионным анализатором рентгеновских лучей (ТЕМ/ЕДХ) были использованы для исследования состава межкарбидных и межфазных поверхностей в WC–Co спеченных твердых сплавах. Исследованиями [55–59] установлено, что в зоне контакта частиц WC находится одноатомный слой кобальта. Если в WC–Co сплав вводили легирующие элементы Ti, Zr, Ta, V, Cr, Mn, то эти элементы также были обнаружены на поверхности WC/WC [55, 56, 60, 61]. Кроме того, методом томографии атомного зондирования (АРТ) в зоне контакта частиц обнаружены примеси бора, фосфора, железа, которые присутствуют в твердосплавных смесях. На межфазной границе WC/Co выявлено присутствие всех элементов, которые были растворены в расплаве кобальта в период жидкофазного спекания. При охлаждении WC–Co твердых сплавов от температуры жидкофазного спекания 1370–1500 °C до комнатной температуры растворенные в расплаве элементы, например тантал, образуют на межфазной границе WC/Co нанодисперсные колонии карбидов [62]. Адсорбированные на межкарбидной WC/WC- и межфазной WC/Co-поверхностях атомы V и Cr являются ингибиторами роста частиц WC в период жидкофазного спекания [63, 64]. Используя результаты исследований по структуре и составу WC/WC- и WC/Co-поверхностей, в [65] обоснована толщина контактной поверхности WC/WC равная 3 нм и межфазной WC/Co – 0,7 нм.

Рентгеноструктурными исследованиями [66] установлено, что в WC–Co твердых сплавах Co-фаза образует кристаллы размерами 100–200 мкм, в объеме которых размещены частицы WC. Трансмиссионной электронной микроскопией были обнаружены контактные поверхности Co/Co (рис. 2) [67]. Расчетным путем установлено, что удельная площадь контактной поверхности Co/Co составляет 30 мкм<sup>2</sup>/мкм<sup>3</sup>, что на порядок меньше удельных площадей WC/WC- и WC/Co-поверхностей. Каких-либо исследований структуры контактной поверхности Co/Co не обнаружено.

Определенный интерес представляет формирование межкарбидных и межфазных поверхностей в спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co. В спеченном твердом сплаве (Ti,W)C–WC–Co образуются следующие поверхности: WC/WC, WC/TiC, TiC/TiC, WC/Co, TiC/Co. Для сплава (Ti,W)C–WC–Co, содержащем 40,0 % WC, 52,2 % (Ti,W)C, 7,8 % Co, в [68] получены следующие значения удельных площадей (в мм<sup>2</sup>/мм<sup>3</sup>) межкарбидных и межфазных поверхностей:  $S_V^{WC} = 1200$ ,  $S_V^{TiC} = 1258$ ,  $S_V^{WC/WC} = 200$ ,  $S_V^{TiC/TiC} = 267$ ,  $S_V^{WC/TiC} = 567$ ,  $S_V^{WC/Co} = 233$ ,  $S_V^{TiC/Co} = 157$ . Руководствуясь доказательствами, изложенными в [65], можно принять, что в этом сплаве толщина межкарбидной зоны WC/WC, TiC/WC и TiC/TiC составляет ~ 3 нм и межфазной WC/Co и TiC/Co – ~ 0,7 нм.





Рис. 2. Структура границы Co/Co [67].

Необходимо отметить, что в настоящее время в металлообрабатывающей промышленности используют спеченные твердые сплавы, легированные Ta и Nb: (Ti,W,Ta)C–WC–Co и (Ti,W,Nb)C–WC–Co [1]. Эти твердые сплавы имеют более высокие значения ударной вязкости и усталостной прочности по сравнению со сплавами (Ti,W)C–WC–Co. В связи с этим изучение состава и структуры контактных и межфазных поверхностей в твердых сплавах (Ti,W,Ta)C–WC–Co, (Ti,W,Nb)C–WC–Co является чрезвычайно актуальным. Однако авторы настоящего обзора таких исследований не выявили.

В настоящее время опубликовано ограниченное количество результатов исследований по влиянию технологических параметров на формирование межкарбидных и межфазных поверхностей в WC–Co спеченных твердых сплавах. В [69–71] предположили, что на формирование WC/WC-поверхностей могут оказывать влияние продолжительность размолла твердосплавной смеси, осаждение кобальта на частицах WC, их геометрическая форма, скорость нагрева брикетов, сформированных из смеси порошков WC и Co, скорость охлаждения изделия после жидкофазного спекания, последующий его отжиг, а также воздействие на спекаемое изделие сжимающих и растягивающих нагрузок. Для обоснования перечисленных выше факторов требуются специальные экспериментальные исследования.

Формирование межкарбидных поверхностей WC/WC начинается в период твердофазного спекания брикетов. Выше температуры плавления Co-фазы происходит активное растворение атомов вольфрама и углерода в расплаве кобальта, в результате чего подавляющее количество образовавшихся контактов WC/WC исчезают. Окончательная структура WC–Co твердых сплавов формируется в период жидкофазного спекания. Создание поверхностей WC/WC и WC/Co завершается преимущественно путем перекристаллизации частиц через жидкую фазу и частично коалесценции [72]. После жидкофазного спекания в зависимости от содержания объемных фаз WC и Co в твердосплавном изделии возникает определенное соотношение удельных поверхностей  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$  (см. табл. 1). Чтобы повлиять на значения удельных поверхностей  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$ , в [73] использовали несколько технологий – свободное спекание, свободное спекание с последующим отжигом выше температуры плавления Co-фазы, горячее прессование, горячее прессование и отжиг при температуре 1590 К в течение 60 мин. Ни одна из технологий не оказала заметного влияния на значения удельных поверхностей  $S_V^{WC/WC}$  и

$S_V^{WC/Co}$ . Одной из технологий, позволяющей эффективно влиять на формирование WC/WC- и WC/Co-поверхностей, является обработка металлическими расплавами (ОМР) спеченных беспористых композиционных изделий [74]. Если спеченное WC–Co твердосплавное изделие нагреть выше температуры плавления Co-фазы и поместить в равновесный расплав кобальта, то произойдет поглощение расплава кобальта спеченным изделием, при этом в нем содержание расплава кобальта увеличится в 4 раза, а его объем – в 1,8 раз [46]. Поглощение металлических расплавов беспористыми композиционными телами получило название IMM-phenomenon [75]. Движущей силой этого процесса является градиент давления миграции  $\Pi$  [76, 77]:

$$q = k_m \text{ grad } \Pi,$$

где  $q$  – поток жидкой фазы в объеме спеченного тела;  $k_m$  – коэффициент миграции.

При взаимодействии WC–Co твердосплавного изделия с расплавом кобальта последний проникает по межкарбидным поверхностям WC/WC, в результате чего происходит замена одной поверхности WC/WC на две WC/Co [23], при этом удельная контактная поверхность уменьшается (рис. 3). Технология ОМР может быть использована для легирования спеченных твердых сплавов элементами, которые растворяются в кобальте, например Ti, Ta, Nb, Cr, Mo, Si, Fe, Ni, Re и др. [62, 78–80]. Легирующие элементы влияют на состав и структуру межкарбидных WC/WC- и межфазных WC/Co-поверхностей. Присутствующие в Co-фазе Ti, Zr, Nb, Cr, Fe были обнаружены в виде адсорбированных 0,4–1,2 атомных слоев на межкарбидной WC/WC- и межфазной WC/Co-поверхностях [60]. Введенные в Co-фазу поверхностно активные элементы Cr и Si интенсифицируют процесс миграции расплава кобальта в спеченных твердосплавных изделиях и, соответственно, проникновение расплава кобальта по межфазным границам [78].

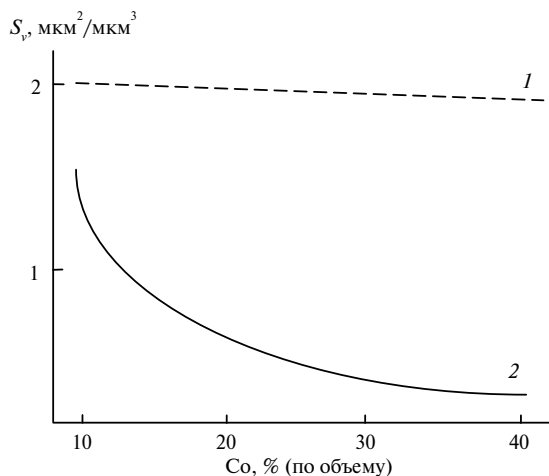


Рис. 3. Зависимость удельных площадей частиц WC (1) и контактной WC/WC (2) от поглощенного WC–6Co твердосплавным изделием расплава кобальта [23].

Необходимо отметить, что легирующие элементы оказывают влияние на состав и структуру Co-фазы. После жидкофазного спекания WC–Co твердых сплавов Co-фаза имеет кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку  $a = 0,3553\text{--}0,3560$  нм [81]. Энергия дефекта упаковки Co-фазы равна

~ 20·10<sup>-3</sup> Дж/м<sup>2</sup> [82]. Под действием циклических нагрузок в Со-фазе происходит полиморфное превращение Со (ГЦК) в Со (ГПУ) [83]. Чем меньше энергия дефекта упаковки, тем более интенсивно протекает этот процесс. Тантал, рений, кремний и хром уменьшают энергию дефекта упаковки Со-фазы (табл. 2).

**Таблица 2. Состав и структура Со-фазы [84]**

Химический состав Со-фазы*, % (по массе)			Период решетки Со (ГЦК), нм	Состав Со-фазы**	Энергия де- фекта упа- ковки, мДж/м <sup>2</sup>	Приме- чание
Со	W	Легирующий элемент				
89,8	10,20	–	0,3562	α	18	[84]
88,30	11,55	> 0,15 Ti	0,3563	α	17	[67]
88,35	11,50	> 0,15 Ta	0,3562	α	8,5	[67]
67,74	12,06	20,20 Ni	0,3563	α	30	[85]
89,73	9,04	1,23 Si	0,3550	α+ε	6	[79]
69,59	9,19	21,22 Re	0,3576	α+ε	5	[86]
90,1	4,0	2,3 Cr 3,1 Si	–	α+ε	5	[84]

\* Химический состав приведен без учета растворенного углерода.

\*\* α – Со (ГЦК), ε – Со (ГПУ).

Появление большого количества Со (ГПУ) уменьшает циклическую прочность WC–Со твердых сплавов [85]. В табл. 3 приведены свойства WC–Со твердых сплавов, легированных кремнием и никелем. Из приведенных данных следует, что совместное действие легирующих элементов (Si и Ni) на состав и структуру контактной WC/WC- и межфазной WC/Со-поверхностей и на Со-фазу позволяет увеличить усталостную прочность твердосплавных изделий.

**Таблица 3. Свойства WC–6Со твердых сплавов, легированных Si и Ni [87]**

Образец	$H_c$ , кА/м	$HV$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$R_{cm}$ , ГПа	$A_{tot}$ , МДж/м <sup>3</sup>	$\lambda$	$K_{th}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$K_{fc}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
WC–6Со	8,1	14,1	15±0,4	4,2	121	2,6	8,1±0,4	11,8±0,5
WC–6Со,Ni	8,2	14,0	16±0,4	4,2	130	3,0	8,8±0,4	12,3±0,6
WC–6Со,Ni,Si	8,2	14,1	16±0,4	4,2	135	3,2	9,1±0,4	12,6±0,6

Примечание.  $H_c$  – коэрцитивная сила;  $HV$  – твердость;  $K_{Ic}$  – трещиностойкость;  $R_{cm}$  – предел прочности при сжатии;  $A_{tot}$  – общая работа деформации;  $K_{th}$  – пороговый коэффициент интенсивности напряжений;  $K_{fc}$  – критический коэффициент интенсивности напряжений;  $\lambda$  – коэффициент энергопоглощаемости [88].

В настоящее время актуальной проблемой является получение наноструктурированных WC–Со спеченных твердых сплавов. В период спекания этих сплавов происходит интенсивный рост частиц WC. Применение ингибиторов роста частиц WC (V, Cr, Nb, Ta), а также интенсивных технологий спекания (HIP, SPS, HFHS, PPS, UPRC) не дали положительных результатов [30]. Одним из путей решения этой проблемы является целенаправленное воздейст-

вие на состав и структуру контактной WC/WC- и межфазной WC/Co-поверхностей. Расчеты [35] показали, что в наночастице размером 10 нм объем поверхностного слоя составляет 15 %. Удельная площадь наночастиц WC размером 20 нм равна  $2,7 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Это означает, что контактная WC/WC- и межфазная WC/Co-поверхности оказывают существенное влияние на формирование структуры наноструктурированных WC–Co спеченных твердых сплавов. Чтобы подавить рост наночастиц необходимо устранить массообмен ее компонентов с окружающей средой [38]. Для решения этой проблемы в наноструктурированных WC–Co спеченных твердых сплавах в [35] предложено покрывать частицы WC нитридами переходных металлов IV–VI групп периодической системы химических элементов. Положительные результаты в этом направлении получено в [89], где покрыли частицы WC нитридом титана.

Спеченные твердые сплавы являются основой мезоструктурной композиции алмаз–WC–Co. В композиции алмаз–WC–Co частицы алмаза размерами 400–900 мкм размещены в WC–Co твердосплавной матрице (рис. 4).

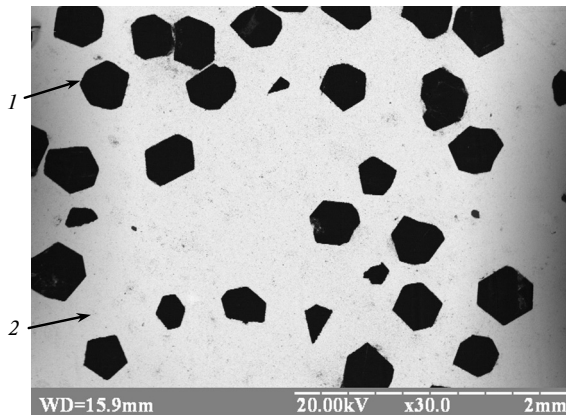


Рис. 4. Структура композиции алмаз–WC–Co: 1 – алмаз; 2 – WC–Co [84].

Композит алмаз–WC–Co получают путем горячего прессования при температурах 1450–1550 °С и давлении 30–40 МПа [90]. В этих условиях происходит полиморфное превращение алмаз → графит, в результате чего на межфазной поверхности алмаз/WC–Co-матрица образуются включения графита [84]. Появление включений графита отрицательно сказывается на износостойкости композита алмаз–WC–Co при его взаимодействии с горной породой.

При формировании межфазной поверхности алмаз/WC–Co-матрица одной из главных проблем является удаление включений графита [91]. Для этого необходимо создать условия, в которых в системе алмаз–WC–Co включения графита являются нестабильной фазой, при этом должны протекать процессы, в результате которых будет исчезать неустойчивая фаза – графит, и появляться новые устойчивые карбидные фазы. В [92] получены термодинамические функции, которые определяют условия растворения неустойчивой фазы, химического взаимодействия компонентов в системе с последующим образованием новой фазы. Термодинамические условия, сформулированные в [92], выполняются, если в WC–Co-матрицу ввести CrSi<sub>2</sub> [93]. Дисилицид хрома в системе алмаз–WC–Co является неустойчивым соединением. При взаимодействии CrSi<sub>2</sub> с атомами углерода образуются устойчивые карбидные фазы SiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, в результате чего включения графита на межфазной поверхно-

сти алмаз–WC–Co-матрица исчезают, что позволило сформировать более совершенную структуру контактной поверхности алмаз/WC–Co-матрица. Механизм и кинетика формирования поверхности алмаз/WC–Co-матрица освещены в [94].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных в последние годы исследований разработана термодинамика формирования структуры композиционных материалов в период твердо- и жидкофазного спекания WC–Co спеченных твердых сплавов. Обоснованы условия, при которых устойчивыми являются контактные или межфазные поверхности, получено выражение, устанавливающее взаимосвязь параметров структуры WC–Co спеченных твердых сплавов с изменением контактной поверхности в процессе консолидации частиц. Частицы являются объектами с замкнутой поверхностью. Для этих объектов получены выражения двугранного угла и давления Лапласа.

Термодинамические исследования хорошо согласуются с результатами экспериментальных работ по формированию межкарбидной WC/WC- и межфазной WC/Co-поверхностей в период твердо- и жидкофазного спекания спеченных твердых сплавов WC–Co. В экспериментальных исследованиях недостаточно учитывается анизотропия поверхностных свойств кристаллов WC, а также условия формирования их равновесной геометрической формы, образование равновесных или неравновесных двугранных углов. В настоящее время основное количество научных публикаций посвящено изучению условий формирования межкарбидных WC/WC- и межфазных WC/Co-поверхностей в WC–Co спеченных твердых сплавах на микроуровне. Недостаточно изученными остаются состав и структура карбидных и межфазных поверхностей в наноструктурированных WC–Co твердых сплавах.

Используя передовые методы исследований (ТЕМ, ТЕМ/EDX, SEM, EBSD, АРТ), изучена структура и состав контактных WC/WC- и межфазных WC/Co-поверхностей, установлено, что на некоторых контактных поверхностях WC/WC находится слой атомов кобальта, а также атомы легирующих элементов Ti, Zr, V, Cr, Mo, Nb, Si, Ni, Fe. Эти элементы обнаружены также на межфазной поверхности WC/Co.

По мнению авторов настоящего обзора, особое внимание следует уделить исследованиям структуры и состава контактных и межфазных поверхностей в спеченных твердых сплавах (Ti, W, Ta)C–WC–Co и (Ti, W, Nb)C–WC–Co.

Анализ опубликованных результатов исследований показал, что одним из эффективных методов влияния на состав и структуру карбидных WC/WC- и межфазных WC/Co-поверхностей является легирование спеченных твердых сплавов поверхностно активными элементами. При использовании этого метода WC–Co твердые сплавы с превосходными свойствами могут быть получены в результате комплексного воздействия легирующих элементов как на состав и структуру контактных и межфазных поверхностей, так и на объемные фазы WC и Co.

Термодинамические исследования позволили обосновать эффективный метод формирования структуры контактной поверхности алмаз/WC–Co-матрица путем введения нестабильных соединений в систему алмаз–WC–Co. Этот метод позволяет провести глубокие структурные изменения в композиционном материале, в результате которых распадаются и исчезают неустойчивые фазы и зарождаются новые, более устойчивые в заданных условиях.

В настоящее время актуальными являются исследование связи состава и структуры межкарбидных и межфазных поверхностей с физико-механическими свойствами WC–Co, (Ti,W,Ta)C–WC–Co, (Ti,W,Nb)C–WC–Co твердых сплавов и их эксплуатационными характеристиками.

*На основі аналізу опублікованих результатів досліджень отримано термодинамічні функції, які описують процеси формування міжкарбидних і міжфазних поверхонь в період твердо- і рідкофазного спікання WC–Co спечених твердих сплавів. На сьогодні досягнуто певні успіхи в дослідженні структури і складу міжкарбидних WC/WC та міжфазних WC/Co поверхонь, розроблено технології, які дозволяють активно впливати на склад і структуру цих поверхонь. Відмічено, що мало вивчено склад і структуру міжкарбидних і міжфазних поверхонь (Ti,W,Ta)C–WC–Co і (Ti,W,Nb)C–WC–Co твердих сплавів. Актуальними залишаються дослідження по впливу складу й структури міжкарбидних і міжфазних поверхонь на фізико-механічні властивості спечених твердих сплавів та їх експлуатаційні характеристики.*

**Ключові слова:** спечені тверді сплави, контактні й міжфазні поверхні, термодинаміка, структура.

*Based on the analysis of published studies, thermodynamic functions describing the processes of the formation of intercarbide and interface surfaces during the solid- and liquid-phase sintering of WC–Co hard alloys. At present a certain progress in studies of the structure and composition of intercarbide WC/WC and interface WC/Co surfaces is attained, the technologies are developed that allow affecting the composition and structure of these surfaces. It is noted that the composition and structure of intercarbide and interface surfaces (Ti, W, Ta)C–WC–Co and (Ti, W, Nb)C–WC–Co of hard alloys are not adequately investigated. The studies on the influence of the composition and structure of intercarbide and interface surfaces on physico-mechanical properties of sintered hard alloys and their operational characteristics remained urgent.*

**Keywords:** sintered hard alloys, contact and interface surfaces, thermodynamics structure.

1. *Brookes Kenneth J. A.* World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials. – United Kingdom: Int. Carbide Data, Metal Powder Industry, 1992. – 464 p.
2. *Третьяков В. И.* Основы металлургии и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
3. *Upadhyaya G. S.* Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties, and Testing. Noyes Publications. – Westwood, New Jersey, USA, 1988. – 436 p.
4. *Azcona I., Ordóñez A., Sánchez J. M., Castro F.* Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals // J. Mater. Sci. – 2002. – **37**, N 19. – P. 4189–4195.
5. *Sivaprahasam D., Chandrasekar S. B., Sundaresan R.* Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by sparkplasma sintering // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2007. – **25**, N 2. – P. 144–152.
6. *Kim H. C., Shon I. J., Jeong I. K. et al.* Rapid sintering of ultra fine WC and WC–Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties // Metal Mater. Int. – 2007. – **13**, N 1. – P. 39–45.
7. *Michalski A., Siemiaszko D.* Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2007. – **25**, N 2. – P. 153–158.
8. *Wang X., Fang Z., Sohn H. Y.* Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process // Proc. of the 2007 Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials / Ed. J. Engquist. – Denver, US, 2007. – P. 8–10.
9. *Майстренко А. Л.* Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. – К.: Наук. думка, 2014. – 341 с.
10. *Lisovsky A. F., Bondarenko N. A.* The role of interphase and contact surfaces in the formations of structures and properties of diamond–(WC–Co) composites. A review // J. Superhard Mater. – 2014. – **36**, N 3. – P. 145–155.
11. *Fry P. R., Garrett G. G.* Fatigue crack growth behaviour of tungsten carbide – cobalt hardmetals // J. Mater. Sci. – 1988. – **23**. – P. 2325–2338.

12. *Schleinkofer U., Sockel H. G., Görting K., Heinrich W.* Fatigue of hard metals and cermets – new results and a better understanding // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1997. – **15**, N 1–3. – P. 103–112.
13. *Gurland J.* The Fracture Strength of Sintered WC–Co Alloys in Relation to Composition and Particle Spacing // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1963. – **227**, N 10. – P. 1146–1150.
14. *Lay S., Vicens J., Osterstock F.* High temperature creep of WC–Co alloys. // *J. Mater. Sci.* – 1987. – **22**, N 4. – P. 1310–1322.
15. *Sigl L. S., Exner H. E.* Experimental study of the mechanics of fracture in WC–Co alloys // *Metall. Trns. A.* – 1987. – N 7–12. – P. 1299–1308.
16. *Schmid H. G., Mari D., Benoit W., Bonjour C.* The mechanical behavior of cemented carbides at high temperatures // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1988. – **106**, N 1–2. – P. 3453–351.
17. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of the formation of composite material structures. A review // *J. Superhard Mater.* – 2015. – **37**, N 6. – P. 363–374.
18. *Gibbs J. W.* The Collected Works. – New York: Longmans, Green and Co, 1928.
19. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // *Sci. Sintering.* – 2002. – **34**. – P. 135–142.
20. *Missol W.* Przyczyny wyciekania ołowiu podczas spiekania lozyskowych brązów ołowiwowych // *Praci Instytutu Hutnizse.* – 1965. – **17**, N 5. – S. 271–285.
21. *Warren R.* Determination of the interfacial energy ratio in two-phase systems by measurement of interphase contact // *Metallography.* – 1976. – **9**, N 3. – P. 183–191.
22. *Гнатенко І. О.* Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамів твердих сплавів і визначення впливу технологічних факторів на нього. – Авторефер. дис. ... канд. техн. наук. – К., 2016. – 23 с.
23. *Lisovsky A. F.* Deconsolidation of polycrystalline skeletons in sintered composite materials // *Mater. Sci. Forum. Sinter. Fund.* – 2009. – **624**. – P. 43–56.
24. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of the particle consolidation in a three-phase system // *J. Superhard Mater.* – 2007. – **29**, N 4. – P. 224–227.
25. *German R. M.* Sintering theory and practice. – New York: Wiley, 1996.
26. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of sintering composite materials with the liquid phase present // *J. Superhard Mater.* – 2011. – **33**, N 3. – P. 166–172.
27. *Gurland J.* The measurement of grain contiguity in two-phase alloys // *Trans. AIME.* – 1958. – **212**. – P. 452–455.
28. *Smith C. S.* Grain, phases and interfaces: An interpretation of microstructure // *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.* – 1948. – **175**. – P. 15–51.
29. *Lisovsky A. F.* Thermodynamic interpretation of a dihedral angle in composite materials // *Sci. Sintering.* – 2004. – **36**, N 2. – P. 81–86.
30. *Fang Z. Zak, Wang Xu, Ryu Taegong. et al.* Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2009. – **27**. – P. 288–299.
31. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Рос. хим. журнал.* – 2002. – **46**, № 5. – С. 50–56.
32. *Андрієвський Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах // *Физика металлов и металловедение.* – 1999. – **88**, № 1. – С. 50–73; 2000. – **89**, № 1. – С. 91–112.
33. *Lisovsky A. F.* On the use of thermodynamics to study nanoparticles // *J. Superhard Mater.* – 2007. – **29**, N 5. – P. 281–286.
34. *Андрієвський Р. А., Рагуля А. В.* Наноструктурные материалы. – М.: Academia, 2005. – 192 с.
35. *Lisovsky A. F.* On the development of nanostructured WC–Co hard alloys // *J. Superhard Mater.* – 2010. – **32**, N 6. – P. 389–395.
36. *Грязнов В. Г., Карпелов А. Е., Романов А. Е.* О кристаллической устойчивости дислокаций в микрокристаллах // *Письма ЖТФ.* – 1989. – **15**, № 2. – С. 39–44.
37. *Gryaznov V. G., Polonsky I. A., Romanov A. E., Trusov L. I.* Size effect of dislocation stability in nanocrystals // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **44**. – P. 42–46.
38. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of the consolidation of nanoparticles and a macroparticle // *Sci. Sintering.* – 2010. – **42**, N 1. – P. 15–24.
39. *Spriggs G. E.* History of fine grained hardmetal // *Int. J. Refract. Metal Hard Mater.* – 1995. – **13**, N 5. – P. 241–251.

40. Hojo J., Oku T., Kato A. Tungsten carbide powders produced by the vapor phase reaction of the  $WCl_6-CH_4-H_2$  system // *J. Less-Common Metal.* – 1978. – **59**, N 1. – P. 85–95.
41. Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. – М.: Гостехиздат, 1952. – 343 с.
42. Семченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
43. Warren R. Carbide Grain Shape in Cemented Carbide Alloys of Cubic Refractory Carbides // *J. Inst. Metals.* – 1972. – **100**, N 6. – P. 176–181.
44. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.
45. Lisovsky F. On the Application of Laplace Pressure in the Science of Sintering // *Sci. Sintering.* – 2010. – **42**. – P. 357–362.
46. Lisovsky A. F. On the Imbibition of Metal Melts by Sintered Carbides // *Powder Met. Int.* – 1987. – **19**, N 5. – P. 18–21.
47. Gurland J. Observation on the structure and sintering mechanism of cemented carbides // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1959. – **215**, N 4. – P. 601–608.
48. Lay S., Allibert C. H., Christensen M., Wahnström G. // Morphology of WC grains in WC–Co alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – **486**. – P. 253–261.
49. Christensen M., Wahnström G., Lay S., Allibert C. H. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape // *Acta Materialia.* – 2007. – **55**. – P. 1515–1521.
50. Slabanja M., Johansson S. A. E., Wahnström G. Energetics and structure of interfaces in wc-co alloys from first principles calculations // *Proc. 17th Int. Plasee Seminar 2009 / Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz.* – Wattens, Austria: Plasee AG, 2009. – V. 2. – HM2/1–11.
51. Бондаренко В. П., Юрчук Н. А., Прокопів Н. М. и др. Начала феноменологии формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах WC–Co // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2009. – Вып. 12. – С. 375–381.
52. Минаев Ю. А., Жуховицкий А. А. О границах применимости гипотезы о мономолекулярности поверхностного слоя // *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.* – К.: Наук. думка, 1972. – С. 159–163.
53. Галь В. В. О толщине поверхностного слоя в явлении диффузии и гипотезе мономолекулярности границы раздела фаз // *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.* – К.: Наук. думка, 1972. – С. 246–247.
54. Shiqua Zhou, Wei Zhao, Weihao Xiong, Hong Zhongguo. Thermodynamics of the formation of contiguity between ceramic grains and interface structures of Ti(C,N)-based cermets // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2009. – **27**. – P. 740–746.
55. Henjered A., Hellsing M., Andrén H.-O., Norden H. Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC–Co-base cemented carbides // *Mater. Sci. Technol.* – 1986. – V. 2. – P. 847–855.
56. Weidow J., Andrén H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with small V, Cr or Mn additions // *Acta Mater.* – 2010. – **58**. – P. 3888–3894.
57. Taniuchi T., Okada K., Tanase T. Sintering behavior of VC-doped micro-grained cemented carbide // *Proc. 14th Int. Plansee Seminar 1997 / Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz.* – Wattens, Austria: Plansee AG, 1997. – V. 2. – P. 644–657.
58. Östberg G., Buss K., Christensen M. et al. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2006. – **24**. – P. 145–154.
59. Henjered A., Hellsing M., Andres H. O., Norden H. The presence of cobalt at WC/WC interfaces // *Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, 23–28 Sept. 1984.* – Bristol: Boston, 1986. – P. 303–309.
60. Weindow J., Andrén H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2011. – **29**, N 1. – P. 38–43.
61. Weidow J., Zackrisson J., Jansson B., Andrén H.-O. Characterisation of WC–Co with cubic carbide additions // *Ibid.* – 2009. – **27**. – P. 244–248.
62. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V. On the use of the MMI-phenomenon for the formation of nanostructures in WC–Co cemented carbides // *Ibid.* – 1997. – **15**, N 4. – P. 227–235.
63. Almond E. A., Roebuck B. Very-fine-grained hardmetals // *Eur. Res. Mater. Substit.: Proc. Final. Contr. Meet., Brussels, 9–11 Dec. 1986.* – London, New York, 1988. – С. 427–444.



64. Okada K., Osaka A. Microstructural study on the grain growth inhibition of VC-doped WC-Co cemented carbides // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2017. – **62**, Part B. – P. 149–154.
65. Lisovsky A. F. On the formation of a refractory skeleton in composite materials. A review // *J. Superhard Mater.* – 2013. – **35**, N 2. – P. 65–76.
66. Ковальский А. Е., Пивоваров Л. Х. Рентгеноструктурные исследования цементирующей фазы металлокерамических сплавов карбид вольфрама–кобальт // *Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо.* – 1959. – № 6. – С. 113–120.
67. Лисовский А. Ф., Ткаченко Н. В. Субструктура спеченных твердых сплавов WC-Co, легированных переходными металлами по технологии обработки металлическими расплавами // *Порошк. металлургия.* – 1997. – № 11–12. – С. 76–83.
68. Lisovsky F., Gracheva T. E. Some special features of the mass transfer of the liquid phase in composite materials based on tungsten and titanium carbides // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 1987. – **53**, N 1. – P. 807–709.
69. Бондаренко В. П. Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали: В 2 т. // *Прогресивні матеріали і технології.* – К.: Академперіодика, 2003. – Т. 2. – С. 219–251.
70. Бондаренко В. П., Гнатенко И. А. Перспективы управления процессом формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 423–437.
71. Лантев А. В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC-Co при твердофазном спекании. I. Эволюция геометрической структуры // *Порошк. металлургия.* – 2007. – № 9/10. – С. 3–13.
72. Kutazawa Masuji. Mechanism of crystal growth and coalescence of tungsten carbide in the presence of cobalt liquid phase // *Mater. Transact. JIM.* – 1990. – **31**, N 8. – P. 685–688.
73. Лантев А. В., Пономарев С. С., Очкас Л. Ф. Особенности структуры и свойства 84 % WC–16 % Co, полученного горячим прессованием в твердой и жидкой фазах. // *Порошк. металлургия.* – 2000. – № 11–12. – С. 103–116.
74. Lisovsky A. F. MMI-phenomenon: scientific substantiation and practical application // *J. Superhard Mater.* – 2001. – **23**, N 1. – P. 1–8.
75. Lisovsky A. F. Some problems use of the phenomenon of metal melts imbibition of sintered composites // *Powder Metall. Int.* – 1989. – **21**, N 6. – P. 7–9.
76. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials. // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 1990. – **33**, N 8. – P. 1599 – 1603.
77. Lisovsky A. F. Mass transfer of liquid phase in sintered composite materials when interacting with metal melts // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1989. – **8**, N 2. – P. 133–136.
78. Lisovsky A. F., Gracheva T. E. Some peculiarities of structure formation of (Ti,W)C–WC–Co sintered carbides when interacting with metal melts // *Ibid.* – 1992. – **11**. – P. 83–87.
79. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V. Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // *Powder Metall. Int.* – 1991. – **23**, N 3. – P. 157–161.
80. Lisovsky A. F., Gracheva T. E., Kulakovsky V. N. Composition and properties of (Ti,W)C–WC–co sintered carbides alloyed by MMT-process // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1995. – **13**. – P. 379–383.
81. Ковальский А. Е., Пивоваров Л. Х. Рентгеноструктурные исследования цементирующей фазы металлокерамических сплавов карбид вольфрама – кобальт // *Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо.* – 1959. – № 6. – С. 113–120.
82. Manlang L., Xiaoying H., Shitian D. et. al. Diffraction-contrast analysis of WC–Co Microstructure and deformation process // *Int. J. Refract. Met. Hard Met.* – 1983. – **2**, N 3. – P. 129–132.
83. Sarin V. K., Johannesson T. On the deformation of WC–Co cemented carbides // *Metal Sci.* – 1975. – **9**. – P. 472–476.
84. Lisovsky A. F., Bondarenko N. A., Davidenko S. A. Structure and properties of the diamond–WC–6Co composite doped by 1.5 wt % of CrSi<sub>2</sub> // *J. Superhard Mater.* – 2016. – **38**, N 6. – P. 382–392.
85. Vassel C. H., Krawitz A. D., Drake E. F., Kenik E. A. Binder deformation in WC–(Co,Ni) cemented carbide composites // *Metallurg. Trans. A.* – 1985. – **16**. – P. 2309–2317.
86. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V., Kebko V. Structure of a binding phase in re-alloyed WC–Co cemented carbides // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1991. – **10**, N 1. – P. 33–36.

87. *Lisovsky A. F.* Some speculations on an increase of WC–Co cemented carbide service life under dynamic loads // *Ibid.* – 2003. – **21**. – P. 63–67.
88. *Лебедев А. А., Чечин Э. В.* К выбору допускаемых напряжений при расчете конструкций по критерию статистической прочности // *Проблемы прочности.* – 1980. – № 4. – С. 32–34.
89. *Toth R. E., Smid I., Sherman A. et al.* Tough-coated hard powders for hardmetals of novel properties // *Proc. 15th Int. Plansee Seminar / Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner.* – Reutte: Plansee Holding AG, 2001. – **2**. – P. 306–325.
90. *Бондаренко Н. А., Жуковский Ф. Н., Мечник В. А.* Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
91. *Lisovsky A. F.* Formation of mesostructure in WC–Co cemented carbides. A review // *Sci. Sintering.* – 2011. – **43**, N 2. – P. 161–173.
92. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of a new phase formation in a composite material // *J. Superhard Mater.* – 2016. – **38**, N 4. – P. 230–234.
93. *Lisovsky A. F., Bondarenko N. A.* Thermodynamic study of the doping of the diamond–WC–Co composition with silicides of transition metals // *Ibid.* – 2012. – **34**, N 4. – P. 39–242.
94. *Бондаренко Н. А., Лисовский А. Ф.* О механизме формирования структуры межфазной поверхности композиции алмаз–WC–Co // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – Вып. 19. – С. 227–233.

Поступила 09.10.17