

# Получение, структура, свойства

УДК 620.22:669.018.25

**А. Ф. Лисовский\***, **Н. А. Бондаренко\*\*** (г. Киев)

\**lisovsky@ism.kiev.ua*

\*\**bond@ism.kiev.ua*

## **Роль межфазных и контактных поверхностей в формировании структуры и свойств композиции алмаз–(WC–Co). Обзор**

*Проведен анализ опубликованных работ, посвященный теоретическим и экспериментальным исследованиям формирования структуры межфазных и контактных поверхностей, а также их влияния на свойства композиции алмаз–(WC–Co). Описаны составы и структура поверхностей WC/WC, WC/Co, алмаз/(WC–Co), рассмотрены технологии, позволяющие влиять на формирование структуры этих поверхностей, и предложены пути последующих исследований в этой области материаловедения.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, структура, межфазные поверхности.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Композиция алмаз–(WC–Co) состоит из алмазных частиц размерами 200–900 мкм, которые размещены в WC–Co-твердом сплаве. Спеченный твердый сплав WC–Co состоит из частиц WC размерами 1–5 мкм и связующей Co-фазы, которые образуют контактную WC/WC и межфазную WC/Co-поверхности. Свойства и работоспособность композиции алмаз–(WC–Co) зависят от состава и структуры алмазных частиц, спеченного твердого сплава WC–Co, а также от состава и структуры поверхности алмаз/(WC–Co) [1]. На свойства спеченного твердого сплава WC–Co существенное влияние оказывают контактная WC/WC- и межфазная WC/Co-поверхности, в частности на предел прочности при изгибе [2], предел текучести [3] и усталостную прочность [4, 5].

В настоящее время достаточно глубоко изучено влияние объемных фаз (алмаза, WC, Co) на свойства композиции алмаз–(WC–Co) [6] и имеется ограниченное количество исследований по влиянию поверхностей WC/WC, WC/Co, алмаз/(WC–Co).

Комплексное воздействие на состав и структуру поверхностей WC/WC, WC/Co, алмаз/(WC–Co) позволит улучшить эксплуатационные характеристики

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, Н. А. БОНДАРЕНКО, 2014

ки композиции алмаз-(WC-Co). В этой связи возникла необходимость обобщить экспериментальные и теоретические исследования и определить перспективные пути последующих исследований в этой области.

На первом этапе рассмотрим формирование структуры поверхности алмаз/(WC-Co), а на втором этапе – влияние контактных WC/WC и межфазных WC/Co поверхностей на формирование структуры и свойств WC-Co-твердого сплава.

#### СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗ/(WC-Co)

Композицию алмаз-(WC-Co) получают методом горячего прессования. Окончательная структура композиции формируется при давлениях 25–32 МПа и температурах 1650–1800 К. При этих температурах в WC-Co-твердом сплаве Co-фаза находится в жидком состоянии. В условиях горячего прессования алмаз термодинамически нестабильный, поэтому происходит превращение алмаза в стабильную фазу – графит. Сначала на поверхности кристаллов алмаза формируются кластеры, из которых затем образуются зародыши новой устойчивой фазы – графита. Таким путем на поверхности кристалла алмаза формируется слой графита. Образовавшийся графит взаимодействует с расплавом Co-фазы. При температурах спекания 1650–1800 К графит растворяется в расплаве кобальта. Согласно диаграмме равновесного состояния системы W-C-Co, в расплаве кобальта при температуре 1650 К содержание углерода составляет 2,1–2,3 % (по массе). При охлаждении содержание углерода в Co-фазе снижается и при температуре 300 К составляет ~ 0,06 % (по массе) [7]. Это означает, что при охлаждении композиции алмаз-(WC-Co) от температуры спекания до комнатной температуры на поверхности алмаз/(WC-Co) из Co-фазы выделяется вторичный графит. Необходимо отметить, что поверхность кристаллов алмаза не является гладкой, на ней находятся пирамиды и ступени роста кристалла, наблюдается выход винтовых дислокаций и т. п. В связи с этим зона контакта алмаз/(WC-Co) имеет полости, незаполненные WC-Co-твердым сплавом [8]. Попытка описать структуру композиции алмаз-(WC-Co) с учетом существования поверхности алмаз/(WC-Co) предпринята авторами [9]. По их мнению, между кристаллом алмаза и WC-Co-твердым сплавом находится зона контактного взаимодействия алмаза с твердым сплавом толщиной до 5 мкм, затем следует зона пластичного материала толщиной 4–5 мкм и однородная прочная зона твердого сплава. Экспериментальных данных по структуре и составу этих зон в [9] не представлено.

С привлечением методов оптической, растровой (РЭМ), просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа в [10] детально изучены состав и структура поверхности алмаз/(WC-Co). В результате выполненных исследований на поверхности алмаз/(WC-Co) были обнаружены включения разупорядоченного графита и скопления неалмазного углерода с особой микропластинчатой субструктурой. Рентгеноспектральным анализом установлено, что в объеме WC-Co-твердого сплава, контактирующего с кристаллом алмаза, содержание Co-фазы ниже, чем в объеме WC-Co сплава, удаленного от зоны контакта. Толщина контактной зоны алмаз/(WC-Co) составляет ~ 3 мкм [10]. Термический коэффициент линейного расширения алмаза при температуре 300 К составляет  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11], а WC-Co-твердого сплава –  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12]. Это означает, что в период охлаждения композиции после затвердевания Co-фазы в частицах алмаза возникают напряжения сжатия, а в объеме WC-Co-твердого сплава, прилегающего к кри-

сталлу алмаза, – напряжения растяжения. Таким образом, WC–Co-твердый сплав обжимает кристаллы алмаза.

Структура контактной зоны алмаз/(WC–Co) свидетельствует о том, что между частицами алмаза и WC–Co-твердым сплавом существует слабое адгезионное взаимодействие. При разрушении образцов, изготовленных из композиции алмаз–(WC–Co), трещина проходит по слабой границе алмаз/(WC–Co), при этом часть кристаллов алмаза удаляется из матрицы [8]. На основании результатов исследований морфологии излома образцов, изготовленных из композиции алмаз–(WC–Co), авторы [1] пришли к заключению, что в изучаемой композиции кристаллы алмаза удерживаются механически в результате их защемления WC–Co-твердым сплавом.

В композиции алмаз–(WC–Co) рабочими элементами являются кристаллы алмаза, которые разрушают горную породу. Работоспособность этой композиции зависит от удержания кристаллов алмаза WC–Co-твердым сплавом. Слабая связь кристалла алмаза с WC–Co-твердым сплавом, прежде всего, обусловлена выделениями графита и неалмазного углерода на поверхности. Для уменьшения их содержание на поверхности были использованы методы интенсивного спекания – электроимпульсного [13] и спекания в условиях ударно-волнового воздействия [14]. Однако эти методы только частично решали вышеуказанную проблему. Наиболее эффективным оказался метод введения в шихту композиции алмаз–(WC–Co) карбидообразующих элементов, в частности CrB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> [1].

Хром и бор вступали во взаимодействие с графитом и неалмазным углеродом в контактной зоне алмаз/(WC–Co), образуя карбиды, в результате чего в этой зоне содержание графита было незначительным, площадь контакта алмазных кристаллов с WC–Co-твердым сплавом существенно превосходила таковую в образцах, изготовленных из композиции алмаз–(WC–6Co) [10]. В композиции алмаз–(WC–Co–CrB<sub>2</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) в зоне контакта кристаллов алмаза и WC–Co-твердого сплава выявлено [8, 10] незначительное количество включений графита. По-видимому, это был вторичный графит, который выделился из Co-фазы при охлаждении образцов.

Необходимо отметить, что введение карбидообразующих элементов в расплав кобальта уменьшает величину угла смачивания алмаза и, соответственно, увеличивается работа адгезии [15]. Таким образом, введение карбидообразующих элементов хрома и бора существенно уменьшило содержание графита в зоне контакта алмаз/(WC–Co), увеличило площадь их контакта и адгезию кристаллов алмаза к WC–Co-твердому сплаву. Это способствовало улучшению удержания кристаллов алмаза в WC–Co-твердом сплаве и, как результат, увеличению в два раза работоспособности композиции алмаз–(WC–Co–CrB<sub>2</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) по сравнению с композицией алмаз–(WC–Co). Линейная интенсивность изнашивания образцов, изготовленных из композиции алмаз–(WC–Co), составила  $1752 \cdot 10^{-6}$  г/м, а образцов алмаз–(WC–Co–CrB<sub>2</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) –  $767 \cdot 10^{-6}$  г/м [10].

Следует обратить внимание на малую растворимость бора в Co-фазе. При температуре 1375 К в твердом кобальте растворяется ~ 1 % (по массе) бора [16]. Это означает, что в шихту WC–6Co можно вводить незначительное количество борсодержащих элементов. Избыточное количество бора в WC–Co твердом сплаве ведет к образованию боридов кобальта и, соответственно, к снижению объемного содержания пластичной металлической связки. Это вызывает снижение прочности WC–Co-твердого сплава. На наш взгляд перспективными карбидообразующими добавками в WC–Co-твердые сплавы

являются силициды переходных металлов. Термодинамическими исследованиями [17] установили, что при введении  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  в композицию алмаз-(WC-Co) образуются следующие стабильные фазы –  $\text{CoSi}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{WSi}_2$ . Образование карбидных фаз способствует удалению графита с поверхности алмаз/(WC-Co). Кроме того, легирование кремнием WC-Co-твердого сплава улучшает его физико-механические свойства.

Проблема удержания кристаллов алмаза в WC-Co-твердом сплаве является также актуальной при изготовлении алмазных кругов, предназначенных для обработки изделий из спеченных твердых сплавов, полупроводников, керамики и т. п. В [18] получены положительные результаты при использовании кристаллов алмазов, предварительно покрытых различными металлическими пленками, содержащими Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Ti, Mo и другие металлы. Попытки использовать этот метод для изготовления композиции алмаз-(WC-Co) не решили проблемы удержания кристаллов алмаза. Основной причиной, не позволившей достичь поставленной цели, следует признать отсутствие детальных исследований по формированию структуры в зоне контакта алмаз/(WC-Co). При покрытии кристаллов алмазов металлами с высоким сродством к углероду, например Ti, Zr, Cr, Ta, в период спекания композиции на поверхности алмаза образуется плотный слой, состоящий из карбидов соответствующих металлов TiC, ZrC, TaC, который имеет слабое адгезионное взаимодействие с кристаллами алмазов. Пленки, образованные металлами с низким сродством к углероду, например Cu, Ni, Co, в период жидкофазного спекания композиции взаимодействуют с WC-Co-твердым сплавом, образуя жидкую прослойку вокруг кристалла алмаза, которая затем всасывается WC-Co-твердым сплавом.

Для решения этой проблемы на первом этапе необходимо определить условия, в которых жидкие металлические прослойки являются устойчивыми в композиции алмаз-WC-Co и на втором этапе определить оптимальное количество карбидообразующих элементов, которые необходимо ввести в эти прослойки. Первая задача решена в общем виде в [19, 20]. Используя термодинамический метод исследования, в [19] установлены условия существования жидких прослоек в двухфазной композиции, состоящей из тугоплавких частиц и жидкости. В спеченных твердых сплавах WC-Co, WC-Ni, NiC-Ni существует критический размер  $d_{\text{кр}}$  прослойки, выше которого жидкие прослойки неустойчивые, а ниже – устойчивые (рис. 1)

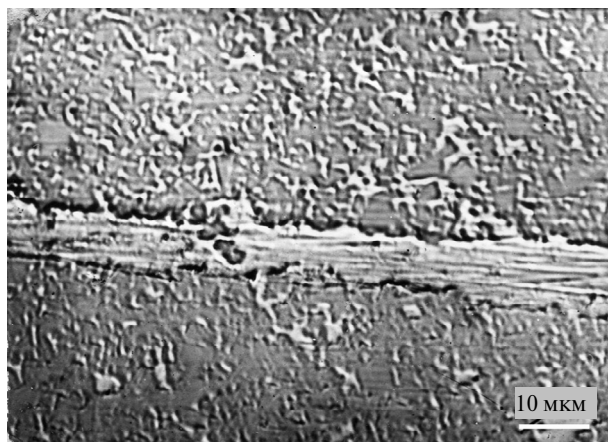


Рис. 1. Устойчивая прослойка никеля в композиции WC-20Ni.

Результаты исследований [19] были распространены на трехфазные композиции, в которых третья фаза представлена крупными кристаллами, размещенными в двухфазной композиции [20]. Используя результаты исследований [15, 19–22], в [23] рассчитана толщина устойчивых прослоек жидкости в композиции алмаз–(WC–Co) (табл. 1), что позволяет провести второй этап исследований.

**Таблица 1. Значения  $d_{кр}$ , для композиции алмаз–(WC–Co)**

Матрица	Состав матрицы, % (по массе)		Содержание жидкой фазы при температуре 1370 °С, % (по объему)	$S_V^{WC}$ , мкм <sup>2</sup> /мкм <sup>3</sup>	Толщина прослойки $d_{кр}$ , мкм
	Co	WC			
WC–4Co	3,85	96,15	9,1	2,9	2,2
WC–6CoM	5,90	94,10	13,8	3,6	2,1
WC–6Co	5,90	94,10	13,8	3,0	2,8
WC–6CoB	5,90	94,10	13,8	2,0	3,9
WC–8Co	7,60	92,40	17,5	3,2	3,0
WC–8CoB	8,20	91,80	18,7	2,1	4,3
WC–10Co	9,65	90,35	21,8	2,9	4,0
WC–10CoM	10,00	90,00	22,5	4,3	2,5
WC–11CoB	11,08	88,92	24,6	2,0	6,5
WC–15Co	14,30	85,70	31,1	2,6	6,2

Примечание.  $S_V^{WC}$  – удельная поверхность частиц WC.

### СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ WC/WC И WC/Co

Одной из характеристик контактных и межфазных поверхностей является удельная площадь поверхности  $S_V$ . Удельную площадь контактной и межфазной поверхностей определяют методами стереометрии путем наложения случайных секущих на шлиф композиции [24]. В спеченных твердых сплавах WC–Co точность определения удельной контактной ( $S_V^{WC/WC}$ ) и удельной межфазной ( $S_V^{WC/Co}$ ) поверхностей зависит от разрешающей способности микроскопа. Разрешающая способность оптических микроскопов не превышает 150 нм, поэтому прослойки Co-фазы толщиной менее 150 нм остаются невидимыми и, как следствие этого, получаются завышенные значения  $S_V^{WC/WC}$  и заниженные –  $S_V^{WC/Co}$ . Более высокую точность результатов получают, применяя метод дифракции обратно рассеянных электронов (electron backscatter diffraction – EBSD). Удельные поверхности  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$  зависят от объемного содержания фаз WC и Co, а также от размера частиц WC [25]. Под размером частиц  $d_{WC}$  исследователи подразумевают среднюю хорду сечения кристаллов WC на шлифе. Согласно результатам исследований [26], взаимосвязь между величинами  $S_V^{WC/WC}$ ,  $S_V^{WC/Co}$  и  $d_{WC}$  описывается выражениями  $S_V^{WC/WC} = 2V_{WC}C/d_{WC}$ ,  $S_V^{WC/Co} = 4V_{WC}(1-C)/d_{WC}$ .

Грани кристаллов WC и Co-фаза являются строительными элементами, совокупность которых создает межфазные и контактные поверхности в сплаве WC–Co. В этой связи представляется целесообразным рассмотреть струк-

туру кристаллов WC и Co, а также их граней. Карбид вольфрама WC имеет гексагональную кристаллическую решетку со следующими параметрами:  $a = 0,2906$  нм,  $c = 0,2837$  нм [27]. В расплаве кобальта вырастают равновесные кристаллы WC, имеющие форму призмы, габитусные грани которых формируются призматическими плоскостями  $\{10\bar{1}0\}$  и базовыми (0001) [28]. Кристаллы WC обладают ярко выраженной анизотропией поверхностных свойств.

В спеченных твердых сплавах WC–Co кобальтовая фаза – это твердый раствор вольфрама и углерода в кобальте. После охлаждения Co-фаза имеет кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку,  $a = 0,3553$ – $0,3560$  нм [29]. Кубическая структура Co-фазы неустойчива и под действием внешних нагрузок переходит в гексагональную (ГПУ) модификацию [30, 31]. Энергия дефекта упаковки Co-фазы составляет  $0,017$  Дж/м<sup>2</sup> [32], переход  $Co_{(ГЦК)} \rightarrow Co_{(ГПУ)}$  осуществляется мартенситным превращением или двойникованием.

Кристалл равновесной формы состоит из ядра и поверхностного слоя. В ядре кристалла имеются дефекты (вакансии, дислокации), количество которых соответствует условиям равновесия кристалла с внешней средой. Атомы поверхностного слоя имеют разорванные связи, в результате чего находятся в несимметричном силовом поле, поэтому в поверхностном слое отсутствует кристаллическая структура. В поверхностном слое количество вакансий также выше, чем в объеме кристалла [33]. В период формирования кристалла на его поверхность выходят дислокации. Число молекулярных слоев, из которых состоит поверхностный слой, для различных материалов колеблется в пределах 1,0–4,0 [34], толщина молекулярного слоя принимается равной периоду кристаллической решетки. Описанная выше структура определяет более высокую энергию поверхностного слоя по сравнению с энергией ядра кристалла. В системе WC–Co поверхностная энергия кристаллов WC при температурах 1400–1450 °C равна  $\gamma_{т.г} = 2,475 \pm 0,200$  Дж/м<sup>2</sup>, межфазной поверхности WC/расплав Co –  $\gamma_{т.ж} = 0,575 \pm 0,200$  Дж/м<sup>2</sup>, поверхности WC/WC –  $\gamma_{т.т} = 0,990 \pm 0,300$  Дж/м<sup>2</sup> [35]. Поверхностная энергия определяет равновесную форму кристалла и, соответственно, равновесное или неравновесное состояние межфазных поверхностей.

Структуру поверхности WC/WC можно представить как состоящую из двух поверхностных слоев контактирующих частиц WC, между которыми, как показали исследования [36], находятся атомы кобальта. Принимаем, что поверхностный слой частиц WC состоит из монослоя атомов вольфрама и углерода, при этом его толщина равна периоду решетки WC, толщина монослоя атомов кобальта – периоду решетки Co-фазы. Таким образом, в спеченных твердых сплавах минимальная толщина контактной поверхности WC/WC равна ~ 1 нм. На контактной поверхности WC/WC может находиться несколько одноатомных слоев кобальта. Эти слои относятся к поверхности WC/WC до тех пор, пока они не сформируют кристаллическую структуру Co-фазы. Согласно исследованиям [37], в гранецентрированных кристаллах слой толщиной до 1,2 нм не имеет кристаллической структуры. Это означает, что максимальная толщина контактной поверхности WC/WC, в которой отсутствует кристаллическая решетка, составляет ~ 2 нм. Эта зона обладает повышенной энергией, особыми термодинамическими, химическими, физическими и механическими свойствами. Из изложенного выше следует, что структура контактной поверхности формируется под влиянием состава и структуры объемных фаз WC и Co. Поверхность WC/Co включает поверхностные

слои кристалла WC и Co-фазы. Минимальная толщина межфазной границы WC/Co составляет ~ 0,7 нм.

В спеченных твердых сплавах WC–Co контактные и межфазные поверхности окончательно формируются в период жидкофазного спекания [38, 39], при этом кристаллы WC образуют двугранные углы. Равновесные двугранные углы образуются при следующем соотношении поверхностных энергий:  $\gamma_{т.т} < 2\gamma_{т.ж}$ . Равновесные кристаллы формируются в объеме жидкой фазы, поэтому количество жидкости должно быть достаточным, чтобы возникла пространственная конфигурация тугоплавких частиц с равновесными двугранными углами. В спеченных твердых сплавах WC–Co при жидкофазном спекании объем расплава кобальта недостаточный для формирования равновесных форм кристаллов WC. Например, в твердом сплаве WC–6Co при температуре 1370° C содержится 14 % (по объему) расплава кобальта и 86 % (по объему) кристаллов WC. Кристаллы WC имеют равновесную форму в виде призм. В этих условиях формируются неравновесные формы кристаллов WC, которые образуют неравновесные двугранные углы преимущественно 40°, 60° и 90° [40, 41]. Образование нескольких значений двугранных углов вызвано анизотропией поверхностных свойств кристаллов WC. Это означает, что поверхности WC/WC и WC/Co также являются неравновесными. Для таких поверхностей имеем следующее отношение поверхностей:  $\gamma_{т.т} > 2\gamma_{т.ж}$  [42]. Композиции, у которых  $\gamma_{т.т} > 2\gamma_{т.ж}$ , обладают свойством поглощать расплавы металлов [43].

В [44–46] установлено, что на межфазной границе WC/Co адсорбируются атомы V, Cr, Ta, Mn. Некоторые из этих элементов, например V, образует до четырех атомных слоев, Ta – 0,2 монослоя. В сплавах WC–Co, содержащих в жидкой фазе до 5 % (по массе) растворенного карбида тантала, при затвердевании Co-фазы на границе WC/Co образуются колонии дисперсных частиц (Ta,W)C размерами до 0,65 мкм [47].

В период охлаждения от температуры жидкофазного спекания Co-фаза кристаллизуется в виде частиц размерами 100–200 мкм, в объеме которых находятся частицы WC [29]. Частицы Co-фазы образуют контактную поверхность Co/Co. В научной литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных контактной границе Co/Co. Экспериментально границы Co/Co были установлены при изучении твердых сплавов электронной трансмиссионной микроскопией (рис. 2) [48]. Удельная площадь контактной поверхности Co/Co равна ~ 30 мкм<sup>2</sup>/мкм<sup>3</sup>, что в 20–30 раз меньше поверхностей WC/WC и WC/Co в твердом сплаве WC–6Co. По-видимому, заметного влияния на свойства твердых сплавов WC–Co границы Co/Co не оказывают.



Рис. 2. Структура границы Co/Co [48].

## СОСТАВ ПОВЕРХНОСТЕЙ WC/WC И WC/Co

Состав контактных поверхностей WC/WC определяется составами поверхностных слоев кристаллов WC. Количество атомов вольфрама и углерода на контактной поверхности WC/WC зависит от их плотности на грани кристалла WC и сочетания контактирующих граней. Из вышеизложенного следует, что поверхность WC/WC является неоднородной и состоит из областей, которые содержат различное количество W и C. Методами томографии атомного зондирования и трансмиссионной электронной микроскопии в сочетании с энергетическим дисперсионным анализом рентгеновского излучения установили, что в зоне контакта кристаллов WC находятся атомы кобальта [36]. Для получения высоких физико-механических свойств в спеченные твердые сплавы WC-Co вводят карбиды переходных металлов TiC, VC, NbC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. В период жидкофазного спекания эти карбиды частично или полностью растворяются в расплаве кобальта и принимают участие в формировании контактных WC/WC и межфазных WC/Co-поверхностей.

В [49–51] установлено, что элементы V и Cr выделяются на поверхности WC/WC. Наиболее полное исследование состава поверхностей WC/WC и WC/Co проведено в [50], где подтверждены ранее полученные результаты исследований состава контактных WC/WC и межфазных WC/Co поверхностей и установлено, что на этих поверхностях также выделяются Ti, Zr, Nb; получены новые результаты для композиций WC-(Ti,W)C-Co, WC-(Zr,W)C-Co, WC-(Nb,W)C-Co, WC-(Ta,W)C-Co. В [50] установлено, что примеси Fe, В и Р, которые присутствовали в исходных порошках WC и Co, адсорбируются на поверхности WC/WC. Из перечисленных выше элементов наиболее активным был ванадий, который создавал несколько монослоев в контактной зоне WC/WC, атомы Ti заполняли поверхность WC/WC на 28 %, Nb – на 11 %. Несмотря на высокую точность методов исследований и высокую разрешающую способность трансмиссионных электронных микроскопов, присутствие атомов Ta в контактной зоне WC/WC не было установлено. Этот феномен требует дальнейшего глубокого изучения. В композициях WC-(Ti,W)C-Co, WC-(Zr,W)C-Co, WC-(Nb,W)C-Co, WC-(Ta,W)C-Co на межфазных поверхностях WC/(Me,W)C обнаружено от 0,35 до 1,02 монослоев кобальта. Атомы примесей Cr, Fe и Р также были обнаружены на исследованных межфазных поверхностях.

На межфазной границе WC/Co следует ожидать присутствие атомов всех элементов, которые растворены в расплаве кобальта в период жидкофазного спекания твердых сплавов WC-Co. При охлаждении и кристаллизации Co-фазы растворимость элементов уменьшается, в результате чего они выпадают на поверхности WC/Co. Это положение подтверждено исследованиями [49–51], в которых на поверхности WC/Co обнаружены атомы Ti, Zr, V, Nb, Ta и Cr. Кроме адсорбированных атомов, на межфазной границе WC/Co наблюдается образование колоний субдисперсных частиц (Ta,W)C, (Nb,W)C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [47]. Слои атомов V, Ta и Cr на межфазной границе WC/Co препятствуют росту частиц WC в период жидкофазного спекания, поэтому эти элементы присутствуют во всех мелкодисперсных спеченных твердых сплавах WC-Co [52].

В [53] методом оже-спектроскопии обнаружен свободный углерод на межфазной поверхности WC/Co. По-видимому, это углерод, который выделился из Co-фазы в период охлаждения спеченных твердых сплавов. Присутствие свободного углерода на поверхности WC/Co отрицательно влияет на свойства WC-Co твердых сплавов. Введение в Co-фазу бора или кремния



позволит связать этот углерод в соответствующие карбиды и таким путем повысить свойства WC–Co-твердых сплавов.

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КОНТАКТНЫХ И МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC–Co

Физико-механические свойства твердых сплавов WC–Co зависят от объемного содержания фаз, размеров частиц WC, толщины прослоек Co-фазы, величины межфазной WC/Co и контактной WC/WC-поверхностей, их состава, структуры и состояния. Все эти величины взаимосвязаны. Например, увеличение содержания Co-фазы ведет к уменьшению контактной поверхности WC/WC и увеличению межфазной WC/Co (табл. 2). Совместное действие этих величин (WC, Co-фазы,  $S_V^{WC}$ ,  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$ ) оказывает влияние на физико-механические свойства спеченных твердых сплавов WC–Co (табл. 3), а также на механизм деформации и разрушения твердосплавных изделий [4, 5, 54].

**Таблица 2. Удельные площади поверхностей WC/Co и WC/WC в спеченных твердых сплавах WC–Co**

Образец	Состав фаз, % (по объему)		Удельные площади поверхностей, мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>			
	Co	WC	$S_V^{WC}$	$S_V^{WC/Co}$	$S_V^{WC/WC}$	Смежность
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

**Таблица 3. Физико-механические свойства спеченных твердых сплавов WC–Co**

Образец	$HV_{30}$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$R_{bm}$ , МПа	$R_{cm}$ , МПа	$R_c^{0,1}$ , МПа	$\epsilon$ , %	$A_{деф}^{общ}$ , МДж/м <sup>3</sup>
WC–6Co	15,7	12,0	1880	5000	4680	1,1	61,0
WC–15Co	11,5	15,0	2360	3950	2900	4,0	113,6
WC–25Co	8,8	16,0	2420	3480	970	4,4	126,0

Примечание.  $HV$  – твердость;  $K_{Ic}$  – вязкость разрушения;  $R_{bm}$ ,  $R_{cm}$  – пределы прочности соответственно при изгибе и сжатии;  $R_c^{0,1}$  – предел текучести;  $\epsilon$  – общая деформация;  $A_{деф}^{общ}$  – работа разрушения.

Чтобы определить вклад в свойства сплавов WC–Co только поверхностей WC/Co и WC/WC, необходимо зафиксировать постоянными остальные факторы влияния. Для достижения поставленной цели необходимо изготовить образцы с идентичным составом и структурой объемных фаз.

Изготовление таких образцов методами порошковой металлургии связано с определенными трудностями. Если в исходную смесь порошков, например, содержащих 94 % (по массе) WC и 6 % (по массе) Co, ввести один из карбидов VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC или TaC (до 1 % (по массе)), то после жидкофазного спекания в идентичных условиях образцы (WC–6Co)+MeC будут иметь меньший размер частиц WC по сравнению с образцами WC–6Co. В этой связи сделать

какие-либо выводы о влиянии структуры и состава поверхностей WC/Co и WC/WC на свойства сплава WC–6Co не представляется возможным.

Для решения этой проблемы целесообразно использовать технологию обработки металлическими расплавами (ОМР), основанную на явлении поглощения расплавов металлов окончательно спеченными образцами [55, 56]. Согласно этой технологии, на первом этапе методом традиционной порошковой металлургии изготавливают образцы WC–6Co, затем окончательно спеченные образцы в вакуумной печи при температуре 1390 °С погружают на 20 с в расплав кобальта, насыщенный вольфрамом и углеродом, а также в расплавы кобальта, легированные одним из следующих элементов: Ti, Zr, Ta, Cr, Mo. В этот период расплав кобальта и легирующие элементы поглощались образцами. Затем образцы извлекают из расплава кобальта и при этой же температуре делают гомогенизирующий отжиг в течение 600 с. В этот период происходит выравнивание содержания жидкой фазы по объему образцов. После поглощения расплава кобальта содержание связки в образцах увеличилось от 6,0 до 9,5±0,1 % (по массе). Состав и структура образцов WC–Co представлены в табл. 4.

**Таблица 4. Состав и структура образцов WC–Co [57]**

Образец	Содержание фаз, % (по объему)		Состав Co-фазы, % (по массе)			Стереометрические характеристики структуры		
	WC	Со-фаза	W	Со	Легирующие элементы	$S_V^{WC}$ , мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>	$S_V^{WC/Co}$ , мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>	$S_V^{WC/WC}$ , мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>
1(Co)	84,5	15,5	11,6	88,4	–	2120	910	605
2(Co,Ti)	84,5	15,5	11,5	88,3	< 0,2Ti	2140	915	613
3(Co,Zr)	84,5	15,5	11,6	88,2	< 0,2Zr	2140	910	615
4(Co,Ta)	84,4	15,6	11,5	88,3	< 0,2Ta	2160	920	620
5(Co,Cr)	84,4	15,6	11,8	85,1	3,1Cr	2160	920	620
6(Co,Mo)	84,4	15,6	11,9	85,0	3,1Mo	2150	915	617

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что все образцы имели одинаковое содержание объемных фаз WC и Co-фазы, удельную поверхность частиц WC, площади поверхностей WC/Co и WC/WC. Рентгеноструктурные исследования показали, что во всех образцах связующая фаза была представлена Co<sub>ГЦК</sub>. В табл. 5 представлены свойства спеченных сплавов WC–Co, легированных по технологии ОМР.

В табл. 5 базовыми для сравнения являются образцы 1(Co). Сравнение свойств образцов 2(Co,Ti), 3(Co,Zr), 4(Co,Ta), 5(Co,Cr) и 6(Co,Mo) с базовым 1(Co) позволяет проследить влияние соответствующих элементов на свойства твердого сплава WC–Co. По сравнению с базовым образцом 1(Co) введение Ti, Zr, Ta, Cr и Mo уменьшили значения вязкости разрушения  $K_{Ic}$  и предела прочности при изгибе  $R_{bm}$ , не оказали заметного влияния на предел прочности при сжатии  $R_{cm}$ , работу разрушения  $A_{деф}^{общ}$  и деформацию  $\epsilon_{общ}$  и  $\epsilon_{пл}$ . Необходимо отметить, что хром дал некоторое увеличение пластических свойств. Усталостная трещиностойкость является одной из чувствительных характеристик состояния контактных и межфазных поверхностей. Из данных, представленных в табл. 5, следует, что Ti, Zr, Ta, Cr и Mo не влияют заметно на

значения порогового ( $K_{th}$ ) и критического ( $K_{fc}$ ) коэффициентов интенсивности напряжений. Анализ результатов исследований (табл. 4, 5) позволяет заключить, что наличие на контактной WC/WC- и межфазной WC/Co-поверхностях переходных металлов IV–VI групп Периодической системы элементов не оказывает существенного влияния на свойства сплавов WC–Co. Из неметаллов как легирующий элемент определенный интерес представляет кремний, который растворяется в Co-фазе и является поверхностно активным элементом в системе WC–Co [58]. Это дает возможность предположить, что кремний адсорбируется на контактной WC/WC и межфазной WC/Co поверхностях. Растворяясь в кобальте, кремний снижает в 3 раза энергию дефекта упаковки Co-фазы [58], что способствует превращению  $Co_{ГЦК} \rightarrow Co_{ГПУ}$ . Появление в твердых сплавах WC–Co фазы  $Co_{ГПУ}$  снижает их усталостную прочность. С другой стороны, никель, растворенный в кобальте, стабилизирует  $Co_{ГЦК}$  [59]. Таким образом, целесообразно твердый сплав WC–Co комплексно легировать кремнием и никелем. Такое комплексное воздействие на структуру и состав Co-фазы и поверхностей WC/WC и WC/Co позволило увеличить усталостную трещиностойкость твердых сплавов WC–Co [60].

**Таблица 5. Физико-механические свойства спеченных твердых сплавов WC–Co [57]**

Образец	$H_c$ , кА/м	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$R_{bm}$ , МПа	$R_{cm}$ , МПа	$A_{деф}^{общ}$ , МДж/м <sup>3</sup>	$\epsilon_{общ}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$K_{th}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$K_{fc}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
1(Co)	8,9	14,9	2530	4460	84	1,8	1,1	8,0	11,7
2(Co,Ti)	8,9	14,2	2410	4460	80	1,8	1,1	7,7	11,4
3(Co,Zr)	8,9	14,1	2420	4460	80	1,8	1,1	7,9	11,6
4(Co,Ta)	8,9	14,3	2450	4480	90	1,9	1,2	7,2	11,9
5(Co,Cr)	9,1	14,4	2480	4480	91	2,0	1,3	8,0	11,6
6(Co,Mo)	9,0	14,6	2450	4470	84	1,8	1,2	7,8	11,5

Примечание.  $H_c$  – коэрцитивная сила;  $\epsilon_{пл}$  – пластическая составляющая деформации;  $K_{th}$ ,  $K_{fc}$  – соответственно условный пороговый и критический коэффициенты интенсивности напряжений  $K_I$ .

Окончательная структура твердых сплавов WC–Co формируется в период жидкофазного спекания. Создание поверхностей WC/WC и WC/Co завершается преимущественно путем перекристаллизации частиц через жидкую фазу. Этот процесс способствует образованию высокопрочных контактов частиц WC, а также адгезии фаз WC и Co, что в конечном итоге обеспечивает высокие физико-механические свойства твердых сплавов WC–Co. После жидкофазного спекания твердых сплавов WC–Co возникает строгая зависимость  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$  от соотношения объемных фаз WC и Co (табл. 2). Технологические приемы, связанные с особой подготовкой исходных порошков, например покрытием частиц WC пленкой кобальта, наложения ультразвуковых колебаний в период жидкофазного спекания, горячего прессования не дали положительных результатов. Эта цель, по-видимому, может быть достигнута при спекании порошков WC и Co по интенсивным технологиям. В настоящее время разработан ряд новых процессов спекания, которые могут быть использованы для получения композиции алмаз–(WC–Co): электроискровое спекание (spark plasma sintering (SPS)), спекание высокочастотным индукци-

онным нагревом (high frequency induction heated sintering (HFHS)), быстрое компактирование (rapid omni compaction (ROC)), сверхвысокоскоростное горячее прессование (ultrahigh pressure rapid hot consolidation (UPRC)), спекание в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering (PPS)) [61]. В этих технологических процессах спекание проводят под давлением 60–1000 МПа при скорости нагрева 150–1400 град/мин. Выдержки при температурах жидкофазного спекания составляют 5–400 с и при твердофазном спекании – 10–1400 с. Условия формирования контактных и межфазных поверхностей по интенсивным технологиям существенно отличаются от условий традиционного жидкофазного спекания. При прохождении электрического импульса через брикет на контактных поверхностях выделяется тепло, которое разогревает контакт до высокой температуры. В сочетании с приложенным внешним давлением это приводит к свариванию контактирующих частиц. Короткие выдержки при спекании не способствуют формированию поверхностей по механизму перекристаллизации частиц через жидкую фазу. К сожалению, на данный момент отсутствуют данные по значениям величин  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$  в твердых сплавах, полученных по этим технологиям. Среди технологий, с помощью которых можно активно воздействовать на состав и структуру поверхностей WC/WC и WC/Co, следует отметить технологию обработки спеченных твердых сплавов WC–Co расплавами металлов (технология OMP). Технология OMP позволяет создавать переменное содержание Co-фазы по сечению изделия и таким путем изменять площадь поверхностей WC/WC и WC/Co, а также, вводя различные элементы, воздействовать на состав этих поверхностей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время ведутся успешные исследования структуры и состава поверхностей алмаз–матрица, WC/WC и WC/Co. Результаты экспериментальных исследований хорошо согласуются с теоретическими исследованиями, которые охватывают термодинамику, кинетику и механизм формирования этих поверхностей. Установлена зависимость величин  $S_V^{WC/WC}$  и  $S_V^{WC/Co}$  от содержания объемных фаз и размера частиц WC в спеченных твердых сплавах. Определена ведущая роль этих поверхностей в зарождении и развитии усталостных трещин и показано, что повышение усталостных характеристик твердых сплавов WC–Co может быть достигнуто при совместном воздействии на состав и структуру контактных и межфазных поверхностей, а также объемных фаз.

Формирование поверхностей алмаз–матрица, WC/WC и WC/Co осуществляется по традиционным технологиям, которые предусматривают спекание в присутствии жидкой фазы. При формировании поверхности алмаз–матрица основной проблемой является удаление графита из зоны контакта алмаз–матрица. В настоящее время при решении этой проблемы наилучшие результаты достигнуты легированием композиции карбидообразующими химическими элементами. Это направление является перспективным при серийном производстве изделий из композиции алмаз–(WC–Co) и требует дальнейшего развития.

Неизученными остаются особенности формирования поверхностей алмаз–матрица, WC/WC и WC/Co при спекании композиции по передовым интенсивным технологиям SPS, HFHS, UPRC, PPS и др. Исследования в этой области позволят получить новые знания о формировании поверхностей ал-

маз/матрица, WC/WC и WC/Co в экстремальных условиях и определить возможность применения этих методов для серийного производства породоразрушающих элементов из композиции алмаз–(WC–Co). С учетом имеющихся теоретических разработок перспективным является направление по созданию на кристаллах алмаза металлических пленок с последующим их использованием в изготовлении композиции алмаз–(WC–Co).

*Виконано аналіз опублікованих робіт, в якому розглянуто теоретичні та експериментальні результати досліджень з формування структури міжфазних і контактних поверхонь та їхнього впливу на властивості композицій алмаз–(WC–Co). Описано склади і структура поверхонь WC/WC, WC/Co, алмаз/(WC–Co), розглянуто технології, що дозволяють впливати на формування структури цих поверхонь, і запропоновано шляхи наступних досліджень у цій області матеріалознавства.*

**Ключові слова:** композиційні матеріали, структура, міжфазні поверхні.

*Papers on theoretical and experimental investigations into the formation of interface structure in diamond composite materials and their influence on properties of the diamond composite materials have been analyzed. The composition and structure of interphase boundaries of the diamond composite materials have been described. Various technologies that allow one to actively influence the formation of the diamond composite materials have been considered and ways of the further investigations in the field have been suggested.*

**Keywords:** composite materials, structure, interphase boundaries.

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2008. – 456 с.
2. 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.
3. Lay S., Vicens J., Osterstock F. High temperature creep of WC–Co alloys // J. Mater. Sci. – 1987. – **22**, N 4. – P. 1310–1322.
4. Fry P. R., Garrett G. G. Fatigue crack growth behaviour of tungsten carbide – cobalt hardmetals // J. Mater. Sci. – 1988. – **23**. – P. 2325–2338.
5. 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.
6. Цылин Н. В. Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента. – К.: Наук. думка, 1983. – 192 с.
7. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
8. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Структура и свойства буровых вставок, спеченных методом горячего прессования // Доп. НАН України. – 2005. – № 3. – С. 93–97.
9. Новиков Н. В., Цылин Н. В., Майстренко А. Л., Вовчановский И. Ф. Композиционные алмазосодержащие материалы на основе твердых сплавов // Сверхтв. материалы. – 1983. – № 2. – С. 3–5.
10. Бондаренко Н. А., Новиков Н. В., Мечник В. А. и др. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз–твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью // Там же. – 2004. – № 6. – С. 3–15.
11. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневецкий А. С., Теремецкая И. Г. Алмаз: Справ. – К.: Наук. думка, 1981. – 78 с.
12. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама–кобальт. – М.: Металлургия, 1971. – 95 с.
13. Волошин М. Н., Коломиец В. П. Структура композиции WC–Co–алмаз, полученной электроимпульсным спеканием // Сверхтв. материалы. – 1996. – № 3. – С. 3–8.
14. Новиков Н. В., Майстренко А. Л., Трефилов В. И., Ковтун В. И. Некоторые свойства композитов ВК6–алмаз, спеченных в ударных волнах // Порошк. металлургия. – 1993. – № 4. – С. 102–106.

15. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.
16. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов: В 2 т. Т. 1. – М.: Металлургия, 1976. – 608 с.
17. *Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А.* Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз–WC–Co силицидами переходных металлов // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 4. – С. 33–37.
18. *Чистяков Е. М., Шепелев А. А., Дуда Т. М., Черных В. П.* Инструмент из металлизированных сверхтвердых материалов. – К.: Наук. думка, 1982. – 204 с.
19. *Лисовский А. Ф.* Устойчивость жидких металлических прослоек в процессе спекания гетерофазных композиций. I. Двухфазные системы // Порошк. металлургия. – 1991. – № 1. – С. 11–17.
20. *Лисовский А. Ф.* Устойчивость жидких металлических прослоек в процессе спекания гетерофазных композиций. II. Трехфазные системы // Там же. – 1991. – № 3. – С. 20–22.
21. *Чапорова И. Н., Чернявский К. С.* Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 246 с.
22. *Туманов В. И., Функе В. Ф., Беленькая Л. И., Усольцева Л. Г.* Влияние легирования на поверхностное натяжение металлов группы железа // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. – 1962. – № 6. – С. 43–48.
23. *Давиденко С. А.* Об устойчивости жидкой прослойки в композиции WC–Co–алмаз // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 518–521.
24. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 375 с.
25. *Щетилина Е. А.* Исследование межфазной поверхности сплавов WC–Co // Цветные металлы. – 1971. – № 9. – С. 85–89.
26. *Golovchan V. T., Litoshenko N. V.* On the contiguity of carbide phase in WC–Co hardmetals. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2003. – **21**. – P. 241–244.
27. *Luysckx S. B.* Slip system of tungsten carbide crystals at room temperature // Acta Metallurgica. – 1970. – **18**, N 2. – P. 233–236.
28. *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.
29. *Ковальский А. Е., Пивоваров Л. Х.* Рентгеноструктурные исследования цементирующей фазы металлокерамических сплавов карбид вольфрама–кобальт // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. – 1959. – № 6. – С. 113–120.
30. *Manlang L., Xiaoying H., Shitian D., Dagin S. et al.* Diffraction contrast study of microstructure and deformation process of WC–Co cemented carbide // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1983. – **2**, N 3. – P. 129–132.
31. *Sarin V. K., Johannesson T.* On the deformation of WC–Co cemented carbides // Met. Sci. – 1975. – **9**. – P. 472–476.
32. *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.
33. *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.
34. *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.
35. *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.
36. *Henjered A., Hellsing M., Andrén H.-O., Nordén H.* Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC–Co-base cemented carbides // Mater. Sci. Technol. – 1986. – **2**. – P. 847–855.
37. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российский хим. журнал. – 2002. – **46**, № 5. – С. 50–58.
38. *German R. M.* Liquid Phase Sintering. – N. Y.; London: Plenum Press, 1985. – 240 p.
39. *Лисовский А. Ф.* Термодинамика спекания композиционных материалов с участием жидкой фазы // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 3 – С. 30–38.
40. *Gurland J.* Observation on the structure and sintering mechanism of cemented carbides // Trans. Met. Soc. AIME. – 1959. – **215**, N 4. – P. 601–608.

41. *Lisovsky A. F.* On the imbibition of metal melts by sintered carbides // *Powder Metall. Int.* – 1987. – **19**, N 5. – P. 18–21.
42. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // *Sci. Sintering.* – 2002. – **34**, N 2. – P. 135 – 142.
43. *Lisovsky A. F.* Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // *Int. J. Powder Metall.* – 1990. – **26**, N 1. – P. 45–50.
44. *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.
45. *Kawakami M., Terada O., Hayashi K.* Effect of sintering cooling rate on V segregation amount at WC/Co interface in VC-doped WC–Co fine-grained hardmetal // *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* – 2004. – **8**. – P. 576–585.
46. *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.* – Plansee AG, Wattens, Austria, 1997. – **2**. – P. 644–657.
47. *Lisovsky A. F., Tkachenko N. V.* On the Use of the MMI-phenomenon for the formation of nanostructures in WC–Co cemented carbides // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1997. – **15**, N 4. – P. 227–235.
48. *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.
49. *Jaroenworarluck A., Yamamoto T., Ikuhara Y. et al.* Segregation of vanadium at the WC/Co interface in VC-doped WC–Co // *J. Mater. Res.* – 1988. – **13**. – P. 2450–2452.
50. *Weidow J. and 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.
51. *Östberg G., Buss K., Christensen M. et al.* Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co // *Ibid.* – 2006. – **24**. – P. 145–154.
52. *Roebuck R., Almond E. A.* Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC–Co hard metal // *Int. Mater. Rev.* – 1988. – **33**, N 2. – P. 90–110.
53. *Иващенко Ю. Н., Пономарев С. С., Шатов А. В.* Макронапряжения и прочность твердых сплавов // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* – К.: Институт проблем материаловедения НАН Украины, 1989. – С. 113–118.
54. *Лошак М. Г.* Прочность и долговечность твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 328 с.
55. *Лисовский А. Ф.* Явление ПМП: научное обоснование и практическое применение // *Сверхтв. материалы.* – 2001. – № 1. – С. 3–10.
56. *Lisovsky A. F.* Properties of cemented carbides alloyed by metal melt treatment // *Proc. 15th Int. Plansee Seminar / Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Widner.* – Reutte: Plansee Holding AG, 2001. – Vol. 2. – P. 168–178.
57. *Лисовский А. Ф.* Свойства спеченных твердых сплавов, легированных по технологии обработки металлическими расплавами // *Сверхтв. материалы.* – 1999. – № 4. – С. 3–15.
58. *Lisovsky A. F., N. V. Tkacheko.* Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // *Powder Metall. Int.* – 1991. – **23**, N 3. – P. 157–161.
59. *Vasel C. H., Krawitz A. D., Drake E. F. et al.* Binder Deformation in WC–(Co,Ni) cemented carbide composites // *Metall. Trans. A.* – 1985. – **16**. – P. 2309 – 2317.
60. *Lisovsky A. F.* Some speculations on an increase of WC–Co cemented carbide service life under dynamic loads // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2003. – **21**, N 1–2. – P. 63–67.
61. *Michalski A., Siemiaszko D.* Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method // *Ibid.* – 2007. – **25**, N 2. – P. 153–158.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 24.12.13