

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ШЕРЕМЕТ ВІТАЛІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 621.762.4:539.4.015

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ WC-Co В УМОВАХ  
ІЗОСТАТИЧНОГО ТИСКУ**

132 Матеріалознавство

13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, наукових результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ В. І. Шеремет

Наукові керівники: Троснікова Ірина Юріївна, к. т. н., доцент  
Акимов Геннадій Якович, к. ф.-м. н., с. н. с.

Київ – 2025

## АНОТАЦІЯ

*Шеремет В. І. Закономірності формування структури та фізико-механічних властивостей твердих сплавів WC-Co в умовах ізостатичного тиску.* – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню закономірностей впливу холодного ізостатичного пресування (ХІП) неспечених компактів вольфрамокобальтових твердих сплавів на формування структури, кінетику фазоутворення, комплекс фізико-механічних властивостей та експлуатаційні характеристики печених виробів з цих матеріалів. Особливу увагу приділено пошуку технологічних прийомів підвищення експлуатаційних властивостей печених виробів застосуванням обробки високим гідростатичним тиском (ВГТ).

У роботі наведено літературний огляд актуальних досліджень, сучасний стан розвитку технологій одержання та обробки твердих сплавів. Проаналізовано виробничі підходи, спрямовані на підвищення функціональних властивостей виробів з вольфрамокобальтових твердих сплавів. Показано, що найбільш поширені методи одержання цих матеріалів мають низку переваг порівняно з традиційною технологією одержання цих матеріалів (компактування в закритих прес-формах та подальше спікання у вакуумі) однак, в той же час, не позбавлені недоліків. Так, після додаткової обробки печених виробів з твердого сплаву, ріст однієї з властивостей часто супроводжується падінням інших.

Таким чином, встановлено, що актуальною задачею є створення наукових та практичних засад щодо розвитку технології одержання та обробки твердих сплавів, яка б забезпечувала підвищення рівня комплексу фізико-механічних властивостей

та експлуатаційних характеристик і була б позбавлена недоліків, притаманних усталеним методам.

**Другий розділ** дисертаційної роботи включає загальні характеристики вихідних матеріалів, опис методики одержання та обробки зразків з твердих сплавів. Приведено опис використаних в роботі методів дослідження мікроструктури, хімічного та фазового складу, фізико-механічних і експлуатаційних властивостей.

У **третьому розділі** встановлено основні механізми ущільнення під час компактування ХІП тисками від 100 МПа до 400 МПа твердих сплавів WC-3Co, WC-8Co, WC-15Co. Виходячи з визначених закономірностей, обґрунтовано вибір оптимального тиску ХІП, який забезпечує найвищу щільність компакту, формування структури пресовок твердих сплавів з більш дрібними частинками WC та підвищення рівня залишкових напружень у WC.

Досліджено взаємозв'язок між зміною напружено-деформованого стану компактів твердих сплавів WC-8Co і WC-15Co, одержаних ХІП, та кінетикою процесів фазоутворення під час їх спікання. Показано, що на відміну від спечених пресовок твердих сплавів WC-8Co і WC-15Co, одержаних одночасним пресуванням, в яких кобальт переважно знаходився в ГЦК поліморфній модифікації, кобальт в сплавах ідентичного хімічного складу, які піддавали ХІП перед спіканням, переважно знаходився в ГЦП поліморфній модифікації.

Результати рентгеноструктурного аналізу свідчать про зміну співвідношення інтенсивностей дифракції площин гексагональної ґратки WC та сумарної інтенсивності дифракції площин ГЦК-Co в сплаві WC-8Co-0,3VC, одержаного ХІП, порівняно зі сплавом, одержаним одночасним пресуванням, що вказує на зменшення середнього розміру зерен WC та зміну розподілу кобальтової зв'язуючої в структурі композиту, одержаного із застосуванням ХІП.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження механічних властивостей твердих сплавів WC-8Co, WC-8Co-0,3VC і WC-15Co. Розглянуто особливості структури спечених твердих сплавів, сформованих із застосуванням ХІП, що якісно відрізняє дані композити від ідентичних за хімічним складом,

одержаних одновісним пресуванням. Показано принципову відмінність локальної взаємодії зерен WC та кобальтової матриці, їх деформації та руйнування під час механічних випробувань сплавів, одержаних ХІП, порівняно зі сплавами, одержаними одновісним пресуванням.

Встановлено, що зміна поліморфної модифікації з ГЦК на ГЦП значного об'єму кобальту та зменшення середнього розміру зерен WC у твердому сплаві WC-8Co, одержаного із застосуванням ХІП, призвело до підвищення твердості та границі міцності композиту порівняно зі сплавом, одержаним одновісним пресуванням.

Показано, що ХІП сплаву, легованого інгібітором росту зерен, сформувало умови, що забезпечили утворення бімодальної структури спеченого композиту з гомогенними областями зв'язуючої фази – осередками кобальту. Встановлено, що зі зменшенням середнього розміру зерен WC у сплаві, який піддавали ХІП, на ряду зі збереженням тенденції підвищення твердості нетипово, як для сплавів, легованих інгібіторами росту зерен, тріщиностійкість композиту зросла в 1,5 рази порівняно зі сплавом WC-8Co-0,3VC, одержаного одновісним пресуванням.

Виявлено, що ініційована ХІП зміна типу кристалічної ґратки з ГЦК на ГЦП в об'ємі кобальту твердого сплаву WC-15Co відобразилася на зниженні здатності композиту до супротиву утворенню та поширенню тріщини, однак призвела до підвищення границі міцності та твердості композиту.

У **п'ятому розділі** проведено оцінку зносостійкості інструментів з твердих сплавів WC-6Co, WC-8Co та WC-15Co, одержаних ХІП, під час їх випробування в найбільш типових умовах експлуатації для кожної з досліджуваних марок. Встановлено, що в порівнянні з інструментом з твердих сплавів WC-6Co, WC-8Co та WC-15Co, одержаним одновісним пресуванням, інструмент з твердих сплавів, одержаний ХІП, показав кращу стійкість до зношування під час його експлуатаційного випробування. Показано, що у сплавах, одержаних ХІП, завдяки зміні фазового складу, напружено-деформованого стану та структури, переважаючим був принципово відмінний механізм зношування порівняно зі сплавами, одержаними одновісним пресуванням. Пластична деформація

поверхневих шарів бурового, ріжучого та деформуючого інструменту з подальшим відшаруванням деформованого об'єму матеріалу під час адгезійного типу зношування була притаманна сплавам, одержаним одночасним пресуванням, поступове абразивне зношування поверхневих шарів інструменту з подальшим викришуванням окремих зерен WC – для сплавів, одержаних ХІП.

У шостому розділі запропоновано спосіб обробки твердих сплавів високим гідростатичним тиском (ВГТ). Показано, що обробка ВГТ твердого сплаву WC-15Co ініціює мартенситне фазове перетворення в зв'язуючій складовій, що супроводжується збільшення кількості ГЦП поліморфної модифікації кобальту у композиті. Виявлено, що обробка ВГТ формує градієнтний розподіл властивостей по об'єму композиту, так, зміни, спричинені обробкою, найсильніше проявляються на поверхні сплаву та менш виражені в його об'ємі у міру віддалення від поверхні. Експериментально встановлено, що обробка ВГТ твердого сплаву WC-15Co підвищує його границю міцності, твердість та зносостійкість.

**Ключові слова:** холодне ізостатичне пресування, тверді сплави, композиційні матеріали, пресування порошків, рентгеноструктурний аналіз, металокерамічні матеріали, легування добавками, напружено-деформований стан, пластична деформація, залишкові напруження, фазові перетворення, механічні властивості, твердість, зносостійкість, різання.

## ABSTRACT

*Sheremet V. I.* **Regularities of the formation of the structure and physicomechanical properties of WC-Co cemented carbides under isostatic pressure.** – Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for the Doctor of Philosophy Degree in field of study 13 Mechanical Engineering in program subject area 132 Material Science. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2025.

The PhD thesis is devoted to the study of the regularities of the influence of cold isostatic pressing (CIP) of unsintered compacts of WC-Co cemented carbides on the formation of structure, phase formation kinetics, a set of physical and mechanical properties, and performance characteristics of sintered products from these materials. Particular attention is paid to the search for technological methods to improve the performance properties of sintered products by applying high hydrostatic pressure (HHP) treatment.

The paper provides a **literature review** of recent research, the current trends in development of technologies for the production and processing of cemented carbides. Production approaches aimed at improving the functional properties of products made of WC-Co cemented carbides are analyzed. It is shown that the most common methods of obtaining these materials have a number of advantages over the conventional technology (uniaxial compaction and subsequent sinter-HIP sintering), but at the same time, they are not without drawbacks. For example, after additional processing of sintered cemented carbide products, an increase in one of the properties is often accompanied by a decrease in the other.

Thus, it has been established that an actual objective is to create scientific and practical principles for the development of the cemented carbides production and processing technology which would ensure an increase in the level of physical and

mechanical properties and performance characteristics and would be devoid of the disadvantages inherent in conventional methods.

**Chapter two** of the thesis includes general characteristics of the initial materials, a description of the methodology for obtaining and processing samples from cemented carbides. A description of the methods used in the study of microstructure, chemical and phase composition, physical, mechanical and operational properties is given.

In the **third chapter**, the main mechanisms of densification during CIP compaction with pressures from 100 MPa to 400 MPa of WC-3Co, WC-8Co, and WC-15Co cemented carbides are established. Based on the established dependencies, the choice of the optimal CIP pressure is substantiated, which ensures the highest density of the compact, the formation of the cemented carbides structure with smaller WC particles, and an increase in the level of residual stresses in WC.

The correlation between the change in the stress-strain state of WC-8Co and WC-15Co cemented carbides compacts produced by CIP and the kinetics of phase formation processes during their sintering was investigated. It is shown that unlike the sintered cemented carbides compacts of WC-8Co and WC-15Co produced by uniaxial pressing, in which cobalt was mainly in the FCC polymorphic modification, cobalt in composites of identical chemical composition that were subjected to CIP before sintering was mainly in the HCP polymorphic modification.

The XRD analysis results indicate a change in the ratio of diffraction intensities of the WC hexagonal lattice planes and the total diffraction intensity of the FCC-Co planes in the WC-8Co-0.3VC cemented carbide produced by CIP compared to the composite produced by uniaxial pressing, indicating a decrease in the average WC grain size and a change in the distribution of the cobalt binder in the structure of the composite produced by applying CIP.

**Chapter four** provides the results of studying the mechanical properties of WC-8Co, WC-8Co-0.3VC, and WC-15Co cemented carbides. The features of the structure of sintered cemented carbides formed using CIP are observed, which qualitatively distinguishes these composites from those of identical chemical composition obtained by uniaxial pressing. The principal difference between the local interaction of WC grains and

the cobalt matrix, their deformation and fracture during mechanical tests of the composites produced by CIP compared to the composites produced by uniaxial pressing is shown.

It was found that the change in polymorphic modification from FCC to HCP of a significant amount of cobalt and a decrease in the average grain size of WC in the WC-8Co cemented carbide produced by using CIP led to an increase in the hardness and strength of the composite compared to the alloy obtained by uniaxial pressing.

It is shown that the CIP of the cemented carbide with the addition of VC grain growth inhibitor formed conditions that ensured the formation of a bimodal structure of the sintered composite with homogeneous areas of the binder phase - cobalt pools. It was found that with a decrease in WC average grain size in the composite that were subjected to CIP as well as the tendency to increase hardness atypically as for cemented carbides with grain growth inhibitors the crack resistance of the composite increased by 1,5 times compared to the WC-8Co-0.3VC cemented carbide produced by uniaxial pressing.

It was found that the change in the type of crystal lattice from FCC to HCP of a significant amount of cobalt of WC-15Co cemented carbide initiated by CIP affected the decrease in the ability to resist crack formation and propagation but led to an increase in the strength and hardness of the composite.

In **chapter five** the wear resistance of instruments made of WC-6Co, WC-8Co, and WC-15Co cemented carbides produced by CIP was evaluated during their testing under the most common operating conditions for each of the studied grades. It has been established that in comparison with the tools made of WC-6Co, WC-8Co, and WC-15Co cemented carbides produced by uniaxial pressing, the cold isostatically pressed tools made of identical chemical composition composites showed better wear resistance during its operational testing. It is shown that due to the changes in phase composition, stress-strain state, and structure of the cemented carbides produced by CIP a fundamentally different wear mechanism prevailed compared to the composites produced by uniaxial pressing. Plastic deformation of the surface layers of drilling, cutting, and deforming tools with subsequent delamination of the deformed material volume during adhesive wear was inherent in the composites produced by uniaxial pressing, and gradual abrasive wear of

the tool surface layers with subsequent crumbling of individual WC grains was typical for the composites produced by CIP.

In **chapter six** the method for cemented carbides processing by high hydrostatic pressure (HHP) is proposed. It is shown that the HHP treatment of WC-15Co cemented carbide initiates a martensitic phase transition in the binder component which is accompanied by an increase in the number of HCP polymorphic modification of cobalt in the composite. It was found that the HHP treatment forms a gradient distribution of properties over the volume of the composite, so the changes caused by the treatment are most pronounced on the surface of the composite and less pronounced in its volume as it moves away from the surface. It has been experimentally established that HHP treatment of WC-15Co cemented carbide increases its strength, hardness, and wear resistance of deforming tools made of this material.

**Keywords:** cold isostatic pressing, cemented carbides, composite materials, powder pressing, X-ray diffraction, cermet materials, additive alloying, stress-strain state, plastic deformation, residual stresses, phase transition, mechanical properties, hardness, wear resistance, cutting.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вплив обробки твердого сплаву WC-15Co високим гідростатичним тиском на зносостійкість оснащеного ним інструменту / Г. Я. Акимов, **В. І. Шеремет**, І. В. Андреев [та ін.] // Надтверді матеріали. – 2025. – Т. 272, № 1. – С. 37–47.

2. Cold Isostatic Pressing Effect on the WC-15 wt.% Co Hard Alloy Strength [Електронний ресурс] / **V. I. Sheremet**, G. Ya. Akimov [та ін.] // Strength of Materials. – 2024. – Т. 56, № 3. – С. 551–558. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11223-024-00670-4> (дата звернення: 30.11.2024). – Назва з екрана.

3. Effect of Cold Isostatic Pressing and VC Grain Growth Inhibitor Addition on WC Grain Size and Mechanical Properties of WC-8Co Cemented Carbide [Електронний ресурс] / G. Ya. Akimov, **V. I. Sheremet**, I. V. Andreev [та ін.] // Journal of Mechanical Engineering. – 2024. – Т. 21, № 2. – С. 23–35. – Режим доступу: <https://doi.org/10.24191/jmeche.v21i2.26252> (дата звернення: 30.11.2024). – Назва з екрана.

4. The Structure and Mechanical Properties of WC–8 wt.% Co Hardmetal Produced by Cold and Hot Isostatic Pressing [Електронний ресурс] / G. Ya Akimov, I. V. Andreev, **V. I. Sheremet** [та ін.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2022. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00290-0> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

5. The Effect of Cold Isostatic Pressing of Powder Billets Produced from the VK8 Hardmetal on its Hardness and Phase Composition After Sintering [Електронний ресурс] / G. Ya Akimov, I. V. Andreev [та ін.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2021. – Т. 60, № 3-4. – С. 142–149. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00235-z> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

6. Вплив тиску холодного ізостатичного пресування на твердість сплаву ВК8 / **В. І. Шеремет**, Г. Я. Акимов, І. Ю. Троснікова [та ін.] // Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів : XII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. – Київ, 2019. – С. 162–164.

7. Закономірності впливу холодного ізостатичного пресування на властивості твердого сплаву ВК8 / **В. І. Шеремет**, Г. Я. Акимов, І. В. Андреев [та ін.] // Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології : Шк.-конф. молодих вчен. СМФХТ – 2019. – Ужгород, 2019. – С. 237–239.

8. Sheremet V. I. The influence of high pressures on microstructure and physical properties of WC-8 wt% Co hard alloy / **V. I. Sheremet**, I. Yu Trosnikova, G. Ya Akimov // HighMathTech 2019 : 6<sup>th</sup> international conference. – Київ, 2019. – С. 129.

9. Вплив ХІП порошкової заготовки ВК8 перед спіканням на залишкові напруження в зернах карбіду вольфраму та твердість після її спікання / Г. Я. Акимов, **В. І. Шеремет**, І. В. Андреев [та ін.] // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування : Одинадцятої конф. молодих вчен. та спеціалістів. – Київ, 2020. – С. 36–38.

10. Influence of the manufacturing technology of metal-ceramic WC-8%Co on its physical and mechanical properties / G. Ya Akimov, I. Yu. Trosnikova, **V. I. Sheremet** [та ін.] // HighMathTech–2021. – Київ, 2021. – С. 7.

11. Minimization of WC grain size in WC-8Co cemented carbides under combined action of cold isostatic pressing and VC grain growth inhibitor / G. Ya. Akimov, I. V. Andreev, **V. I. Sheremet** [та ін.] // Nanoobjects & Nanostructuring – 2022 : тези доповідей. – Львів, 2022. – С. 17.

12. Effect of cold isostatic pressing pressure of 300 MPa on transverse rupture strength of sintered WC-3 wt.%Co and WC-15 wt.%Co cemented carbides [Електронний ресурс] / G. Ya. Akimov, I. V. Andreev, **V. I. Sheremet** [та ін.] // HighMatTech–2023. – Київ, 2023. – С. 53. – Режим доступу: <https://umrs.org.ua/activities/conferences/highmattech-2023/boa/> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

13. Effect of high hydrostatic pressure treatment of cemented carbides WC-3Co, WC-6Co, and WC-15Co on their Vickers hardness [Електронний ресурс] / **V. I. Sheremet**, G. Ya. Akimov, I. V. Andreev [та ін.] // Materials science of refractory compounds : IXth international samsonov conference. – Київ, 2024. – Режим доступу: <https://doi.org/10.62564/m4-vs1330> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
1 МЕТАЛОКЕРАМІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ ТА КОБАЛЬТУ .....	22
1.1 Теоретичні аспекти та практичні засади спікання WC-Co твердих сплавів..	24
1.2 Поліморфізм кобальту в твердих сплавах .....	28
1.3 Вплив легування твердих сплавів WC-Co інгібіторами росту зерен WC .....	36
1.3.1 Формування складних карбідних фаз та їх вплив на властивості твердих сплавів .....	38
1.4 Кріогенна обробка твердих сплавів .....	40
1.4.1 Вплив кріогенної обробки твердих сплавів WC-Co на фазові зміни в кобальті .....	42
1.4.2 Вплив кріогенної обробки на утворення η-фази .....	44
1.5 Застосування ізостатичного тиску у виробничій практиці порошкової металургії .....	47
1.5.1 Закономірності ущільнення металевих та керамічних порошків під час компактування холодним ізостатичним пресуванням .....	49
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	55
2.1 Підготовка вихідних твердосплавних порошкових сумішей .....	55
2.2 Ізостатичне обтиснення твердосплавних пресовок до та після спікання .....	57
2.3 Рентгеноструктурний аналіз .....	58
2.4 Дослідження мікроструктури та хімічного складу .....	62
2.5 Визначення фізико-механічних властивостей .....	62
2.6 Експлуатаційні випробування .....	63

3 ВПЛИВ ХОЛОДНОГО ІЗОСТАТИЧНОГО ПРЕСУВАННЯ НА КІНЕТИКУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ .....	68
3.1 Закономірності ущільнення твердих сплавів під час компактування холодним ізостатичним пресуванням .....	68
3.2 Кінетика фазоутворення під час спікання твердих сплавів, одержаних холодним ізостатичним пресуванням .....	74
Висновки до розділу 3 .....	85
4 ВПЛИВ ХОЛОДНОГО ІЗОСТАТИЧНОГО ПРЕСУВАННЯ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ .....	86
4.1 Механічні властивості твердого сплаву WC-8Co, одержаного холодним ізостатичним пресуванням .....	86
4.2 Механічні властивості твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, одержаного холодним ізостатичним пресуванням .....	96
4.2.1 Взаємозв'язок структури та властивостей твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, одержаного холодним ізостатичним пресуванням.....	97
4.3 Механічні властивості твердого сплаву WC-15Co, одержаного холодним ізостатичним пресуванням .....	106
4.3.1 Взаємозв'язок структури та властивостей твердого сплаву WC-15Co, одержаного холодним ізостатичним пресуванням.....	107
Висновки до розділу 4 .....	116
5 ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВИПРОБУВАННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ, ОДЕРЖАНИХ ХОЛОДНИМ ІЗОСТАТИЧНИМ ПРЕСУВАННЯМ.....	118
5.1 Вплив холодного ізостатичного пресування на зносостійкість породоруйнівного інструменту з твердого сплаву WC-6Co .....	118
5.2 Вплив холодного ізостатичного пресування на зносостійкість ріжучого інструменту з твердого сплаву WC-8Co.....	123

5.3 Вплив холодного ізостатичного пресування на зносостійкість деформуючого інструменту з твердого сплаву WC-15Co .....	130
Висновки до розділу 5 .....	140
6 ВПЛИВ ОБРОБКИ ВИСОКИМ ГІДРОСТАТИЧНИМ ТИСКОМ СПЕЧЕНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА КОМПЛЕКС ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ .....	142
6.1 Вплив обробки високим гідростатичним тиском на структуру та механічні властивості твердого сплаву WC-15Co.....	142
6.2 Вплив обробки високим гідростатичним тиском твердого сплаву WC-15Co на зносостійкість інструменту з цього матеріалу .....	146
Висновки до розділу 6 .....	153
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	155
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	158
ДОДАТКИ.....	<b>Помилка! Закладку не визначено.</b>

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Тверді сплави є найуживанішими матеріалами в обробній промисловості та одними з найбільш широко використовуваних продуктів порошкової металургії загалом [1]–[3]. Різання, штамповка, фрезерування, волочіння, вироби спеціального призначення наразі неможливо уявити без застосування твердих сплавів різних модифікацій. Забезпечення високого рівня фізико-механічних та, як наслідок, експлуатаційних властивостей можливо завдяки поєднанню надтвердої тугоплавкої сполуки – карбіду вольфраму та більш пластичного металу – кобальту в одній металокерамічній композиції. З ростом індустріалізації зростає і потреба в підвищенні експлуатаційних характеристик цих матеріалів. Серед основних шляхів покращення властивостей твердих сплавів можна виділити методи, пов'язані з модифікацією їх хімічного складу [4]–[10], та методи термічної обробки [11]–[24]. Досить часто хімічну модифікацію та термічну обробку твердих сплавів застосовують одночасно [14]. Однак, часто ріст однієї з властивостей супроводжується падінням іншої [11], [12], [25].

Наразі існує низка робіт по вивченню впливу добавок інгібіторів росту зерен до складу твердих сплавів, в яких автори реєструють ріст твердості матеріалу, однак його тріщиностійкість та міцність суттєво падають [4]–[10]. Термічну обробку твердих сплавів проводять як за високих температур [14], [26], так і за низьких, від'ємних [11]–[24]. Обробка сплавів гарячим ізостатичним пресуванням позитивно впливає на ріст їх границі міцності, однак твердість та тріщиностійкість дещо знижуються [27]. Було зроблено висновок [28], що пористість, яка все ще присутня після гарячого ізостатичного пресування, пояснюється домішками, що заповнюють пори, і що їх не можна усунути гарячим ізостатичним пресуванням. Глибока кріогенна обробка твердих сплавів за температури кипіння азоту ініціює мартенситне перетворення в кобальті та зміну його поліморфної модифікації з кубічної на гексагональну, що супроводжується підвищенням твердості та зносостійкості композиту, однак його міцність суттєво знижується за рахунок появи в структурі деструктивної  $\eta$ -фази [11], [12], [25].

Усі з запропонованих методів є енергомісткими та мають ряд недоліків. У ряді робіт по вивченню впливу холодного ізостатичного пресування на характеристики кераміки та композитів було показано підвищення рівня механічних властивостей цих матеріалів [29]–[36]. В одиничних роботах ХІП застосовувалось в якості допоміжної операції для підвищення щільності пресовок з твердих сплавів [37], [38], але ґрунтовного вивчення впливу даного методу на властивості твердих сплавів не проводилось.

Актуальною задачею у виробничій практиці є мінімізація структурних недоліків та дефектів у готових виробах. Підвищення механічних властивостей зразків зі сталі 316L, консолідованих за адитивною технологією, вдалося досягти завдяки обробці цього матеріалу високим гідростатичним тиском у 500 МПа [39]. Однак, робіт по вивченню впливу обробки високим гідростатичним тиском спечених твердих сплавів на комплекс фізико-механічних та експлуатаційних властивостей виробів з цих матеріалів знайдено не було.

Таким чином, проведення комплексного дослідження по визначенню впливу холодного ізостатичного пресування неспечених заготовок з твердих сплавів та впливу обробки високим гідростатичним тиском спечених твердих сплавів на їх фазовий склад, напружено-деформований стан, структуру, фізико-механічні характеристики та експлуатаційні властивості інструменту з цих матеріалів є актуальною науковою задачею, що становить практичний інтерес.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Наукова робота виконувалась на кафедрі Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та мала зв'язок з науково-дослідними роботами: «Створення основ технології швидкісного спікання субмікрозернистих металокерамічних матеріалів» (номер державної реєстрації 0121U100503); «Біорозчинні порошкові матеріали для ортопедії та високоефективної реабілітації поранених» (номер державної реєстрації 0123U100934).

**Метою роботи** є дослідження закономірностей впливу ХІП неспечених заготовок з вольфрамокобальтових твердих сплавів та впливу обробки високим гідростатичним тиском спечених твердих сплавів на формування умов, що забезпечують зміну фазового складу, структури, комплексу фізико-механічних властивостей та стійкості інструменту з цих матеріалів під час його випробування в найбільш типових умовах експлуатації для кожної з досліджуваних марок.

Для досягнення поставленої мети під час виконання дисертаційної роботи вирішувалися наступні **завдання дослідження**:

1. Провести експериментальне дослідження впливу тисків ХІП неспечених вольфрамокобальтових твердих сплавів на процеси ущільнення та взаємодію складових системи WC-Co;
2. Дослідити закономірності впливу ХІП вольфрамокобальтових твердих сплавів до спікання на фазовий склад, залишкові напруження та структуру спечених матеріалів;
3. Встановити взаємозв'язок між зміною фазового складу та структури твердих сплавів, одержаних ХІП, і фізико-механічними властивостями цих матеріалів;
4. Дослідити зносостійкість вольфрамокобальтових твердих сплавів, одержаних ХІП, під час їх випробування в якості інструменту в найбільш типових умовах експлуатації для кожної з досліджуваних марок;
5. Дослідити закономірності впливу обробки ВГТ спечених твердих сплавів на їх фазовий склад, комплекс фізико-механічних властивостей і експлуатаційні характеристики інструменту з цього матеріалу.

**Об'єкт дослідження** – процес формування фазового складу, мікроструктури та властивостей порошкових вольфрамокобальтових твердих сплавів під час ХІП неспечених твердих сплавів і їх подальшого вакуумного спікання та обробки спечених сплавів ВГТ.

**Предмет дослідження** – встановлення закономірностей впливу фазових перетворень і структурних змін на фізико-механічні властивості та експлуатаційні

характеристики вольфрамокобальтових твердих сплавів, одержаних з застосуванням ХІП до спікання та оброблених ВГТ після спікання.

**Методи дослідження:** компактування заготовок з вихідних порошкових сумішей проводили методом пресування в закритих прес-формах на гідравлічному пресі та методом ХІП в камері високого тиску на випробувальному гідравлічному пресі ПММ-125. Спікання заготовок з твердого сплаву проводили у вакуумі в промисловій печі серії VA, обробку гарячим ізостатичним пресуванням проводили в печі 10 MPa Vacuum Sinter-Hip.

Визначення морфології структурних складових та хімічного складу порошків, неспечених заготовок та спечених матеріалів проводили із застосуванням аналітичної скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі РЕМ-106I, обладнаному енергодисперсійним хімічним аналізатором Oxford X-Max 20 та мікроскопі AxiaChemiSem, обладнаному аналізатором TrueSight X. Для аналізу фазового складу досліджуваних матеріалів застосовували дифрактометр Rigaku Ultima IV з  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванням, обладнаним високотемпературною камерою Anton Paar НТК 2000N та дифрактометр ДРОН-4 з використанням  $\text{MoK}\alpha$  випромінювання. Визначення механічних властивостей виконували з застосуванням твердомірів Роквела – ТК-2, Віккерса – МНV – 1000 і Leeb LHBRV-187.5DX та машини для механічних випробувань У-10-1.

Визначення експлуатаційних характеристик досліджуваних сплавів проводили на випробувальних стендах, змонтованих на універсальних токарних верстатах CJ6250YB, ДІП-200 та 16K20. Зміна мікрорельєфу поверхонь досліджуваних матеріалів відслідковувалась за допомогою безконтактного інтерференційного 3D профілографу Micron-alpha та профілометру-профілографу SM-Instruments RT-10.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Уперше, в рамках узагальненого аналізу серії фізичних експериментів, встановлено, що ХІП неспечених твердих сплавів WC-8Co та WC-15Co задає кінетичні умови, що забезпечують формування структури спечених сплавів з переважаючою ГЦП поліморфною модифікацією кобальту на противагу

переважаючій ГЦК модифікації зв'язуючої складової в сплавах, одержаних одновісним пресуванням, шляхом ініціації мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення Co під час спікання.

2. На основі порівняльного аналізу експериментальних даних вперше показано, що застосування ХІП неспеченого твердого сплаву WC-8Co-0,3VC призводить до структурних змін в спеченому сплаві, що супроводжуються зростанням сумарної інтенсивності дифракції від площин ГЦК поліморфної модифікації кобальту на порядок порівняно зі сплавом того ж хімічного складу, одержаного одновісним пресуванням. Водночас показано, що співвідношення інтенсивностей дифракції площин (001) WC до дифракції площин {100} WC для спеченого сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, зросло на 15 % порівняно зі сплавом того ж хімічного складу, одержаного одновісним пресуванням, що вказує на спадкування форми кристалів WC вихідного порошку.

3. У роботі вперше експериментально встановлено можливість підвищення міцності, твердості та тріщиностійкості твердих сплавів WC-8Co, WC-8Co-0,3VC, WC-15Co, одержаних із застосуванням ХІП, за рахунок зміни фазового складу та зменшення розміру структурних складових. Так, в сплаві WC-8Co, який піддавали ХІП, міцність при триточковому згині зросла на 9 %, а твердість на 2 одиниці за шкалою HRA порівняно із сплавом, одержаним одновісним пресуванням, що вказує на можливість застосування ХІП в якості альтернативи операції ГПІ твердих сплавів. Показано, що застосування ХІП під час одержання твердого сплаву WC-8Co-0,3VC відобразилось у підвищенні його тріщиностійкості на 52 % із збереженням тенденції зменшення розміру зерен WC, що є критично важливим для сплавів з інгібіторами росту зерен (ІРЗ). Застосування ХІП під час одержання твердого сплаву WC-15Co дозволило підвищити міцність при триточковому згині на 13 % та твердість на 1 одиницю за шкалою HRA.

4. У рамках експлуатаційних випробувань вперше встановлено, що більш високу зносостійкість мають тверді сплави, які піддавали ХІП до спікання. Так, ширина ділянки зношування на вставці бурового долота з твердого сплаву WC-6Co, який піддавали ХІП, коротша на 16 % порівняно з тим же параметром на

інструменті зі сплаву, одержаного одновісним пресуванням. Довжина ділянки зношування на крайці різця з твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП, у 3 рази коротша у порівнянні з тим же параметром на різці зі сплаву, одержаного одновісним пресуванням, і більш ніж у 2 рази коротша порівняно з довжиною ділянки зношування на крайці різця, одержаного із застосуванням ГІП. Довша вісь плями еліптичної ділянки зношування на робочій поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, майже у 2 рази коротша порівняно з тим же параметром на інструменті зі сплаву, одержаного стандартною технологією.

5. Уперше виявлено, що обробка твердого сплаву WC-15Co високим гідростатичним тиском ініціює мартенситне ГЦК→ГЦП фазове перетворення у кобальті. Збільшення кількості ГЦП модифікації Co по відношенню до загальної кількості кобальту в твердому сплаві відобразилось на рості твердості та міцності обробленого ВГТ сплаву. Унаслідок зміни фазового складу та зміни характеру взаємодії зерен WC та Co підвищилась зносостійкість твердого сплаву WC-15Co, який після спікання піддавали обробці ВГТ. Так, довша вісь еліптичної плями зношування на робочій поверхні вигладжувача зі сплаву, який піддавали обробці ВГТ, на 37 % коротша порівняно з тим же параметром на інструменті зі сплаву, який не піддавали додатковій обробці.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі проведених досліджень були розширені уявлення щодо впливу ХІП неспечених вольфрамокобальтових твердих сплавів на кінетику структуро- та фазоутворення під час спікання та комплекс фізико-механічних властивостей та експлуатаційних характеристик спеченого інструменту з цих матеріалів.

Розроблено технологічні прийоми обробки спечених твердих сплавів, що забезпечують підвищення зносостійкості обробленого інструменту з цих матеріалів. Перспективним є розвиток технологічних аспектів одержання та обробки твердих сплавів застосуванням ізостатичного тиску, які в подальшому можуть бути конкуруючою альтернативою традиційних високоенергетичних методів.

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові узагальнення, положення, результати та висновки, що відображені у дисертаційній роботі, виконані здобувачем особисто. Постановка задач дослідження та обговорення одержаних результатів проведені з науковими керівниками к. т. н., доцентом Тросніковою І. Ю., к. ф.-м. н., с. н. с. Акимовим Г. Я. та академіком НАН України, професором Лободою П. І. Результати експериментальних досліджень у вигляді опублікованих статей, тез доповідей готувалися та оформлювалися за активної участі здобувача.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові положення та результати дисертаційної роботи було представлено та обговорено на вітчизняних та міжнародних науково-технічних конференціях: 6<sup>th</sup> International conference «HighMathTech 2019» (Київ, 2019); Одинадцята конференція молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (Київ, 2020); 7<sup>th</sup> International materials science conference «HighMathTech-2021» (Київ, 2021); VIII<sup>th</sup> International Samsonov conference «Materials science of refractory compounds» (Київ, 2022); 2<sup>nd</sup> International research and practice conference «Nanoobjects & nanostructuring» (Львів, 2022); 8<sup>th</sup> International materials science conference «HighMathTech-2023» (Київ, 2023); IX<sup>th</sup> International Samsonov conference «Materials science of refractory compounds» (Київ, 2024).

**Публікації.** Наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 13 наукових працях: 5 наукових статтях у фахових виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science (2 з них у виданнях віднесених до третього квартиля (Q3), 2 до четвертого квартиля (Q4) відповідно до класифікації Scimago Journal & Country Rank та 1 наукова стаття у фаховому виданні України категорії А; 8 публікацій у збірниках наукових праць за матеріалами доповідей на конференціях).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків і переліку джерел посилання (161 бібліографічне посилання). Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 184 сторінки та містить 90 рисунків і 10 таблиць.

## **1 МЕТАЛОКЕРАМІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ ТА КОБАЛЬТУ**

Минуло сторіччя з моменту видання першого патенту, що описував метод одержання металокерамічного композиційного матеріалу на основі карбіду вольфраму та кобальту шляхом пресування і спікання [2]. Й донині, за об'ємом використання, тверді сплави не лише зберегли першість на світовому ринку серед твердих та надтвердих матеріалів, а й продовжують посилювати позиції зростанням об'єму виробництва цих матеріалів в світі [40].

Тверді сплави відносяться до класу металокерамічних композиційних матеріалів, які структурно складаються з керамічної складової – зерен WC, впроваджених в металеву зв'язуючу складову – твердий розчин вольфраму та вуглецю в кобальті або інших металах групи заліза, в кількості від 2 мас.% до 30 мас. %. З метою підвищення експлуатаційних характеристик зв'язуючу фазу твердих сплавів легують [41], [42] рідкоземельними або благородними металами та їх карбідами (V, Cr, Ta та ін.), які відомі як інгібітори росту зерен (ІРЗ), оскільки вони пригнічують ріст зерен WC під час рідкофазного спікання.

Відповідно до стандартизованої методики вимірювання розміру зерен WC [43] тверді сплави WC-Co, в залежності від середнього розміру зерен WC, класифікують за наступними групами:

- нано, з середнім розміром зерен WC, меншим 0,2 мкм;
- ультрадрібнозернисті, з середнім розміром зерен WC від 0,2 мкм до 0,5 мкм;
- субмікронні, з середнім розміром зерен WC від 0,5 мкм до 0,8 мкм;
- дрібнозернисті, з середнім розміром зерен WC від 0,8 мкм до 1,3 мкм;
- середньої зернистості, з середнім розміром зерен WC від 1,3 мкм до 2,5 мкм;
- крупнозернисті, з середнім розміром зерен WC від 2,5 мкм до 6,0 мкм;
- екстракрупнозернисті, з середнім розміром зерен WC, більшим 6,0 мкм.

Властивості твердих сплавів визначаються поєднанням принципово відмінних складових: м'якої і пластичної зв'язуючої на основі Со та твердої і зносостійкої – карбідом вольфраму WC [44]. Шляхом підбору відповідної сировини, складу та параметрів обробки можна досягти широкого спектру механічних властивостей. Зокрема, унікальне поєднання твердості та тріщиностійкості робить тверді сплави незамінними в багатьох галузях промисловості (рис. 1.1).

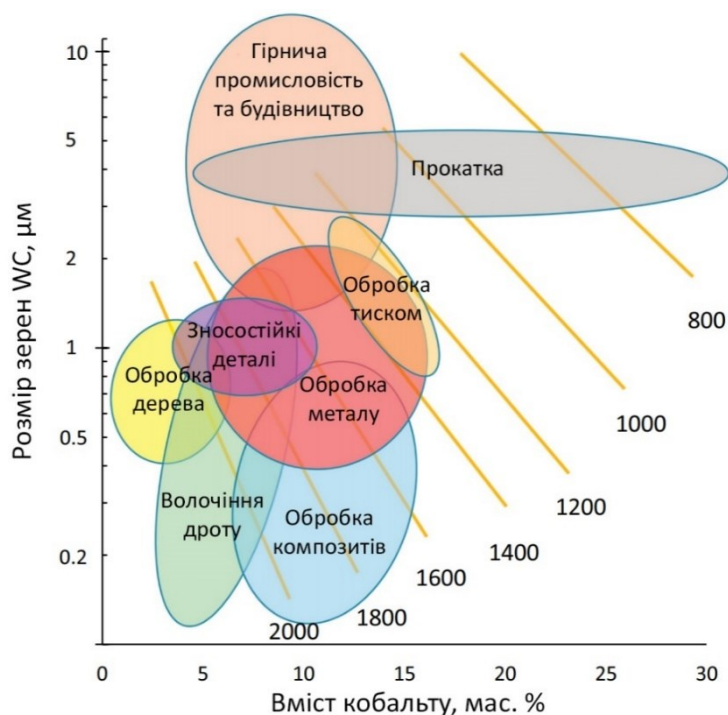


Рисунок 1.1 – Комбінована діаграма розміру зерен WC і вмісту кобальту в твердих сплавах WC-Co, що демонструють широкий спектр застосувань; лініями вказані значення твердості за Віккерсом [2]

Одержання виробів з твердих сплавів це складний процес, що включає низку етапів – методів порошкової металургії, таких як: одержання вихідних порошків твердосплавної суміші, розмелювання і змішування порошків, змішування порошків з пластифікатором та гранулювання, консолідація пресуванням або іншими методами, видалення пластифікатору і попереднє спікання, спікання та кінцева обробка [45]. Отже, зміною параметрів однієї або декількох виробничих ланок можна задавати кінцеві властивості виробів з твердих сплавів.

## 1.1 Теоретичні аспекти та практичні засади спікання WC-Co твердих сплавів

Основним методом спікання WC-Co твердих сплавів є рідкофазне спікання в вакуумі. Рідка фаза досягається під час нагрівання композиції вище температури утворення евтектики ( $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$  [46], [47]) – твердого розчину на основі Co. У процесі спікання складові гранульованої неоднорідної суміші мають перерозподілитись, утворивши гомогенну структуру. Завдяки відмінній змочуваності WC рідким Co [48], [49] під час спікання кобальт рівномірно розподіляється між частинками WC, утворюючи так звану кобальтову матрицю. Вперше перерозподіл рідкої фази був описаний як міграція кобальту А. Ф. Лісовським [46]. В експерименті було покладено повністю спечений WC-Co стрижень на неспечену заготовку WC-Co розігріту до  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  і виявлено, що об'єм стрижня збільшився після поглинання великої кількості рідкої фази. Оскільки кількість рідкої фази за  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  була розрахована такою ж, як і кількість зв'язуючої фази в композиті WC-Co, було виключено можливість того, що спостережуване поглинання рідкої фази стрижнем було зумовлене дифузією. Він також зазначив, що спостережуване явище відрізняється від добре відомого капілярного потоку (поглинання рідини пористим середовищем), оскільки в повністю спеченому стрижні WC-Co відсутня пористість.

Існують також інші приклади міграції рідкої фази, ефект якої застосовують для створення градієнтних твердих сплавів [50]. Термодинамічну рушійну силу міграції рідкої фази можна пояснити зменшенням загальної міжфазної енергії системи через різницю міжфазних енергій на межі поділу фаз тверде тіло WC/WC і тверде тіло-рідина WC/рідка евтектика на основі Co [46]. Величину рушійної сили міграції рідкої фази можна виміряти за допомогою тиску міграції рідини [46]. Чим вищий тиск міграції, тим сильнішу силу поглинання WC-Co чинить на зовнішню рідину Co. Тиск міграції рідини можна також назвати тиском поглинання. Тиск міграції рідини в об'ємі з рідким Co дорівнює нулю. Для WC-Co твердих сплавів з вмістом Co, вищим 32 мас. %, оскільки контакт між зернами WC повністю зникає, тиск міграції рідини стає нульовим і, таким чином, композит не буде поглинати

рідкий Co [51]. Однак для більшості застосовуваних марок твердого сплаву WC-Co тиск міграції рідини не дорівнює нулю, оскільки вміст Co становить  $< 32$  мас. %. Про відносну величину тиску міграції рідкої фази з одного зразку з твердого сплаву WC-Co в інший можна судити, спостерігаючи за напрямком міграції рідкої фази після контакту двох зразків, за температурм рідкофазного спікання. Залежність напрямку міграції рідкої фази і відносної величини тиску міграції рідини від основних параметрів матеріалу, тобто вмісту Co, розміру зерен WC і вмісту C, схематично показано на рисунку 1.2 [52].

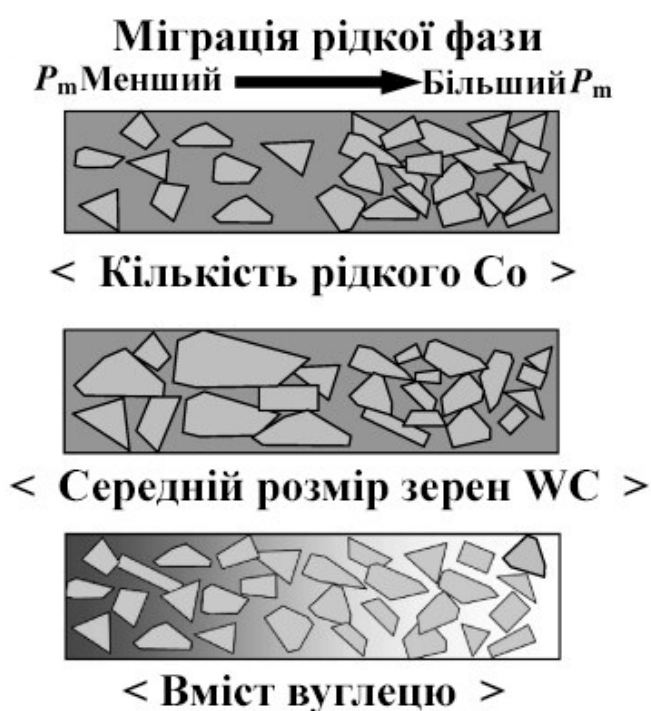


Рисунок 1.2 – Напрямок міграції кобальту в залежності від середнього розміру зерен WC, вмісту вуглецю та кількості рідкої фази [52]

Виходячи з того, що рідкий Co мігрує від більшого вмісту Co до меншого, від крупніших зерен WC до дрібніших і від більшого вмісту C до меншого, можна зробити висновок, що тиск міграції рідкого Co для WC-Co твердих сплавів з більшим вмістом Co, крупнішими зернами WC і більшим вмістом C менший, ніж для сплавів з меншим вмістом Co, дрібнішими зернами WC і меншим вмістом C, відповідно [52]. Слід зазначити, що крім описуваних параметрів твердих сплавів існують й інші, які можуть впливати на тиск міграції рідини і, таким чином, на

міграцію рідкої фази. Так показано, що в твердих сплавах, легованих інгібіторами росту зерен, змочуваність зерен WC рідким кобальтом і, як наслідок, міграція рідкої фази ускладнена в зв'язку з появою на межі поділу WC-Co складного карбіду  $(Me, W)C_x$  [53], [54]. Недостатня текучість рідкої фази під час спікання твердих сплавів призводить до появи пористості та падіння механічних властивостей зразків [41].

Проте, керуючи одним, або водночас декількома параметрами, що впливають на тиск міграції можна керувати властивостями твердих сплавів, створювати градієнтні структури твердих сплавів [52]. Для твердих сплавів WC-Co, з вмістом кобальту в залежності від цільового застосування, вплив вмісту вуглецю може бути вивченим за ізотермічним перерізом фазової діаграми стану потрібної системи W-C-Co (рис. 1.3). На ізотермічному перерізі для одержання двофазної структури спечених твердих сплавів найбільший інтерес представляє область з контрольованою стехіометричною концентрацією вуглецю.

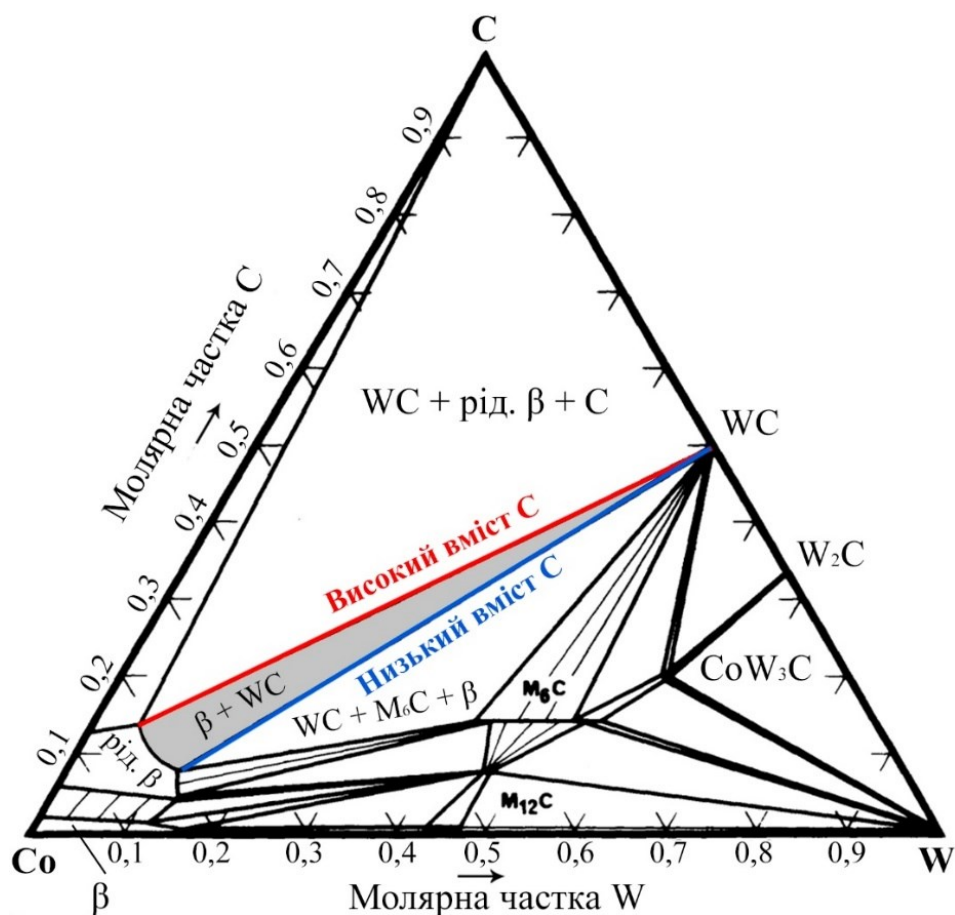
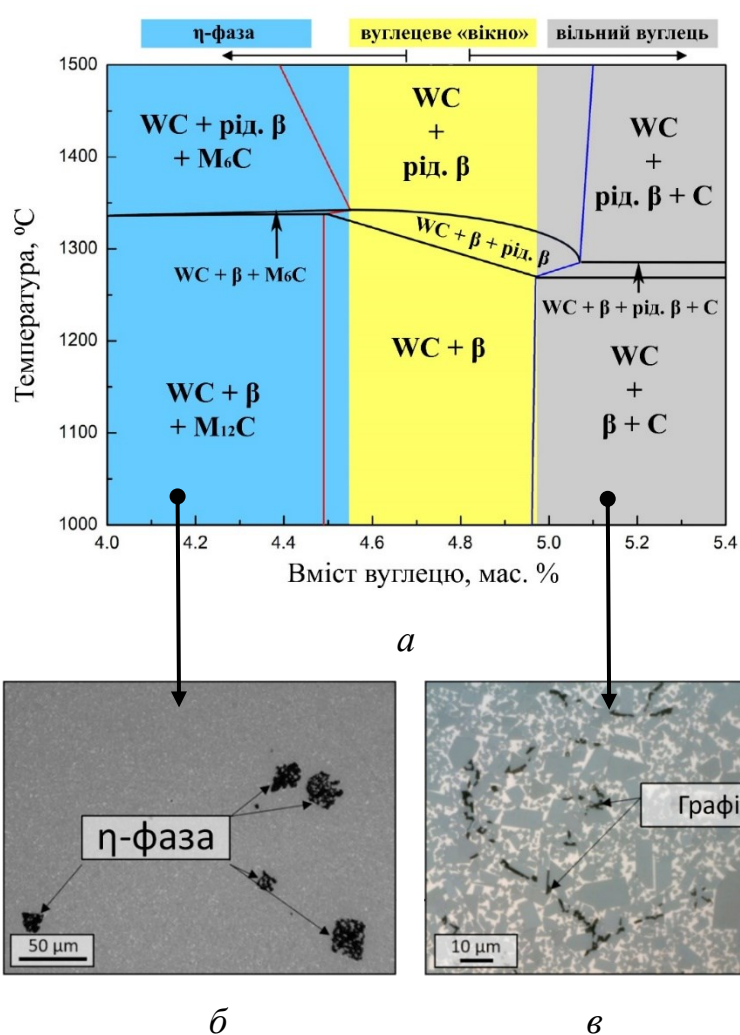


Рисунок 1.3 – Ізотермічний переріз фазової діаграми стану системи W-C-Co за температури 1420 °C [55]

Важливим аспектом, який слід враховувати під час одержання твердих сплавів, є контроль вмісту вуглецю [2]. За низького вмісту вуглецю можуть утворюватися субстехіометричні карбідні фази, які називаються  $\eta$ -фазами (рис. 1.4 а). Ці фази знижують пластичність твердих сплавів WC-Co, особливо якщо вони випадають в осад у вигляді великих дендритів (рис. 1.4 б). Якщо навпаки утворюється твердий сплав з високим вмістом вуглецю, вільний вуглець може випадати в осад у вигляді осередків графіту (вуглецевої пористості (рис. 1.4 в)) і також знижувати механічні властивості матеріалу.



а – вертикальний переріз діаграми стану системи W-C-Co для 20 мас. % Co (М на діаграмі стану означає металевий елемент Co або W); б – структура сплаву з осередками  $\eta$ -фаза; в – структура сплаву з осередками вільного вуглецю  
 Рисунок 1.4 – Межі утворення можливих фаз на діаграмі стану системи WC-20Co та відповідні цим областям структури спечених твердих сплавів [2], [56]

Тому, вміст вуглецю в спеченому сплаві повинен контролюватися у вузьких межах, в яких не випадають ні  $\eta$ -фази, ні графіт, що залежить від загального складу матеріалу та режиму спікання. Вуглецевим «вікном» називають область на діаграмі стану WC-Co, яка визначає діапазон вмісту C, де уникають фаз, що негативно впливають на механічні властивості [56]. На відміну від областей утворення  $\eta$ -фази і вільного вуглецю, двофазна область WC +  $\beta$  (кобальт), що розташована у вуглецевому «вікні», вважається найкращою у комбінації твердості та пластичності твердих сплавів.

На відміну від вільного вуглецю, як третя фаза в структурі твердих сплавів, яка не представляє технологічного інтересу, оскільки завжди негативно впливає як на пластичність, так і на твердість, третя фаза, що осаджується зі сторони з низьким вмістом вуглецю (рис. 1.4 а, б)  $\eta_6$  є ефективним способом підвищення твердості та, як наслідок, зносостійкості інструменту з твердих сплавів [11], [25], [56], [57]. Метою багатьох робіт стало створення структури з дисперсною рівномірно розподіленою вздовж зерен WC карбідною  $\eta$ -фазою [12], [13], [15], [16].

## 1.2 Поліморфізм кобальту в твердих сплавах

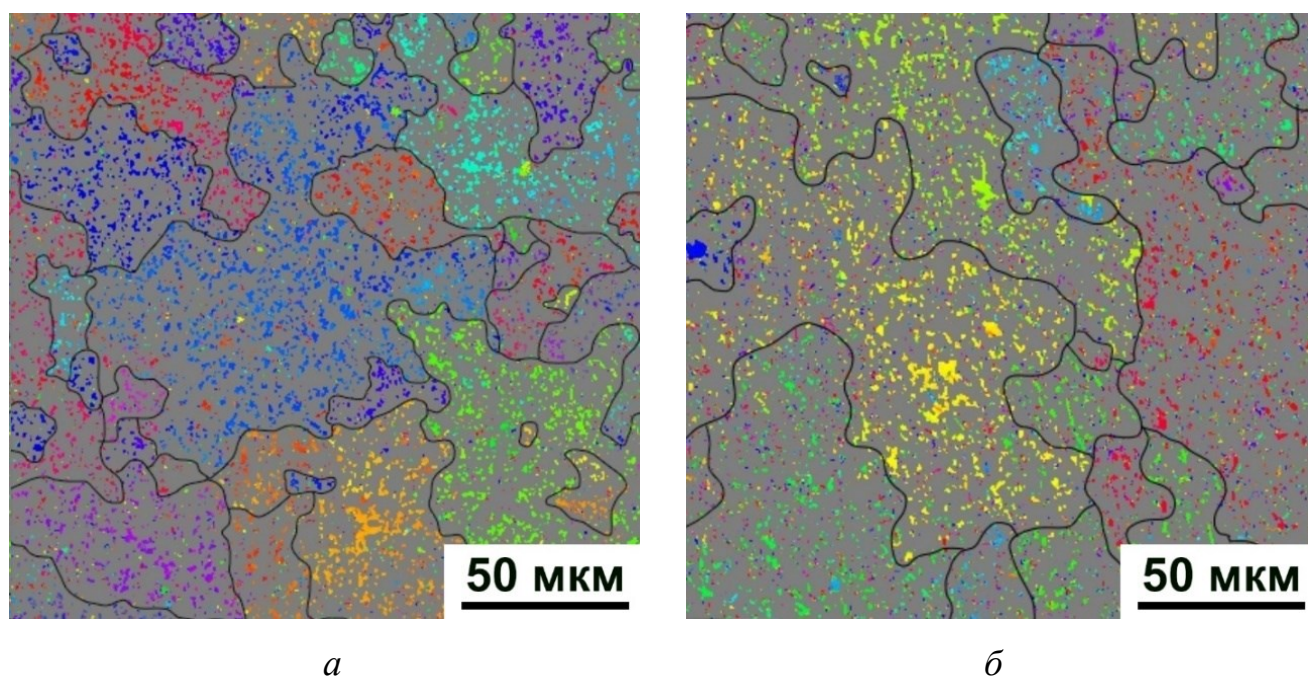
У більшості промислових марок твердих сплавів в якості матеріалу металевої матриці використовується зв'язуюча на основі кобальту [3]. Кобальт утворює декілька поліморфних видозмін, а саме: ГЦК поліморфну модифікацію (вище 422 °C) та ГЦП поліморфну модифікацію (нижче 422 °C). Кобальт проявляє феромагнітні властивості аж до температури Кюрі 1121 °C, що робить можливим визначення складу та структури твердих сплавів WC-Co вимірюванням магнітних властивостей.

Густина ГЦК-Co становить 8,80 г/см<sup>3</sup>, а ГЦП-Co 8,85 г/см<sup>3</sup>, а відтак ГЦП-Co за рівної кількості має в 1,5 % більший об'єм порівняно з ГЦК-Co [3].

На рисунку 1.5 показано EBSD мапи розподілу ГЦК-Co у мікроструктурі вольфрамокобальтового твердого сплаву, охолодженого від температури спікання зі швидкістю 0,4 °C/хв (рис. 1.5 а) і 14 °C/хв (рис. 1.5 б). Із зображень видно, що

середній розмір зерен (монокристалічних осередків) Со у мікроструктурі твердого сплаву становить порядку 100 мкм і більше [58]. Зазначається [59], що розмір таких монокристалічних осередків кобальту в твердих сплавах може досягати 500 мкм. Утворення таких осередків ГЦК-Со при кристалізації під час охолодження від температури спікання свідчить про те, що або утворюється мало центрів рекристалізації Со, або що дуже швидке зростання переважно орієнтованих зерен ГЦК-Со з кількох центрів рекристалізації поглинає всі інші центри [60].

Як згадувалося вище, ГЦК поліморф чистого кобальту стабільний за кімнатної температури. Кобальт у твердих сплавах WC-Со містить відносно велику кількість розчиненого вольфраму [61], який стабілізує високотемпературну, метастабільну за кімнатної температури, ГЦК поліморфну модифікацію кобальту. Хоч у конвенційних твердих сплавах WC-Со після спікання зв'язуюча складова, зазвичай, у структурі представлена ГЦК-Со, незначна кількість ГЦП-Со все ж завжди присутня у композиті [58].

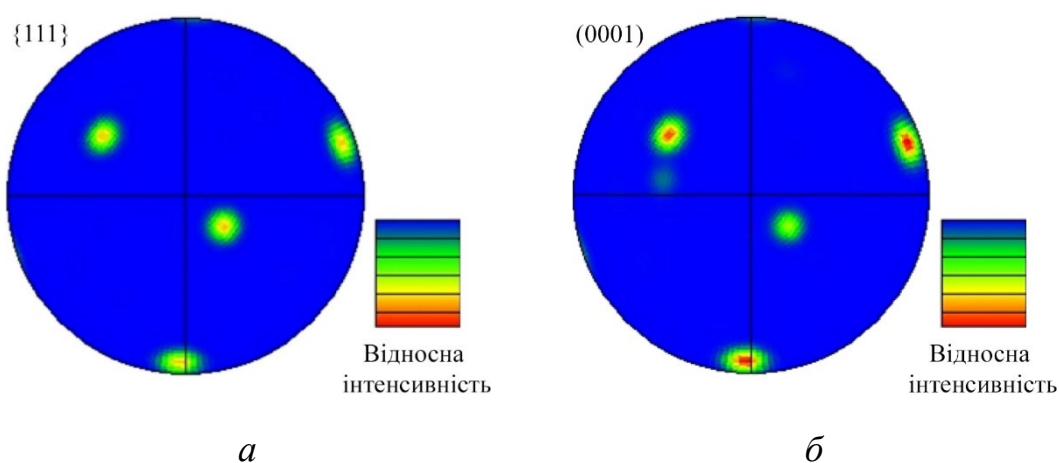


*a* – швидкість охолодження 0,4 °C/хв; *б* – швидкість охолодження 14 °C/хв

Рисунок 1.5 – Мапа кристалографічної орієнтації зерен ГЦК-Со, одержана методом дифракції відбитих електронів з поверхонь твердого сплаву WC-Со, охолодженого від температури спікання з різною швидкістю [58]

Показано, що, змінюючи термодинамічні умови під час спікання, можна задавати середній розмір зерен WC, товщину прошарків Co, площу монокристалічних осередків Co і співвідношення ГЦК/ГЦП поліморфних модифікацій кобальту в композиті.

Як видно з рисунку 1.5, області кобальту з однаковою кристалографічною орієнтацією значно більші порівняно з розмірами зерен WC та окремих прошарків кобальту між ними. Це свідчить про наявність в кобальтовій матриці скелету на рівні мезоструктури [60]. Якщо порівняти розташування ГЦП-Co з областями, які відповідають ГЦК-Co, то виявиться, що кобальт трансформується в ГЦП фазу, переважно, на ГЦК ділянках, спрямованих певними кристалографічними орієнтаціями до напрямку, в якому прикладалось зусилля, що ініціювало ГЦК→ГЦП мартенситне фазове перетворення. Для того, щоб більш детально розкрити процес ГЦК→ГЦП фазового перетворення методом дифракції відбитих електронів, було одержано [62] полюсні фігури (ПФ) площин  $\{111\}$  ГЦК та  $(0001)$  ГЦП кобальту (рис. 1.6). ПФ ілюструють сильну кореляцію площин  $\{111\}$  ГЦК-Co і  $(0001)$  ГЦП-Co, що вказує на кристалографічний зв'язок між вихідною ГЦК поліморфною модифікацією і новоутвореною ГЦП поліморфною модифікацією кобальту. Результат аналізу ПФ також свідчить про те, що всі виявлені області ГЦП-Co походять з одного зерна ГЦК-Co.



*a* – площини  $\{111\}$  ГЦК-Co; *б* – площини  $(0001)$  ГЦП-Co

Рисунок 1.6 – Полюсні фігури ГЦК та ГЦП поліморфних модифікацій кобальту, одержані за результатами EBSD аналізу [62]

Відомо, що, зазнаючи механічного впливу кобальт в твердих сплавах WC-Co змінює тип кристалічної ґратки з ГЦК на ГЦП за мартенситним механізмом [63]. Під час охолодження після спікання твердих сплавів WC-Co зв'язуюча матриця складається з повністю стабільних зерен ГЦК-Co. Через різність коефіцієнтів термічного розширення WC ( $5,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) і Co ( $14,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) в цих фазах під час охолодження виникають термічні напруження [19]. Рівень термічних залишкових напружень в кожній з структурних складових твердих сплавів WC-Co описаний рівнянням 1.1.

$$\sigma_m = -\sigma_k = \frac{\alpha_m - \alpha_k \Delta T}{1/E_m + 1/E_k}, \quad (1.1)$$

де  $\sigma$  – залишкові напруження, МПа;

$\alpha$  – коефіцієнт термічного розширення,  $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ;

$E$  – модуль пружності, МПа;

$\Delta T$  – різниця температур, К;

$m, k$  – фаза металевої складової ( $m$ ) та керамічної ( $k$ ).

Під час охолодження об'єм матеріалу зменшується, а кристалічні ґратки його складових звужуються, що підвищує рівень напружень в складових. Фаза WC з більшою об'ємною часткою в композиті піддається напруженням стиснення, тоді як фаза Co піддається напруженням розтягування, щоб задовільнити баланс сил замкнутої системи [64]. Мартенситне перетворення починається з зародження дислокацій та виникнення дефектів пакування кристалічної ґратки на межі поділу WC/ГЦК-Co [65]. Більше актів зародження може виникнути в сплаві з меншими зернами WC через вищу питому площу поверхні зерен WC, яка слугує границею розділу та місцями зародження дислокацій (рис. 1.7). Мартенситне перетворення в кобальті пов'язане з макроскопічними напруженнями, зумовленими зміною атомних відстаней [66]. Макроскопічна деформація для ГЦК→ГЦП фазового перетворення становить +0,021 % паралельно і -0,242 % перпендикулярно до найбільш щільноупакованої площини [67].

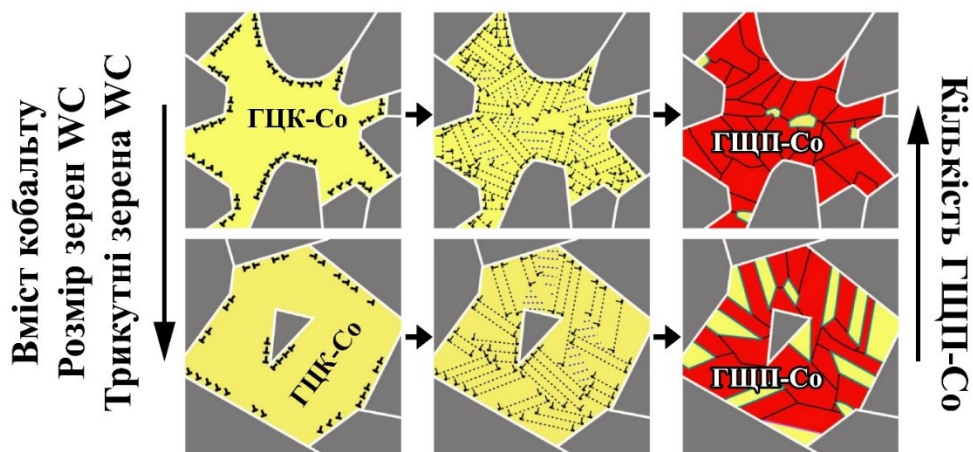
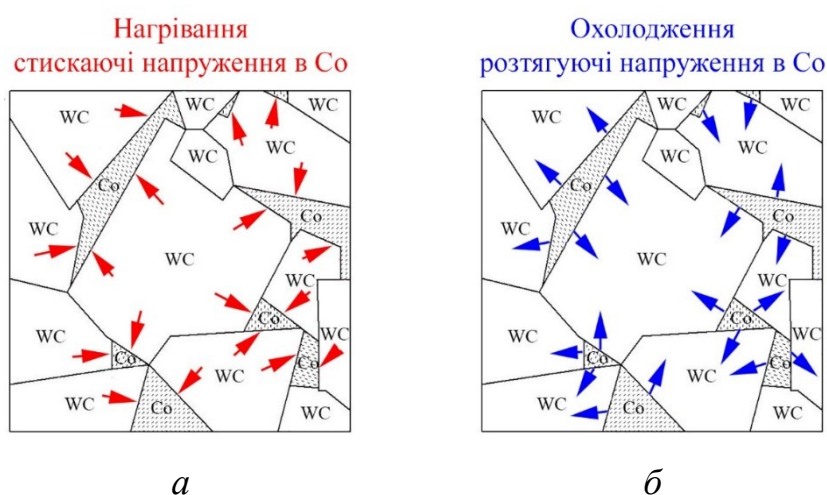


Рисунок 1.7 – Схема стадій мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення кобальту в твердих сплавах WC-Co з різним вмістом кобальту, розміром та формою зерен WC. Сірий, жовтий і червоний кольори ілюструють фази WC, ГЦК-Co і ГЦП-Co відповідно [65]

Відповідні напруження, які виникають в складових системи WC-Co за рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення WC та Co можна ініціювати як нагріванням композиту (рис. 1.8 а), так і його охолодженням (рис. 1.8 б). Таким чином, мартенситне фазове перетворення кобальту може бути викликане термічною обробкою сплаву як за високих [22], [26], так і за низьких (від’ємних) температур [11], [13] і має механічну природу активації [68].



а – напруження в Co при нагріванні; б – напруження в Co при охолодженні  
Рисунок 1.8 – Схема взаємодії складових твердого сплаву WC-Co за різних умов температурного впливу [69]

Зміна середнього значення залишкових термічних напружень фаз WC і Co в твердих сплавах WC-Co показано на рисунку 1.9 [70]. Видно, що напруження у фазі WC є залишковими напруженнями стиснення. За збільшення середнього розміру зерен WC від 0,45 мкм до 1,80 мкм значення залишкових напружень (ЗН) у фазі WC зменшується від 507 МПа до 406 МПа. За збільшення середнього розміру зерна WC в твердому сплаві WC-10Co з 0,60 мкм до 2,60 мкм значення ЗН у фазі WC зменшується з 514 МПа до 381 МПа [71].

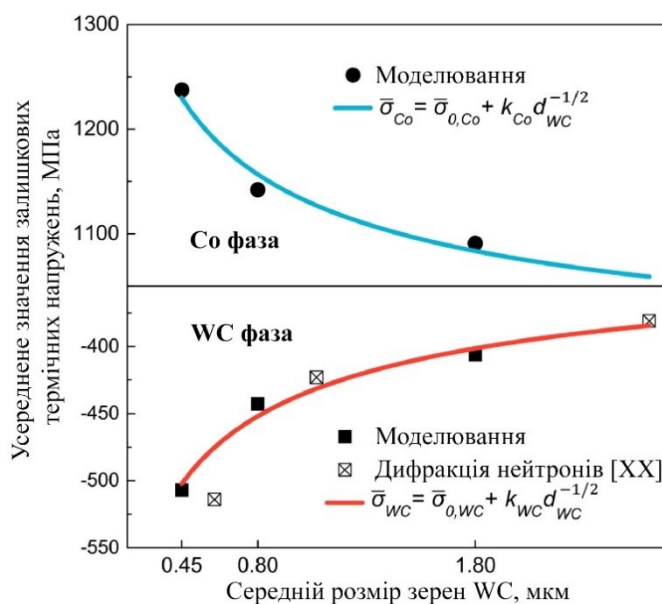


Рисунок 1.9 – Зміни залишкових термічних напружень у фазах WC і Co в залежності від середнього розміру зерен WC, одержані на основі модельних розрахунків [70] та нейтронно-дифракційного експерименту [71]

Термічні ЗН у фазі Co є розтягуючими, а їх величина значно більша, ніж у фазі WC. Зі збільшенням середнього розміру зерен WC значення ЗН фази Co зменшується [72]. Залишкові термічні напруження є найвищими на межі поділу фаз WC і Co. Концентрація напружень на межі фаз сприяє міжзеренному поширенню тріщин, що прискорює руйнування сплаву [73]. Як показано на рисунку 1.9, значення ЗН у фазах WC і Co вольфрамокобальтового твердого сплаву змінюються зі зміною розміру зерен WC, підпорядковуючись співвідношенню Холла-Петча [70, 74], що описано рівнянням 1.2.

$$\bar{\sigma}_X = \bar{\sigma}_{0,X} + k_X d_{WC}^{-1/2}, \quad (1.2)$$

де  $\bar{\sigma}_X$  – залишкові напруження;

$\bar{\sigma}_{0,X}$  – напруження, що протидіють руху дислокацій;

$k_X$  – коефіцієнт зернограничного зміцнення;

$d_{WC}$  – середній розмір зерен WC;

X – фаза металевої складової (Co) та керамічної (WC).

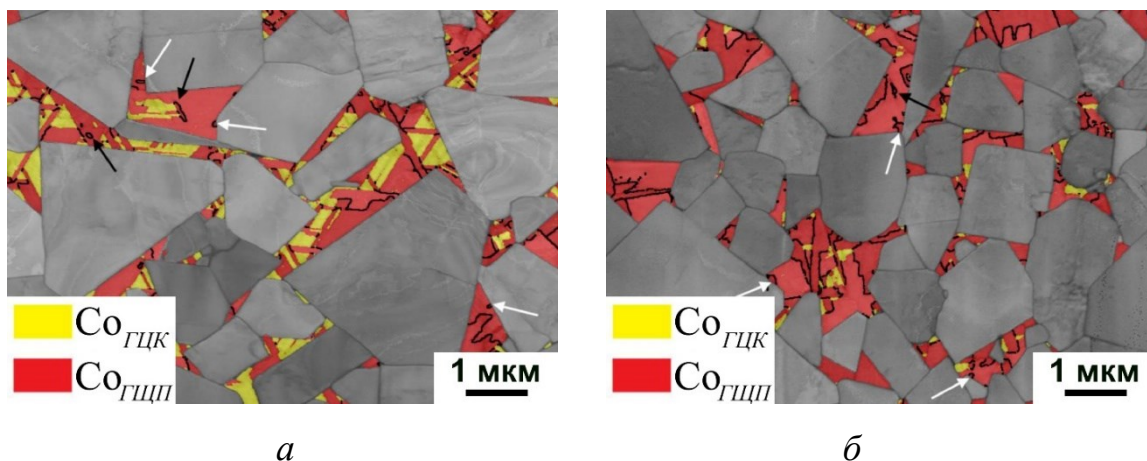
Оскільки збільшення кількості ГЦП-Co в WC-Co твердих сплавах сприяє підвищенню терміну служби інструменту з цього матеріалу та покращує його механічні властивості [69], [75], метою низки сучасних робіт є розробка методів, що забезпечують проходження мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення в кобальті [69].

Одним з факторів, що ініціює мартенситне фазове перетворення в кобальті є термічні напруження, спричинені різницею КТР та, як наслідок, різницею зміни об'ємів складових твердого сплаву під час температурного впливу на композит. Мартенситне перетворення зазвичай відбувається за 420 °C, але під час криогенної обробки його перебіг реєструють за від'ємних температур. Рентгеноструктурний аналіз показав, що під час криогенної обробки в об'ємі кобальту твердого сплаву WC-Co відбулося мартенситне фазове перетворення частини об'єму ГЦК-Co в ГЦП-Co [14], [22]. Встановлено, що мартенситне перетворення є бездифузійним перетворенням і що механізм цього перетворення реалізується внаслідок різниці вільної енергії, яка виникає внаслідок зміни температури, а зміна поліморфної модифікації пов'язана з миттєвим перебудуванням ГЦК ґратки в ГЦП за рахунок росту щільності дислокацій і появи дефектів пакування [66]. Трансформація ГЦК ґратки кобальту в ГЦП під дією опромінення важкими іонами також реєструвалась в наночастинках Co [68]. Спочатку в роботі на підкладці з SiO<sub>2</sub> сформували шар з наночастинок Co, а потім використали метод опромінення важкими іонами, показавши, що напруження зсуву, які виникли в результаті швидкого теплового

розширення між  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Co}$ , спричинили ГЦК $\rightarrow$ ГЦП фазове перетворення в останньому.

Одним з шляхів контролю кінетики кристалізації кобальту та керування співвідношенням ГЦК/ГЦП модифікацій кобальту в твердих сплавах є метод хімічного легування. Ряд елементів, в тому числі  $\text{W}$  [14], [59], [76], який розчиняється в кобальті під час рідкофазного спікання та є продуктом перекристалізації зерен  $\text{WC}$  через рідку фазу, можуть як стримувати мартенситне ГЦК $\rightarrow$ ГЦП фазове перетворення кобальту за рахунок «ефекту закріплення» (pinning effect) внаслідок збільшення енергії дефекту пакування кристалічної ґратки високотемпературної ГЦК поліморфної модифікації кобальту, так і призводити до більш повного проходження мартенситного перетворення зі зменшенням енергії утворення дефектів пакування. У результаті стримування ГЦК $\rightarrow$ ГЦП фазового перетворення у твердих сплавах  $\text{WC-Co}$  конвенційного складу більша частина  $\text{Co}$  залишається в метастабільній ГЦК поліморфній модифікації після охолодження матеріалу від температури спікання до кімнатної температури [77].

Одним з елементів, що сприяють більш повному проходженню мартенситного перетворення у кобальті і підвищують твердість, стійкість до окиснення та продуктивність різання інструменту з твердих сплавів є  $\text{Ru}$  [65], [78], [79]. Лісовський А. Ф. припустив [61], що додавання  $\text{Ru}$  до складу твердих сплавів  $\text{WC-Co}$  створює умови для більш повного проходження ГЦК $\rightarrow$ ГЦП фазового перетворення за рахунок зменшення енергії утворення дефектів пакування високотемпературної ГЦК поліморфної модифікації кобальту. З метою оцінки повноти проходження мартенситного ГЦК $\rightarrow$ ГЦП фазового перетворення у твердому сплаві  $\text{WC-Co}$  з різним вмістом кобальту, формою та розміром зерен  $\text{WC}$  авторами [65] було підготовлено дві композиції складу:  $\text{WC-10Co-1,5Ru}$  і  $\text{WC-12Co-1,8Ru}$ . Детальний аналіз показав, що переважними місцями для зародження ламелей (пластин) ГЦП- $\text{Co}$  під час охолодження були границі розділу  $\text{WC/ГЦК-Co}$  (рис. 1.10), тоді як зародження у самому об'ємі ГЦК- $\text{Co}$  фази відігравало меншу роль [59], [80].



*a* – WC-12Co-1,8Ru; *б* – WC-10Co-1,5Ru

Рисунок 1.10 – Зображення розподілу фаз мікроструктури твердих сплавів системи WC-Co-Ru з різним вмістом зв'язуючого (зерна WC відображені сірим кольором; білі та чорні стрілки показують неповні та острівкові мартенситні пластини ГЦП-Co, відповідно) [65]

Також спостерігалася невелика кількість ламелей ГЦП-Co, що мали границі з оточуючим об'ємом ГЦК кобальту, такі ділянки відмічені чорними стрілками (рис. 1.10), білими стрілками відмічені ламелі ГЦП-Co, які зародились на межі розділу WC/Co, проте не поширились об'ємом кобальту. Ключовим висновком є те, що зразок з більшим вмістом зв'язуючої, більшим середнім розміром зерен WC містить, приблизно, у 6 разів більше нетрансформованої ГЦК-Co фази порівняно із зразком з меншим вмістом зв'язуючої складової. Співвідношення поліморфних модифікацій кобальту ГЦК/ГЦП у твердих сплавах було запропоновано в якості важливого показника, що впливає на тріщиностійкість [81].

### 1.3 Вплив легування твердих сплавів WC-Co інгібіторами росту зерен WC

Фізико-механічні та, як наслідок, експлуатаційні властивості усіх матеріалів і твердих сплавів, зокрема, задаються, перш за все, їх фазовим складом і розміром та розподілом структурних складових. Протягом кількох десятиліть дослідниками детально вивчається вплив інгібіторів росту зерен (ІРЗ) WC на властивості твердих

сплавів. Одне з перших систематичних досліджень впливу інгібітору росту зерен на мікроструктуру та властивості твердих сплавів було виконано Шварцкопфом та ін. [1], після чого з'явилася значна кількість робіт [4]–[10] у цьому напрямку досліджень. Серед усіх інгібіторів росту зерен найчастіше використовують VC і  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [5]. На даний час механізм взаємодії  $(\text{W,V})\text{C}_x$  комплексіону, що утворюється на межі поділу фаз WC/Co ще недостатньо вивчений [5]. У сукупності, дослідження [4]–[10] надають докази того, що додавання 0,2 мас. % – 0,4 мас. % VC IP3 до складу твердих сплавів WC-Co призводить до зменшення середнього розміру зерен WC. Зі зменшенням розміру зерна WC закономірно підвищується твердість матеріалу. Однак, додавання VC знижує тріщиностійкість та міцність [4], [5] через наявність  $(\text{W,V})\text{C}_x$  комплексіону на межі поділу між Co та WC. Частка міжфазної когерентності під час додавання VC становить лише 8 %, тоді як для  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  це значення сягає 18 %, а у випадку без додавання IP3 до 21 % [5]. Така некогерентність послаблює матеріал і, як наслідок, знижує міцність твердих сплавів WC-Co. Крім того, через зменшення середньої товщини прошарків кобальту в твердих сплавах, що містять IP3, ресурс пластичності зв'язки знижується [82].

Властивостями, що напряду впливають на здатність матеріалу до супротиву зношуванню під час різного роду обробок інструментом з твердого сплаву є твердість та тріщиностійкість. Змінюючи розмір зерен WC та когерентність межі поділу WC/Co, можна керувати вищевказаними властивостями твердих сплавів [6]. Відомо, що твердість зростає зі зменшенням розміру зерен WC. Сплави, що містять добавки IP3, мають вищу твердість завдяки дрібнішим зернам WC порівняно з твердими сплавами без добавок IP3. Однак, тріщиностійкість має зворотну тенденцію і зменшується зі зменшенням товщини прошарків Co [51]. Більше того, вплив зв'язуючої Co на тріщиностійкість стає менш важливим зі зменшенням середньої товщини прошарків кобальту [82] через збільшення ролі когерентності межі поділу WC/Co та фазових перетворень кобальту [83]. В даний час майже немає досліджень, в яких авторам вдалося б досягти задовільного поєднання високої міцності, твердості та тріщиностійкості твердих сплавів з додаванням до їх складу інгібіторів росту зерен WC.

### 1.3.1 Формування складних карбідних фаз та їх вплив на властивості твердих сплавів

З результатів досліджень [5], [84], що зосереджені на вивченні фізики утворення комплексіонів при додаванні IP3 до складу твердих сплавів та їх впливу на властивості інструменту з цих матеріалів, видно, що додавання IP3 змінює морфологію зерен WC, а також ініціює утворення комплексіонів. Показано (рис. 1.11), що ймовірність когерентності зв'язку WC/Co зменшується за рахунок додавання IP3. Серед інгібіторів, досліджених у цій роботі,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  має найслабший вплив на зменшення когерентності межі поділу WC/Co в твердих сплавах [5]. Можна припустити, що чим стабільніший комплексіон, тим сильніше стримується ріст зерен WC, і тим меншою стає ймовірність когерентності границі поділу WC/Co в твердих сплавах.

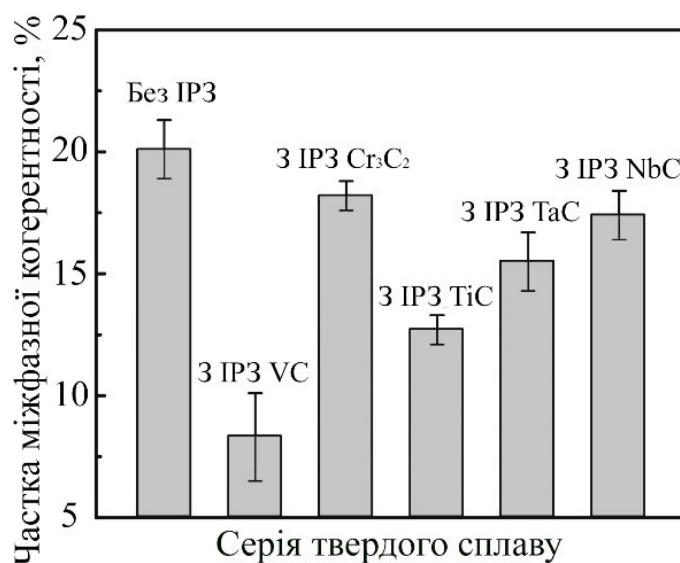


Рисунок 1.11 – Порівняння частки когерентності межі поділу WC/Co в твердих сплавах з додаванням до їх складу інгібіторів росту зерен [5]

З огляду рисунку 1.12 можна зазначити, що в зразках твердого сплаву WC-10Co з додаванням 0,8 мас. % VC є багато скупчень Co, що свідчить про те, що IP3 VC знижує змочуваність зерен WC рідкою фазою, стримуючи течію рідкої фази на основі кобальту під час рідкофазного спікання [53], [54]. Така бімодальна структура

з тонкими прошарками кобальту та гомогенно розподіленими по всьому об'єму зразків великими озерами кобальту за збереження високої твердості значно підвищує тріщиностійкість твердих сплавів [85].

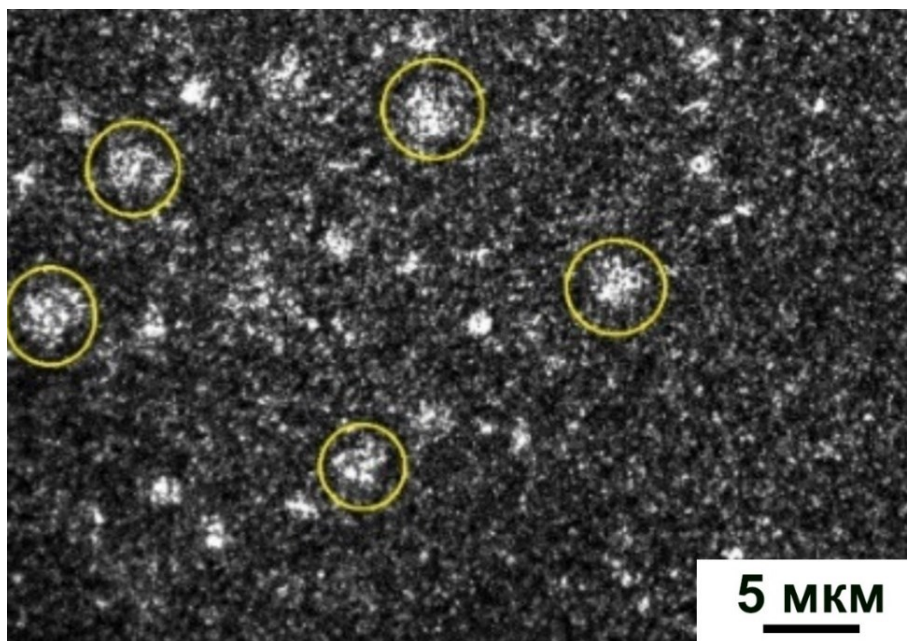


Рисунок 1.12 – Оптичні знімки структури спеченого твердого сплаву WC-10Co-0,8VC, жовтими обведені області з підвищеним вмістом кобальту [86]

На механічні властивості твердих сплавів, до яких додавали IPЗ, окрім впливу розміру фазових складових, не менш важливим фактором впливу є міцність зв'язку WC/Co. Видно (рис. 1.13), що зразок без додавання IPЗ має найвищу тріщиностійкість, це відповідає найбільшому розміру зерна та найвищій частці когерентності межі поділу WC/Co (рис. 1.11). Це означає, що комбінований вплив середнього розміру зерен WC і частки когерентності межі міжфазного поділу є важливим для тріщиностійкості твердих сплавів. Зразок з додаванням  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  має найвищу міцність при триточковому згині, що є комплексним результатом високої твердості (з меншим розміром зерна) та великої частки когерентності межі поділу WC/Co. Для порівняння, зразок з VC має найменший розмір зерна, найвищу твердість, найнижчі тріщиностійкість та міцність, що узгоджується з високою стабільністю комплексіону як на базисній, так і на призматичних площинах у цьому сплаві та найнижчою часткою когерентності межі поділу WC/Co.

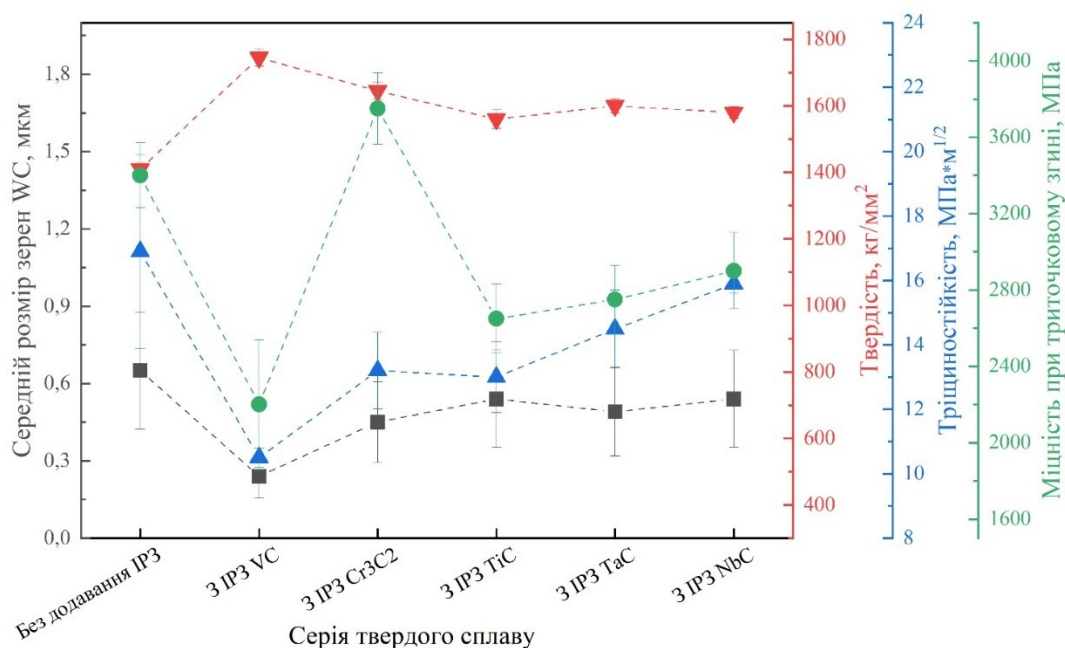


Рисунок 1.13 – Порівняння середнього розміру зерна WC та механічних властивостей твердих сплавів, одержаних методом sinter-HIP без IP3 та з IP3 VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC, TaC та NbC [5]

З наведених вище міркувань щодо ролі складних карбідних сполук у формуванні властивостей твердих сплавів WC-Co, позитивним аспектом є те, що існування комплексіонів може ефективно стримувати ріст зерен WC, що призводить до ультрадисперсної або навіть нанокристалічної зеренної структури твердих сплавів. З іншого боку, негативним аспектом наявності в структурі твердих сплавів комплексіонів є їх шаруватий розподіл на поверхні зерен. Як наслідок, зв'язок між WC і Co розділяється складними карбідами, а когерентність міжфазної границі знижується, що призводить до падіння міцності твердого сплаву через ослаблення опору міжкристалічному руйнуванню.

#### 1.4 Кріогенна обробка твердих сплавів

Одним з методів підвищення властивостей твердих сплавів є їх термічна обробка після спікання, це не потребує зміни складу вихідної порошкової суміші, а отже й значних витрат на перехідні, рідкоземельні чи благородні метали або їх

карбіди та оксиди. Багато робіт зосереджено на дослідженні впливу низьких температур під час кріогенної обробки [12], [13], [21], високих температур загартування та подальшого відпуску [14], [22] та їх комбінуванні [11], [19] на комплекс властивостей твердих сплавів. У той час, коли кріогенна обробка здебільшого не змінює розміру структурних складових сплаву [19], в основі поліпшення комплексу властивостей твердих сплавів, що пройшли обробку як за низьких, так і за високих температур, лежить зміна фазового складу та напруженого стану складових твердого сплаву.

Кріогенна обробка (КО) – це процес термічної обробки, за якого деталі, зазвичай, охолоджують до температури нижче  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що викликає структурні та фазові зміни в матеріалах [11]. Додаткове застосування кріогенної обробки до спечених твердих сплавів дозволяє підвищити механічні властивості інструменту з цих матеріалів та збільшити термін їх експлуатації [11]–[18]. Загалом, кріогенна обробка – це трирівнева технологія, за якої на першій стадії інструмент повільно охолоджують, потім витримують (стадія 2) протягом заданого часу і температури та нагрівають (стадія 3) до температури навколишнього середовища. Іноді для зняття залишкових напружень в оброблених виробах проводять їх додатковий відпуск, нагріваючи до температури  $200\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  [19].

Дослідниками відокремлено низку змін, притаманних твердим сплавам, які пройшли кріогенну обробку, серед них відмічають: випадіння у структурі  $\eta$ -фази, ущільнення кобальтової зв'язуючої, подрібнення зерен карбіду вольфраму, текстурування зерен WC, фазове перетворення кобальту і зміни залишкових напружень у фазових складових сплаву [11]–[22].

Зміни, що відбуваються в твердих сплавах під час кріогенної обробки, ініціюються за рахунок різності коефіцієнтів термічного розширення (КТР) в зв'язуючій складовій – кобальті, та складових карбідного скелету – зернах WC. Так, для кобальту це значення рівне  $14,2 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ , а для карбіду вольфраму  $5,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . Різниця цього показника майже втричі під час охолодження призводить до різної зміни об'ємів цих матеріалів та, як наслідок, виникнення в складових твердого сплаву напружень протилежного знаку. Зміни властивостей твердих сплавів лише

викликані охолодженням матеріалу до від'ємних температур, але не залежать напряду від температури, а ініційовані напруженнями, що виникають в WC та Co.

#### 1.4.1 Вплив кріогенної обробки твердих сплавів WC-Co на фазові зміни в кобальті

Мартенситне фазове перетворення кубічного гранецентрованого (ГЦК) Co в гексагональний щільноупакований (ГЦП) Co є критичним механізмом в підвищенні твердості та зносостійкості твердих сплавів [11]–[14].

У роботі щодо дослідження впливу кріогенної обробки на тріщиностійкість та зносостійкість твердого сплаву WC-20Co показано, що тріщиностійкість оброблених зразків зросла майже на 15%, а втрата ваги під час випробування зносостійкості інструменту з обробленого сплаву зменшилась на 58%, в порівнянні з необробленим. Основною причиною росту властивостей стало мартенситне ГЦК→ГЦП перетворення Co (рис. 1.14), ініційоване кріогенною обробкою [12].

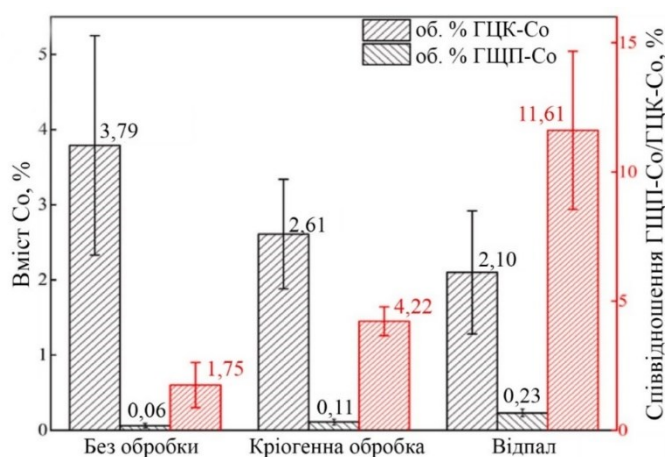
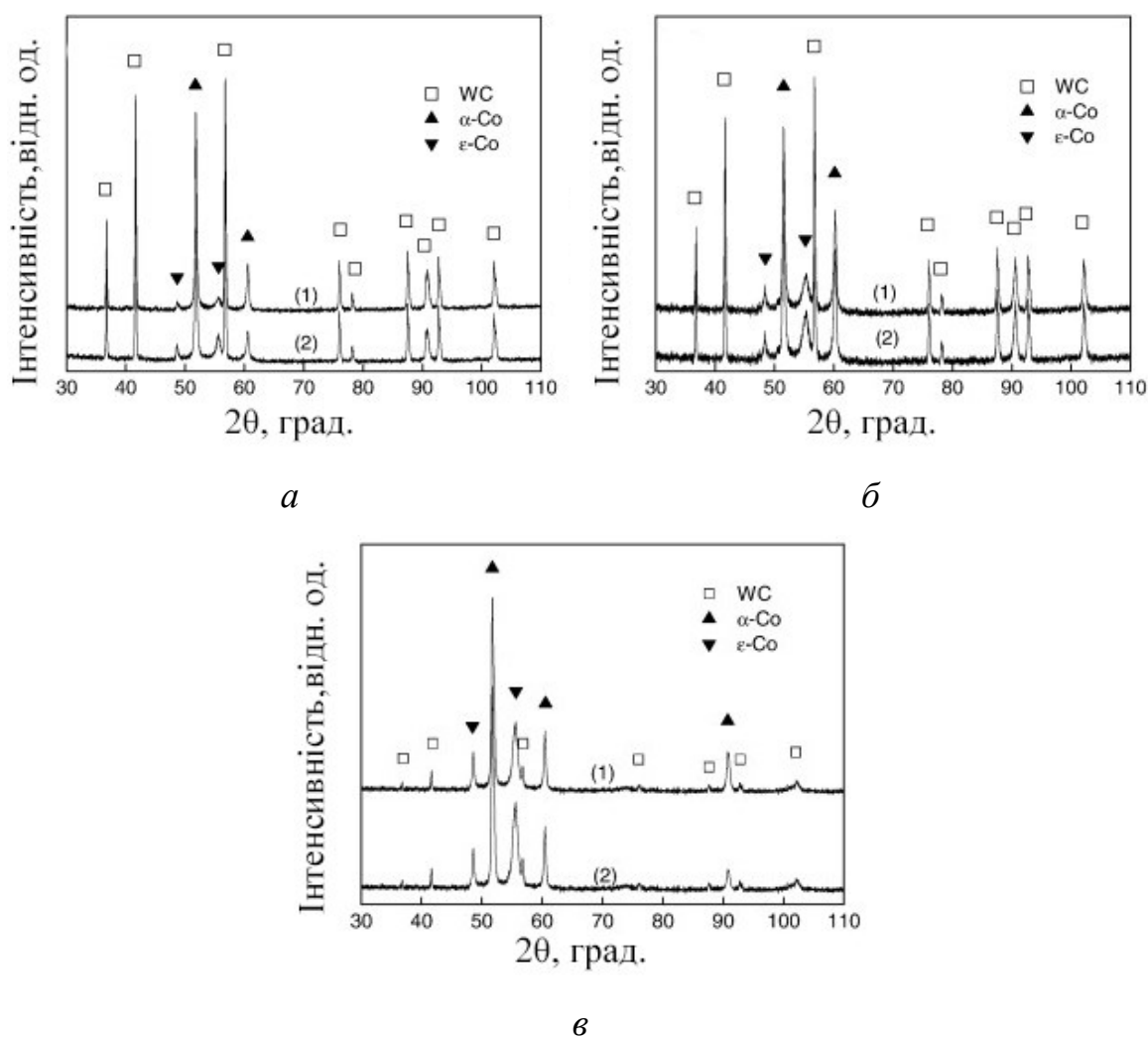


Рисунок 1.14 – Значення загального вмісту та фазового складу кобальту, одержані за допомогою EBSD аналізу твердих сплавів різних серій [19]

Критичним у дослідженні змін структури кобальту в твердих сплавах рентгеноструктурним методом є труднощі в кількісному визначенні співвідношення поліморфних модифікацій зв'язуючої складової. Чітка дифракція від площин ГЦК та/або ГЦП кобальту стає помітною лише за вмісту кобальту в

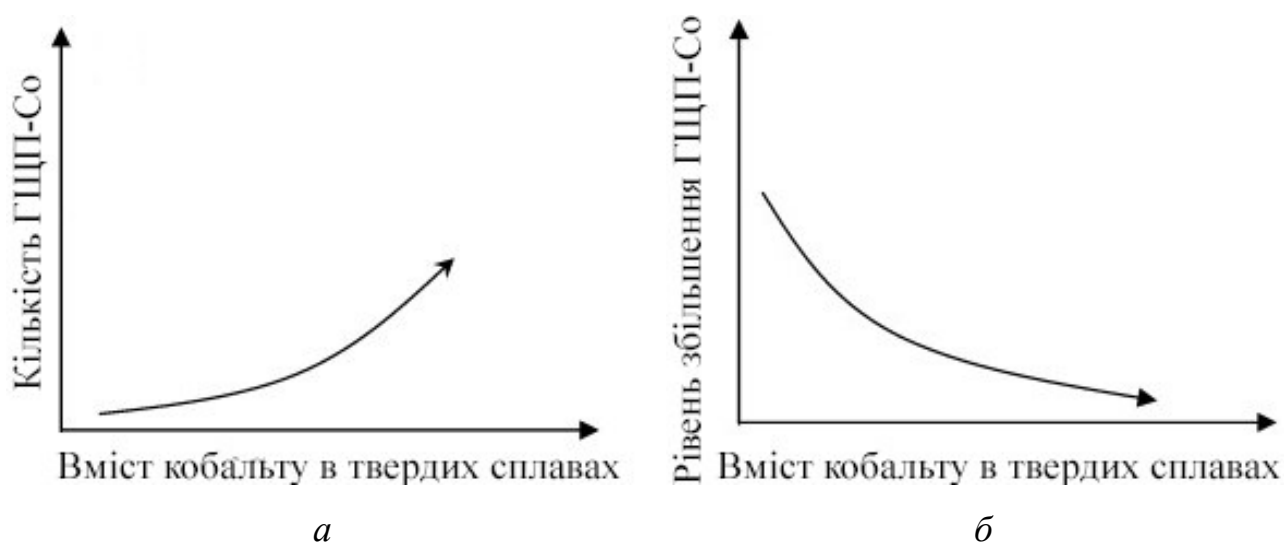
твердому сплаві більше 20 % – 30 % по масі [23], [75], [87]. Оскільки, дифракційні піки зв'язуючої фази Co майже не проявляються на дифрактограмах та важко підтвердити фазове перетворення у кобальті через накладання дифракцій від більшості площин кобальту з дифракціями від площин WC для чіткої реєстрації фазових змін часто застосовують метод вибіркової електролітичної корозії для витравлювання зерен WC [23], [24], однак, даний метод може змінити напружено-деформований стан складових сплаву. На дифрактограмах (рис. 1.15) вольфрамових твердих сплавів після вибіркового електролітичного витравлювання зерен WC спостерігалось збільшення загальної інтенсивності дифракції від площин ГЦП кобальту після глибокої криогенної обробки сплавів.



*a* – WC-12Co; *б* – WC-20Co; *в* – WC-40Co

Рисунок 1.15 – Дифрактограми твердих сплавів до криогенної обробки (1) і після криогенної обробки (2) [23]

У дослідженні [23] було виявлено, що до кріогенної обробки кількість ГЦП-Со поліморфної модифікації у малокобальтових твердих сплавах є нижчою, ніж у багатокобальтових (рис. 1.16 а). Проте, після кріогенної обробки рівень збільшення вмісту ГЦП-Со у висококобальтових твердих сплавах значно менший порівняно з малокобальтовими сплавами (рис. 1.16 б).

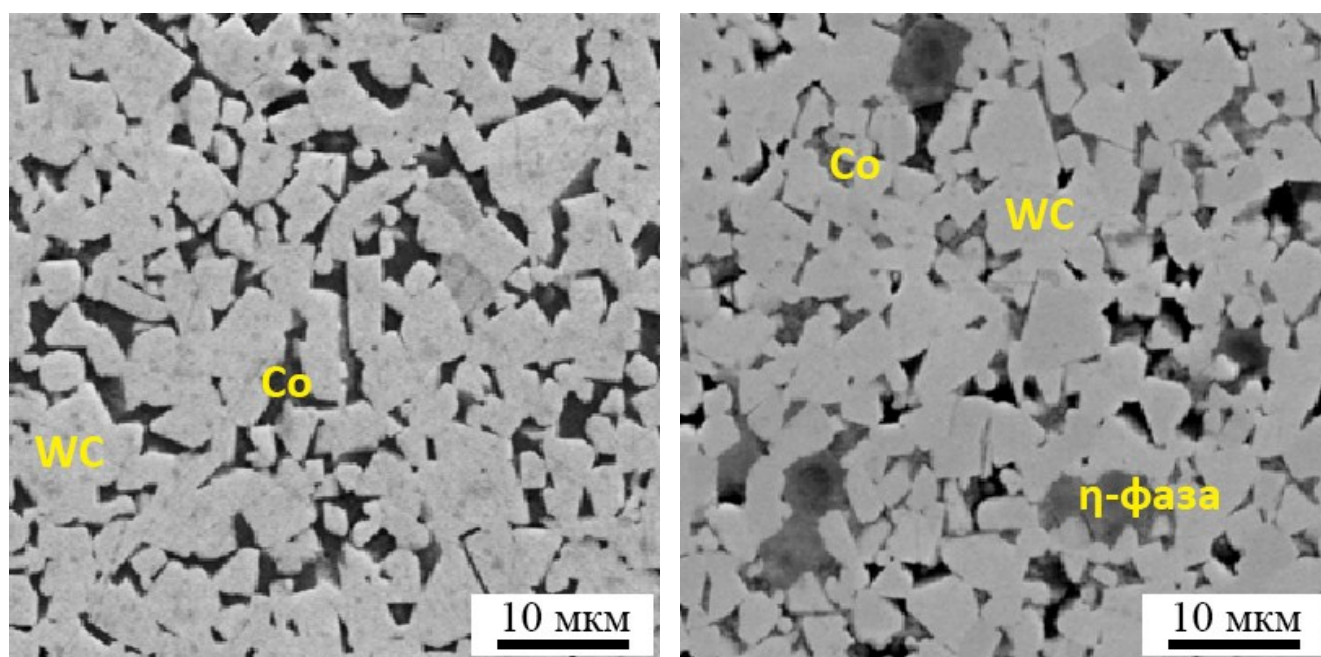


а – кількість ГЦП-Со в залежності від вмісту кобальту; б – рівень зміни ГЦП-Со після кріогенної обробки в залежності від вмісту кобальту

Рисунок 1.16 – Співвідношення ГЦП-Со до загального вмісту кобальту в твердих сплавах WC-Co [23]

#### 1.4.2 Вплив кріогенної обробки на утворення $\eta$ -фази

Кріогенна обробка твердих сплавів часто супроводжується появою  $\eta$ -фази [11], [17], [18], [20], [21], [22] складу  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  та  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  (рис. 1.17). Невелика кількість  $\eta$ -фази може утворюватися на межі розділу WC і Со за рахунок перекристалізації ділянок з підвищеною концентрацією вольфраму. Наявність в композиції  $\eta$ -фази негативно впливає на властивості твердого сплаву, окрихшуючи його та знижуючи міцність [18], однак, у деяких роботах показано, що поява  $\eta$ -фази в обробленому за низької температури твердому сплаві позитивно вплинула на його зносостійкість [20].



*a*

*б*

*a* – до кріогенної обробки; *б* – після кріогенної обробки

Рисунок 1.17 – СЕМ зображення твердого сплаву WC-11Co; адаптовано за матеріалами [18]

Автори більшості робіт щодо вивчення впливу кріогенної обробки твердих сплавів WC-Co на зносостійкість інструменту з цих матеріалів позитивний ріст експлуатаційних властивостей пов'язують виключно з проходженням мартенситного фазового перетворення і збільшенням відносного вмісту ГЦП поліморфної модифікації кобальту та зміною залишкових напружень в WC та Co. Проте, в цих роботах нехтують впливом появи, внаслідок кріогенної обробки,  $\eta$ -фази на зносостійкість твердих сплавів. Поява в композиті  $\eta$ -фази підвищує його твердість, що, в свою чергу, підвищує зносостійкість інструменту, що й описується деякими авторами [11], [20]. В інших роботах підвищення твердості та падіння міцності інструменту, який піддавали кріогенній обробці, могли помилково приписувати виключно збільшенню відносного вмісту ГЦП кобальту, адже ріст твердості та падіння міцності також можна віднести до змін, набутих внаслідок появи  $\eta$ -фази. Твердження про зниження міцності твердих сплавів, які піддавали кріогенній обробці, внаслідок ініціації останньою мартенситного фазового перетворення в кобальті також є неоднозначним, оскільки в деяких роботах [20],

[88], включаючи дані [89], [90], збільшення відносного вмісту ГЦП кобальту позитивно вплинули на міцність твердих сплавів.

У дослідженні щодо вивчення впливу кріогенної обробки твердого сплаву WC-11Co на фазовий склад, структуру та зносостійкість інструменту з цього матеріалу [91] було показано випадіння карбідів  $\eta$ -фази в структурі матеріалу, що піддавали кріогенній обробці (рис. 1.18). Найбільша ступінь випадіння дрібних частинок  $\eta$ -карбиду складу  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  реєструвалась в породоруйнівній вставці, яку піддавали кріогенній обробці за  $-196^\circ\text{C}$  протягом 24 годин.

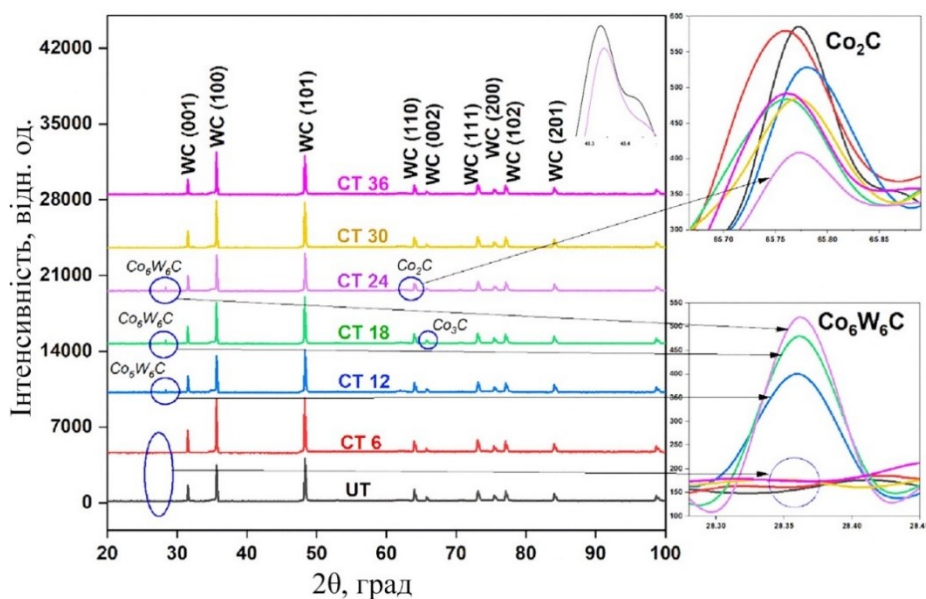
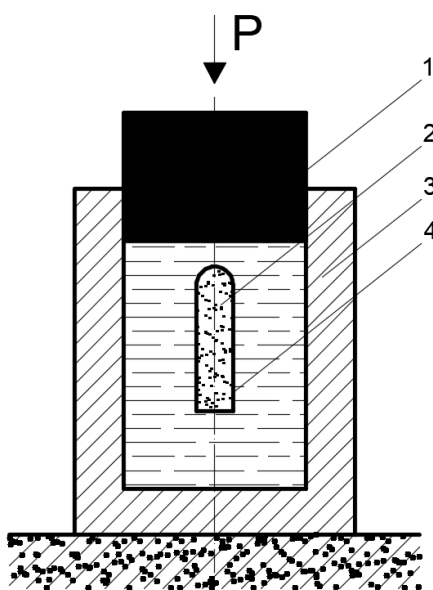


Рисунок 1.18 – Дифрактограми твердих сплавів до кріогенної обробки та після кріогенної обробки проведеної з різним часом витримки; адаптовано за матеріалами [91]

Модифіковані тверді сплави як легуванням ІРЗ, так і термічною обробкою хоч і демонструють ріст однієї, або декількох властивостей в порівнянні з конвенційними сплавами, однак, неминуче, мають ряд негативних змін, спричинених додатковим впливом запропонованих вище методів їх модифікації. Таким чином, й донині, завданням наукових робіт є пошук шляхів забезпечення одночасного підвищення твердості, міцності та тріщиностійкості твердих сплавів, як основних властивостей, що формують експлуатаційні характеристики виробів з цих матеріалів.

## 1.5 Застосування ізостатичного тиску у виробничій практиці порошкової металургії

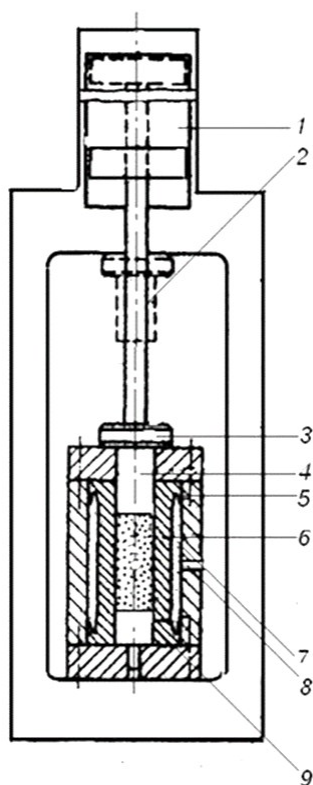
Холодне ізостатичне пресування (ХІП) – це технологія порошкової металургії, що все частіше використовується у виробництві металевих і керамічних виробів [92], що мають форму близьку до заданої (near-net-shape) форми готового виробу. На ряду з іншими, більш енергоємними та затратними, технологіями консолідації порошків гарячим ізостатичним пресуванням (ГІП), інжекційним литтям (ІЛП), іскро-плазмовим спіканням, ХІП, окрім забезпечення заданої геометрії, дозволяє одержувати вироби з експлуатаційними властивостями, що відповідають, а то й перевищують експлуатаційні властивості литих, кованих чи зварних виробів [93]. Загалом, у залежності від способу кріплення еластичної прес-форми та принципу дії на неї тиску робочої рідини розрізняють два типи ХІП: за принципом «сухого» та «мокрого» чохла [92]. У процесі пресування за принципом «мокрого» чохла еластичну прес-форму заповнюють і герметизують поза камерою високого тиску, а лише потім завантажують в неї та стискають посередництвом збільшення тиску в камері (рис. 1.19).



1 – рухомий шток; 2 – порошок або компакт; 3 – камера високого тиску;  
4 – еластична прес-форма;  $P$  – навантаження

Рисунок 1.19 – Схема установки мультипликаційного типу

У процесі пресування за принципом «сухого» чохла кінці еластичної прес-форми жорстко закріплені в прес-оснастці (рис. 1.20), що дозволяє автоматизувати виробництво, збільшити продуктивність методу, одержуючи значні обсяги виробів відносно простої форми.



1 – система управління заглушкою; 2 – верхнє положення заглушки; 3 – нижнє положення заглушки; 4 – верхній пуансон; 5 – манжет для герметизації рідини; 6 – встановлений контейнер-чохол; 7 – камера високого тиску; 8 – отвір для впускання рідини; 9 – нижній пуансон

Рисунок 1.20 – Схема установки ізостатичного пресування за методом «сухого» чохла [92]

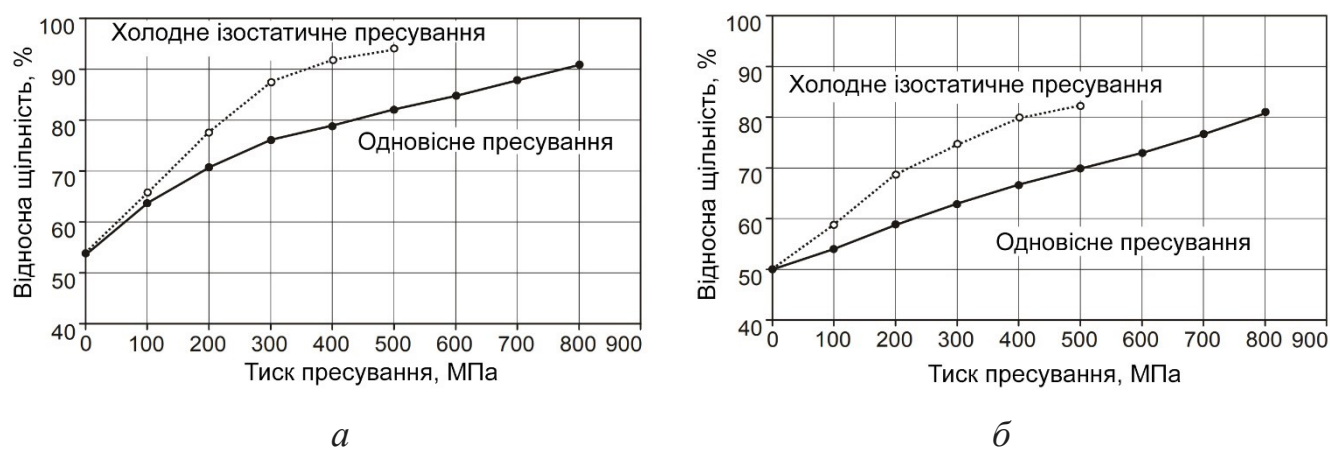
Ізостатичний тиск застосовують як для компактування металевих [32], [34], [94], керамічних порошків [29]–[31] та їх композицій [35], доущільнення попередньо сформованих одновісним пресуванням заготовок [33], так і для обробки вже спечених виробів [39], [95], [96]. Низькі сили тертя та рівномірність прикладеного тиску забезпечує рівномірну щільність виробів як простої, так і складної геометрії, що дозволяє уникнути градієнта властивостей.

### 1.5.1 Закономірності ущільнення металевих та керамічних порошків під час компактування холодним ізостатичним пресуванням

Типова насипна щільність більшості порошків становить 55 % – 65 % від теоретичної, яка після ХІП у залежності від тиску пресування та їх здатності до ущільнення досягає 75 % – 85 % від теоретичної щільності матеріалу [93]. Відповідно, для підвищення щільності виробу до теоретичної необхідна подальша обробка матеріалу. Для цього застосовують кілька підходів, наприклад, спікання та/або гаряче ізостатичне пресування (ГІП).

Під час оцінки поведінки компактування твердих сплавів доведено, що для досягнення заданої щільності компакту у випадку одновісного пресування необхідний значно вищий тиск, ніж тиск ХІП для досягнення того ж значення щільності [38].

Теоретичні розрахунки підтверджуються результатами порівняльного аналізу експериментально визначених значень щільності матеріалів, одержаних одновісним та холодним ізостатичним пресуванням [32]–[35]. Так, показано (рис. 1.21), що за однакових тисків та матеріалу методом ХІП «мокрого» типу вдалося досягнути вищої відносної щільності компактів порівняно з одновісним пресуванням [34].



*a* – порошок міді; *б* – порошок бронзи

Рисунок 1.21 – Відносна щільність неспечених компактів порошків міді та бронзи в залежності від тиску та методу пресування [34]

З підвищенням тиску пресування до 500 МПа ХІП, порівняно з одновісним пресуванням, забезпечило на 15 % вищу відносну щільність пресовки порошку міді (рис. 1.21 *а*) та на 18 % вищу відносну щільність пресовки порошку бронзи (рис. 1.21 *б*). З тиском ХІП в 500 МПа відносна щільність компакту з порошку міді становила 94 % та 83 % для компакту з порошку бронзи. У порівнянні з ХІП для досягнення ідентичної щільності компактів методом одновісного пресування затребуваний тиск пресування був на 60 % вищим.

Ідентичну закономірність ущільнення реєстрували і на інших матеріалах [32], [33], [35]. З рисунку 1.22 видно, що відносна щільність неспечених компактів важкого сплаву W-4,9Ni-2,1Fe у випадку застосування методу ХІП є значно вищою порівняно з одновісним пресуванням для всіх значень тиску пресування [35].

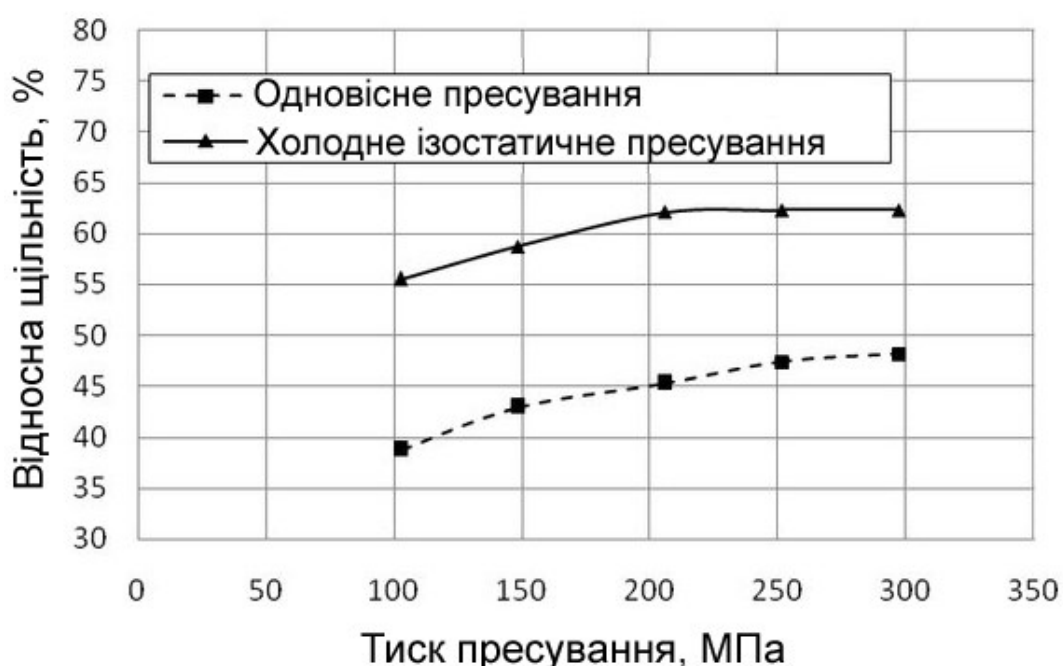
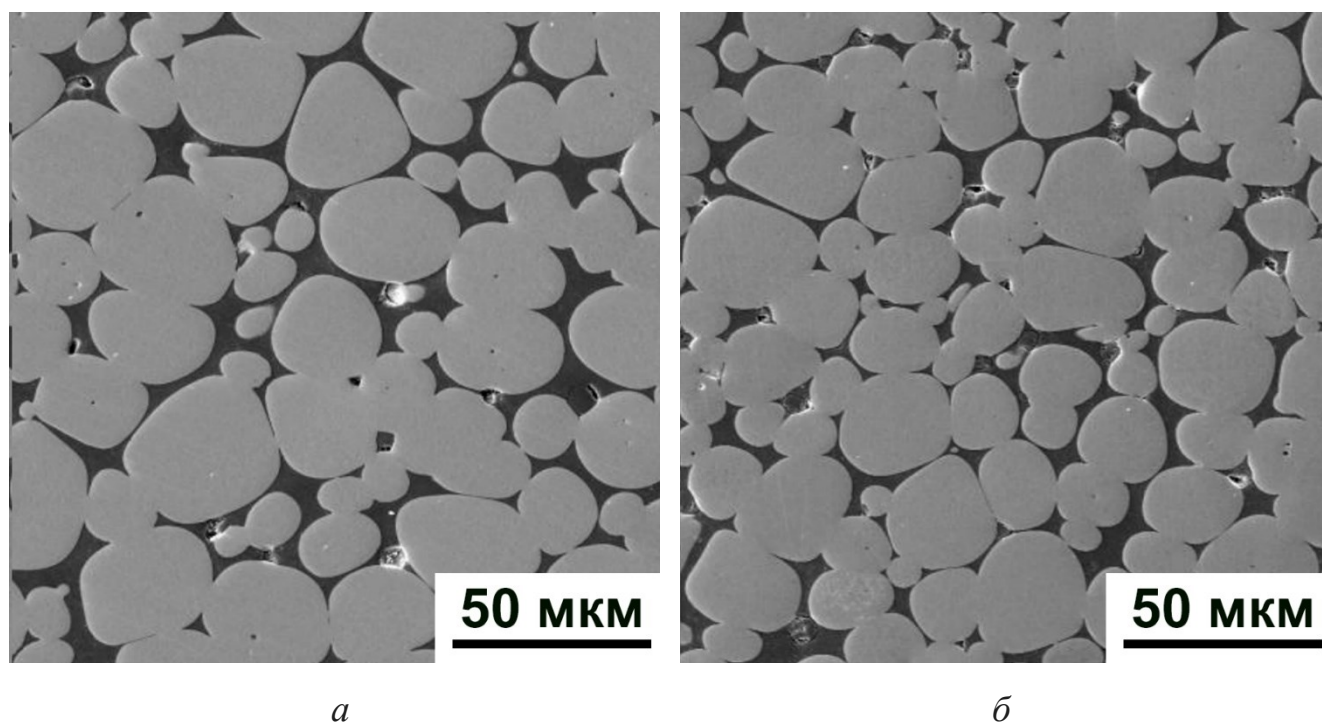


Рисунок 1.22 – Відносна щільність неспечених компактів важкого сплаву W-4,9Ni-2,1Fe у залежності від тиску та методу пресування [35]

На ранній стадії ущільнення (рис. 1.22) швидкість росту відносної щільності до тиску ХІП 200 МПа була відносно високою; з подальшим підвищенням тиску ХІП відносна щільність майже не змінювалась. Відносна щільність пресовки, одержаної ХІП в 300 МПа, була на 28 % вищою у порівнянні зі щільністю пресовки,

одержаної одновісним пресуванням ідентичного тиску. Автори зауважили, що спричинений ХІП ріст відносної щільності неспечених компактів відобразився на збільшенні відносної щільності спечених пресовок порівняно з пресовками, спеченими після одновісного пресування ідентичними тисками. Для кожного з застосовуваних тисків приріст відносної щільності спечених сплавів W-4,9Ni-2,1Fe, одержаних ХІП, становив близько 1 % порівняно зі спеченими сплавами, одержаними за тих самих тисків одновісним пресуванням. Також у роботі реєструвалося зменшення середнього розміру зерен W (рис. 1.23), зближення їх центрів та збільшення кількості контактів W-W зерен у сплавах, одержаних ХІП.

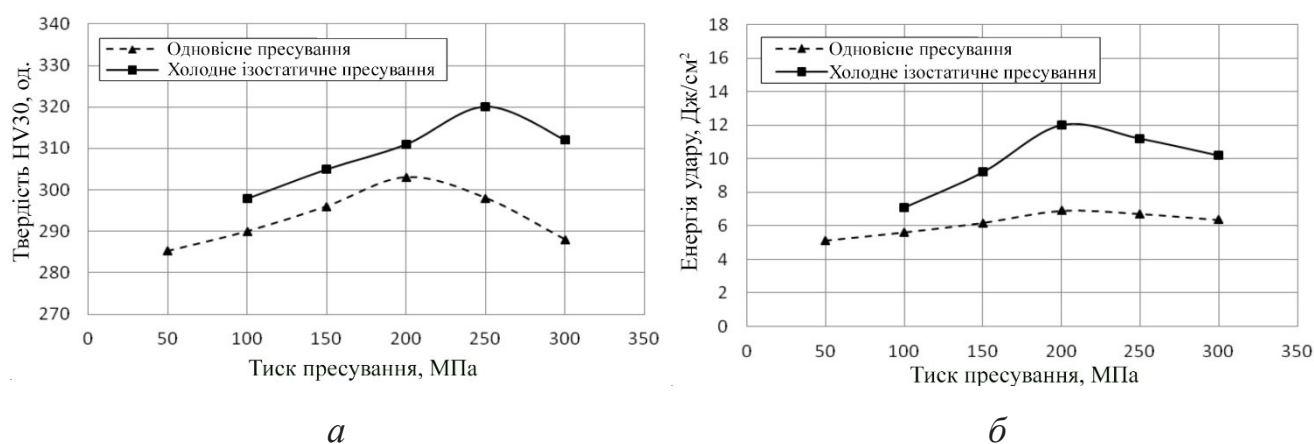


*a* – одновісне пресування; *б* – ХІП

Рисунок 1.23 – Вплив методу пресування на мікроструктуру спеченого важкого сплаву W-4,9Ni-2,1Fe [35]

Кількість контактів між сусідніми зернами W є відносно низькою (рис. 1.23 *a*), що дозволило матричній фазі майже повністю оточувати зерна вольфраму. Така структура і розподіл фаз сприяли зростанню частинок вольфраму в процесі рідкофазного спікання за рахунок основного механізму – розчинення менших частинок W і повторного осадження на більші частинки W. Відсутність тертя між

стінками прес-форми та рівномірне ущільнення по різних осях пресовки мало значний вплив на еволюцію структуроутворення сплаву, одержаного ХІП. У випадку методу ХІП з підвищенням відносної щільності неспечених пресовок (рис. 1.22), збільшувалася кількість контактів між частинками W, в той час, як їх контакти з матрицею зменшувалися. Цей ефект, у значній мірі, перешкодив реалізації механізмів дифузії – розчиненню та осадженню під час спікання сплаву, що дозволило одержати відносно дрібнозернисту структуру (рис. 1.23 б). У результаті структурних змін, спричинених ХІП, реєструвався ріст рівня механічних властивостей (рис. 1.24) спеченого важкого сплаву W-4,9Ni-2,1Fe, одержаного даним методом пресування.



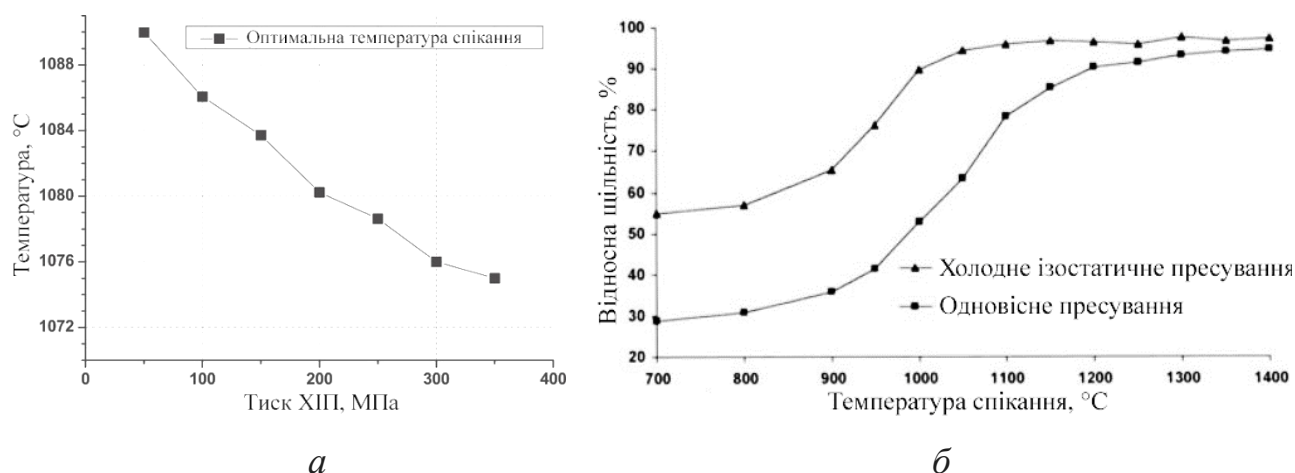
*а* – твердість HV30, *б* – ударна в'язкість

Рисунок 1.24 – Результати випробувань механічних властивостей важкого сплаву W-4,9Ni-2,1Fe одержаного одновісним пресуванням та ХІП [35]

Спечені пресовки, одержані ХІП, для кожного з застосовуваних тисків пресування, демонстрували вищу твердість (рис. 1.24 *а*) та тріщиностійкість (рис. 1.24 *б*) порівняно зі спеченими сплавами, одержаними за тих самих тисків одновісним пресуванням. Падіння твердості та ударної в'язкості за відносно високих тисків може бути пов'язане зі зростанням рівня деформаційного зміцнення та зниженням пластичності частинок W, що могло викликати окрихчування композиту. Також не слід нехтувати впливом відкриття закритих пор через вихід газів з них під час спікання. Вочевидь, рівень закритої пористості в неспечених

компактах сплавів, одержаних за відносно високих тисків ХІП, був більш високим, що, враховуючи дегазацію шляхом утворення вивідних каналів в об'ємі композиту, також відобразилося на незначному падінні щільності спечених сплавів.

У низці робіт [32], [33], [36] ХІП дозволило знизити оптимальну температуру спікання (рис. 1.25) зі збереженням і навіть підвищенням властивостей.



*а* – ферит  $\text{Ni}_{0,30}\text{Zn}_{0,57}\text{Cu}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; *б* – гідроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Рисунок 1.25 – Вплив тиску ХІП на процес спікання порошкових матеріалів [33], [36]

Показано [36], що ХІП фериту  $\text{Ni}_{0,30}\text{Zn}_{0,57}\text{Cu}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$  у порівнянні з одновісним пресуванням, знизило витрати на обробку та підвищило функціональні властивості магнітопровода з цього матеріалу, при цьому вдалося знизити оптимальну температуру спікання (рис. 1.25 *а*).

### Висновки та постановка завдань дослідження

Таким чином, показано, що застосування ряду технологічних операцій, які потребують принципової зміни технологічної схеми одержання матеріалу та, як наслідок, значних затрат, на ряду з ростом однієї або декількох з властивостей завжди супроводжується падінням інших. В зв'язку з чим, розглянуті вище методи модифікації матеріалів, хоч і залишаються актуальними для вивчення, однак ресурс

подальших досліджень за цими напрямки лімітований специфікою самих технологій та об'ємом наукових напрацювань.

Технологія холодного ізостатичного пресування є перспективною, але її вплив на властивості багатьох матеріалів мало досліджений, або взагалі не вивчався. Показано, що включення ХІП в якості додаткової операції до технологічної схеми одержання низки матеріалів дозволяє відчутно підвищити їх механічні властивості. На відміну від ряду технологічних операцій, що потребують принципової зміни технологічної схеми одержання матеріалу та, як наслідок, значних затрат, ХІП є відносно дешевою у застосуванні технологією.

Донині, увага більшості робіт щодо вивчення впливу ХІП на формування властивостей спечених матеріалів була сфокусована на застосуванні даної технології для одержання компактів з порошків металів. Окремі дослідження проводилися в напрямку вивчення впливу ХІП на властивості оксидної кераміки та композиційних матеріалів. В одиничних роботах ХІП застосовували в якості допоміжної операції для підвищення щільності пресовок з твердих сплавів, але робіт щодо ґрунтовного вивчення впливу даного методу на властивості твердих сплавів знайти не вдалося.

Окремим напрямком досліджень є технологічна операція обробки матеріалів високим гідростатичним тиском (ВГТ). Донині, даний метод обробки застосовували для підвищення властивостей консолідованих за адитивною технологією матеріалів. Робіт щодо вивчення впливу обробки ВГТ на комплекс фізико-механічних та експлуатаційних властивостей спечених твердих сплавів знайти не вдалося.

Тому, актуальною науковою задачею є проведення комплексного дослідження щодо визначення впливу холодного ізостатичного пресування неспечених твердих сплавів та впливу обробки високим гідростатичним тиском спечених твердих сплавів на їх фазовий склад, напружено-деформований стан, структуру, фізико-механічні характеристики та експлуатаційні властивості інструменту з цих матеріалів.

## 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Підготовка вихідних твердосплавних порошкових сумішей

У роботі використовували твердосплавні суміші, складовими яких були порошки тугоплавких сполук та кобальту, а саме WC вторинної переробки, комерційні Co та VC, які змішувалися у різних співвідношеннях для одержання твердих сплавів складу WC-3Co, WC-6Co, WC-8Co, WC-8Co-0,3VC, WC-15Co.

В якості високомодульної складової твердих сплавів використовувався порошок WC, одержаний шляхом переробки вторинної сировини фірми «Розробка та впровадження новітніх матеріалів», Україна. Вихідний порошок WC у стані поставки (рис. 2.1) представляв собою агломерати середньою розмірністю від 5 мкм до 10 мкм, якість сировини відповідала технічним умовам ТУ 48-19-72-92.

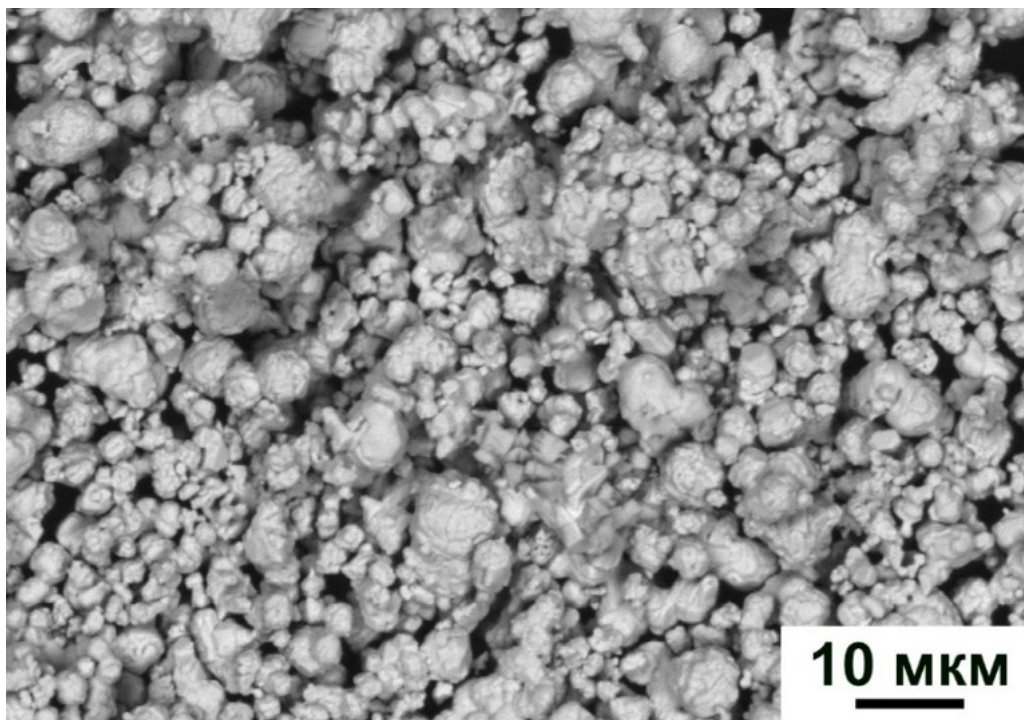


Рисунок 2.1 – СЕМ знімок вихідного порошку карбіду вольфраму

Для руйнування агломерованих спеків порошок WC піддавали подрібненню в кульовому млині, футерованому твердим сплавом WC-2Co, в якості розмельних тіл слугували кульки з твердого сплаву WC-6Co. Розмел проводився в середовищі етанолу, тривалість операції була вибрана оптимальною [97] для забезпечення

заданого розміру частинок WC та складала 48 годин. Після розмелу до просушеного порошку WC додавався порошок Co (та VC у випадку сплаву WC-8Co-0,3VC) в кількості, пропорційній вмісту цієї складової в серіях твердосплавних композицій. Порошки змішували в вібраційному млині з фарфоровими кульками протягом 2 годин одночасно з додаванням пластифікатору. В якості пластифікатору було обрано 5 % розчин синтетичного каучуку в бензині в пропорції 150 см<sup>3</sup> на 1 кілограм суміші [98]. Загальна технологічна схема одержання твердих сплавів WC-3Co, WC-6Co, WC-8Co, WC-8Co-0,3VC та WC-15Co приведена на рисунку 2.2.

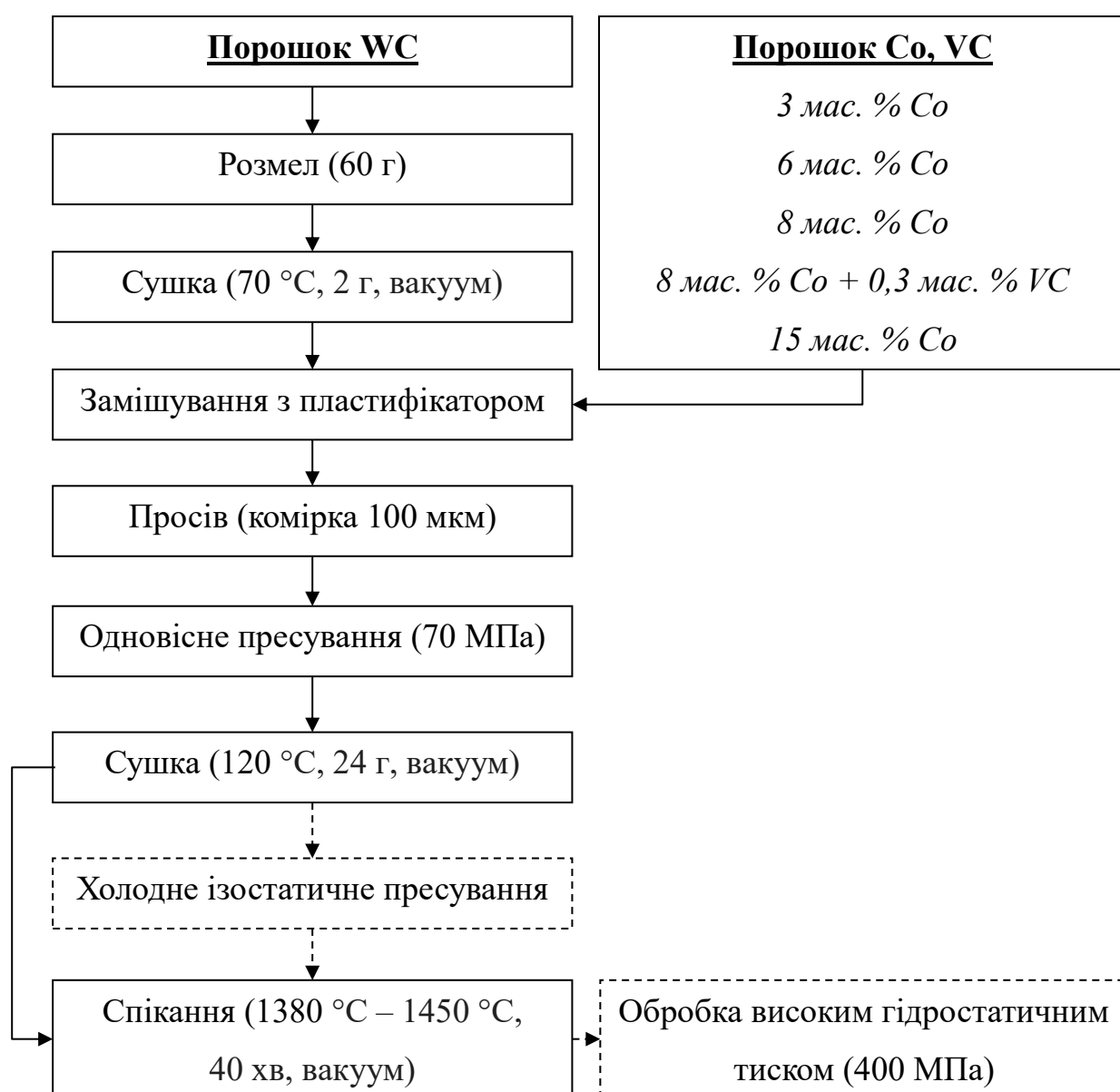


Рисунок 2.2 – Технологічна схема одержання серій твердих сплавів

## 2.2 Ізостатичне обтиснення твердосплавних пресовок до та після спікання

Частину неспечених компактів, одержаних одновісним пресуванням зусиллям 70 МПа кожної з досліджуваних серій твердого сплаву, піддавали холодному ізостатичному пресуванню тиском 100 МПа, 200 МПа, 300 МПа та 400 МПа. Тиск в камері високого тиску (рис. 2.3 б) установки ХІП (рис. 2.3 а), в якій поміщені та герметизовані в еластичних оболонках знаходилися пресовки твердого сплаву, досягався за рахунок стиснення в камері робочої рідини рухомим штоком, що був закріплений на верхній траверсі пресу (рис. 2.3 а).

*а**б*

*а* – гідравлічний прес; *б* – камера високого тиску

Рисунок 2.3 – Установка холодного ізостатичного пресування

Таким чином, формоутворення забезпечувалось одновісним пресуванням, а задання первинних умов, що вплинули на зміну фазового складу, структури та

комплексу фізико-механічних властивостей та експлуатаційних характеристик – холодним ізостатичним пресуванням.

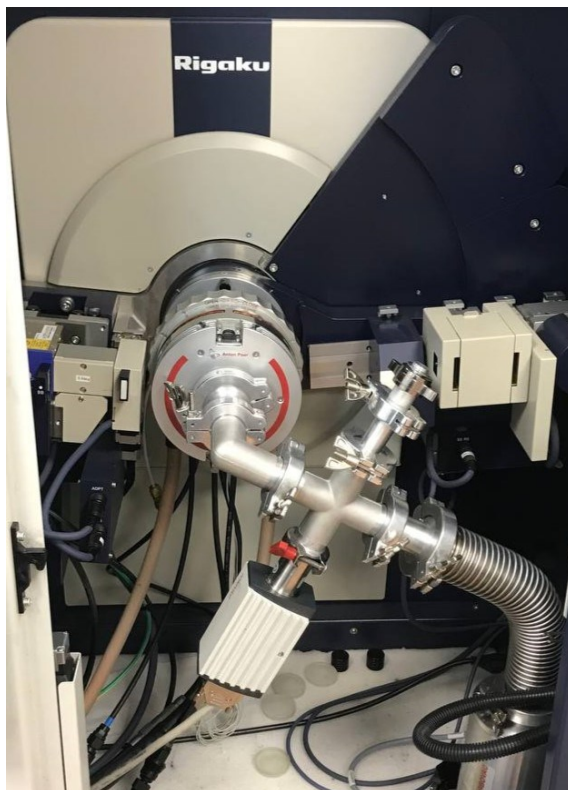
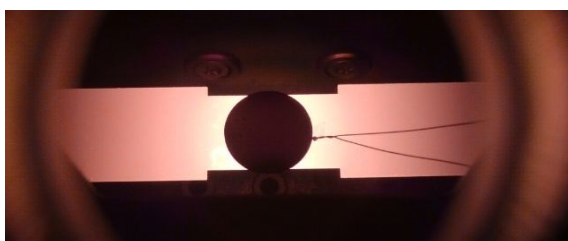
Високий гідростатичний тиск (ВГТ) – операція обробки тиском, що, фактично, за принципом дії не відрізняється від операції ХІП, однак, застосовується для обробки спечених чи литих матеріалів, а не порошкових пресовок [39]. Обробка ВГТ частини спечених пресовок, які було одержано одновісним пресуванням, здійснювалася тиском 400 МПа ідентично до процесу ХІП за принципом описаним вище. В якості матеріалу еластичної оболонки застосовувався нітрил. В якості робочої рідини камери високого тиску застосовувалася трансмісійна олива.

### 2.3 Рентгеноструктурний аналіз

Фазовий склад порошків, заготовок та зразків твердих сплавів складу WC-8Co, WC-8Co-0,3VC, WC-15Co визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV з CuK $\alpha$  випромінюванням ( $\lambda_{Cu} = 0,15406$  нм). Через наявність переважаючої кількості WC-фази в твердих сплавах, дифракційні піки від площин Co накладаються та майже повністю перекриваються дифракційними піками від площин WC, брак дифракційних даних ускладнює проведення кількісного аналізу співвідношення ГЦК-Co до ГЦП-Co [99]. Відсутність дифракцій від площин ГЦП-Co не свідчить про відсутність гексагональної поліморфної модифікації кобальту, а їх поява свідчить про збільшення кількості цієї модифікації по відношенню до загального вмісту кобальту в твердих сплавах [19], [100]. Метод вибіркового електролітичного витравлювання зерен WC не застосовувався, адже мартенситне фазове перетворення в кобальті ініціюється механічно, а будь-яка зміна в структурі закристалізованого твердого сплаву WC-Co може спричинити фазовий перехід [62].

В зв'язку з вищезгаданим для зменшення «маскуючого» ефекту дифракції від WC на дифракційні піки Co-фази, фазовий аналіз зразків WC-15Co досліджували в MoK $\alpha$  випромінюванні ( $\lambda_{Mo} = 0,07107$  нм) за допомогою дифрактометра ДРОН-4.

In-situ фазові зміни в компактах з твердих сплавів в температурному інтервалі від 20 °С до 1000 °С досліджувались за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV, обладнаного високотемпературною камерою Anton Paar HTK 2000N (рис. 2.4).

*а**б*

*а* – високотемпературна камера встановлена на дифрактометр Rigaku Ultima IV;  
*б* – вольфрамовий нагрівач з розміщеною на ньому пресовкою та термопарою під час експерименту

Рисунок 2.4 – Високотемпературна камера Anton Paar HTK 2000N

Для запобігання взаємодії досліджуваного зразку з вольфрамовим нагрівачем (рис. 2.4 б) на останній наносилась спиртова емульсія порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який

залишався стійким в усьому інтервалі температур. Дослідження проводилось в середовищі вакууму, який сягав  $4 \cdot 10^{-5}$  мбар. Швидкість нагріву складала  $40 \text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ , швидкість охолодження  $50 \text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ .

Макронапруження оцінювалися методами зміни кутового положення дифракційних максимумів досліджуваної фази на осі  $2\theta$  (відповідно зміни міжплощинних відстаней) та методом нахилу ( $\sin^2\psi$ ). Зміщення дифракційних максимумів визначали за різницею між експериментально визначеними міжплощинними відстанями ( $d_{\text{експ.}}$ ) із використанням закону Вульфа-Бреггів (рівняння 2.1) та міжплощинними відстанями в ненапруженому стані ( $d_{\text{роз.}}$ ) досліджуваної фази.

$$d_{\text{експ.}} = \lambda / 2 \cdot \sin\theta, \quad (2.1)$$

де  $d_{\text{експ.}}$  – експериментально визначена міжплощинна відстань, Å;

$\lambda$  – довжина хвилі  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання, нм;

$\theta$  – кут ковзання, рад.

Міжплощинні відстані в ненапруженому стані  $d_{\text{роз.}}$  визначали, використовуючи експериментально визначене кутове положення дифракції першої площини досліджуваної фази. Відповідно, деформацію (відносну відсоткову зміну кутового положення дифракції площин) можна обчислити за формулою 2.2.

$$\varepsilon = (d_{\text{експ.}} - d_{\text{роз.}}) / d_{\text{експ.}}, \quad (2.2)$$

де  $\varepsilon$  – деформація, %;

$d_{\text{експ.}}$  – експериментально визначена міжплощинна відстань, Å;

$d_{\text{роз.}}$  – розрахункова міжплощинна відстань, Å.

Зміщення дифракційного максимуму відносно рівноважного (ненапруженого) стану в сторону менших кутів  $2\theta$  свідчить про збільшення

міжплощинної відстані (додатну деформацію), або від'ємну деформацію за зміщенням максимуму в сторону більших кутів (зменшення міжплощинної відстані). Зміна міжплощинних відстаней в кристалічній ґратці є реакцією на зовнішні сили. Внутрішні сили діють в напрямку, протилежному зовнішнім. Збільшення міжплощинних відстаней в кристалічній ґратці свідчить про залишкові стискаючі напруження і навпаки – зменшення міжплощинних відстаней вказує на розтягуючі залишкові напруження. Величину внутрішніх напружень можна визначити, застосувавши закон Гука, використовуючи формулу 2.3.

$$\sigma = \varepsilon \cdot (-E / \mu), \quad (2.3)$$

де  $\sigma$  – нормальне напруження, МПа;

$\varepsilon$  – деформація, %;

$E$  – модуль Юнга, ГПа;

$\mu$  – коефіцієнт Пуассона.

Розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за виокремленням (розділенням) ефектів деформацій ґратки (мікронапружень) та розміру кристалітів (ОКР) графічно методом Вільямсона-Холла в координатах  $\beta \cos \theta - 4 \sin \theta$ . Так, значення в точці пересічення апроксимуючої кривої з віссю абсцис ( $\beta \cos \theta$ ) характеризуватиме розмір ОКР досліджуваної фази, що описується співвідношенням Шеррера за формулою 2.4.

$$d_{\text{ОКР}} = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (2.4)$$

де  $d_{\text{ОКР}}$  – розмір кристалітів;

$K$  – коефіцієнт фактору форми кристалітів;

$\lambda$  – довжина хвилі  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання, нм;

$\beta$  – ширина дифракційного максимуму на половині його висоти, рад;

$\theta$  – кут ковзання, рад.

## **2.4 Дослідження мікроструктури та хімічного складу**

Підготовка серій твердих сплавів до подальших досліджень та випробувань полягала в шліфуванні та поліруванні зразків алмазним інструментом до стану, коли на полірованих поверхнях досягалася дзеркальна гладкість [101].

Визначення рівня залишкової пористості та наявності  $\eta$ -фази проводилося шляхом аналізу зображень структур твердих сплавів, одержаних за допомогою оптичного мікроскопу Neophot 21. Більш детальний стереологічний та хімічний аналіз полірованих поверхонь, фрактографій та поверхонь зношування твердих сплавів проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопу REM-106I, що обладнаний енергодисперсійним хімічним аналізатором Oxford X-Max 20, та AxiaChemiSem, обладнаним аналізатором TrueSight X.

## **2.5 Визначення фізико-механічних властивостей**

Визначення границі міцності при триточковому згині, мікротвердості за Віккерсом та твердості за Віккерсом і Роквеллом виконували із застосуванням універсальної машини для механічних випробувань У-10-1, твердомірів MHV – 1000, Leeб LHBRV-187.5DX і ТК-2, відповідно.

За допомогою профілометру-профілографу SM-Instrument RT-10 оцінювалися шорсткість та топографія ділянок поверхні сталевієї заготовки після її холодного пластичного поверхневого деформування вигладжувачем з твердого сплаву WC-15Co. Шорсткість, що відповідала початку, 1/3, 2/3 та кінцю шляху вигладжування оброблюваної поверхні сталевієї заготовки визначалася шляхом усереднення п'яти вимірів відрізків поверхні довжиною 4,8 мм.

Тривимірні мапи форми робочої поверхні вигладжувачів з твердого сплаву WC-15Co одержували за допомогою безконтактного інтерференційного 3D-профілографу Micron-alpha. Вимірювана прямокутна ділянка мала сторони 40 та 30 мкм.

В таблиці 2.1 наведено перелік використаних в роботі, під час визначення фізико-механічних властивостей, стандартних методик.

Таблиця 2.1 – Методики вимірювань та досліджень

Стандарт	Опис	Посилання
ASTM B962-23	Вимірювання щільності спресованих або спечених продуктів порошкової металургії із застосуванням принципу Архімеда	[105]
ASTM B887-24	Вимірювання коерцитивної сили (Hc) твердих сплавів	[106]
ASTM B665-24	Металографічна підготовка зразків з твердого сплаву	[107]
ASTM B657-23	Вимірювання розмірів структурних складових твердих сплавів	[108]
ASTM B294-22	Вимірювання твердості за Роквеллом за шкалою А (HRA) твердих сплавів	[109]
ASTM B406-96(2021)	Вимірювання міцності при триточковому згині (TRS) твердих сплавів	[110]

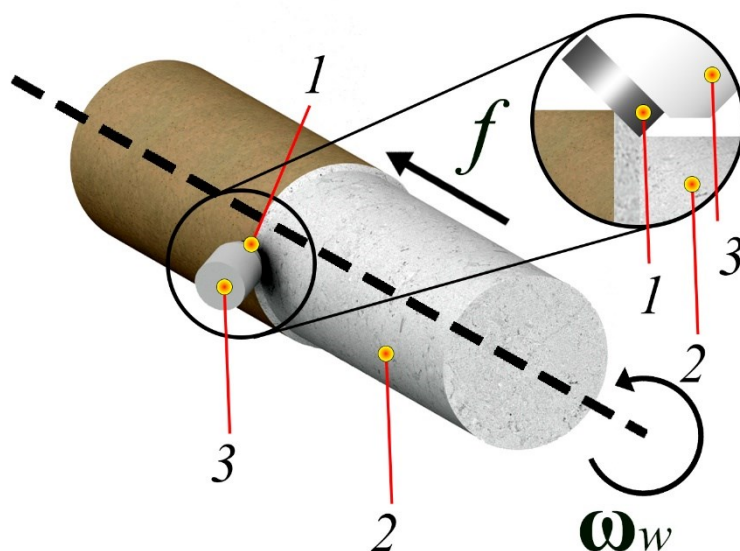
## 2.6 Експлуатаційні випробування

Операції буріння, точіння та холодне пластичне поверхневе деформування були обрані для визначення експлуатаційних характеристик серій твердих сплавів WC-6Co, WC-8Co та WC-15Co, відповідно, як найбільш типові умови експлуатації для кожної з досліджуваних марок.

Визначення експлуатаційних характеристик досліджуваних серій твердих сплавів проводили на випробувальних стендах, змонтованих на універсальних токарних верстатах ДПП-200 під час буріння керну Торезького пісковику, CJ6250YB за холодного пластичного поверхневого деформування заготовки зі сталі 45 та 16K20 під час точіння заготовки з сірого чавуну.

Параметри кожного з процесів обробки було обрано з урахуванням режимів, рекомендованих для роботи твердосплавного інструменту та технологічних властивостей матеріалу, який оброблювався [2], [3], [102].

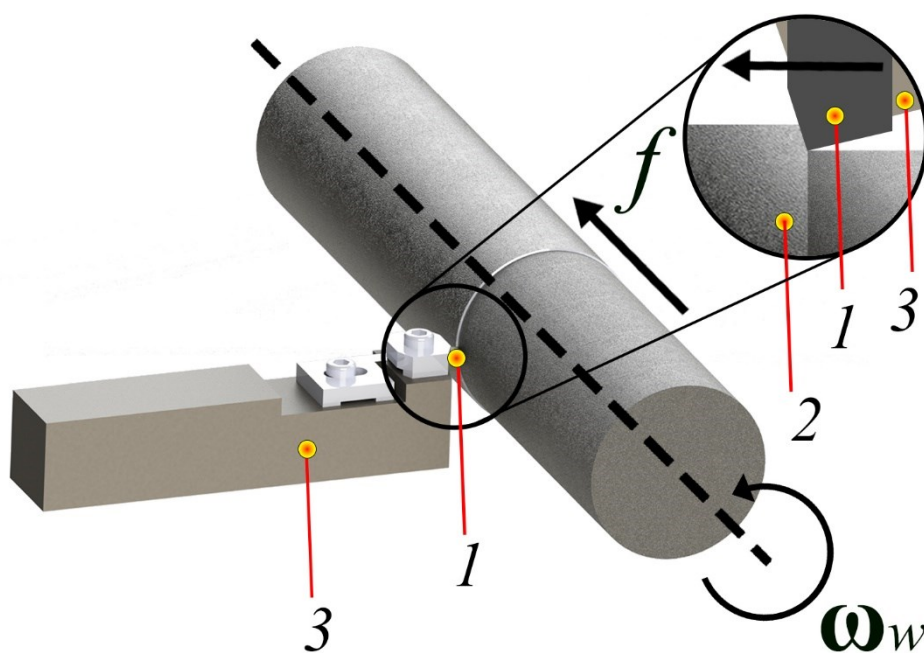
Циліндричні елементи діаметром 10 мм та довжиною 16 мм, одержані з твердого сплаву WC-6Co одновісним пресуванням, половину з яких піддавали ХПП до спікання, слугували породоруйнівними вставками для точіння (руйнування/буріння) керну Торезького піскови́ка. Породоруйнівна вставка жорстко закріплювалася в тримач, що був встановлений в різцетримач токарного верстату CJ6250YB. Швидкість обертання  $\omega_w$  керну Торезького піскови́ка складала 355 об/хв, повздовжня подача  $f$  – 0,037 мм/об (рис. 2.5, табл. 2.2).



1 – породоруйнівна вставка з твердого сплаву WC-15Co; 2 – заготовка з Торезького піскови́ка; 3 – тримач породоруйнівної вставки

Рисунок 2.5 – Схематичне зображення випробувального стенда операції буріння

Операція точіння проводилася на універсальному токарному верстаті 16K20. В якості оброблюваного матеріалу слугувала заготовка з сірого чавуну СЧ20. Різці з досліджуваних серій твердого сплаву WC-8Co жорстко закріплювалися в державку, що була встановлена в різцетримач токарного верстату. Швидкість обертання  $\omega_w$  чавунної заготовки складала 355 об/хв, повздовжня подача  $f$  – 0,15 мм/об (рис. 2.6, табл. 2.2).



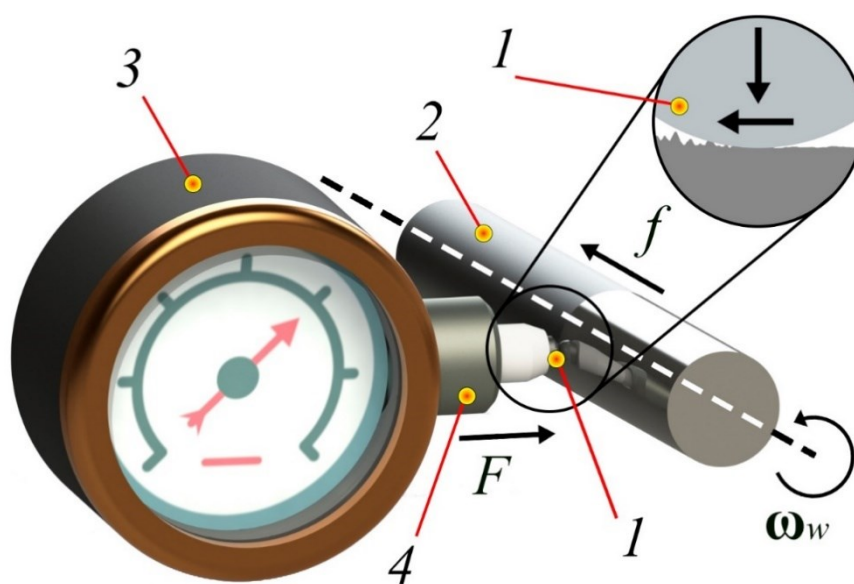
1 – різець з твердого сплаву WC-8Co; 2 – заготовка з сірого чавуну СЧ20;  
3 – державка різця

Рисунок 2.6 – Схематичне зображення випробувального стенда операції точіння

Циліндричні елементи діаметром 8 мм, довжиною 16 мм та радіусом заокруглення 5 мм, одержані з твердого сплаву WC-15Co одновісним пресуванням, третю частину яких піддавали ХІП до спікання та ще одну третину піддавали ВГТ тиском 400 МПа після спікання, слугували вигладжуючими вставками для холодного пластичного поверхневого деформування заготовки зі сталі 45. Вигладжувач жорстко закріплювалася в тримач, що був встановлений в різцетримач токарного верстату CJ6250YB. Швидкість обертання  $\omega_w$  керну Торезького пісковика складала 355 об/хв, повздовжня подача  $f = 0,037$  мм/об (рис. 2.5, табл. 2.2).

З прокату круглого профілю (твердістю за шкалою HB 210) було виготовлено циліндричні заготовки діаметром 30 мм та довжиною 350 мм. Важливо відмітити, що сталеві заготовки обробляли по одній перед кожним експериментом на токарному верстаті, який потім використовували як випробувальний стенд. Шорсткість поверхні сталевих заготовок перед вигладжуванням, в середньому, складала  $Ra = 5,2$  мкм, що відповідала напівчистовому точінню та практично не змінювалась між заготовками. Отже, зводилися до можливого мінімуму похибки оброблюваної поверхні перед вигладжуванням.

Випробувальний стенд складався з токарного верстату мод. CJ6250YB, в різцетримач якого було встановлено динамометр пружинного типу оригінальної конструкції, який одночасно слугував тримачем для вигладжувача з досліджуваного твердого сплаву (рис. 2.7). Для визначення навантаження використовувався індикатор годинникового типу марки ИЧ-10-0,01, клас точності 1. Перед початком кожної серії досліджень з вигладжування здійснювали тарування динамометра еталонами, вагою від 1 до 10 кг.



1 – вигладжувач з твердого сплаву WC-15Co; 2 – заготовка зі сталі 45; 3 – індикатор динамометра; 4 – пружина динамометра

Рисунок 2.7 – Схематичне зображення випробувального стенда операції холодного пластичного поверхневого деформування

Зусилля натиску  $F$  деформуючого інструменту складало 294 Н, швидкість обертання  $\omega_w$  сталевій заготовці – 315 об./хв, повздовжня подача  $f$  – 0,097 мм/об. Процес вигладжування відбувався за подачі в зону обробки мастильно-охолоджувальної рідини (МОР) – 5 % розчин концентрату напівсинтетичної емульсії у воді. МОР безперервно подавали в область обробки в кількості, яка забезпечувала постійне змочування поверхні оброблюваної заготовки, що візуально контролювалося. Шлях, пройдений деформуючим інструментом з обох серій твердого сплаву, для кожного експерименту становив 340 м.

Більш детальні умови процесів буріння, точіння та холодного пластичного деформування наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Технологічні умови експлуатаційних випробувань інструментів з твердих сплавів WC-6Co, WC-8Co і WC-15Co

Технологічний процес / умови	Буріння	Точіння	Холодне пластичне поверхневе деформування
Інструмент	Породоруйнівна вставка	Різець	Вигладжувач
Матеріал інструменту	WC-6Co	WC-8Co	WC-15Co
Матеріал що оброблявся	Торезький пісковик [102]	Сірий чавун СЧ20 [103]	Сталь 45 [104]
Діаметри оброблюваної заготовки, мм	80	78	30
Швидкість обертання заготовки, об/хв	355	315	315
Повздовжня подача, мм/об	0,037	0,15	0,097
Подача рідини в місце контакту інструменту з оброблюваним матеріалом	Вода	-	Мастильно-охолоджувальна рідина
Глибина впровадження інструменту, мм	0,5	До контакту, зусилля натиску 294 Н	0,5

### **3 ВПЛИВ ХОЛОДНОГО ІЗОСТАТИЧНОГО ПРЕСУВАННЯ НА КІНЕТИКУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ**

Холодне ізостатичне пресування (ХІП) є не лише технологією компактування порошкових матеріалів, під час ХІП складові порошкових сумішей піддаються суттєвим навантаженням. Оскільки на етапі пресування відсутні такі фактори як тертя об стінки прес-форми та нерівномірність розподілу зусилля пресування по об'єму пресовки, тиск ХІП в 400 МПа є достатнім для внесення незворотних пластичних та руйнівних змін в складові багатьох матеріалів [38].

Взаємодія складових матеріалу між собою при ХІП називають квазіізостатичним механізмом стиснення, коли окремі частинки поведуть себе як частина однорідного матеріалу [13]. Основними важелями впливу ХІП на порошкову систему є механічна активація її складових (насичення дислокаціями та підвищення рівня залишкових напружень в фазах системи WC-Co) та подрібнення крупних частинок WC. Ці незворотні зміни мають прямий вплив на перебіг фазових змін у матеріалі під час спікання, структуру та, як наслідок, на властивості твердих сплавів.

#### **3.1 Закономірності ущільнення твердих сплавів під час компактування холодним ізостатичним пресуванням**

Пресування довгомірних виробів та виробів складної форми одновісним методом супроводжується наявністю градієнту щільності по об'єму заготовки [92]. Спікання таких виробів під час охолодження призводить до утворення дефектів та короблення. Збільшення зусилля одновісного пресування призводить до розшарування неспечених заготовок та складнощів у випресовуванні з матриці, прес-оснастка зазнає інтенсивного зношування.

Незалежно від вмісту кобальту, вольфрамкобальтові тверді сплави мають схожу тенденцію росту щільності неспеченого компакту зі збільшенням зусилля холодного ізостатичного пресування (рис. 3.1).

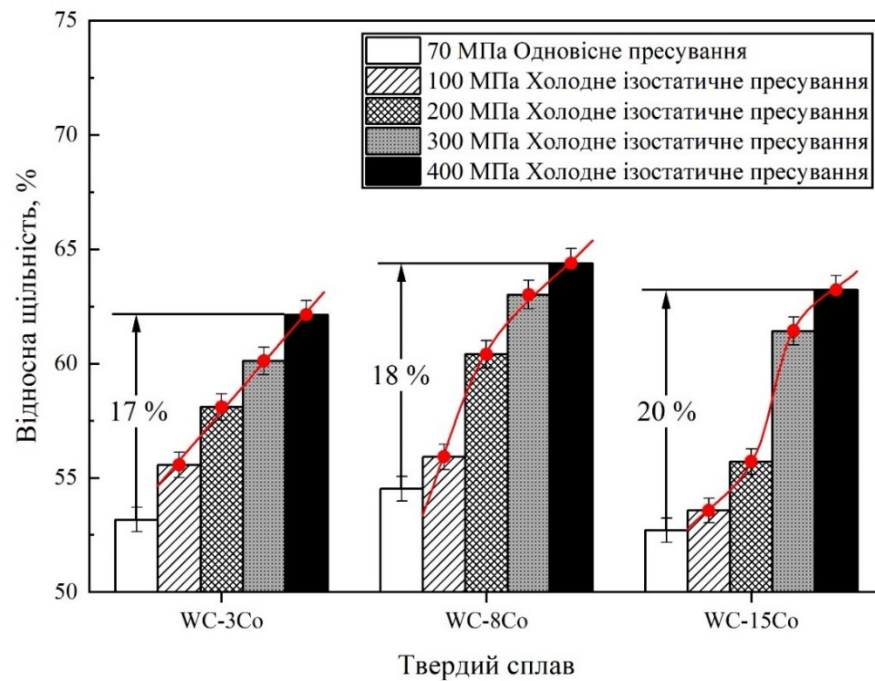
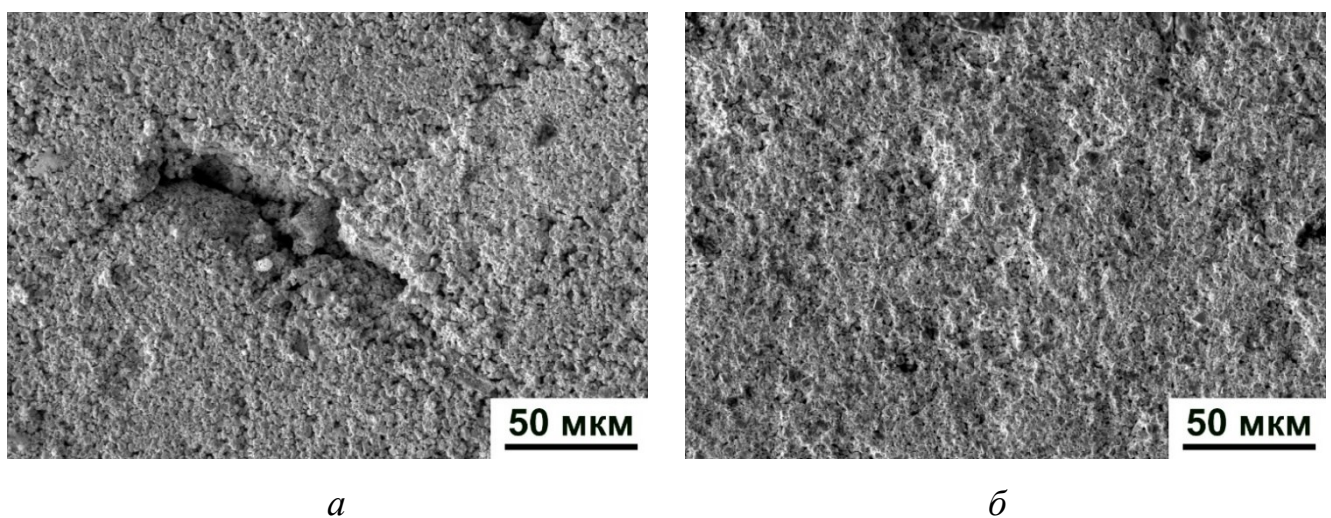


Рисунок 3.1 – Вплив зусилля пресування на відносну щільність компактів твердих сплавів WC–3Co, WC–8Co, WC–15Co

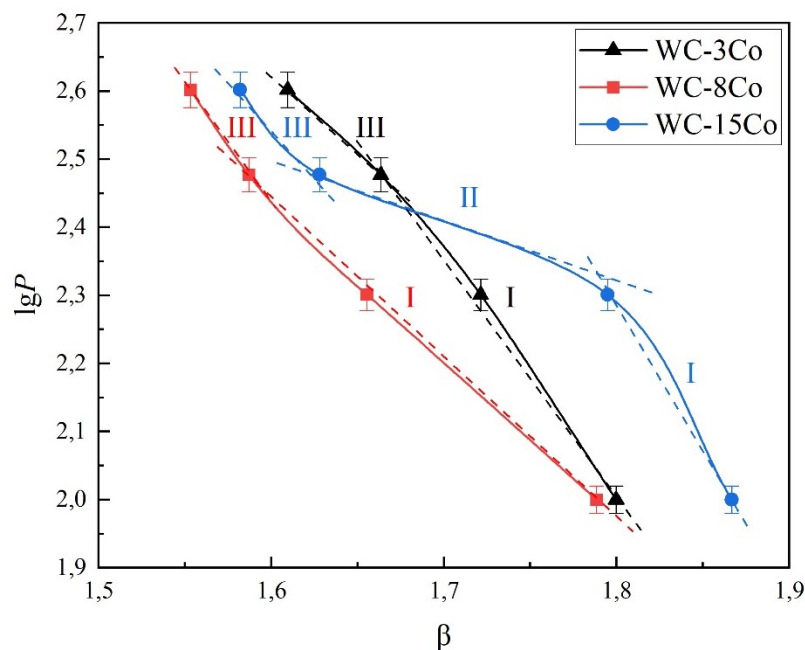
Зусилля пресування у 70 МПа – типове у виробництві твердосплавної продукції, не є достатнім для усунення порожнин між гранулами (рис. 3.2 *a*) та призводить до виникнення мезоструктури [111], що може згубно впливати на властивості готових виробів з цих матеріалів.



*a* – одновісне пресування; *б* – ХІП

Рисунок 3.2 – Поверхні неспечених компактів твердого сплаву WC–8Co, одержаного одновісним пресуванням та ХІП

З метою детального аналізу закономірностей зміни щільності пресовок [92] твердих сплавів WC-3Co, WC-8Co і WC-15Co від тиску ХІП було застосовано графічну інтерпретацію рівняння, запропонованого М. Ю. Бальшиним (рис. 3.3).



*I* – пластична течія пластифікованої суміші; *II* – пластична деформація кобальту;  
*III* – крихке руйнування частинок WC

Рисунок 3.3 – Діаграми пресування твердих сплавів WC-3Co, WC-8Co і WC-15Co тисками ХІП від 100 МПа до 400 МПа за М. Ю. Бальшиним

З рисунку 3.3 видно, що криві  $\lg P - \beta$ , які відповідають твердим сплавам WC-3Co і WC-8Co, мають опуклість вгору та опуклість вниз, відповідно. Для сплавів WC-3Co і WC-8Co прямолінійна залежність  $\lg P - \beta$  порушується за досягнення тиску ХІП в 300 МПа. Вочевидь, лінійність ділянок, що відповідають стадії *I* кожної з досліджуваних серій зумовлена пластичною деформацією пластифікатору. З підвищенням тиску ХІП більше 300 МПа (стадія *III*) для твердого сплаву WC-3Co в зв'язку з малим вмістом кобальту та більш розвинутим карбідним скелетом, щільність пресовки починає зростати швидше за рахунок руйнування частинок WC. Уповільнення росту щільності з підвищенням тиску ХІП більше 300 МПа (стадія *III*) для твердого сплаву WC-8Co пов'язане з лімітуванням крихкого руйнування частинок WC пластичнішим кобальтом. Стадія *II* на кривій  $\lg P - \beta$ , що

відповідає твердому сплаву WC-15Co, пов'язана з реалізацією пластичності кобальту, вміст якого найвищий серед досліджуваних серій твердого сплаву.

Підвищення щільності з ростом зусилля холодного ізостатичного пресування, перш за все, пов'язане з проковзуванням окремих частинок та кластерів частинок відносно одна одної та усунення порожнин між гранулами (рис. 3.2 б).

Приріст у щільності пресовок твердих сплавів усіх трьох серій помітно уповільнюється вже на 300 МПа (рис. 3.1). За подальшого зростання тиску ХІП, ущільнення твердих сплавів переважно здійснюється за рахунок деформації та руйнування складових системи (рис. 3.4). Руйнування окремих частинок WC спостерігалось вже за тиску ХІП в 300 МПа.

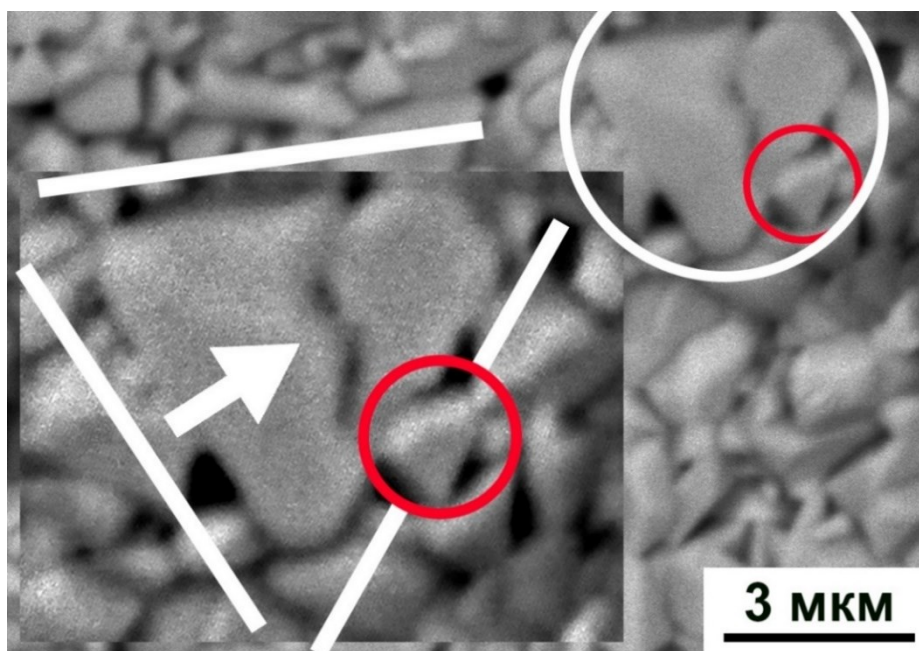


Рисунок 3.4 – СЕМ зображення зруйнованої частинки WC після ХІП порошкової суміші WC-8Co

Частинки WC мають форму трикутних призм з вираженим габітусним огранюванням. Трикутна форма обумовлена типом кристалічної ґратки карбіду вольфраму. Так, базисні площини (0001) гексагональної ґратки формують трикутну основу призми, а площини  $\{1010\}$  і  $\{0110\}$  – бічні, прямокутні грані призми, утворюючи монокристал WC. Такі частинки WC мають велику анізотропію властивостей. Твердість трикутної грані майже вдвічі вища за твердість

прямокутних граней [112]. Також, зворотно до твердості, суттєво різняться і тріщиностійкість [113] цих площин.

Під час ХІП в умовах усестороннього стиснення, реалізується квазіізостатичний механізм: сусідні частинки WC неминуче взаємодіють між собою, дряпаючи і фактично індентуючи (рис. 3.5) більш твердими площинами інші площини та навіть руйнують (рис. 3.4) одна одну.

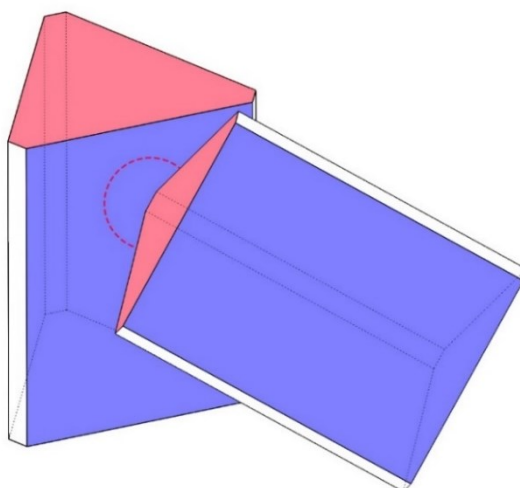


Рисунок 3.5 – Модельна візуалізація взаємодії сусідніх частинок WC під час ХІП

Так, частинки WC подрібнюються руйнуючись (рис. 3.4). Реалізується незначна пластичність карбіду вольфраму через задіяння систем ковзання гексагональної ґратки [83]. Залишкові напруження в частинках WC можуть частково спадкуватися зернами WC [114]. Подрібнення окремих частинок WC та підвищення їх дефектності під час холодного ізостатичного пресування вплинуло на розмір та форму зерен WC у спеченому твердому сплаві, що описується в наступному розділі.

Однак, усі зміни, внесені ХІП у кобальтову складову, відповідальну за міцність та тріщиностійкість твердого сплаву [115], усуваються рідкофазним спіканням. Зв'язуюча фаза в твердих сплавах представляє собою твердий розчин вольфраму й вуглецю у кобальті. Температура утворення евтектики на основі Co є значно нижчою за температуру плавлення чистого кобальту і становить 1320 °C [46]. На практиці, задля інтенсифікації дифузійних процесів та досягнення

щільності, максимально близької до теоретичної, тверді сплави спікають за температури на 5% – 15%, в залежності від вмісту кобальту, вищої за температуру утворення евтектики. Відповідно, усі зміни, які зазнала зв'язуюча складова Co під час ХП, не вплинули на властивості спеченого сплаву, оскільки увесь кобальт розчиняється під час рідкофазного спікання і перекристалізується заново під час охолодження. Однак, ХП вносить незворотні зміни в WC фазу, руйнуючи окремі частинки тугоплавкої сполуки та змінюючи напружено-деформований стан цієї складової, що напряму впливає на кінетику спікання та, як наслідок, зміну фазового складу та структури спеченого композиту.

Так, показано, що залишкові напруження у WC фазі як досліджуваної WC-8Co порошкової композиції, так і пресовок, одержаних з неї були напруженнями розтягу (рис. 3.6). Макронапруження WC фази порошку твердосплавної композиції були рівними 10 МПа, після одновісного компактування пресовок з цього порошку напруження в WC фазі зросли майже в 4 рази. Майже в 11 разів до значення 108 МПа, порівняно із залишковими напруженнями WC фази в порошку, зросли розтягуючі напруження WC фази в пресовці, яку додатково піддавали ХП в 400 МПа.

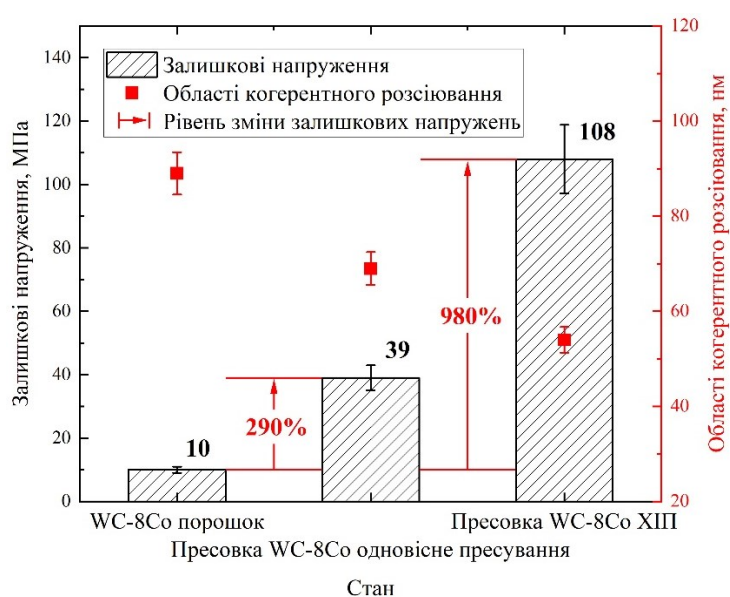


Рисунок 3.6 – Залишкові розтягуючі напруження (метод зміщення дифракційних максимумів) та області когерентного розсіювання в WC складовій порошку та пресовок з твердого сплаву WC-8Co

З ростом напружень, закономірно [116], зменшилися розміри областей когерентного розсіювання, що вказує на підвищення дефектності частинок WC. Оскільки значення напружень є інтегральними, а на структурах порошкового компакту спостерігалися зруйновані частинки WC (рис. 3.4), то можна стверджувати, що деформація WC у локальних областях, де ХІП спричинив найвидиміші зміни, є більшою порівняно з усередненими значеннями деформацій досліджуваного об'єму фази WC. Саме ці локальні області з найвищою концентрацією дефектів найбільше впливатимуть на кінетику фазоутворення під час спікання, що описано в наступному підрозділі та структуру композиту, що описано в наступному розділі.

### **3.2 Кінетика фазоутворення під час спікання твердих сплавів, одержаних холодним ізостатичним пресуванням**

Зазвичай, під час спікання твердих сплавів кобальт у них кристалізується в метастабільній ГЦК поліморфній модифікації, оскільки такий тип ґратки стабілізують розчинені в ньому W та C [61]. У неспеченому компактi твердого сплаву WC-8Co кобальт, переважно, знаходився в ГЦП поліморфній модифікації. Однак, ГЦП-Co залишався стабільним до температури  $\sim 420$  °C, а далі, під час нагрівання до температури спікання твердого сплаву WC-8Co 1420 °C, зазнавав аустенітного ГЦК→ГЦП фазового перетворення (рис. 3.7).

Аналіз еволюції рентгенівської дифракції складових спресованих композицій WC-Co у температурному діапазоні 25 °C – 600 °C (рис. 3.7) свідчить про перебіг аустенітного ГЦП→ГЦК фазового перетворення кобальту. Характерним є послаблення та повне зникнення дифракції площин {100} ГЦП кобальту ( $2\theta \sim 41,5$  градуса) до 400 °C і поступове зміщення піку, який відповідає площині (002) гексагональної модифікації Co ( $2\theta \sim 44,5$  градуса), у сторону менших кутів (збільшення величини параметру ґратки) з подальшим виродженням інтенсивності з досягненням температури  $\sim 420$  °C.

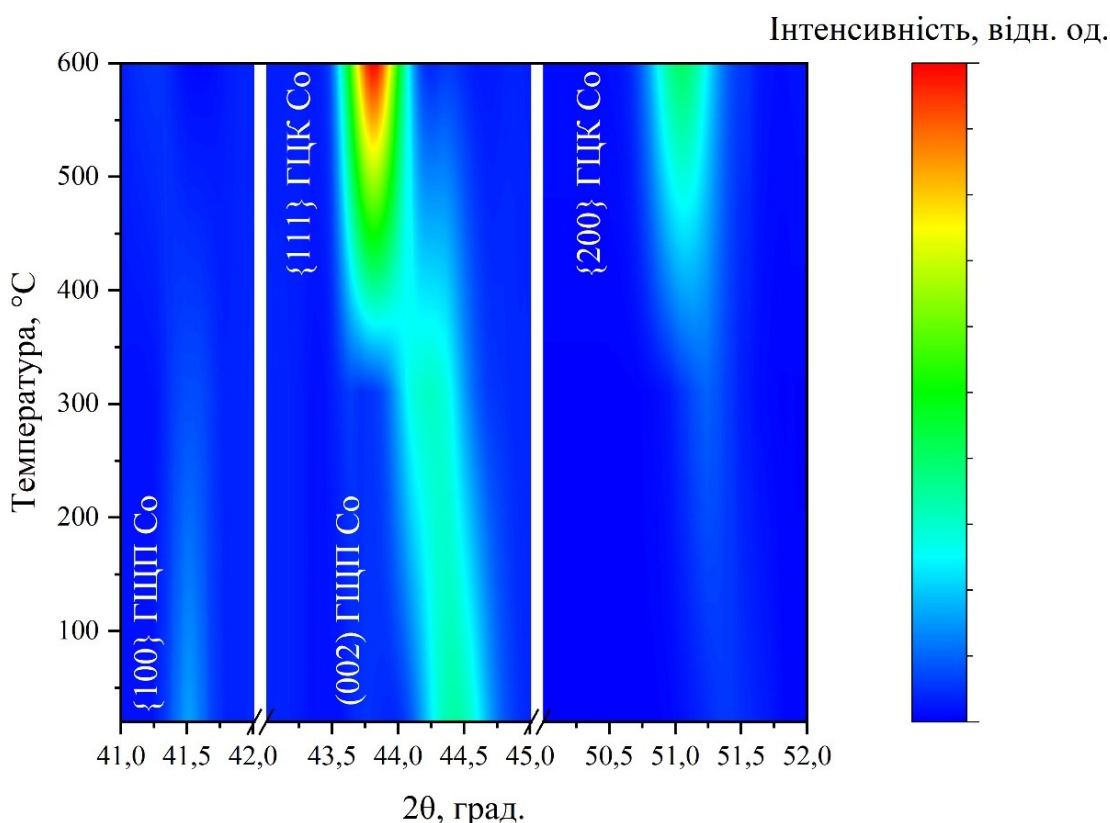


Рисунок 3.7 – 2D in-situ високотемпературні дифрактограми (у кольорових контурах) зміни кристалічної структури порошкового компакту WC–15Co (нагрівання у вакуумі)

Збільшення величини параметру ґратки кобальту з ростом температури частково пов'язане з його КТР, також не варто нехтувати наявністю у порошку та неспечених компактах значних залишкових напружень розтягу (рис. 3.6), які, вочевидь, поступово релаксували під час нагрівання. На ряду зі зменшенням кількості ГТЦП модифікації Со, поява дифракційних максимумів на кутах  $2\theta \sim 44$  градуси та  $\sim 51$  градус площин  $\{111\}$  та  $\{200\}$  ГТЦК Со, відповідно, є свідченням суттєвого зростання кількості ГТЦК модифікації кобальту. Відносні інтенсивності максимумів, які відповідають площинам ГТЦК модифікації Со, були найвищими. На відміну від мартенситного перетворення, перебіг якого описується, як миттєва зміна кристалічної ґратки поліморфу [66], [117], аустенітне перетворення на пряму залежить від швидкості протікання дифузійних процесів в матеріалі, а отже, воно буде розтягнуте в часі та діапазоні температур [118]. Перебіг аустенітного ГТЦК→ГТЦП перетворення кобальту в неспеченому компактi WC-15Co було

зафіксовано, орієнтовно, за 400 °С. Слід враховувати вплив чистоти вихідної сировини порошків, деформований стан та гранулометричний склад на температуру аустенітного фазового перетворення кобальту в твердих сплавах [117].

Однак, на відміну від чистого кобальту, метастабільна за кімнатної температури ГЦК модифікація Со у твердих сплавах не зазнає зворотного до аустенітного мартенситного перетворення через ефект закріплення (pinning effect) [19], [76]. Зв'язуюча фаза представляє собою твердий розчин вольфраму й вуглецю у кобальті, оскільки ці елементи є розчинними в кобальті і частково залишаються після спікання. Вольфрам і вуглець, підвищуючи енергію утворення дефектів пакування ґратки, стабілізує кубічну модифікацію, пригнічуючи поліморфне ГЦК→ГЦП перетворення [61], [65].

Показано, що кобальт у твердому сплаві WC–8Со, одержаному одночасним пресуванням, під час спікання після ізотермічної витримки на стадії охолодження кристалізувався та зберігав за кімнатної температури ГЦК структуру (рис. 3.8).

Для дифрактограми спеченого зразку WC-8Со (рис. 3.8), який додатково піддали ХІП перед спіканням, характерним є зниження інтенсивності дифракції рефлексу, який відповідає площинам {111},  $2\theta \sim 44$  градуси, та майже повне виродження дифракції площин {200},  $2\theta \sim 51,5$  градуси, ГЦК модифікації кобальту. Для форми дифракційного максимуму на куті  $2\theta \sim 44$  градуси характерним, окрім наявності розділення на К $\alpha$  дублет, є роздвоєння піку, що вказує на появу дифракції від площини (002) ГЦП кобальту зі сторони більших кутів. Інтенсивність максимуму, який відповідає площинам {111} ГЦК модифікації Со, сплаву WC-8Со, який піддавали ХІП, значно знизилась, у порівнянні з інтенсивністю цього ж максимуму на дифрактограмі сплаву WC-8Со, який не піддавали ХІП. Пік, який відповідає площинам {111} ГЦК модифікації Со, змістився в сторону більших кутів (зменшення величини параметру ґратки), що, можливо, пов'язано з перебігом мартенситного ГЦК→ГЦП перетворення кобальту, яке супроводжується збільшенням його об'єму на 1,5% [119]. На дифрактограмі, що відповідає сплаву WC-8Со, який піддавали ХІП, з'являється чітка дифракція від площин ГЦП поліморфної модифікації Со {100} на куті  $2\theta \sim 41,5$  градуси та {101} на куті  $2\theta \sim$

47 градусів. Зміни кристалічної структури Co у сплаві WC-8Co, який піддавали ХІП, є свідченням перебігу мартенситного ГЦК→ГЦП перетворення в частині об'єму кобальту.

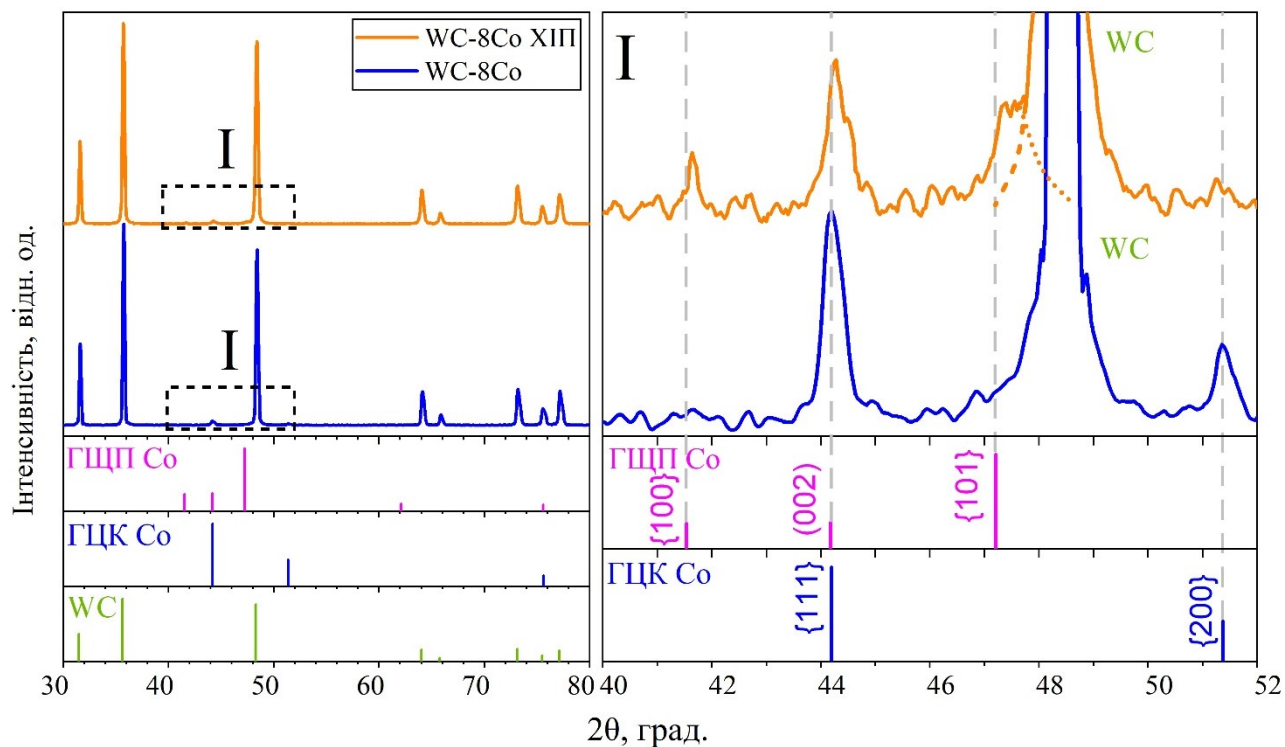


Рисунок 3.8 – Дифрактограми спечених зразків з твердого сплаву WC–8Co, одержаного з та без застосування ХІП

Твердим сплавам з додаванням інгібіторів росту зерен WC порівняно з вольфрамокобальтовими твердими сплавами без додавання ІРЗ притаманні нетипові зміни фазового складу в зв'язку з присутністю в їх структурі стійких складних карбідів [5], [7], [86]. У твердому сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, одночасно спостерігались зміни в інтенсивності як дифракцій карбідної складової, так і дифракцій від кобальтових площин (рис. 3.9). У порівнянні зі сплавом WC-8Co-0,3VC, який не піддавали ХІП, інтенсивність дифракції від площин {111} ГЦК кобальту майже в 5 разів вища в сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП. Також на дифрактограмі сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, з'явилась дифракція на куті  $2\theta \sim 51,5$  градуси від площин {200} ГЦК кобальту. На куті  $2\theta \sim 44$  градуси наявні дифракційні максимуми від площин {111} ГЦК

кобальту зразків з твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, який не піддавали та піддавали ХІП, мають відмінність в кутовому  $2\theta$  положенні порядку половини градуса. Зміщення дифракційного максимуму в бік більших міжплосинних відстаней свідчить про зміну рівня залишкових напружень в кобальті.

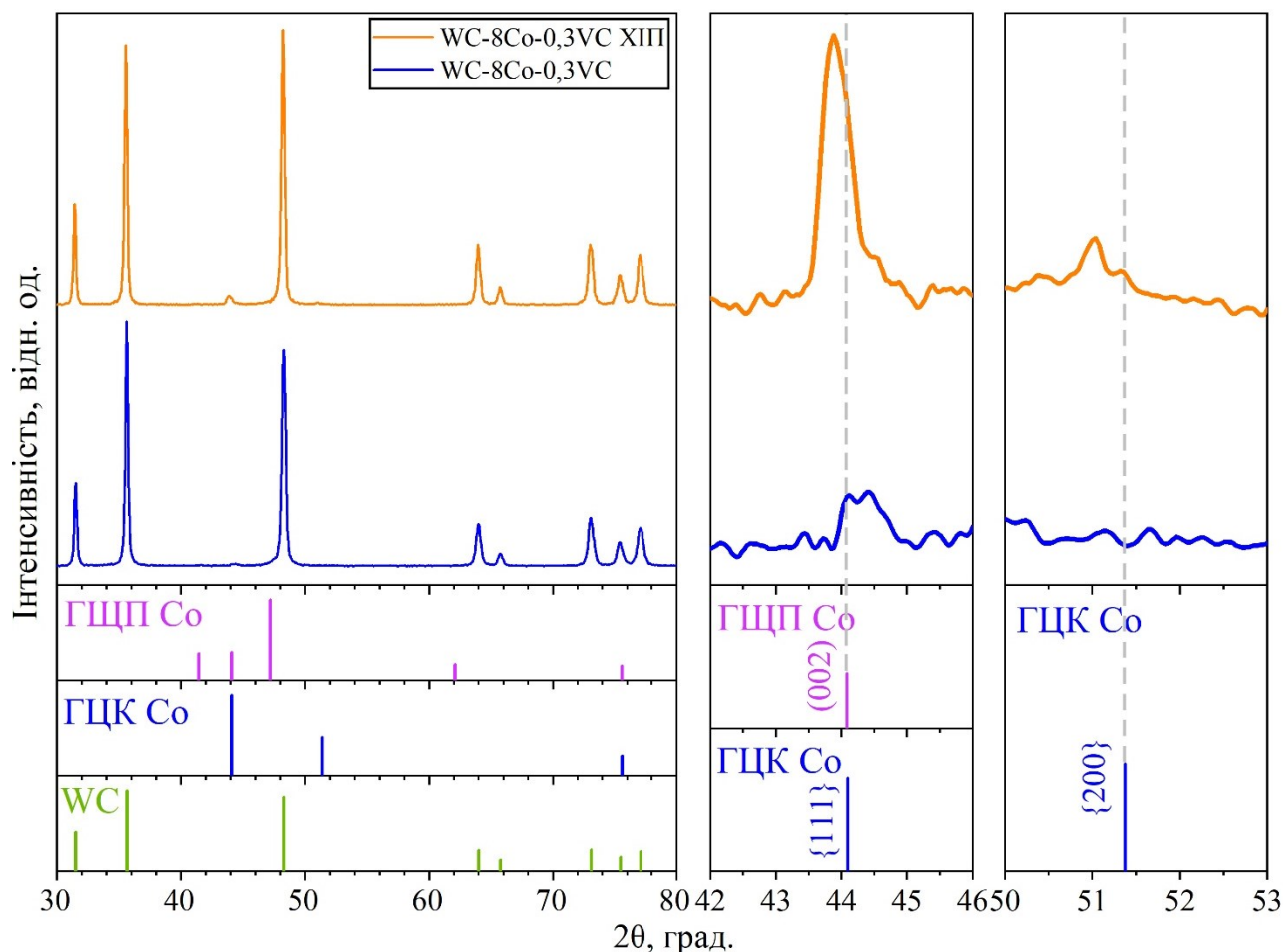


Рисунок 3.9 – Дифрактограми спечених зразків з твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, одержаного з та без застосування ХІП

Підвищення сумарної інтенсивності дифракцій від площин ГЦК кобальту в зразку з твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, пов'язане з формуванням у структурі сплаву осередків з підвищеним вмістом кобальту, або як їх ідентифікують у ряді робіт – «озер» кобальту, що більш детально описується в наступному розділі. Подібний ефект виникнення осередків кобальту в твердих сплавах з інгібуючою добавкою VC спостерігався й авторами низки інших робіт [85], [86], але за більшого вмісту ІРЗ. Саме додавання 0,3 мас. % - 1,0 мас. % ІРЗ VC

до складу твердих сплавів є оптимальним у зменшенні середнього розміру зерен WC [5], [7], [86]. Менша кількість IP3 VC не призводить до задовільно-відчутного зменшення розміру зерен WC, а додавання більшого відсотка інгібуючої добавки призводить до суттєвого зниження механічних властивостей [10]. Ділянки з підвищеним вмістом кобальту виникають через те, що складний карбід на основі V та W ускладнює рух течії евтектики на основі кобальту під час рідкофазного спікання, погіршуючи змочуваність WC рідкою фазою [53], [54]. Варто зазначити, що саме через рідку фазу відбувається розчинення та повторне осадження WC, що і є основним інструментом впливу інгібіторів росту зерен WC. Складний карбід складу (W,V)C<sub>x</sub> утворює стійкий шар на поверхнях розділу WC/Co, діючи як бар'єр, що перешкоджає повторному осадженню атомів W і C на фронтах росту – центрах рекристалізації, що згодом перешкоджає росту зерен WC [5]. Оскільки в зразку WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, значна частина кобальту сегрегувалась у гомогенній області – «озера» кобальту, то й процеси розчинення частинок WC в евтектиці та повторне осадження атомів W і C на центри рекристалізації, в основному, локалізувались саме в таких областях (рис. 1.7). У решті об'єму твердого сплаву кобальту, закономірно, стало менше, що також було фактором стримування росту зерен WC за механізмом менший об'єм кобальту – менша маса WC, що зазнав перекристалізації.

Окрім основної модифікації кобальту ГЦК-структури, спечені вольфрамові тверді сплави, містять незначну кількість ГЦП кобальту [58]. ГЦК поліморфна модифікація кобальту за кімнатної температури є метастабільною проте стабілізується рядом елементів, в тому числі W та C [61]. У твердому сплаві WC-8Co-0,3VC, який не піддавали ХІП, зі зменшенням середнього розміру зерен WC, прошарки кобальту потоншувались, досягаючи розмірів порядку 100 нм та менше. З урахуванням малого вмісту кобальту у 8 мас. % та товщин прошарків зв'язуючої фази кількісно визначити вміст ГЦП-Co у зразках за допомогою рентгеноструктурного аналізу досить складно. Проте, до осередків зв'язуючої фази – гомогенних ділянок кобальту до 10 мкм, що утворились у твердому сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, рентгеноструктурний метод аналізу був досить

чутливим, даючи хорошу дифракцію площин ГЦК структури (рис. 3.9). Враховуючи високу стійкість складних карбідів на основі V та W, що вкривають частинки, а згодом зерна WC, тим самим стримуючи повторне осадження розчинених в евтектиці атомів, пригнічуючи ріст зерен WC, розчинені атоми W та C стабілізували ГЦК структуру в «басейнах» кобальту, що утворились в зразках з твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП. Саме поява в структурі осередків кобальту розмірністю порядку 10 мкм та їх стабілізація IP3 VC в ГЦК поліморфній модифікації відобразилась на дифрактограмі у вигляді дифракції високої інтенсивності від ГЦК площин Co (рис. 3.9).

У зразку з твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, порівняно з зразками, які не піддавали ХІП, змінилось співвідношення інтенсивності дифракції від площин (001) WC до площин {100} WC. Так, для сплаву WC-8Co-0,3VC, який не піддавали ХІП, співвідношення  $I_{(001)wc}/I_{\{100\}wc}$  було рівним 0,34. Співвідношення  $I_{(001)wc}/I_{\{100\}wc}$  для сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, було рівним 0,39. Така зміна співвідношення інтенсивностей дифракції від площин WC спостерігалась для твердих сплавів з додаванням до їх складу IP3 [10], [86] та сплавів з розміром зерен WC, менших 300 нм [116]. Зі збільшенням значення  $I_{(001)wc}/I_{\{100\}wc}$  стає більш вираженим габітусне огранювання трикутних граней зерен WC і навпаки, чим менше значення – тим більш виражене огранювання бічних (прямокутних) граней зерен WC [120]. Відповідно зі збільшенням значення  $I_{(001)wc}/I_{\{100\}wc}$  зерна WC стають менш видовженими в напрямку [001], питома площа бічних поверхонь площин {100} знижується, що, внаслідок високої анізотропії зерен WC та вищої, майже в півтора рази, твердості базисної грані зерен WC порівняно з бічними гранями, призводить до росту твердості композиту [121]. Оскільки складний карбід  $(W, V)C_x$  більш активно сегрегується саме на площині (001) зерен WC [122], аніж на їх бічних площинах {100}, а когерентність межі розділу WC/Co в 2,5 рази вища [5] порівняно з межею WC/Co з наявним на границі складним карбідом  $(W, V)C_x$  (рис. 1.11), то зменшення вкладу в інтегральну когерентність межі розділу WC/Co площин {100} матиме вагомий вплив на механічні властивості сплаву. Зміна співвідношення інтенсивності дифракції  $I_{(001)wc}/I_{\{100\}wc}$  на дифрактограмах вихідного порошку та

спеченого сплаву WC-8Co-0,3VC, одержаного одновісним пресуванням і ХІП зображені на рисунку 3.10.

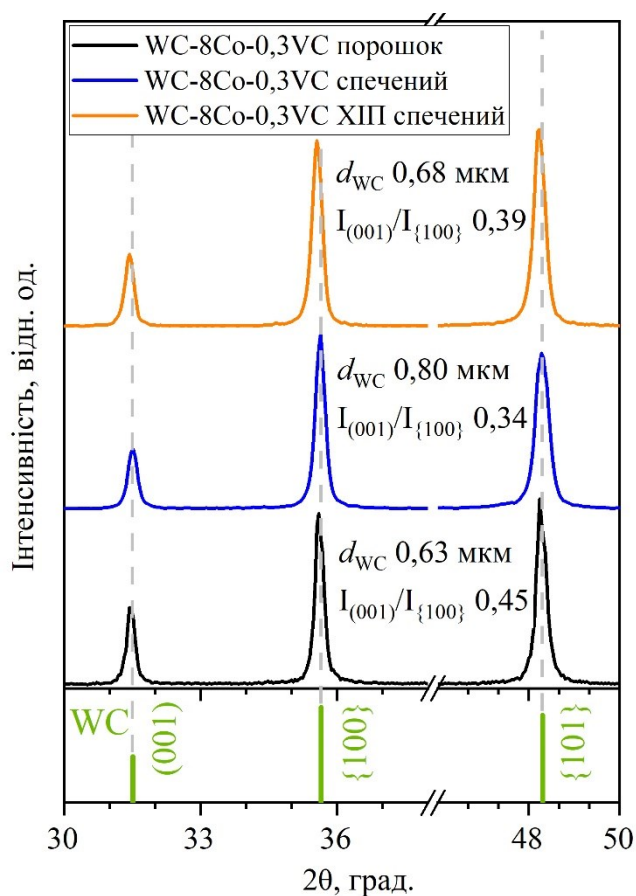


Рисунок 3.10 – Дифракція площин WC у вихідній порошковій композиції WC-8Co-0,3VC і спечених з неї сплавів

Зменшення інтенсивності дифракції площин  $\{100\}$  WC пов'язане зі зміною морфології зерен WC, спричинене спільною дією ХІП та ІРЗ. Фактично зміна співвідношення інтенсивностей дифракції від площин  $I_{(001)_{wc}}/I_{\{100\}_{wc}}$  на 15 % є індикатором зміни форми кристалів WC.

Як показано в наступному розділі, у твердому сплаві WC-8Co-0,3VC, який не піддавали ХІП, зерна WC більш видовжені порівняно із зернами WC у сплаві, який піддавали ХІП, а отже й дифракція від площин  $\{100\}$ , які утворюють бічні грані зерен WC (рис. 3.11), буде більш інтенсивною. Вочевидь, у твердому сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, значний об'єм кобальту сегрегувався в окремі осередки, а гомогенний розподіл VC пригнічувався низьким тиском міграції рідини.

Фактичне зменшення кількості кобальту в локальних ділянках сплаву та гетерогенний розподіл VC призвели до того, що значна кількість зерен WC зазнала мінімальних морфологічних змін, повторюючи форму та розміри вихідних частинок WC у неспеченому сплаві, що підтверджується співвідношенням дифракцій від площин  $\{001\}$  і  $\{100\}$  WC (рис. 3.10) та аналізом структури, викладеному в наступному розділі. Зміна морфології зерен WC та фазового складу твердого сплаву з добавкою IP3, який піддавали ХІП, вплинула на поведінку руйнування сплаву та, як наслідок, сприяла підвищенню показників механічних властивостей сплаву цієї серії, що детально описано в наступному розділі.

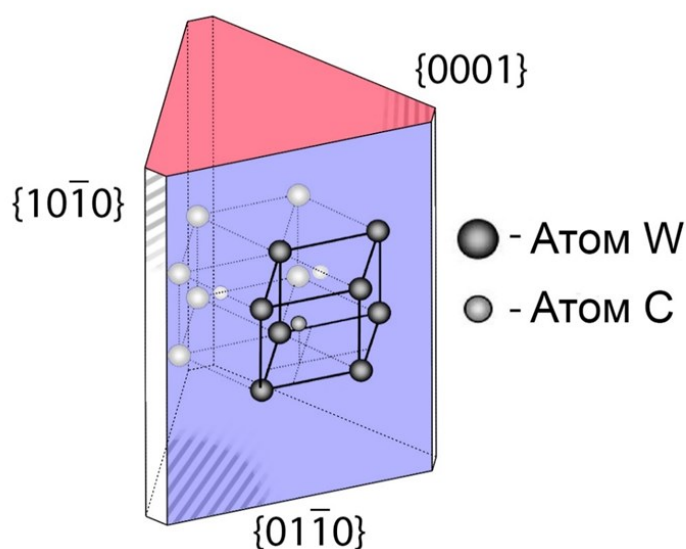


Рисунок 3.11 – Атомно-кристалічна будова зерна WC у рівноважному стані

Як і для твердого сплаву WC-8Co (рис. 3.8), так і для WC-15Co спостерігалась ідентична тенденція зміни кристалічної структури кобальту (рис. 3.12). Для дифрактограми сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, характерним є поява дифракції від площин  $\{101\}$  ГЦП модифікації Co на куті  $2\theta \sim 47$  градусів. Також спостерігається зниження інтенсивності максимуму, який відповідає площинам  $\{111\}$  ГЦК модифікації Co  $2\theta \sim 44$  градуси. Структурні зміни в зразку WC-15Co, який піддавали ХІП, свідчать про збільшення кількості ГЦП модифікації кобальту по відношенню до загального об'єму Co у зв'язку з перебігом мартенситного ГЦК→ГЦП перетворення у частині об'єму зв'язуючої матриці твердого сплаву.

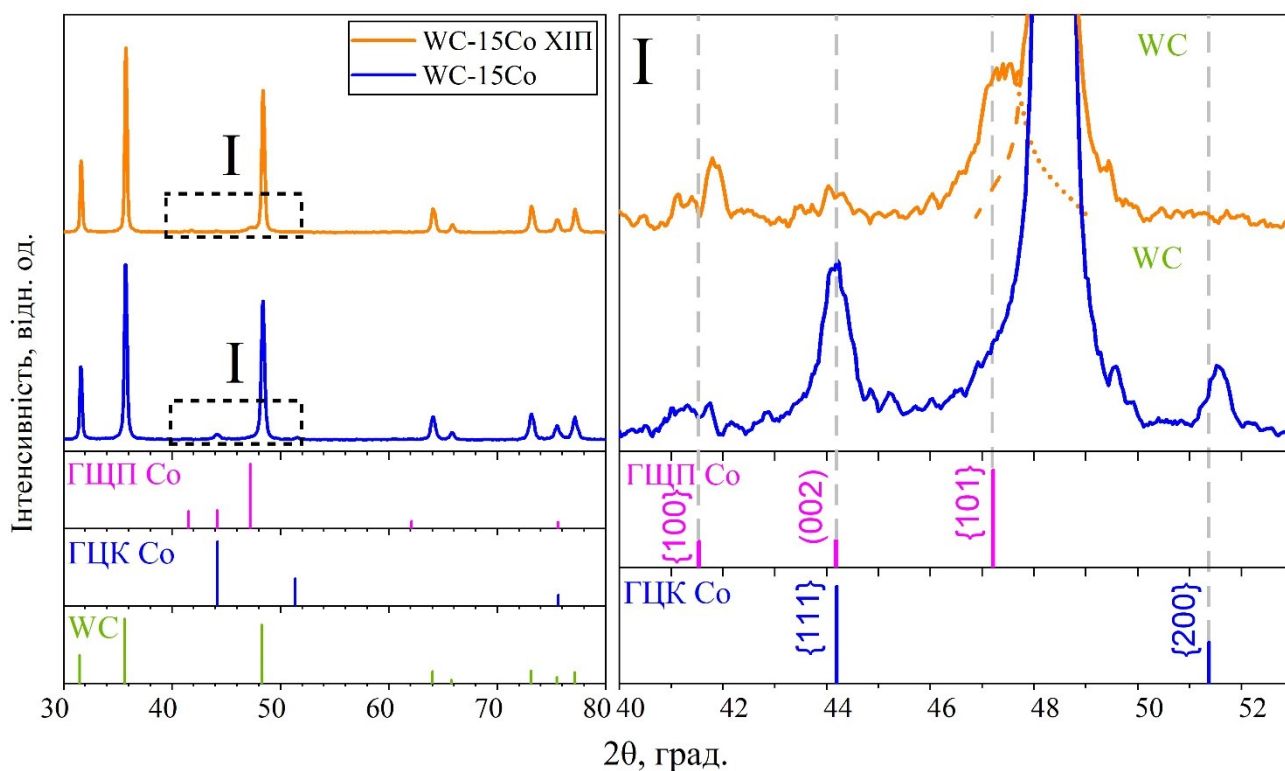
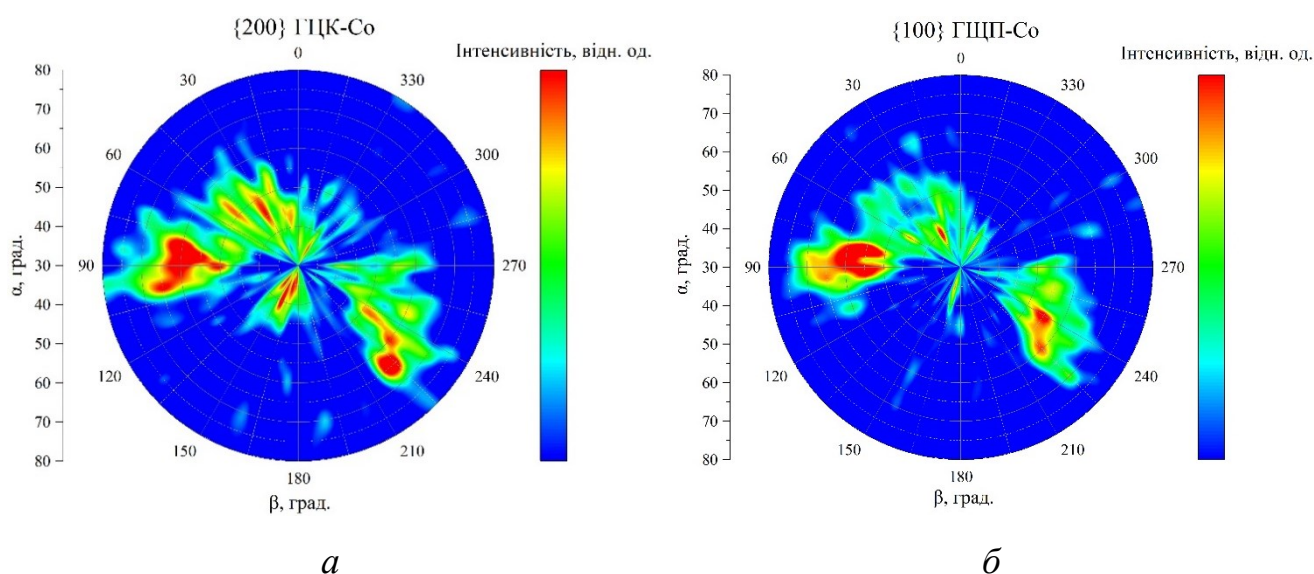


Рисунок 3.12 – Дифрактограми спечених зразків з твердого сплаву WC–15Co, одержаного з та без застосування ХІП

Аналізуючи in-situ дифрактограму нагріву сплаву (рис. 3.7) і дифрактограми спечених зразків з твердих сплавів WC-8Co (рис. 3.8) та WC-15Co (рис. 3.12), які піддавали та не піддавали ХІП, можна зробити висновок, що ГЦК→ГЦП перетворення, спричинене застосуванням ХІП, відбувалось саме під час охолодження сплавів. Сам ефект ХІП є наслідковим, оскільки впливає на фазовий склад спечених твердих сплавів посередництвом внесення змін до заготовок ще до спікання.

Показано [69], що після мартенситного фазового перетворення кобальту в твердих сплавах механічні та експлуатаційні властивості інструментів з цих матеріалів покращуються. Так, відомо, що гексагональна поліморфна модифікація кобальту має нижчий коефіцієнт тертя, кращі змащувальні властивості порівняно з ГЦК-Co і вищу стійкість до стирання [75], [123]. Такий ріст властивостей та зносостійкості досягається за рахунок меншої кількості площин ковзання в гексагональній структурі порівняно з кубічною, а отже меншої пластичності ГЦП-Co [124].

Для більш детального розуміння процесу перебігу мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення кобальту проведено порівняльний аналіз полюсних фігур, що реєструвалися для площин  $\{200\}$  ГЦК кобальту (рис. 3.13 а) та площин  $\{100\}$  ГЦП кобальту (рис. 3.13 б) твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХП. Для дифракцій площин  $\{200\}$  ГЦК-Co і  $\{100\}$  ГЦП-Co притаманна виражена кореляція кутових положень рефлексів, що вказує на кристалографічний зв'язок між вихідною ГЦК поліморфною модифікацією кобальту та трансформованою ГЦП модифікацією.



*a* – площини  $\{200\}$  ГЦК-Co; *б* – площини  $\{100\}$  ГЦП-Co

Рисунок 3.13 – Полюсні фігури ГЦК та ГЦП поліморфних модифікацій кобальту в спеченому твердому сплаві WC-15Co, одержаному із застосуванням ХП

Очевидно, що ділянки ГЦК-Co трансформувалися у ГЦП-Co структуру зі збереженням орієнтаційного співвідношення Шоджі-Нішіяма [62], [65] та Курдюмова-Закса [125]  $\{200\}_{\text{ГЦК}}//\{100\}_{\text{ГЦП}}$  (рис. 3.13) та  $\{111\}_{\text{ГЦК}}//\{002\}_{\text{ГЦП}}$  (рис 3.12) ґраток кобальту [126].

На дифрактограмах зразків WC-6Co та WC-3Co фіксувалася та ж тенденція зміни типу кристалічної ґратки кобальту, однак, у зв'язку зі зменшенням вмісту Co, ефект був дещо меншим, а дифракція від площин кобальту була мінімальною, або взагалі відсутньою.

### Висновки до розділу 3

1. Досліджено закономірності впливу тиску холодного ізостатичного пресування на щільність неспечених твердих сплавів WC-3Co, WC-8Co і WC-15Co. Встановлено, що відносна щільність неспечених сплавів, які піддавали ХІП тиском 400 МПа, порівняно зі щільністю неспечених сплавів, одержаних одновісним пресуванням, на 17 % більша для твердого сплаву WC-3Co, на 18 % більша для сплаву WC-8Co і на 20 % більша для сплаву WC-15Co.

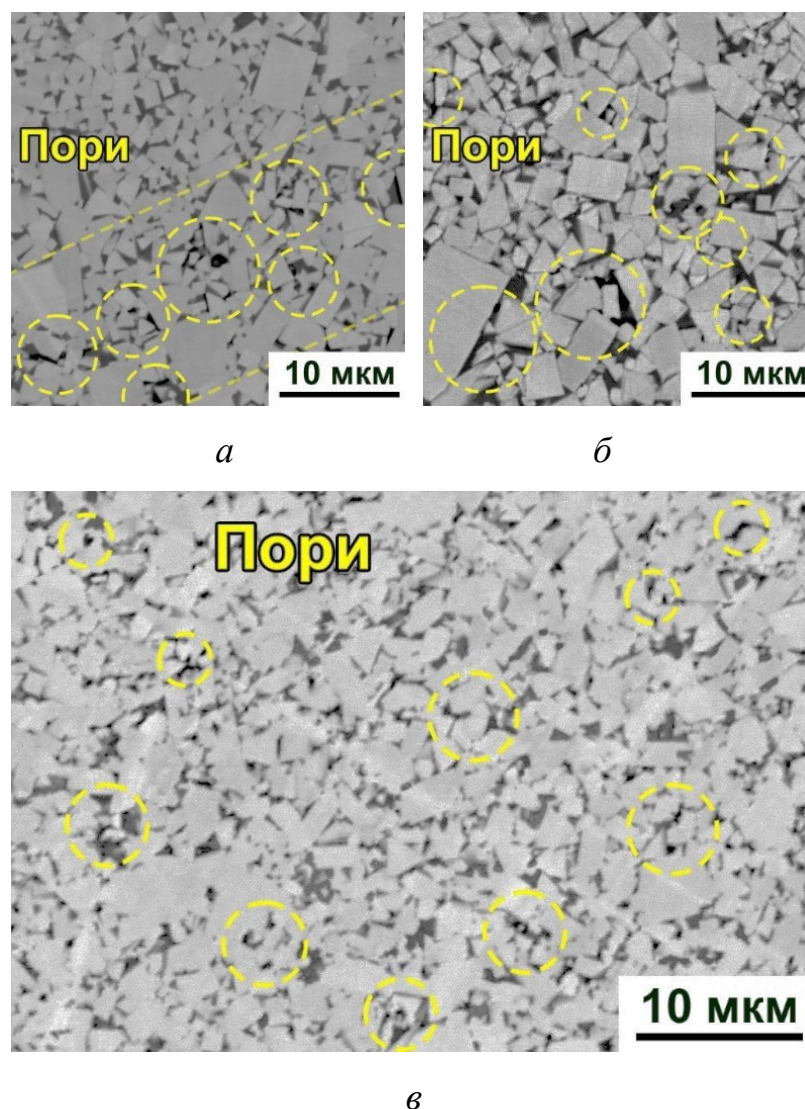
2. У роботі вперше було показано, що підвищення щільності неспечених твердих сплавів, які піддавали ХІП, порівняно зі щільністю сплавів, одержаних одновісним пресуванням, передусім пов'язане зі зближенням центрів гранул вихідної сировини, усуненням порожнин між гранулами та руйнуванням крупних частинок WC.

3. Вперше, базуючись на in-situ високотемпературних рентгенівських дослідженнях, показано, що холодне ізостатичне пресування твердих сплавів забезпечує кінетичні умови, що під час охолодження після спікання сплавів, ініціюють в останніх мартенситне бездифузійне ГЦК→ГЦП фазове перетворення кобальту. У зразках з твердих сплавів WC-8Co та WC-15Co реєструвалося підвищення сумарної інтенсивності дифракції площин ГЦП-Co та падіння дифракції площин ГЦК-Co, що свідчить про ріст вмісту ГЦП поліморфної модифікації кобальту по відношенню до загального вмісту кобальту в цих сплавах.

## 4 ВПЛИВ ХОЛОДНОГО ІЗОСТАТИЧНОГО ПРЕСУВАННЯ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

### 4.1 Механічні властивості твердого сплаву WC-8Co, одержаного холодним ізостатичним пресуванням

На рисунку 4.1 представлені знімки структур твердого сплаву WC-8Co одержаного одновісним пресуванням (рис. 4.1 *а*), із застосуванням обробки гарячим ізостатичним пресуванням (ГІП) після спікання (рис. 4.1 *б*) та ХІП перед спіканням (рис. 4.1 *в*).

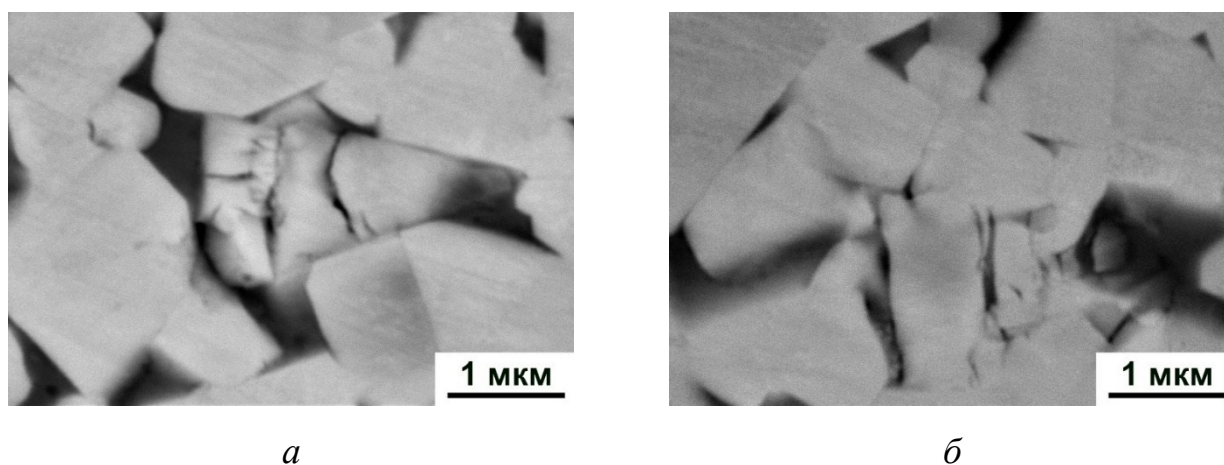


*а* – вакуумне спікання; *б* – обробка ГІП після спікання; *в* – ХІП перед спіканням

Рисунок 4.1 – СЕМ знімки структур твердого сплаву WC-8Co, одержаного одновісним пресуванням, ГІП і ХІП

Як видно з структур, розмір зерен WC серед серій твердого сплаву WC-8Co суттєво відрізняється. Твердий сплав WC-8Co, який не піддавали обробці, має середній розмір зерен WC у 1,3 мкм (табл. 4.1). У серії з твердого сплаву WC-8Co, яку піддавали обробці ГП після спікання, середній розмір зерен WC збільшився і був рівним 1,4 мкм. На 23 %, порівняно з твердим сплавом WC-8Co, який не піддавали обробці, зменшився середній розмір зерен WC до значення 1,0 мкм у сплаві, який піддавали ХІП.

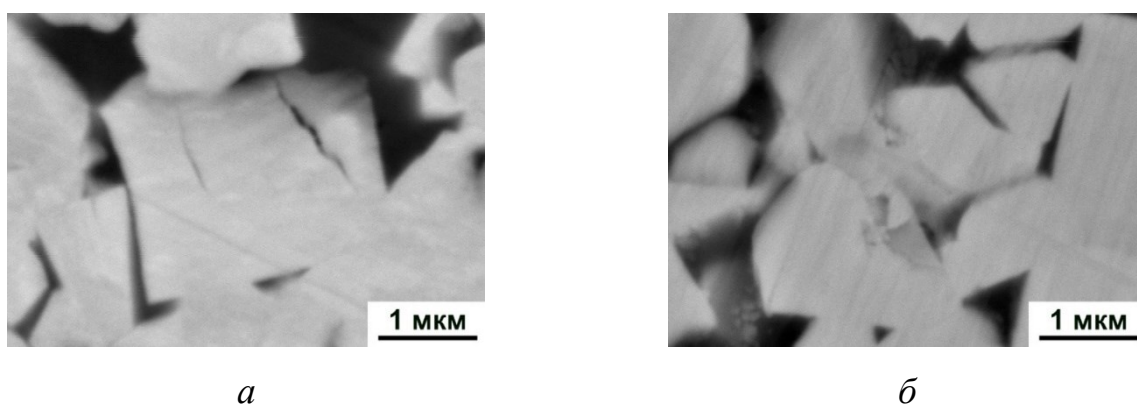
Вочевидь, зменшення середнього розміру зерен WC у серії твердого сплаву, яку піддавали ХІП у 400 МПа, було можливе за рахунок реалізації декількох механізмів водночас. Як показано у попередньому розділі (рис. 3.4), окремі частинки WC зазнавали механічного руйнування ще до спікання, але вже після розмелу, під дією ХІП тиском у 400 МПа, новоутворені внаслідок руйнування більш дрібні фрагменти частинок WC у неспеченому компактi залишалися на місці, повторюючи форму частинок до руйнування. Руйнування відбувалося за механізмом квазіізостатичного стиснення та взаємодії сусідніх частинок WC [127]. Ідентичні зруйновані зерна WC (рис. 4.2), що зберегли форму монокристалу WC з вихідної сировини, повторюючи характерне габітусне огранювання у формі трикутних та прямокутних призм, спостерігались і в спеченому твердому сплаві WC-8Co серії, яку піддавали ХІП.



*a* – область 1; *б* – область 2

Рисунок 4.2 – СЕМ зображення подрібнених зерен WC спеченого твердого сплаву WC-8Co, одержаного із застосуванням ХІП

У спеченому твердому сплаві WC-8Co, який одержували одночасним пресуванням, подібних актів руйнування частинок WC знайти не вдалося. Спадкування «цілісної» форми зруйнованих частинок WC у компактi, який піддавали ХІП, зернами WC, які також складалися з фрагментів, у сплаві після спікання свідчить про те, що руйнування відбувалося саме на стадії ХІП та під час охолодження композиту від температури витримки під час спікання, а не на стадії розмелу. Руйнування також було можливим за рахунок затікання рідкої фази під час спікання в тріщини та дефекти частинок WC (рис. 3.4), що, фактично, механічно активувалися під час ХІП, та подальшого їх руйнування під час збільшення об'єму кобальту, що закристалізувався, на 1,5 % [3]. Збільшення дефектності та питомої площі поверхні частинок WC у компактах сплаву, одержаного із застосуванням ХІП, під час спікання, підвищуючи тиск міграції, сприяло затіканню рідкої фази до областей з вищою вільною поверхневою енергією (рис. 4.3), схожий ефект подрібнення частинок тугоплавких сполук за рахунок затікання рідкої фази в області з високою концентрацією дефектів та її кристалізації, що призводить до руйнування зерен тугоплавких сполук, під час охолодження твердого сплаву також були описані в інших роботах [128].



*a* – область 1; *б* – область 2

Рисунок 4.3 – СЕМ зображення нерозкритих тріщин в зернах WC спеченого твердого сплаву WC-8Co, одержаного із застосуванням ХІП

Значення коерцитивної сили корелюють зі значеннями середнього розміру зерен WC та товщиною прошарків кобальту, а саме: чим дрібніші зерна WC, тим

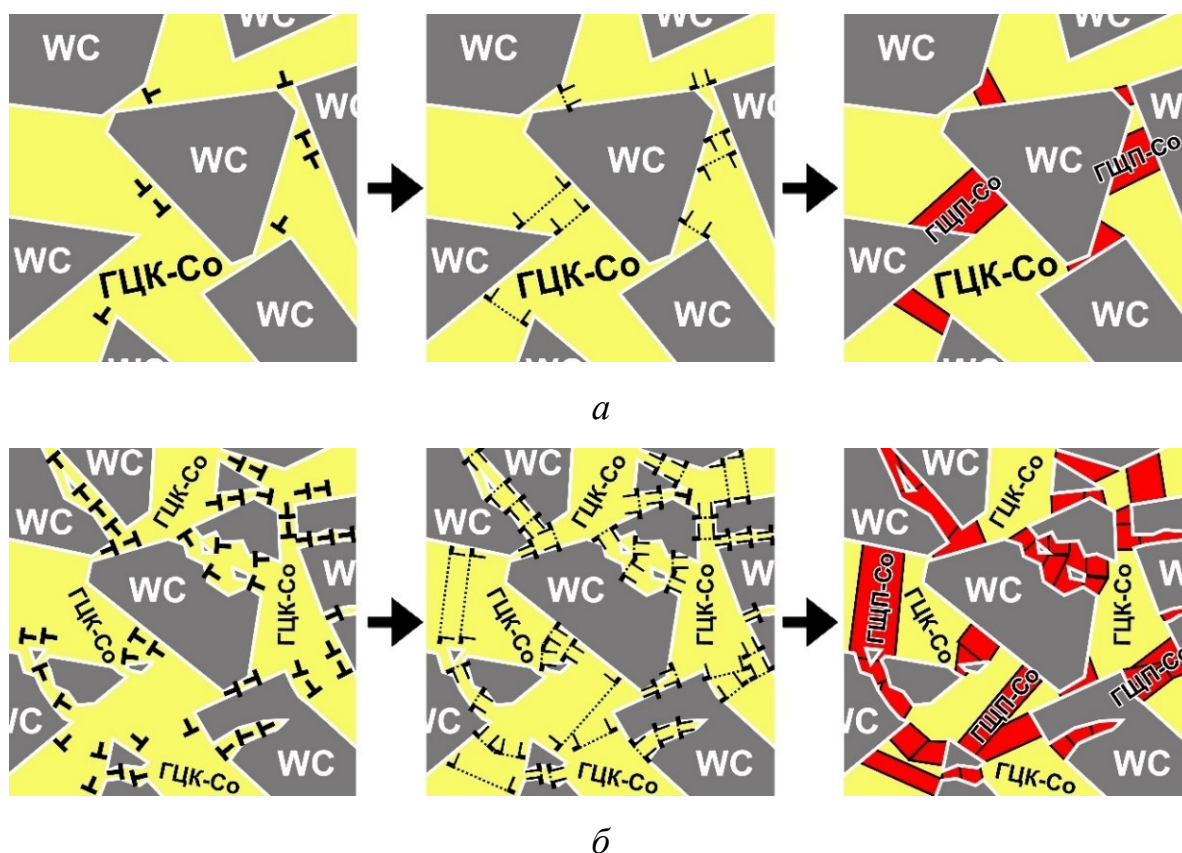
більша коерцитивна сила. Зі зменшенням розміру зерен WC зростає їх питома площа поверхні, а отже й потоншуються прошарки кобальту. У твердих сплавах кобальт не є монокристалічним і також представлений у вигляді зеренної структури. Більш розвинута границя зв'язуючої фази у серії зразків з твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП, слугує більш сильною перепорою в проходженні магнітних доменів, до чого є чутливою коерцитивна сила [129]. Проте, коерцитивна сила чутлива не лише до розміру структурних складових сплаву та зростає з підвищенням рівня стискаючих залишкових напружень в кобальті [13], [88], та зі збільшенням кількості ГЦП-Co у сплаві [11], [12], [130], що, на ряду з зменшенням розміру зерен WC, також корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП (рис. 3.8).

Таблиця 4.1 – Зведені значення середнього розміру зерен WC, середньої товщини прошарків Co, розміру пор та коерцитивної сили серій твердого сплаву WC-8Co

Зразки	Середній розмір зерен WC, мкм	Середня товщина прошарків Co, мкм	Середній розмір пор, мкм	Коерцитивна сила, кА/м
WC-8Co	1,3	0,34	0,29	$7,70 \pm 0,15$
WC-8Co ГІП	1,4	0,35	0,20	$6,60 \pm 0,13$
WC-8Co ХІП	1,0	0,27	0,17	$10,00 \pm 0,20$

Зменшення середнього розміру зерен WC, спричинене ХІП твердого сплаву WC-8Co, закономірно [65], [70], сприяло більш повному проходженню мартенситного ГЦП→ГЦП фазового перетворення в об'ємі кобальту (рис. 3.8). У випадку сплаву, одержаного ХІП, зменшення середнього розміру зерен WC (рис. 4.1 в, табл. 4.1) сприяло збільшенню питомої площі зерен WC – границі поділу фаз WC та Co, котра слугує місцем появи та скупчення дислокацій (рис. 4.4 б) з подальшим утворенням дефектів пакування на шляхах їх поширення системами ковзання кобальту [65]. Сприяти більш повному ГЦК→ГЦП фазовому

перетворенню кобальту також могло зменшення концентрації розчиненого W у твердому розчині на основі кобальту. Як відомо [19], [76], вольфрам, збільшуючи енергію утворення дефектів пакування, пригнічує мартенситне фазове перетворення кобальту. У серії зразків твердого сплаву WC-8Co, одержаної одновісним пресуванням, кобальт, здебільшого, існував у метастабільній ГЦК кристалічній структурі (рис. 3.8). У сплаві, одержаному із застосуванням ХІП, дрібні уламки зерен WC (рис. 4.2, рис. 4.3) з високою поверхневою вільною енергією могли слугувати центрами рекристалізацій, на які під час охолодження після спікання з твердого розчину на основі кобальту дифундували атоми W. Метастабільна за кімнатної температури ГЦК поліморфна модифікація кобальту переставала стабілізуватися розчиненням в кобальті вольфрамом. Це, на ряду зі збільшенням місць утворення дефектів – границі поділу WC/Co, сприяло ГЦК→ГЦП фазовому перетворенню у більшому об'ємі кобальту.

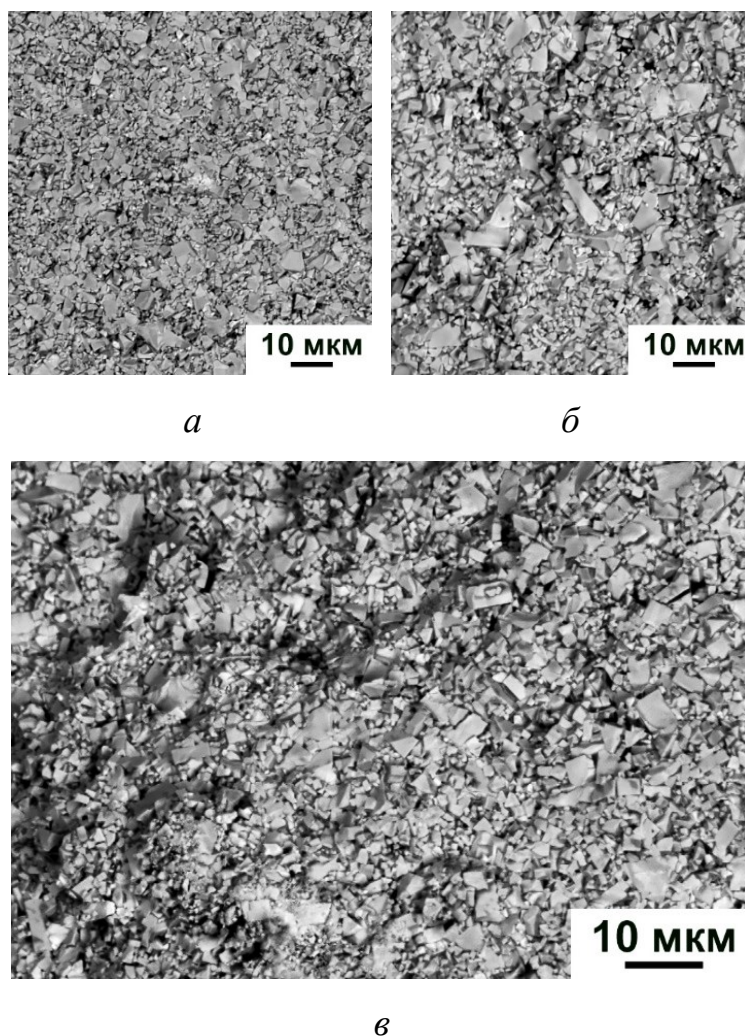


*а* – одновісне пресування; *б* – ХІП

Рисунок 4.4 – Схема перебігу мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення кобальту в твердому сплаві WC-8Co, одержаному одновісним пресуванням і ХІП

Зменшення середнього розміру зерен WC та збільшення кількості ГЦП поліморфної модифікації кобальту в сплаві, який було одержано із застосуванням ХП, спричинили зміни в характері руйнування композиту, що сприяло підвищенню його механічних властивостей.

Знімки поверхонь руйнування (рис. 4.5) після випробування трьох серій твердого сплаву WC-8Co на міцність при триточковому згині демонструють суттєву відмінність механізмів руйнування цих матеріалів.



*a* – одновісне пресування; *б* – обробка ГП; *в* – ХП

Рисунок 4.5 – СЕМ знімки поверхонь руйнувань твердих сплавів WC-8Co, одержаних одновісним пресуванням, ГП і ХП

Більш гладка поверхня (рис 4.5 *a*), без видимих виривів і «плато» руйнування характерна для сплаву WC-8Co, який не піддавали обробці. Тріщина на шляху

розповсюдження майже не змінювала траєкторії, не мала видимих розгалужень. Твердому сплаву з таким характером розповсюдження тріщини притаманна найнижча серед серій міцність, експериментально визначена границя міцності при триточковому згині сплаву WC-8Co серії, яку не піддавали обробці, склала  $1820 \text{ МПа} \pm 110 \text{ МПа}$  (табл. 4.2). Відомо, що величини міцності та тріщиностійкості матеріалу, зазвичай, мають зворотну залежність [2]. Серія з твердого сплаву WC-8Co, яку не піддавали обробці, з найнижчим показником міцності мала найвище значення тріщиностійкості серед серій.

Поверхні руйнування (рис. 4.5 б, в) вказують на те, що у серії з твердого сплаву WC-8Co, яку піддавали ГП після спікання, та серії, яку піддавали ХП до спікання, тріщини рухаються за більш складними траєкторіями, змінюючи напрямок та розгалужуючись, тим самим, створюючи характерні сліди – «плато» на поверхнях зламів.

Нижча тріщиностійкість (табл. 4.2) зразків серії, яку піддавали ГП, та серії, яку піддавали ХП, порівняно з твердим сплавом WC-8Co, який не піддавали обробці, супроводжується великими вирвами на поверхнях руйнування.

Таблиця 4.2 – Щільність, твердість за Роквеллом і границя міцності під час випробувань на триточковий згин серій твердого сплаву WC-8Co

Зразки	Щільність, $\text{г/см}^3$	Твердість за Роквеллом, HRA	Міцність при треточковому згині, МПа	Тріщиностійкість, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
WC-8Co	14,57	$88 \pm 0,3$	$1820 \pm 55$	$18,9 \pm 0,6$
WC-8Co ГП	14,60	$87 \pm 0,3$	$2030 \pm 65$	$18,2 \pm 0,5$
WC-8Co ХП	14,63	$90 \pm 0,3$	$1980 \pm 60$	$18,6 \pm 0,6$

Підвищення міцності як твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ГП, так і твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ХП, та факт того, що середній розмір зерен WC однієї серії збільшився, а іншої зменшився порівняно з серією з твердого сплаву WC-8Co, яку не піддавали обробці, є свідченням того, що фактор зміни

розміру фазових складових не був ключовим у формуванні значень механічних властивостей серії, одержаної ХІП (рис. 4.6).

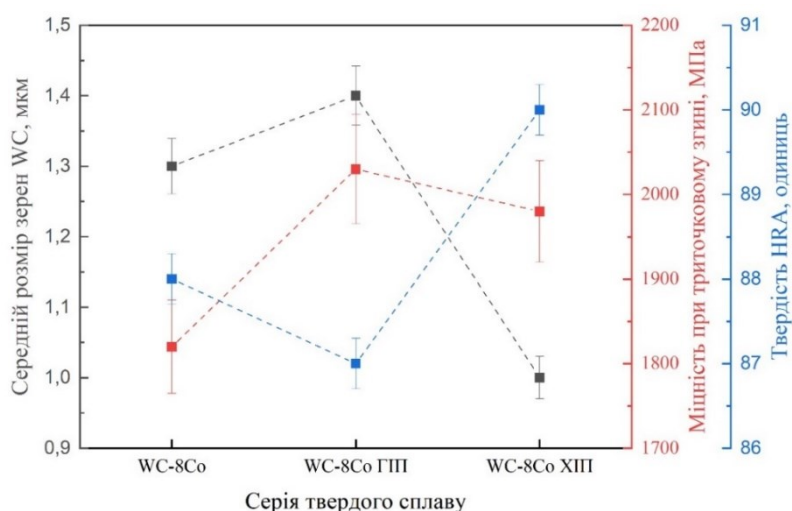
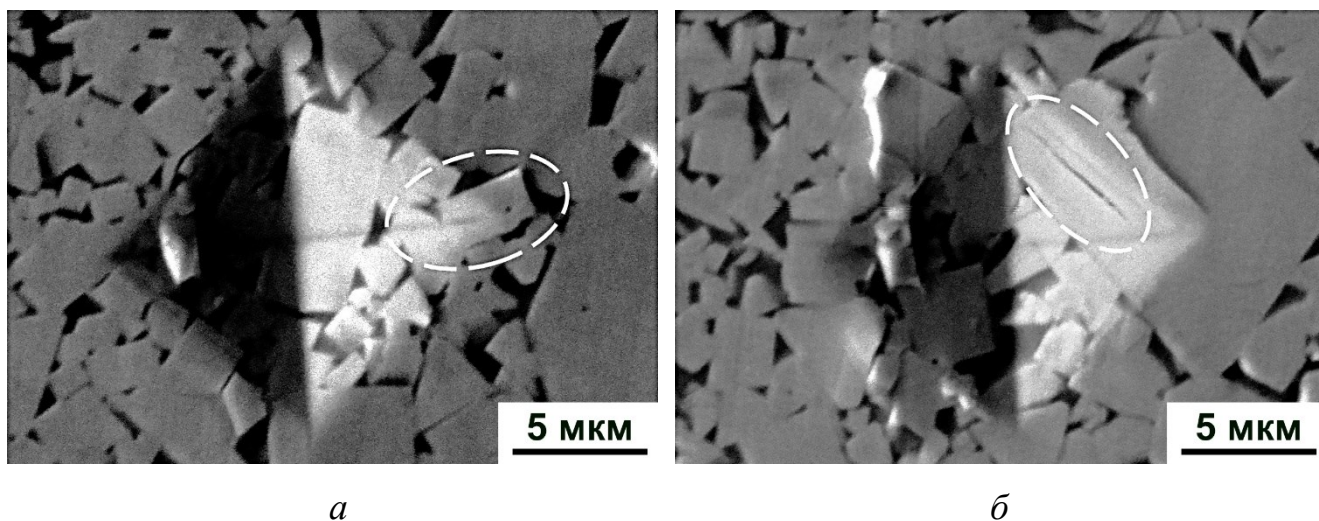


Рисунок 4.6 – Фізико-механічні властивості твердих сплавів WC-8Co, одержаних за різними технологіями

Зміна твердості зразків серій твердого сплаву WC-15Co добре узгоджується зі зміною середнього розміру зерен WC у цих сплавах, виконуючи умови зворотної залежності цих значень згідно співвідношення Холла-Петча [131]. Більша твердість, якою володіє ГЦПі кобальт, його менша спроможність до дислокаційної пластичності через меншу кількість систем ковзання порівняно з ГЦК кобальтом [124] та зменшення середнього розміру зерен WC також вплинули на підвищення твердості серії твердого сплаву WC-8Co, яку піддавали ХІП до спікання.

Під час індентування зразки серій твердого сплаву WC-8Co, які піддавали та не піддавали ХІП, проявляли різну поведінку взаємодії складових сплаву – зерен WC та матриці Co. У випадку твердого сплаву WC-8Co, який не піддавали ХІП, в структурі якого переважаючим був ГЦК кобальт (рис. 4.7 а), всередині відбитку від індентору зерна WC залишились візуально непошкодженими, поява тріщин на їх поверхні не реєструвалась, а деякі карбідні зерна прокручувались. Збереження цілісності зерен WC та їх прокручування у зразку, який не піддавали ХІП, було можливим за рахунок достатнього ресурсу пластичності ГЦК кобальту під час його деформації.



*a* – одновісне пресування; *б* –ХІП

Рисунок 4.7 – Знімки структур всередині відбитку від індентору серій твердого сплаву WC-8Co

Під час індентування зразку з твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП (рис. 4.7 *б*), деформація матеріалу не могла бути реалізована за рахунок локальної деформації прошарків кобальту через менший ресурс пластичності його ГЦП модифікації, яка була переважаючою у сплаві, який піддавали ХІП, зерна WC розтріскувались.

Зміна фазового складу в сплаві, який піддавали ХІП, та, як наслідок, зміна поведінки взаємодії кобальту та карбіду вольфраму супроводжувались зміною рівня залишкових напружень у WC. За наявності залишкових напружень у сплаві змінюється відстань між кристалічними площинами і зміщуються дифракційні піки, згенеровані рентгенівською дифракцією. Через різницю у значенні коефіцієнтів теплового розширення WC ( $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) та Co ( $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [19] на стадії охолодження після спікання у складових твердого сплаву виникали термічні напруження. На рисунку 4.8 показано розрахункові значення залишкових напружень у WC фазі та рівень їх зміни в спеченому твердому сплаві WC-8Co трьох серій зразків: одержаної одновісним пресуванням, яку піддавали ГІП після спікання та яку піддавали ХІП до спікання.

У сплаві WC-8Co, одержаного одновісним пресуванням, фаза WC з більшою об'ємною часткою в системі мала стискаючі залишкові напруження зі значенням

1692 МПа  $\pm$  169 МПа, тоді як фаза Со зазнавала розтягуючі напруження, щоб задовольнити баланс у системі [64]. ГП, як додатковий процес обробки сплаву WC-8Co, призвело до збільшення залишкових напружень стиснення у фазі WC до 2741 МПа  $\pm$  274 МПа. Напруження стиснення фази WC у сплаві WC-8Co, який піддавали ХП до спікання, трансформувались у напружений стан розтягнення та досягли значення в 883 МПа  $\pm$  88 МПа.

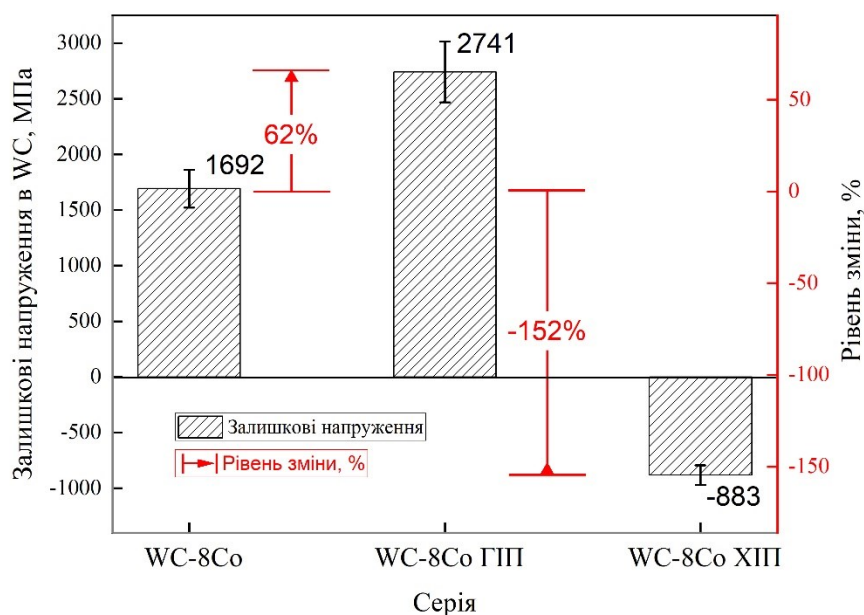


Рисунок 4.8 – Результати аналізу ( $\sin^2\psi$ ) залишкових напружень у фазі WC твердих сплавів WC-8Co, одержаних одновісним пресуванням, ГП і ХП

Під час охолодження об'єм твердого сплаву зменшувався за рахунок стягування рідкою фазою на основі кобальту добре змочуваних евтектикою зерен WC, а кристалічні ґратки складових системи WC-8Co за рахунок різниці змін об'ємів та різної здатності до стиснення знаходилися у напруженому стані. Обробка твердого сплаву WC-8Co після спікання гарячим ізостатичним пресуванням призвела до росту залишкових напружень фази WC на 62 %, тоді як ХП до спікання цього ж сплаву призвело до зміни знаку залишкових напружень та їх величини на 152 % внаслідок часткової релаксації напружень. За рахунок різниці значень КТР системи WC-Co у сплаві WC-8Co, одержаного одновісним пресуванням, типово, як для твердих сплавів, одержаних конвенційними методами, фаза WC мала залишкові

напруження стиснення. Проте, залишкові напруження у фазі WC сплаву, який до спікання піддавали ХІП, мали протилежний знак. Ймовірно, зміна залишкових напружень на розтягуючі у фазі WC сплаву, одержаного із застосуванням ХІП, пов'язана зі збільшенням об'єму частини трансформованого кобальту в 1,5 %. Оскільки величина та знак залишкових напружень формувалися під час охолодження сплаву, то раптове збільшення об'єму кобальту внаслідок мартенситного фазового перетворення змінило стан розтягнення ґратки ГЦК-Co стисненням збільшеного в об'ємі ГЦП-Co. Відомо, що зі зменшенням середнього розміру зерен WC у вольфрамокобальтових твердих сплавах залишкові напруження у складових WC та Co експоненційно зростають [70]. Слід відзначити, що саме наявні високі термічні залишкові напруження стиснення у Co у сплаві WC-8Co, який піддавали ХІП та який мав менший розмір зерен WC, а отже й більшу площу границі WC/Co, ініціювали мартенситне ГЦК→ГЦП фазове перетворення об'єму кобальту та зміну знаку залишкових напружень у WC. Фактично, зміна знаку залишкових напружень WC та типу кристалічної ґратки кобальту були самоініційовані в зв'язуючій складовій твердого сплаву за рахунок зменшення розміру зерен WC, спричинене ХІП. Подібний механізм, що активувався охолодженням твердих сплавів до від'ємних температур, спостерігався у ряді робіт щодо вивчення криогенної обробки цих матеріалів [11]–[22].

#### **4.2 Механічні властивості твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, одержаного холодним ізостатичним пресуванням**

Твердий сплав WC-8Co, як правило, є найбільш типовим матеріалом, що застосовується для обробки різанням завдяки своїй високій твердості, зносостійкості та міцності при триточковому згині. Для розширення застосування в якості інструментального матеріалу для високошвидкісної прецизійної обробки, подальше підвищення його твердості та міцності є надважливим. З цією метою до складу твердого сплаву WC-8Co додають інгібітори росту зерен (ІРЗ) для зменшення середнього розміру зерен WC до субмікронних або нанорозмірів [41].

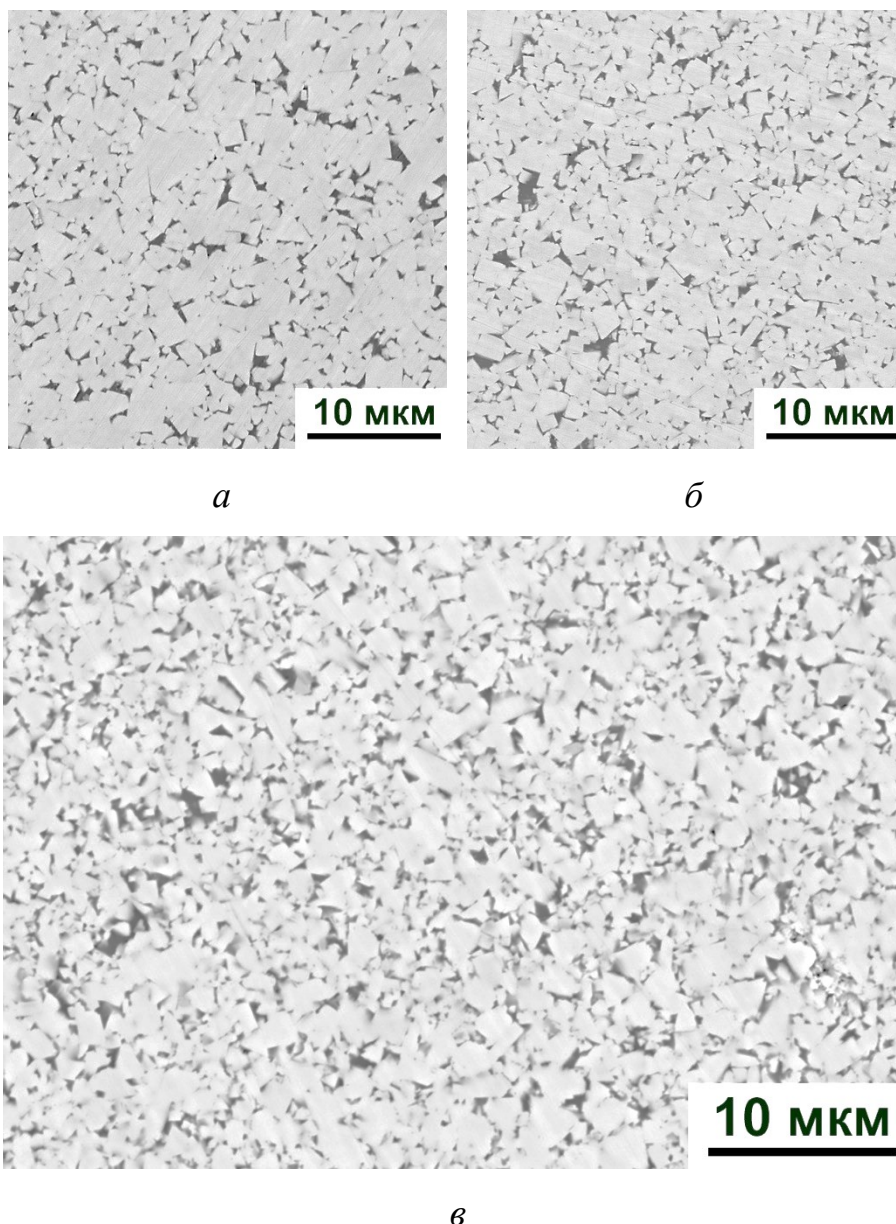
Серед IP3 карбід ванадію є найбільш ефективним у стримуванні росту зерен WC під час процесів рекристалізації в умовах рідкофазного спікання твердих сплавів та одним з тих, що найчастіше застосовуються [5]. Встановлено, що зі зменшенням розміру зерен WC, що спричинено додаванням IP3 до складу твердих сплавів, твердість матеріалу загалом підвищується, однак ріст твердості майже завжди супроводжується падінням тріщиностійкості – однієї з найважливіших властивостей, що забезпечує високі експлуатаційні характеристики інструменту з цього матеріалу.

Ґрунтовних досліджень щодо впливу інгібіторів на механізми формування властивостей твердих сплавів WC-Co все ще дуже мало [5]. Досліджень впливу холодного ізостатичного пресування твердого сплаву WC-8Co з IP3 VC на його властивості знайти не вдалося.

#### **4.2.1 Взаємозв'язок структури та властивостей твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, одержаного холодним ізостатичним пресуванням**

З метою встановлення впливу холодного ізостатичного пресування неспечених заготовок з твердого сплаву WC-8Co-0,3VC на механічні властивості спеченого твердого сплаву, було підготовлено три серії зразків: WC-8Co, WC-8Co-0,3VC і WC-8Co-0,3VC, які піддавалися ХІП. Усі серії було одержано з однієї й тієї ж вихідної порошкової суміші, спресовано та спечено за однакових умов. Половину зразків серії, що містила в складі IP3 VC перед спіканням піддавали ХІП.

На рисунку 4.9 порівнюються СЕМ знімки структур спечених твердих сплавів WC-8Co та WC-8Co-0,3VC. Твердість і міцність є найважливішими властивостями твердих сплавів та функцією від середнього розміру зерна WC відповідно до співвідношення Холла-Петча [131]. Форма зерен WC для матеріалів різних серій також була різною. У твердому сплаві WC-8Co та WC-8Co-0,3VC зерна WC були здебільшого обмеженими, тоді як у сплаві WC-8Co-0,3VC, що піддавали ХІП, зерна WC мали більш округлу форму. Рівноважна форма кристалів WC продиктована анізотропією їх поверхневої енергії [132].



*a* – WC-8Co одновісне пресування; *б* – WC-8Co-0,3VC одновісне пресування;  
*в* – WC-8Co-0,3VC ХІП

Рисунок 4.9 – Мікроструктури твердих сплавів WC-8Co і WC-8Co-0,3VC, одержаних одновісним пресуванням і ХІП

Аналіз розподілу зерен WC за розміром (рис. 4.10) показав, що сплав WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, мав найдрібнішу структуру зерен WC. Середній розмір зерен WC у спеченому твердому сплаві WC-8Co, в який не додавали VC та який не піддавали ХІП до спікання, становив 0,88 мкм.

Середній розмір зерен WC у твердому сплаві WC-8Co-0,3VC становив 0,80 мкм. Зміна середнього розміру зерен WC для цих серій склала 9 %. Ефект додавання

інгібітору росту зерен WC на розмір зерен WC твердого сплаву WC-8Co був посилений ХІП зразків перед спіканням. У сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, середній розмір зерен WC становив 0,68 мкм. Зміна середнього розміру зерен WC відносно того ж значення для твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, який не піддавали ХІП, склала 15 %.

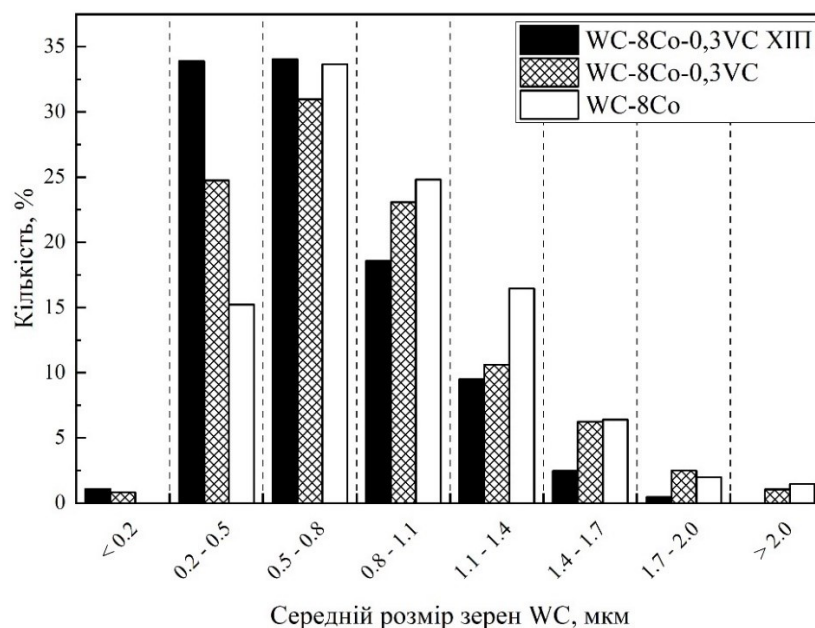


Рисунок 4.10 – Розподіл зерен WC за розміром у твердих сплавах WC-8Co і WC-8Co-0,3VC, одержаних одночасним пресуванням і ХІП

Відомо, що товщини прошарків кобальту змінюються пропорційно до зміни розміру зерен WC. Так, зі зменшенням середнього розміру зерен WC зростає питома площа їх поверхні, що, в свою чергу, призводить до потоншення прошарків Co. Середній розмір прошарків Co зменшувався зі зменшенням розміру зерен WC у модифікованих твердих сплавах WC-8Co відносно сплаву, який не піддавали ХІП та не додавали інгібітор росту зерна. Середній розмір зерен WC, середня товщина прошарків Co та коерцитивна сила зразків WC-8Co, WC-8Co-0,3VC і WC-8Co-0,3VC, які піддавали ХІП, наведені в таблиці 4.3. Значення коерцитивної сили, яка зростає з  $13,0 \text{ кА/м} \pm 0,26$  до  $19,7 \text{ кА/м} \pm 0,39$ , вказує на обернено пропорційну залежність між розміром зерна та коерцитивною силою [133].

Таблиця 4.3 – Зведені значення середнього розміру зерен WC, середньої товщини прошарків Co та коерцитивної сили твердих сплавів WC-8Co і WC-8Co-0,3VC

Зразки	Середній розмір зерен WC, мкм	Середня товщина прошарків Co, мкм	Коерцитивна сила, кА/м
WC-8Co	0,88	0,20	13,00 ± 0,26
WC-8Co-0,3VC	0,80	0,15	14,45 ± 0,29
WC-8Co-0,3VC ХІП	0,68	0,11	19,70 ± 0,39

Результати, наведені в таблиці 4.4, вказують на незначний ріст твердості зі зменшенням середнього розміру зерен WC. Однак, результати вимірювання міцності при триточковому згині показали, що обидва сплави з додаванням інгібітору VC мали найнижчі значення міцності зі значеннями 1030 МПа ± 97 МПа і 1200 МПа ± 83 МПа для зразків, які піддавали ХІП та не піддавали ХІП, відповідно. І навпаки, границя міцності при триточковому згині твердого сплаву, що не містить інгібітору росту зерен WC, досягала значення в 1650 МПа ± 65 МПа.

Таблиця 4.4 – Щільність, твердість за Роквеллом і границя міцності під час випробувань на триточковий згин твердих сплавів WC-8Co і WC-8Co-0,3VC

Зразки	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Твердість за Роквеллом, HRA	Міцність при триточковому згині, МПа	Тріщиностійкість, МПа · м <sup>1/2</sup>
WC-8Co	14,8	90,00 ± 0,30	1650 ± 65	12,0 ± 0,3
WC-8Co-0,3VC	14,8	90,25 ± 0,30	1200 ± 83	10,1 ± 0,2
WC-8Co-0,3VC ХІП	14,6	90,30 ± 0,30	1030 ± 97	15,4 ± 0,2

Твердість та міцність демонстрували прямопропорційну залежність відносно зміни значення середнього розміру зерен WC (рис. 4.11). Проте, тріщиностійкість зі зменшенням розміру зерен WC спочатку знизилася – у зразку WC-8Co-0,3VC, а

потім зросла в серії з найдрібнішим зерном – твердому сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП. Непряма залежність значення тріщиностійкості в залежності від розміру зерен WC у сплаві, який піддавали ХІП, свідчить про те, що підвищення спроможності до опору розповсюдженню тріщини залежить від інших механізмів впливу, ініційованих ХІП. Щільність спечених твердих сплавів усіх серій була близькою до теоретичного значення.

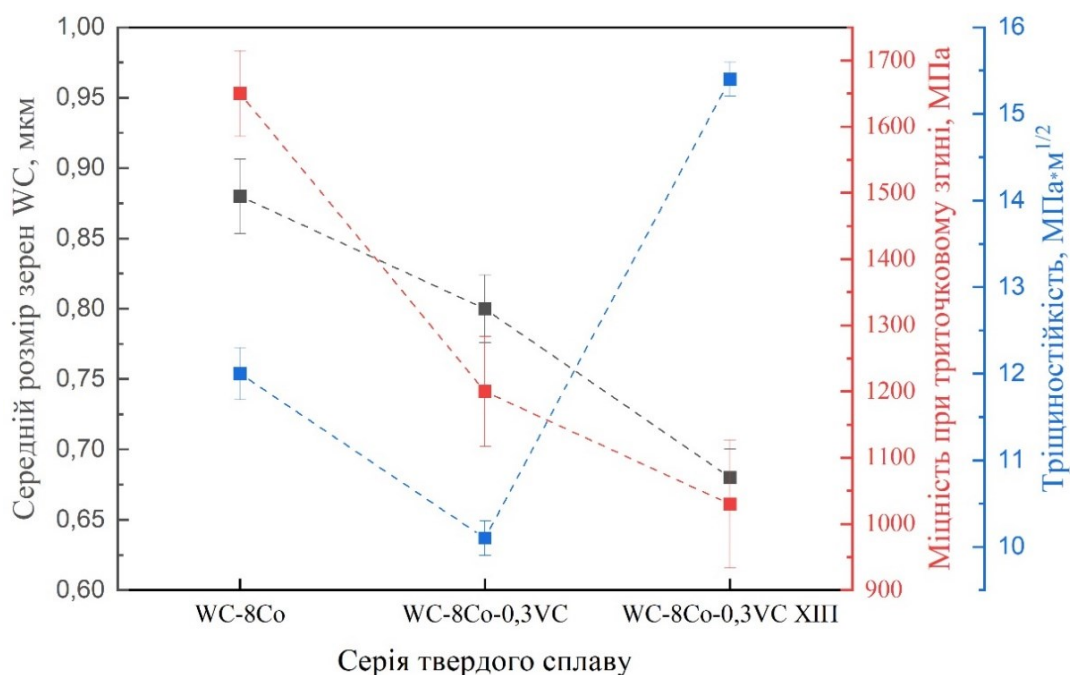
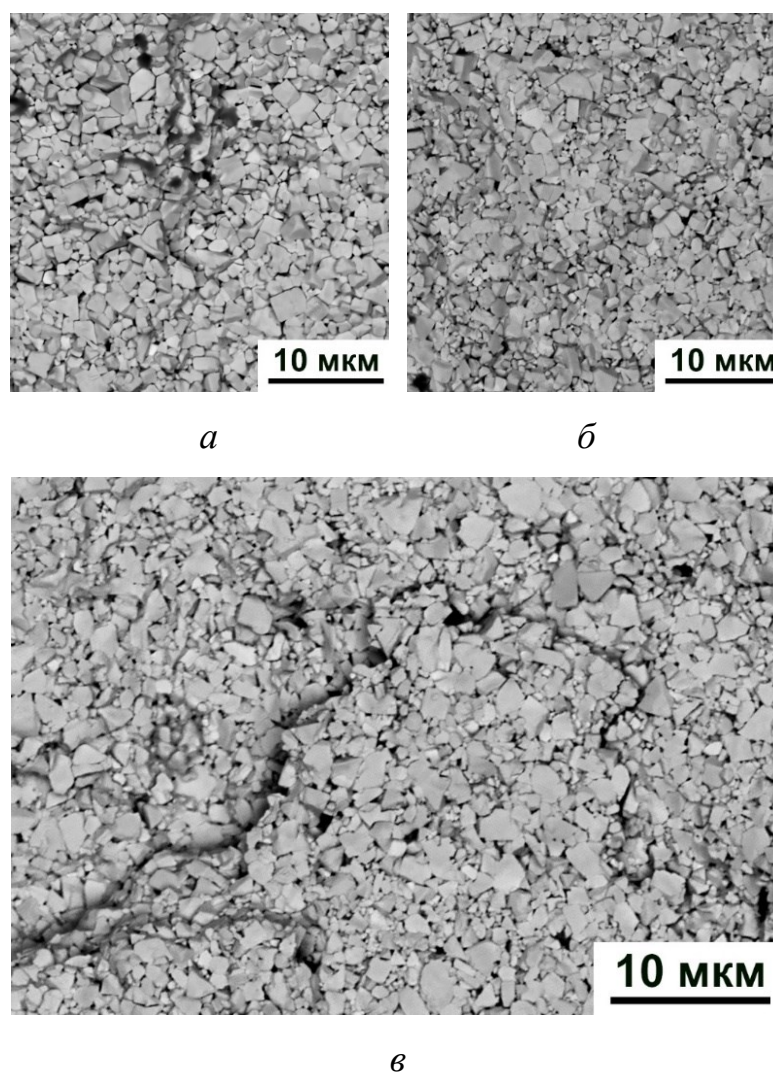


Рисунок 4.11 – Фізико-механічні властивості твердих сплавів WC-8Co і WC-8Co-0,3VC, одержаних одночасним пресуванням і ХІП

Аналізуючи комбінований вплив ХІП та додавання IP3 VC, можна зробити висновок, що модифікування хімічного складу та ХІП твердого сплаву WC-8Co збільшило коерцитивну силу та суттєво зменшило середній розмір зерен WC, що призвело до збільшення питомої площі поверхні зерен WC та зменшення товщини прошарків Co. Сумісна дія ХІП та додавання IP3 VC до твердого сплаву WC-8Co призвело до формування ультрадисперсної мікроструктури. Однак, міцність сильно залежить від розподілу кобальтової матриці і стану проміжного шару між зернами WC і Co. На рисунку 4.12 показано поверхні руйнування зразків з твердого сплаву WC-8Co та WC-8Co-0,3VC.



*a* – WC-8Co одновісне пресування; *б* – WC-8Co-0,3VC одновісне пресування;  
*в* – WC-8Co-0,3VC ХІП

Рисунок 4.12 – СЕМ знімки поверхонь руйнувань твердих сплавів WC-8Co і WC-8Co-0,3VC, одержаних одновісним пресуванням і ХІП

Можна констатувати (рис. 4.12 *в*), що застосування ХІП спричинило значні зміни мікроструктури твердого сплаву та характеру розповсюдження тріщини. Встановлено, що тріщина в твердих сплавах розповсюджується по границі між зернами WC і зв'язуючою фазою Co [134]. Показано, що границя міцності при триточковому згині зменшується зі зменшенням розміру зерен WC, що пов'язано з потоншенням прошарків кобальту і вичерпанням його ресурсу пластичності за рахунок деформаційного зміцнення. Також негативну роль у формуванні величини міцності відіграє новоутворена фаза твердого розчину  $(W,V)C_x$ , що спричинило

додавання IP3 до складу твердого сплаву WC-8Co. Частка міжфазної когерентності у випадку твердого сплаву WC-8Co-0,3VC дуже низька (приблизно 8 %) [5], що майже в 3 рази менше частки когерентності межі поділу WC/Co у сплаві без IP3, що пояснюється наявністю  $(W,V)C_x$  складної карбідної сполуки на межі розділу фаз WC та Co [5]. Така різниця відобразилася на зниженні тріщиностійкості твердого сплаву WC-8Co-0,3VC.

Під час огляду знімків поверхонь спеченого твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП (рис. 4.13), спостерігається бімодальний розподіл зв'язуючої складової. У структурі присутні як тонкі прошарки кобальту між зернами WC, так і великі області скупчень Co. Така бімодальна структура, значно підвищила тріщиностійкість серії твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, яку піддавали ХІП (табл. 4.4).

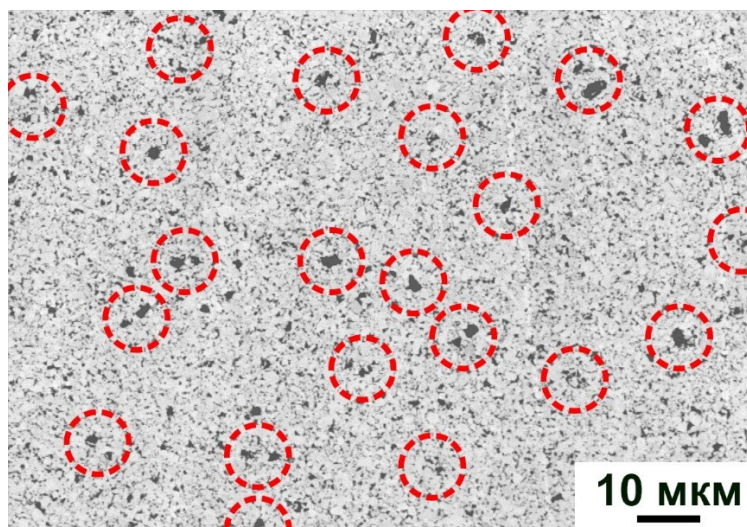
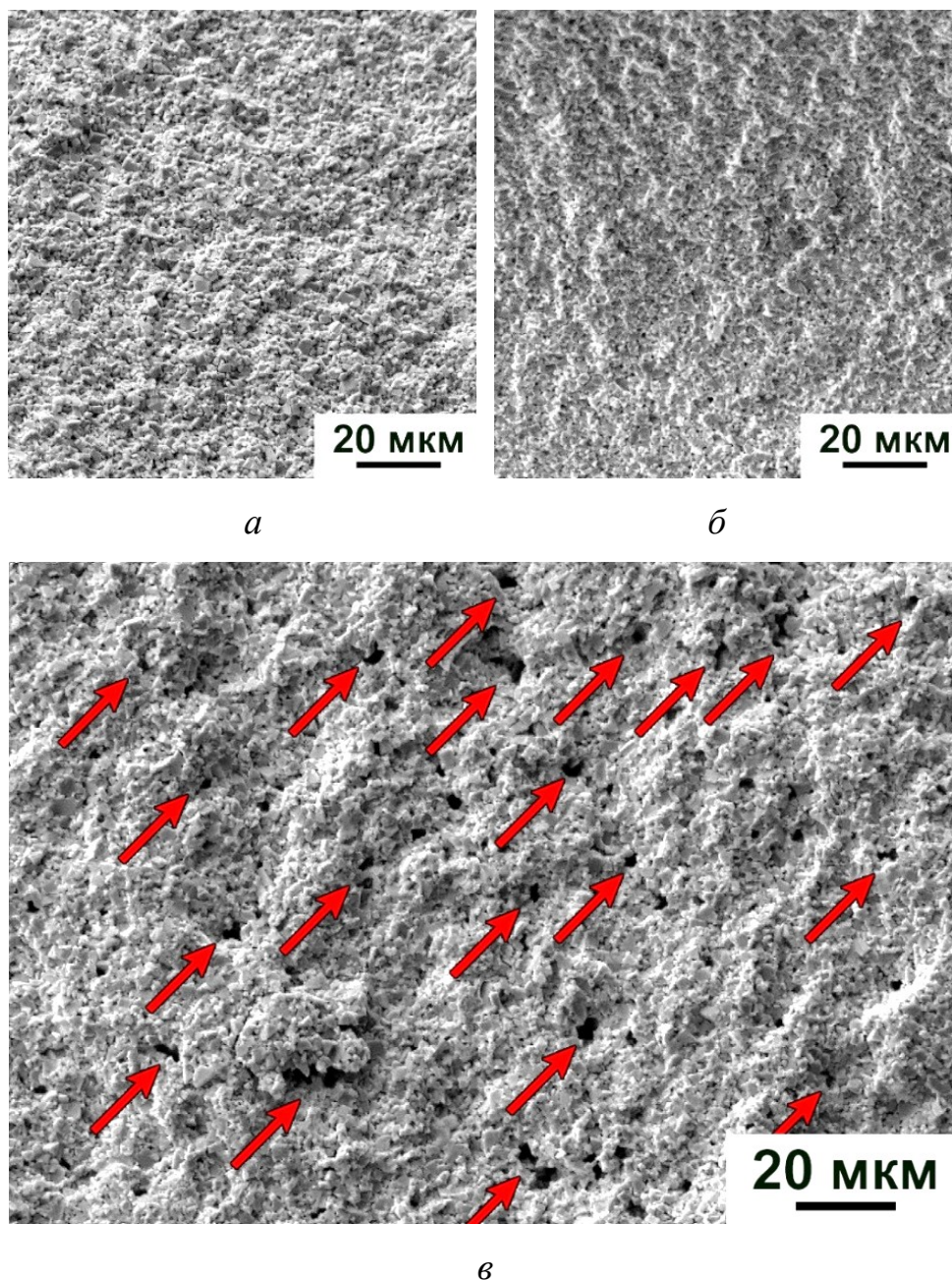


Рисунок 4.13 – Знімок структури зразку з твердого сплаву WC-8Co-0.3VC, який піддавали ХІП: червоним виділені області скупчення кобальту

З метою більш чіткого проявлення гомогенних областей скупчення кобальту поверхні руйнування піддавали травленню в кип'ячій суміші нітратної і хлоридної кислот (рис. 4.14). Лише для поверхні серії твердого сплаву WC-8Co-0,3VC, яку піддавали ХІП, характерним є значна рел'єфність порівняно з поверхнями руйнування решти серій та наявність витравлених областей кобальту, котрі тріщина була вимушена оминати під час її поширення об'ємом матеріалу.



*a* – WC-8Co одновісне пресування; *б* – WC-8Co-0,3VC одновісне пресування; *в* – WC-8Co-0,3VC ХІП

Рисунок 4.14 – Травлені поверхні руйнування твердих сплавів WC-8Co і WC-8Co-0,3VC, одержаних одновісним пресуванням і ХІП

На ряду із закономірним ростом твердості та падінням міцності при триточковому згині, значний ріст тріщиностійкості твердого сплаву серії WC-8Co-0,3VC спостерігався лише в зразках, які перед спіканням піддавали ХІП, що є атипово для твердих сплавів зі зменшенням середнього розміру зерен WC [5]. Ріст

тріщиностійкості пов'язаний з механізмами, ініційованими ХІП до спікання, які мали вплив на процеси фазоутворення та формування структури під час спікання та подальшого охолодження сплаву. Як було показано в попередньому розділі (рис. 3.9), сумарна інтенсивність дифракції від площин ГЦК-Со значно підвищилася у сплаві, який піддавали ХІП, порівняно з майже відсутньою дифракцією від кобальтової складової для серії WC-8Co-0,3VC, яку не піддавали ХІП. Окрім появи чіткої дифракції від ГЦК площин кобальту в зразках серії, яку піддавали ХІП до спікання, варто відмітити утворення бімодальної структури кобальту з появою областей скупчень цієї фази розміром 5 мкм – 10 мкм. Оскільки складний карбід  $(V,W)C_x$ , який утворився під час додавання до складу твердого сплаву IP3 VC, навіть під час твердофазного спікання дифундує на границю між WC та Co, утворюючи на ній стійкий шар, що знижує поверхневу енергію та унеможливорює повторне осадження атомів W та C на зерна WC [5], то значна частина розчиненого карбиду вольфраму залишалась в твердому розчині на основі кобальту. Атоми W та C стабілізували ГЦК поліморфну модифікацію кобальту в утворених «озерах» кобальту.

Зростання вмісту ГЦК кобальту по відношенню до загального вмісту кобальту знижує міцність твердих сплавів і навпаки – зростання вмісту ГЦП модифікації позитивно впливає на міцність твердих сплавів [89], [90]. Для ГЦК поліморфної модифікації кобальту характерна значна дислокаційна пластичність, тоді як пластичність WC порівняно незначна [135]. Пластична деформація Co гальмується завдяки реалізації ефекту деформаційного зміцнення [136]. Також добре відомо, що зв'язуюча фаза твердих сплавів WC-Co під час пластичної деформації зазнає фазового перетворення з метастабільної ГЦК модифікації в ГЦП модифікацію, що, через малу кількість систем ковзання, гальмує рух дислокацій в ГЦП кристалічній структурі [83]. Значна частина енергії кінця тріщини витрачалась на обминання великих включень кобальту та/або на подолання областей скупчення зв'язуючої фази (рис. 4.14 в), що неминуче супроводжувалось дисипацією енергії в кобальтову підсистему та ініціацію мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення, що значно ускладнювало її рух.

### **4.3 Механічні властивості твердого сплаву WC-15Co, одержаного холодним ізостатичним пресуванням**

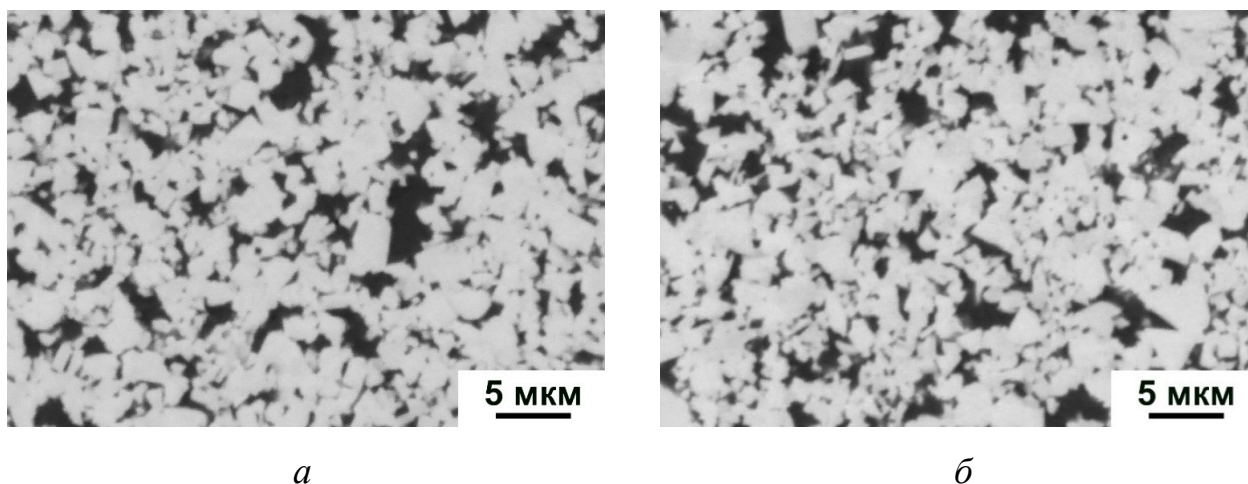
Тверді сплави з високим вмістом кобальту, зокрема WC-15Co, володіють високою тріщиностійкістю та міцністю, проте їх твердість дещо нижча порівняно зі сплавами з меншим вмістом кобальту [2]. Як і в твердих сплавах з малим вмістом кобальту (WC-3Co, WC-6Co, WC-8Co), так і в сплавах з відносно високим вмістом кобальту (WC-10Co, WC-15Co, WC-20Co), основні міцнісні характеристики та здатність матеріалу до опору розповсюдження тріщини, в першу чергу, залежать від морфології кобальтової матриці, її фазового складу та напруженого стану [115]. Відповідно, змінюючи один, або декілька з цих параметрів, можна керувати властивостями матеріалу, часто зміни цих параметрів накладаються, ініціюючи появу один одного [13].

Окрім модифікації хімічного складу [41] та значної зміни технології одержання [14], які потребують значних затрат на матеріали та енергоресурси, серед механізмів впливу на фазовий склад кобальту та розмір структурних складових твердих сплавів основними є різні види термічної обробки (ТО). Операції ТО твердих сплавів умовно можна розділити на дві категорії, перша – ті, які проводяться за низьких (від’ємних) температур [11], [13], [17], друга – ті, які проводяться за високих (30 % - 80 % від температури спікання матеріалу) температур [14], [22], [57]. Однак, ТО проводиться вже після спікання твердого сплаву, вносячи структурні та концентраційні зміни складу матеріалу, що часто супроводжується появою у структурі  $\eta$ -фази [11], [12], [25], яка підвищує твердість та, як зазначається в деяких роботах [13], [18], [137], зносостійкість, однак, знижує міцність.

Низка робіт описує вплив обробки сумішей твердих сплавів, або обробки їх складових ще до спікання, на властивості спечених твёрдосплавних виробів [130], [138], здебільшого ці операції є енергоємними, а їх проведення займає багато часу. Вплив ХІП неспечених зразків на властивості спеченого твердого сплаву WC-15Co досі не вивчався.

### 4.3.1 Взаємозв'язок структури та властивостей твердого сплаву WC-15Co, одержаного холодним ізостатичним пресуванням

На рисунку 4.15 представлені знімки структур твердого сплаву WC-15Co, одержаного одновісним пресуванням (рис. 4.15 а) та ХІП (рис. 4.15 б).



*а* – одновісне пресування; *б* – ХІП

Рисунок 4.15 – Мікроструктура твердого сплаву WC-15Co, одержаного одновісним пресуванням і ХІП

Під час первинного огляду структур суттєвих змін розміру зерен WC не спостерігалось, середній розмір зерен WC для сплавів WC-15Co серії, яку піддавали та не піддавали ХІП, склав 1 мкм. Однак для сплаву, який піддавали ХІП, реєструвався ріст коерцитивної сили (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Зведені значення щільностей до та після спікання, середнього розміру зерен WC та коерцитивної сили серій твердого сплаву WC-15Co

Зразки	Щільність порошкового компакту, г/см <sup>3</sup>	Щільність після спікання, г/см <sup>3</sup>	Середній розмір зерен WC, мкм	Коерцитивна сила, кА/м
WC-15Co	7,5	13,9	1,0	9,50 ± 0,19
WC-15Co ХІП	8,6	13,9	1,0	9,90 ± 0,20

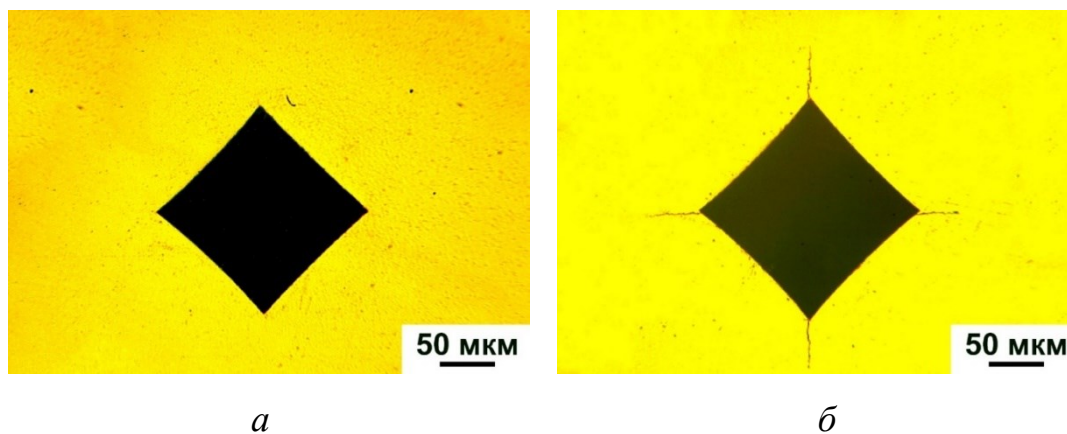
Коерцитивна сила чутлива не лише до розміру зерен WC, а й до типу кристалічної ґратки кобальту – зі збільшенням відносної кількості ГЦП поліморфної модифікації кобальту зростає й коерцитивна сила твердих сплавів [11], [12], [129]. Це, наряду зі зміною механічних властивостей сплаву, який піддавали ХІП, свідчить про зростання кількості ГЦП-Co, що підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.12).

Границя міцності сплаву, який піддавали ХІП, зросла на 13 % до значення  $2410 \text{ МПа} \pm 40 \text{ МПа}$  (табл. 4.6) порівняно зі значенням  $2140 \text{ МПа} \pm 50 \text{ МПа}$  для сплаву, одержаного одночасним пресуванням. Разом з підвищенням міцності сплаву, який піддавали ХІП, зросла і його твердість на 1 одиницю за шкалою HRA, що є суттєвим для твердих сплавів без зміни хімічного складу та розміру структурних складових. Ріст твердості, перш за все, пов'язаний зі збільшенням кількості ГЦП-Co у сплаві WC-15Co, який піддавали ХІП, по відношенню до загальної кількості кобальту. Гексагональна модифікація має менше систем ковзання порівняно з кубічною та, як наслідок, проявляє меншу пластичність та вищу твердість [124].

Таблиця 4.6 – Твердість за Роквеллом, границя міцності при випробуванні на триточковий згин і залишкові напруження у WC серій твердого сплаву WC-15Co

Зразки	Твердість за Роквеллом, HRA	Границя міцності при триточковому згині, МПа	Залишкові напруження в WC, МПа
WC-15Co	$86,5 \pm 0,3$	$2140 \pm 50$	-1270
WC-15Co ХІП	$87,5 \pm 0,3$	$2410 \pm 40$	+280

Фазові зміни (рис. 3.12) твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, відобразились у зниженні здатності до супротиву утворенню та поширенню тріщини (рис. 4.16). У той час, як під час індентування твердого сплаву, який не піддавали ХІП, з кутів відбитку від індентора утворення тріщин Палмквіста не спостерігалось (рис. 4.16 а), з кутів відбитку сплаву, який піддавали ХІП, утворились та розповсюдились чітко помітні тріщини (рис. 4.16 б).



*a* – одновісне пресування; *б* –ХІП

Рисунок 4.16 – Оптичні знімки відбитків від індентору Віккерса і тріщин Палмквіста на полірованих поверхнях твердого сплаву WC-15Co, одержаного одновісним пресуванням і ХІП

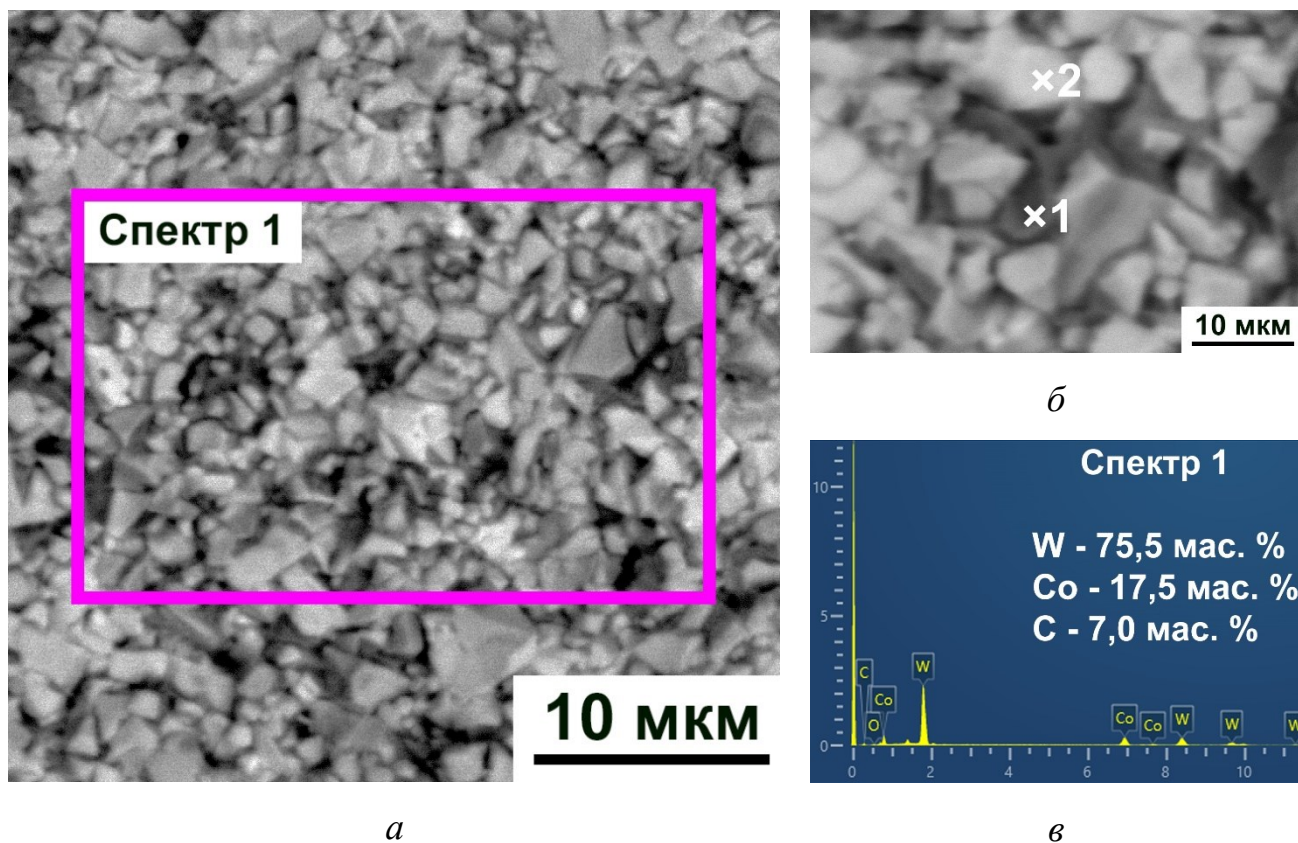
Під час детального огляду відбитку від індентору (рис. 4.16 б) на поверхні твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП до спікання, для тріщин Палмквіста (рис. 4.17) характерним було заломлення та розгалуження основної тріщини.



Рисунок 4.17 – Оптичний знімок тріщини Палмквіста, що поширилась з одного з кутів відбитку від індентора на полірованій поверхні твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП

Заломлення та розгалуження основної тріщини на декілька другорядних сприяло підвищенню міцності серії зразків твердого сплаву WC-15Co, яку піддавали ХІП.

Типові фрактографії поверхонь твердого сплаву WC-15Co, одержаного одновісним пресуванням та ХІП, що утворилися внаслідок руйнування матеріалу під час випробування на міцність при триточковому згині, зображені на рисунках 4.18 та 4.19, відповідно. З рисунків видно суттєву різницю морфології поверхонь зламів. На поверхні руйнування серії зразків, яку не піддавали ХІП, темно-сірі області, які відповідають ділянкам кобальту, більш розповсюджені (рис. 4.18 *а, б*).



*а* – СЕМ зображення поверхні зламу; *б* – збільшене зображення характерної ділянки поверхні зламу; *в* – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

Рисунок 4.18 – Поверхня зламу твердого сплаву WC-15Co, одержаного без застосування ХІП

Візуальні спостереження підтверджуються загальними та точковими аналізами хімічного складу (рис. 4.18 *в*, табл. 4.7). На зображенні (рис. 4.18 *б*), фактично, видно реалізовану пластичну деформацію кобальтових прошарків між зернами WC. Це є свідченням того, що саме ресурс пластичності ГЦК-Co на

початковому етапі деформації композиту відігравав значну роль в дисипації руйнуючої енергії тріщини.

Таблиця 4.7 – Результат EDS аналізу хімічного складу поверхні руйнування твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали ХІП

Спектр	Елемент, мас. %		
	W	Co	C
Спектр 1	$75,50 \pm 0,48$	$17,50 \pm 0,27$	$7,00 \pm 0,42$
Точка 1	$34,50 \pm 0,58$	$59,00 \pm 0,59$	$6,50 \pm 0,47$
Точка 2	$85,50 \pm 0,53$	$5,50 \pm 0,19$	$9,00 \pm 0,41$

Переважаючий об'єм кобальту в спечених зразках WC-15Co, які не піддавали ХІП перед спіканням, знаходився в ГЦК поліморфній модифікації (рис. 3.12). Кобальт має відносно низький модуль Юнга зі значенням в 210 ГПа порівняно з майже в чотири рази більшим значенням в 791 ГПа для карбіду вольфраму [139]. У твердому сплаві кобальтова матриця значно пластичніша за зерна WC. За будь-якої деформації виробів з твердого сплаву перш за все кобальт відповідає за міцнісні характеристики матеріалу. Карбід вольфраму також проявляє незначну пластичність [83], але його внесок у міцність твердих сплавів менший порівняно з кобальтом [115].

Тож, саме зміна пружно-пластичних характеристик зв'язуючої складової внаслідок зміни типу кристалічної ґратки значного об'єму кобальту з ГЦК на ГЦП (рис. 3.12), який має нижчу пластичність у твердому сплаві WC-15Co, водночас, призвела до росту міцності та зниження спроможності композиту до супротиву утворенню та поширенню тріщини.

Падіння спроможності твердих сплавів до супротиву утворенню і поширенню тріщин під час вимірювання тріщиностійкості не свідчить про зниження міцності серій твердого сплаву і навіть навпаки майже завжди має обернену залежність з міцністю при триточковому згині [140]. Відсутність тріщин Палмквіста у вершин відбитка від індентора (рис. 4.16 а) на поверхні зразка, який не піддавали ХІП,

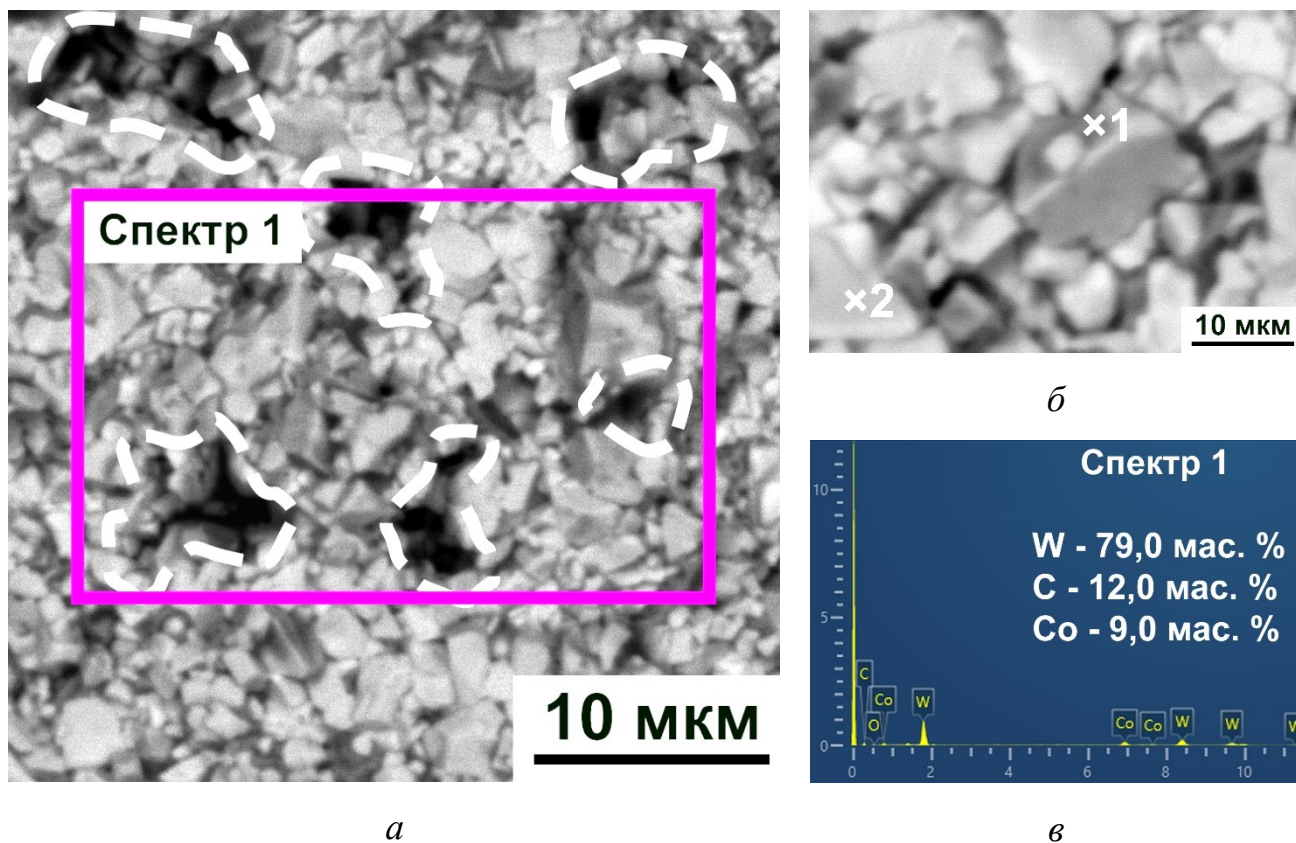
свідчить про поглинання пружної енергії ГЦК кобальтом, тріщина, що утворилась, не могла розповсюдитись, дисипувавши в кобальтовій зв'язуючій. У той же час, тріщини Палмквіста спостерігались у вершин відбитка від індентора (рис. 4.16 б) на поверхні сплаву, який піддавали ХІП, однак рух тріщин відбувався за складною траєкторією. Тріщина переважно рухалась вздовж границі між зернами WC та кобальтовою матрицею, що відобразилось на зниженні здатності до супротиву поширенню тріщин, однак, сприяло розгалуженню основної тріщини та росту міцності зразків. Більш складний рух тріщин також спостерігався на поверхні руйнування сплаву (рис. 4.19), який піддавали ХІП, після випробування його міцності при триточковому згині. Так, показано, що тріщина, подібно тріщинам Палмквіста, рухалась за складною траєкторією і, розгалужуючись на другорядні, ініціювала на поверхні руйнування викришування областей матеріалу (рис. 4.19 а). Уся поверхня руйнування всяна характерними слідами розгалуження тріщини. Зміна траєкторії руху, розгалуження основної тріщини потребувало значних затрат пружної енергії кінця тріщини, що й відобразилось у підвищенні міцності серії зразків твердого сплаву, яку піддавали ХІП (табл. 4.6).

У твердому сплаві WC-15Co, одержаному із застосуванням ХІП, переважаючою в якому була ГЦП поліморфна модифікація кобальту, тріщина рухалась за більш складною траєкторією, на поверхні руйнування кобальту було вдвічі менше порівняно зі сплавом, одержаним одночасним пресуванням, що підтверджувалось як візуально більш темним тоном поверхні руйнування (рис. 4.19 а, б), так і результатами хімічного аналізу (рис. 4.19 в, табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Результат EDS аналізу хімічного складу поверхні руйнування твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП

Спектр	Елемент, мас. %		
	W	Co	C
Спектр 1	79,00 ± 0,51	9,00 ± 0,22	12,00 ± 0,45
Точка 1	55,00 ± 0,58	26,00 ± 0,38	19,00 ± 0,52
Точка 2	80,50 ± 0,56	1,50 ± 0,15	17,00 ± 0,52

Більша кількість кобальту на поверхні руйнування твердого сплаву, який не піддавали ХІП, свідчить про те, що тріщина рухалась транскристалічно, руйнуючи прошарки кобальту, що траплялись між зернами WC, а не оминаючи їх, як це було у випадку руху тріщини в сплаві, який піддавали ХІП. Через більш лінійний рух головної тріщини міцність серії зразків, яку не піддавали ХІП, була нижчою порівняно з серією зразків, яку піддавали ХІП.



*а* – СЕМ зображення поверхні зламу; *б* – збільшене зображення характерної ділянки поверхні зламу; *в* – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

Рисунок 4.19 – Поверхня зламу твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП

Також не варто нехтувати впливом міцності міжфазного зв'язку WC/Co на характер взаємодії складових системи WC-Co під час прикладання зовнішнього навантаження, а отже, й на властивості твердих сплавів. Показано, що площини  $\{111\}$  ГЦК-Co і  $(001)$  ГЦП-WC та  $\{002\}$  ГЦК-Co і  $(001)$  ГЦП-Co утворюють когерентний зв'язок [141], при цьому, усі площини ГЦП-Co з ГЦП-WC утворюють виключно напівкогерентні зв'язки з низькою енергією розділу [5]. У разі

збільшення кількості ГЦП-Со, зниження когерентності зв'язку WC/Со у твердих сплавах стимулює міжфазне поширення мікротріщин, що зменшує ймовірність транскристалічного проходження тріщини через прошарки кобальту [141], що і спостерігалось для серії зразків твердого сплаву WC-15Со, яку піддавали ХІП (рис. 4.16 б). У твердому сплаві WC-3Со, який піддавали ХІП, на незначній відстані від тріщини Палмквіста спостерігалось видавлювання окремих зерен WC з масиву композиту (рис. 4.20), що, вочевидь, є опосередкованим підтвердженням падіння когерентності зв'язку між фазами WC та ГЦП-Со.

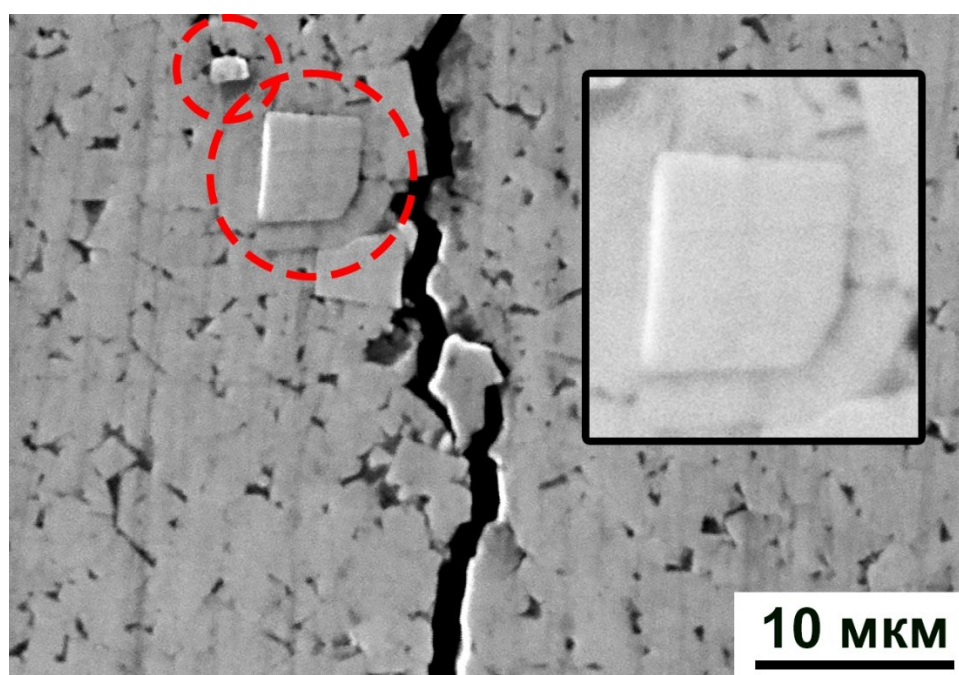


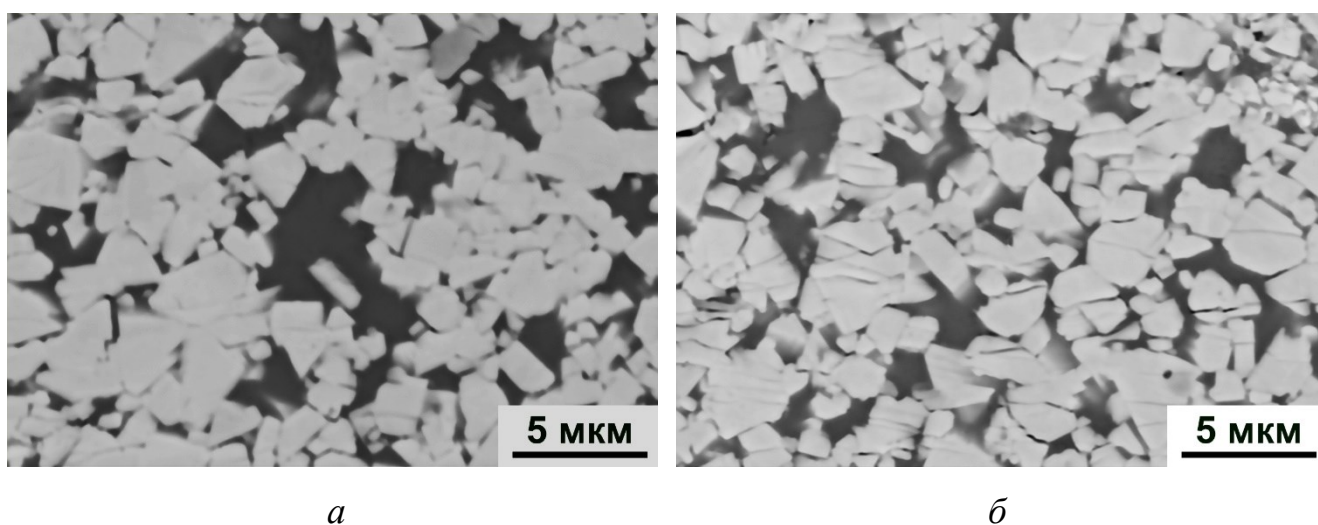
Рисунок 4.20 – Відокремлення зерен WC видавлюванням з масиву твердого сплаву WC-3Со, який піддавали ХІП

Відомо, що в твердих сплавах з переважаючою модифікацією кобальту ГЦП структурою, або з більш твердим матеріалом зв'язуючої складової під час індентування пірамідкою Віккерса, зерна WC у відбитку, залишеному індентором розтріскуються у центрі та цілі на периферії відбитку [119], [142]–[144]. На периферії відбитку зерна WC вдавлюються у матрицю Со та навіть прокручуються за рахунок пластичної деформації приповерхневих прошарків кобальту. Максимальні зусилля локалізуються саме у вершині пірамідки Віккерса, ГЦК

кобальт зазнає мартенситного перетворення, його ресурс пластичності значно знижується. Зерна WC втрачають спроможність переміщуватись у масиві Co та руйнуються під дією прикладеного ззовні зусилля.

Пов'язане з мартенситним фазовим ГЦК→ГЦП перетворенням зв'язуючої складової (рис. 3.12) зниження пластичності кобальту в твердому сплаві WC-15Co, який піддавали ХП, вплинуло на характер взаємодії складових сплаву під час різного роду деформування.

Знімки структур всередині відбитку від індентору (рис. 4.21) є опосередкованим підтвердженням росту вмісту ГЦП кобальту в твердому сплаві, який піддавали ХП. У серії зразків твердого сплаву WC-15Co, яку піддавали ХП, як у центрі, так і на периферії відбитку від індентору спостерігалось значне розтріскування зерен WC (рис. 4.21 б), у той час як у серії зразків сплаву, яку не піддавали ХП, незначне розтріскування зерен WC спостерігалось лише в центрі відбитку (рис. 4.21 а).



*a* – одновісне пресування; *б* –ХП

Рисунок 4.21 – Знімки структур всередині відбитку від індентору зразків твердого сплаву WC-15Co, одержаних одновісним пресуванням і ХП

Розтріскування зерен WC всередині відбитку від індентора зі збільшенням відносного вмісту ГЦП модифікації до загального об'єму кобальту в серії зразків, яку піддавали ХП, також спостерігалось у твердих сплавах складу WC-3Co, WC-

6Co і WC-8Co. Так, у твердому сплаві WC-8Co з переважаючою ГЦП структурою кобальту під час індентування пірамідкою Віккерса зерна WC всередині відбитку також масово розтріскані (рис. 4.7 б), що не спостерігалось у сплаві з переважаючою ГЦК структурою. У той же час, у твердому сплаві WC-8Co з переважаючою ГЦК структурою кобальту всередині відбитку від індентора зерна WC деформували прошарки кобальту прокручуюсь (рис. 4.7 а). Масове розтріскування зерен WC у відбитку від індентора в сплаві WC-15Co, який піддавали ХІП, також свідчить про суттєву зміну залишкових напружень в його фазових складових. У сплаві WC-15Co, який піддавали ХІП, залишкові напруження у WC були напруженнями розтягу зі значенням 280 МПа, в той час, як в сплаві, який не піддавали ХІП, напруження у WC мали протилежний знак та були рівними 1270 МПа. Ймовірно, у твердому сплаві WC-15Co, який піддавали ХІП, зміна знаку залишкових напружень пов'язана з перебігом мартенситного фазового перетворення у Co матриці та збільшенням об'єму кобальту на 1,5% [119]. Зміна механізму взаємодії керамічної та зв'язуючої складових у відбитку від індентору з вдавлювання тугоплавкої складової в більш пластичну матрицю композиту на розтріскування тугоплавкої складової через неможливість переміщення за рахунок деформації матриці з низьким ресурсом пластичності спостерігалася у ряді робіт [86], [143], [145] та є індикатором зміни переважаючого механізму зношування інструменту з цих матеріалів.

Зміна характеру взаємодії між складовими твердого сплаву під час його деформування кардинально вплинула на механічні властивості матеріалу (табл. 4.6) та, внаслідок зміни механізму зношування, на стійкість серії зразків сплаву, яку піддавали ХІП, під час його експлуатації в якості деформуючого інструменту, що описано в наступному розділі.

## Висновки до розділу 4

1. Вперше показано, що тверді сплави WC-3Co, WC-8Co і WC-15Co, які піддавали ХІП до спікання, мають вищі значення твердості та границі міцності. Так,

показник границі міцності при триточковому згині сплавів, які піддавали ХІП до спікання, зріс на 30 % до 1420 МПа для твердого сплаву WC-3Co, на 9% до 1980 МПа для твердого сплаву WC-8Co і на 13% до 2410 МПа для твердого сплаву WC-15Co порівняно із твердими сплавами, одержаними одночасним пресуванням. Твердість кожної із серій твердого сплаву, одержаної ХІП, зросла на одиницю за шкалою HRA.

2. Вперше показано, що твердий сплав WC-8Co-0,3VC, одержаний ХІП, має на 53 % вищу тріщиностійкість з показником  $15,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  порівняно з тим же сплавом, одержаним одночасним пресуванням, з показником  $10,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

3. Встановлена закономірність між ростом механічних властивостей і зміною середнього розміру зерна WC та фазового складу в твердих сплавах, які піддавали ХІП до спікання. Так, підвищення здатності до опору розповсюдженню тріщини в сплаві WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, пов'язана зі зменшенням на 15 % середнього розміру зерен WC порівняно з тим же сплавом, одержаним одночасним пресуванням. Тверді сплави, які піддавали ХІП, мали більший відносний вміст ГЦП кобальту та вищу твердість і границю міцності порівняно з твердими сплавами, які одержували одночасним пресуванням.

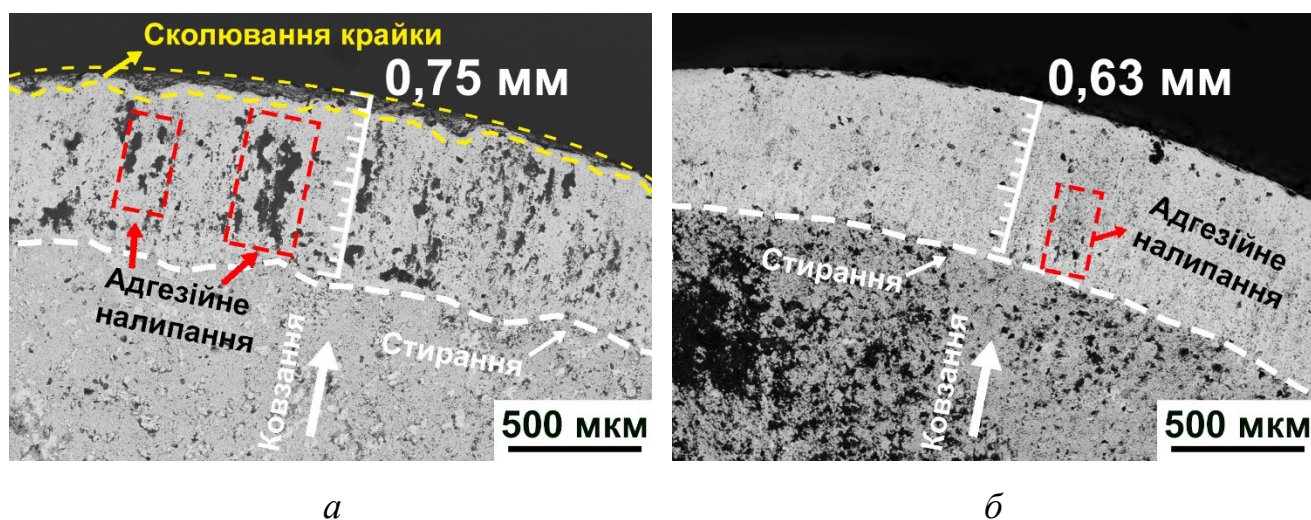
4. Показано різницю механізмів руйнування твердих сплавів, які піддавали ХІП, порівняно з твердими сплавами, одержаними одночасним пресуванням. На поверхнях руйнування сплавів, які піддавали ХІП, спостерігалось розгалуження основної тріщини та, як наслідок, викришування мікрооб'ємів матеріалу, чого не спостерігалось у сплавах, одержаних одночасним пресуванням.

## **5 ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВИПРОБУВАННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ, ОДЕРЖАНИХ ХОЛОДНИМ ІЗОСТАТИЧНИМ ПРЕСУВАННЯМ**

Область застосування твердих сплавів WC-Co визначається їх фізико-механічними властивостями, які, у свою чергу, залежать від середнього розміру зерен WC та вмісту зв'язуючої складової [3]. Так, в якості матеріалу інструменту для буріння гірських порід надають перевагу крупнозернистим маркам твердих сплавів з середнім розміром зерен WC від 2 мкм до 10 мкм та вмістом кобальту порядку 5 мас. % – 10 мас. %, які демонструють поєднання високої міцності та твердості [146]. В якості матеріалу ріжучого інструменту прийнято застосовувати тверді сплави з середнім розміром зерен WC меншим 2 мкм та досить широким діапазоном вмісту зв'язуючої порядку 3 мас. % – 15 мас. % в залежності від режимів та важкості умов обробки [2]. Обробку металів та сплавів холодним пластичним деформуванням проводять інструментом з твердих сплавів середньої зернистості з розміром зерен WC від 1 мкм до 3 мкм та вмістом кобальту від 15 мас. %, який би забезпечував високу міцність [147]. Проте, підвищуючи властивості твердого сплаву, залишивши незмінним вміст кобальту та середній розмір зерен WC, можна розширити область застосування кожної з марок сплаву.

### **5.1 Вплив холодного ізо статичного пресування на зносостійкість породоруйнівного інструменту з твердого сплаву WC-6Co**

Поверхні зношування твердого сплаву WC-6Co, який піддавали та не піддавали ХІП, зображено на рисунку 5.1. Ширина плями зношування на робочій поверхні інструменту з твердого сплаву WC-6Co, який не піддавали ХІП (рис. 5.1 а), становила 0,75 мм, у той час, як виміряне значення для інструменту, який піддавали ХІП, було меншим на 16% з показником в 0,63 мм. Зменшення ширини плями для сплаву, який піддавали ХІП, свідчить про підвищення зносостійкості цього матеріалу. Також, на інструменті, який не піддавали ХІП, робоча крайка зазнала більш інтенсивного зношування, у цій області присутні відриви матеріалу.



*а* – одновісне пресування; *б* –ХІП

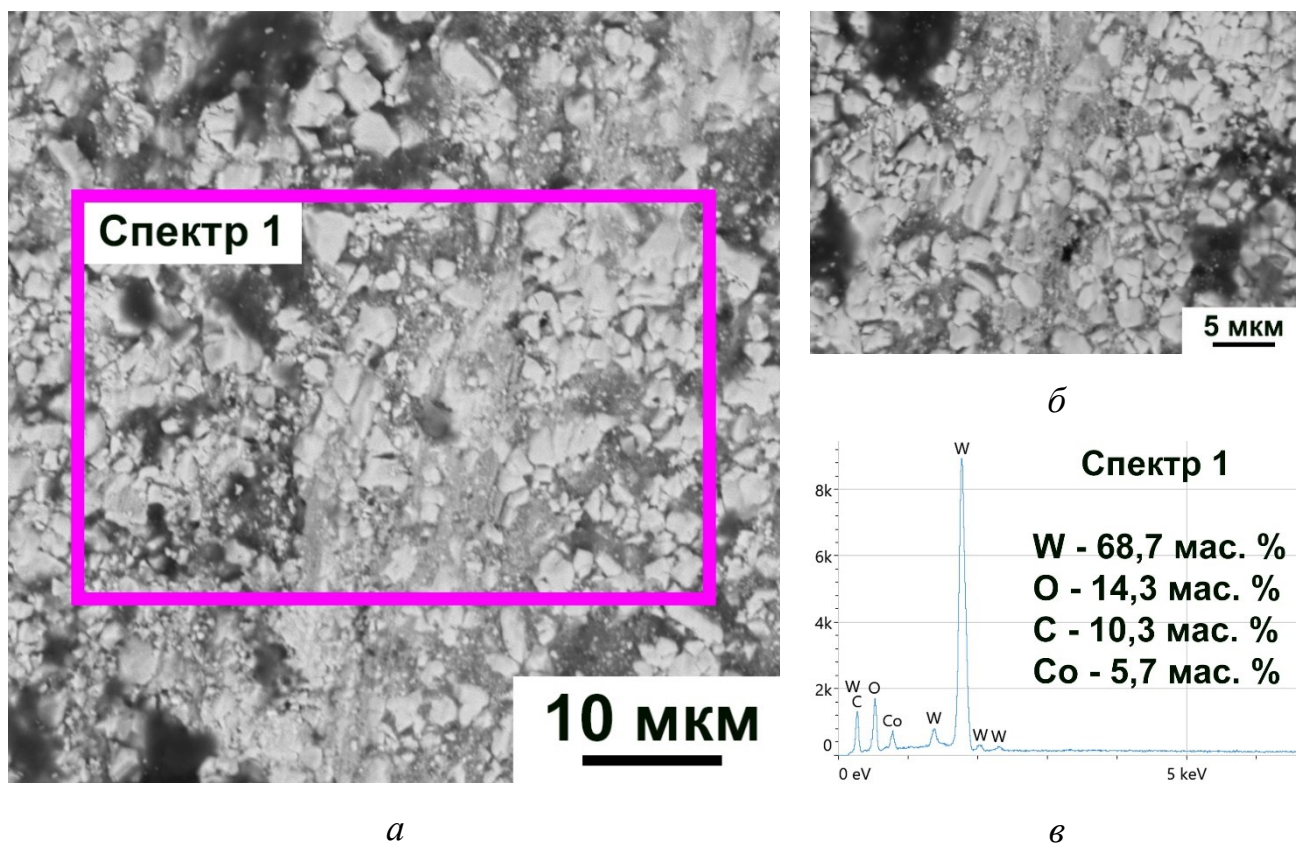
Рисунок 5.1 – СЕМ зображення поверхонь зношування інструменту з твердого сплаву WC-6Co, одержаного одновісним пресуванням і ХІП

Для робочої поверхні інструменту, який не піддавали ХІП, характерне зношування з чітко видимими областями інтенсивного абразивного стирання матеріалу, витягнутими в напрямку ковзання заготовки пісковику об породоруйнівну вставку. У спеченому сплаві WC-6Co, який піддавали ХІП до спікання, крайка майже не зазнала зношування, області абразивного стирання менш розповсюджені, а їх розмір малий у порівнянні зі сплавом, який не піддавали ХІП.

Поверхня і робоча крайка інструменту, виготовленого з твердого сплаву WC-6Co, який піддавали ХІП, не зазнали значних змін. Це пояснюється тим, що матеріал демонструє нижчу схильність до адгезійного налипання та кращу стійкість до зношування крайки, що дозволяє їй зберігати свою початкову геометрію і призводить до рівномірного зношування робочої поверхні. На противагу цьому, робоча крайка інструменту з твердого сплаву WC-6Co, який не піддавали ХІП, має помітні щербини і втрату початкової геометрії. Це є наслідком виривання масивів матеріалу, що мали адгезійне зчеплення з робочою поверхнею інструменту, що значно вплинуло на стійкість до зношування цієї серії.

Більш детально механізми зношування двох серій твердого сплаву WC-6Co можна проаналізувати з детальних зображень поверхонь зношування (рис. 5.2, 5.3). Представлені результати показують, що інструменти двох серій демонструють

відмінність у механізмах зношування та суттєво різний рівень зношування поверхонь. Під час первинного огляду робочих поверхонь інструменту з твердого сплаву WC-6Co, який піддавали (рис. 5.2) та не піддавали ХІП (рис. 5.3), помітна суттєва різниця їх морфологій.



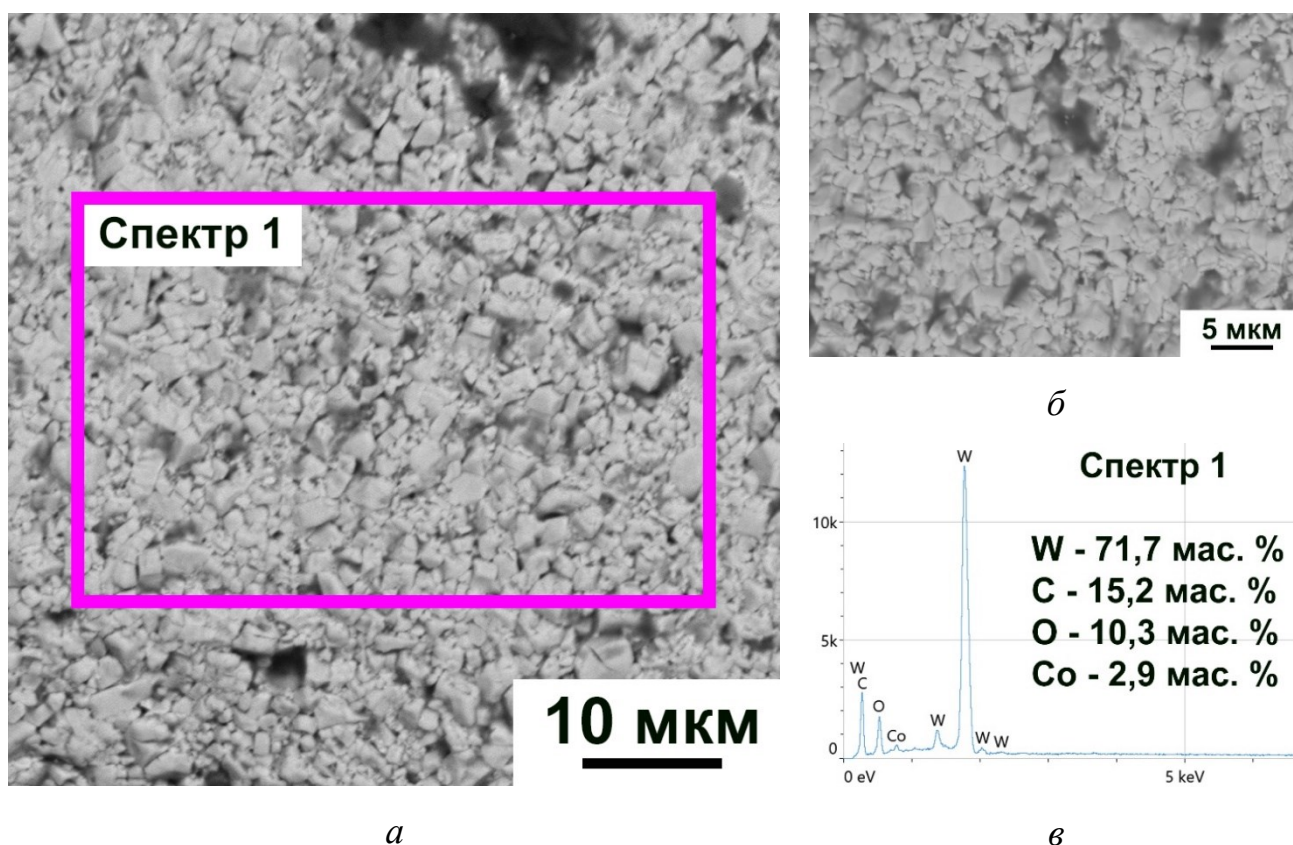
*а* – СЕМ зображення топології робочої поверхні; *б* – збільшене зображення характерної ділянки робочої поверхні; *в* – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

Рисунок 5.2 – Морфологія поверхні зношування породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, одержаної одновісним пресуванням

Поверхня інструменту, який не піддавали ХІП, більш рельєфна, по всій площі спостерігаються виризування матеріалу. Під час обробки піскивику схильність мікрочастинок оброблюваної заготовки до налипання на робочу поверхню твердого сплаву – досить висока [148]. На робочій поверхні породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, яку не піддавали ХІП, спостерігалися дискретні включення налиплого матеріалу оброблюваної заготовки піскивику, що вкривали

ую площу, яка зазнала зношування. Значною є деформація поверхневих шарів робочої поверхні породоруйнівної вставки (рис. 5.2 б) та руйнування зерен WC.

На противагу вставці з твердого сплаву WC-6Co, одержаної одночасним пресуванням, вставка, яку піддавали ХІП, демонструє вищу стійкість до адгезійного та абразивного зношування (рис. 5.3). Ділянки налиплих мікрочастинок оброблюваного пісковикку на робочій поверхні породоруйнівної вставки, яку піддавали ХІП, менш розповсюджені, а області адгезійного шару були меншими та розташовувалися між зернами WC. Відмінність у механізмах та рівні зношування інструментів з WC-6Co двох серій можна пояснити різницею механічних властивостей та фазового складу матеріалів.

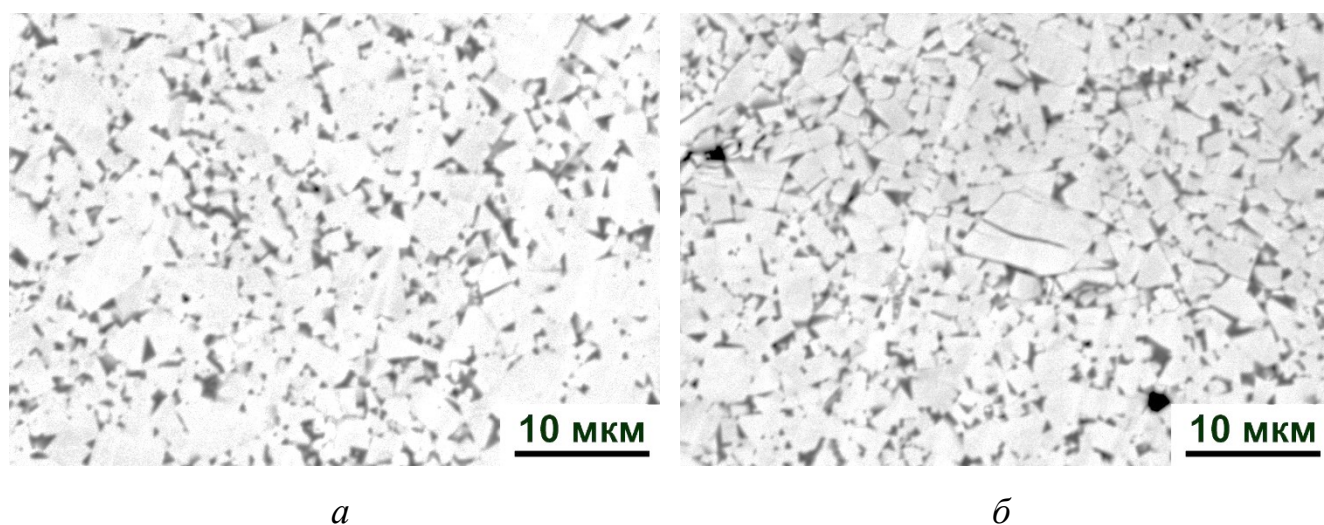


*а* – СЕМ зображення топології поверхні зношування; *б* – збільшене зображення характерної ділянки поверхні зношування; *в* – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

Рисунок 5.3 – Морфологія поверхні зношування породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, який піддавали ХІП до спікання

Вочевидь, у випадку випробування породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, яку піддавали ХІП, коефіцієнт тертя у парі пісковик-твердий сплав був нижчим у порівнянні з вставкою, одержаною одновісним пресуванням. Коефіцієнт тертя між зв'язуючою складовою твердого сплаву та оброблюваним матеріалом відіграє значну роль у формуванні зносостійкості породоруйнівного інструменту [143]. Так, закономірно, за рівних умов, швидше зношується той інструмент, коефіцієнт тертя зв'язуючої складової якого з оброблюваним матеріалом вищий. Відомо, що коефіцієнт тертя ГЦП модифікації кобальту нижчий порівняно з тим же показником для ГЦК поліморфної модифікації, також ГЦП-Co проявляє вищу змащувальну здатність [75], [123] та, відповідно, демонструє вищу стійкість до стирання.

Рентгеноструктурним методом достовірно визначити кількість та співвідношення поліморфних модифікацій кобальту за даного низького вмісту зв'язуючої у твердому сплаві WC-6Co досить проблематично [23], [75], [87]. Аналіз поведінки взаємодій зерен WC та кобальту у відбитках від індентору на поверхнях твердого сплаву WC-6Co двох серій (рис. 5.4) опосередковано вказує на пластичність зв'язуючої складової, а отже й на тип кристалічної ґратки кобальту [145], [86], [143].



*a* – одновісне пресування; *б* –ХІП

Рисунок 5.4 – Знімки структур всередині відбитку від індентору серій твердого сплаву WC-6Co

Як і в твердих сплавах WC-8Co та WC-15Co, які піддавали ХІП та в яких реєструвалося збільшення кількості ГЦП поліморфної модифікації кобальту, так і в твердому сплаві WC-6Co, який піддавали ХІП, у відбитку від індентору зерна WC розтріскувалися. Це свідчить про ускладнення переміщення зерен WC за рахунок деформації кобальту, оскільки збільшення кількості ГЦП-Co призвело до зменшення ресурсу пластичності зв'язуючої складової композиту. Зміна поведінки взаємодії складових структури твердого сплаву відобразилася у зміні поведінки зношування інструменту з цього матеріалу. Під час контактної взаємодії породоруйнівної вставки, яку піддавали ХІП, з пісковиком зерна WC були менш піддатливі до переміщення за рахунок деформації прошарків кобальту, в зв'язку з малим ресурсом пластичності ГЦП-Co, а отже, залишалися нерухомими допоки об'єм зношування кобальтової матриці не досягав критичного значення та вона переставала фіксувати їх. Більш повільне зношування породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, яку піддавали ХІП, супроводжувалося поступовим видаленням зерен WC одне за одним, на противагу пластичному деформуванню цілих кластерів зерен WC і Co та відриву деформованого об'єму матеріалу з робочої поверхні породоруйнівної вставки, яку не піддавали ХІП.

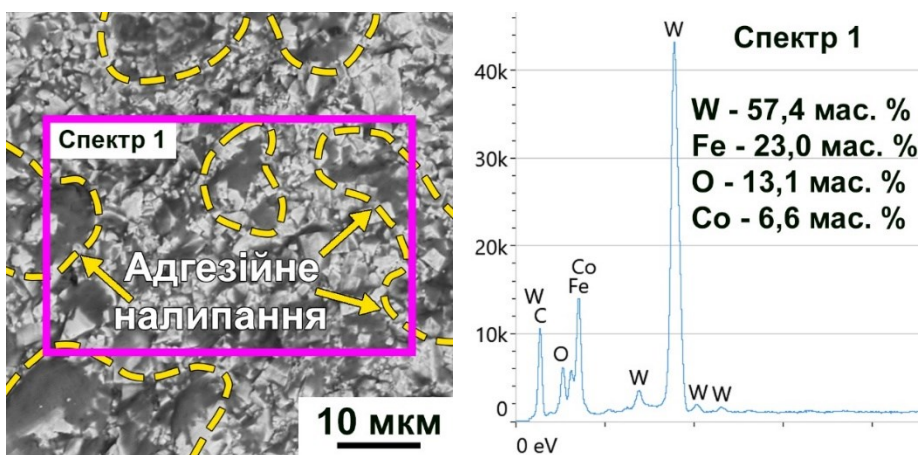
Спостережуваний ефект оголення карбідних зерен, та зменшення кількості кобальту на робочій поверхні породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, яку піддавали ХІП, після випробування повністю повторює реалізацію подібних явищ, які спостерігалися на поверхні руйнування твердого сплаву WC-15Co (рис. 4.19) після випробування міцності при триточковому згині.

## **5.2 Вплив холодного ізостатичного пресування на зносостійкість ріжучого інструменту з твердого сплаву WC-8Co**

Нижче показані СЕМ зображення типових морфологій зношування робочих поверхонь ріжучого інструменту з твердого сплаву WC-8Co, одержаного одновісним пресуванням (рис. 5.5), який піддавали обробці ГІП після спікання (рис. 5.6) та піддавали ХІП до спікання (рис. 5.7).



а



б

в

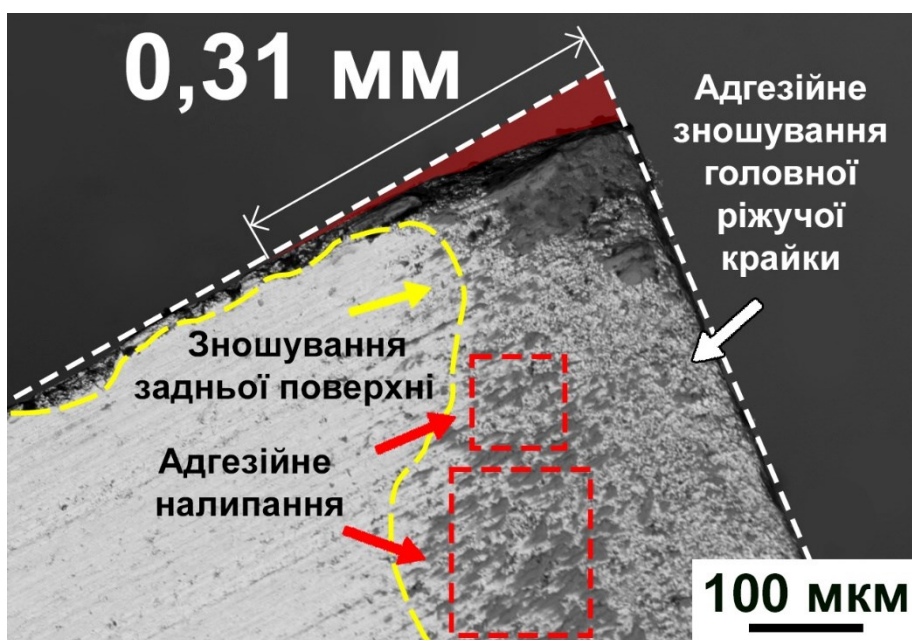
а – СЕМ зображення поверхні зношування різця; б – збільшене зображення характерної ділянки поверхні зношування; в – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

Рисунок 5.5 – Поверхня зношування різця з твердого сплаву WC-8Co, одержаного одновісним пресуванням

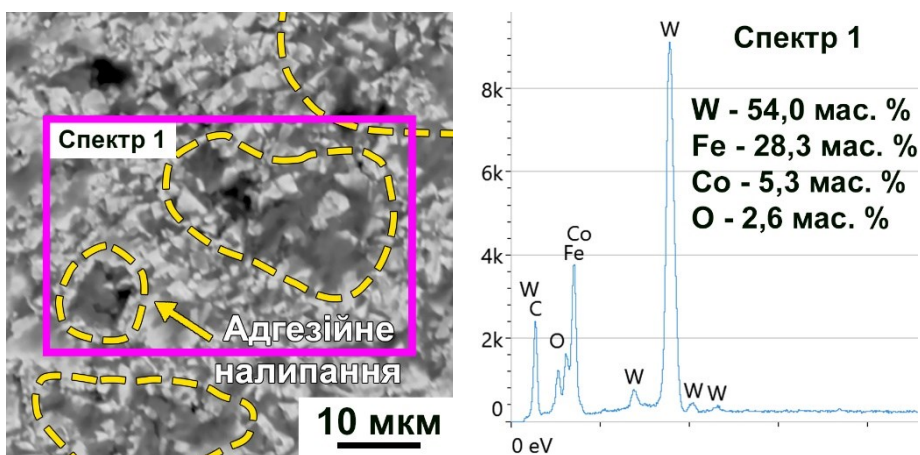
Різець, який не піддавали додатковій обробці демонструє значне зношування поверхонь, у вершині ріжучої крайки утворився адгезійний шар. EDS аналіз спектрів (рис. 5.5 в, рис. 5.6 в, рис. 5.7 в) показує, що поверхні інструменту з твердого сплаву WC-8Co усіх серій мають високу концентрацію Fe, що вказує на те, що матеріал наросту походить із оброблюваної чавунної заготовки. Через високу

хімічну спорідненість між випробовуваним інструментом та чавунною заготовкою [149], у процесі різання мікрочастинки заготовки адгезійно з'єднувалися з фрикційними поверхнями інструменту, завдяки чому оброблюваний матеріал міцно прилягав до ріжучої крайки інструменту. Сліди адгезійного налипання оброблюваного матеріалу на поверхні твердосплавного інструменту більш розповсюджені на периферії області, що зазнала абразивного зношування під час різання. Після процесу обробки різанням головну задню поверхню різця (рис. 5.5 а) можна умовно поділити на дві області, а саме: вкриту шаром оброблюваного матеріалу периферійна частина області зношування та область, що зазнала абразивного зношування. Область абразивного зношування майже не містить слідів великих наростів оброблюваного матеріалу. Вочевидь, адгезійне налипання, що передувало втраті об'єму матеріалу різця та спостерігається на периферії області зношування задньої поверхні, стало першопричиною зношування різця. Там, де поступово на поверхні різця налипав матеріал оброблюваної заготовки в подальшому відбувався відрив утвореного наросту з відривом адгезійно зчепленого об'єму матеріалу різця. Перехідні області, де матеріал оброблюваної заготовки ще присутній на поверхні різця (рис. 5.5 б), також зазнали зношування.

Різець з твердого сплаву WC-8Co, який пройшов додаткову обробку ГПІ, показував кращу стійкість до зношування у процесі різання порівняно з різцем, який не піддавали обробці. Довжина зношеної області робочої крайки, виміряна від вершини різця, склала 0,31 мм. Варто зазначити, що дискретні сліди зношування робочої крайки спостерігаються й в місцях поза вимірюваною ділянкою зношування (рис. 5.6 а). Вочевидь, сліди зношування робочої крайки на віддалених від вершини різця ділянках з'явилися через викришування крупних зерен WC та кластерів зерен, оскільки в структурі саме цієї серії реєстрували зерна WC більші 5 мкм (рис. 4.1). Саме крупні зерна WC слугували осередками руйнування композиту, оскільки, через їх розмір, вони вразливі до механічного відривання під час точіння. Однак, площа області, що зазнала зношування на головній задній поверхні різця, який піддавали обробці ГПІ, приблизно рівна тій самій області на різці, який не піддавали додатковій обробці (рис. 5.5 а, рис. 5.6 а).



а



б

в

а – СЕМ зображення поверхні зношування; б – збільшене зображення характерної ділянки поверхні зношування; в – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

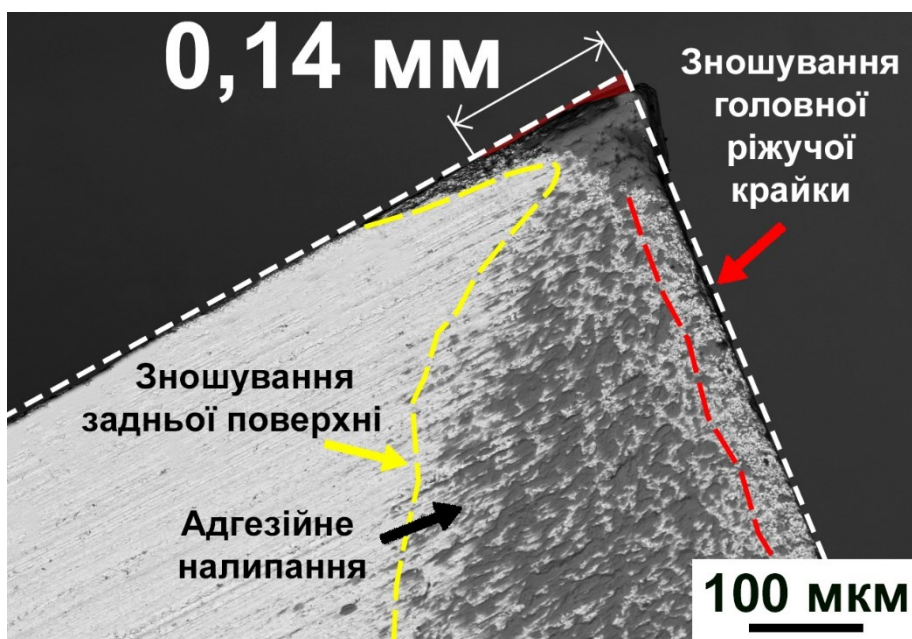
Рисунок 5.6 – Поверхні зношування різця з твердого сплаву WC-8Co, який піддавали обробці ГП після спікання

Область адгезійного зношування та наріст оброблюваного матеріалу на вершині різця, який піддавали обробці ГП, значно менші порівняно з тією ж областю на вихідному різці.

Різець, який до спікання піддавали ХІП має помітний приріст в зносостійкості під час обробки ним чавунної заготовки порівняно з різцями решти

серій. Довжина зношеної області робочої крайки втричі менша за цю ж область на різці, який не піддавали ХІП, та складала 0,14 мм (рис. 5 а).

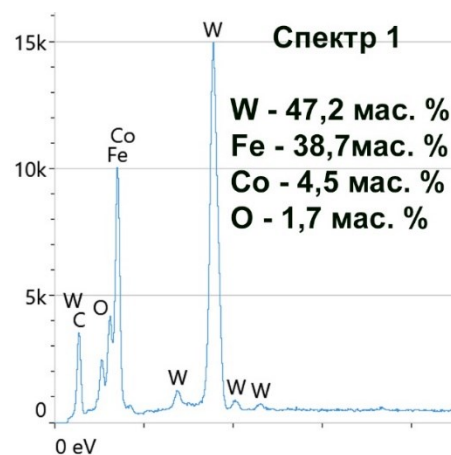
Наріст оброблюваного матеріалу на вершині різця та налипання на головній задній поверхні різця також присутні, однак менші, порівняно з тими ж областями на різцях решти серій.



*а*



*б*



*в*

*а* – СЕМ зображення поверхні зношування; *б* – збільшене зображення характерної ділянки поверхні зношування; *в* – EDS аналіз хімічного складу виділеної області

Рисунок 5.7 – Поверхні зношування різця з твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП перед спіканням

Площа, що зазнала змін у процесі випробування залежить не від здатності до супротиву зношуванню, а від параметрів різання та була приблизно рівна тому ж показнику на різцях інших серій. Проте, співвідношення площі області на задній поверхні різця, що вкрита мікрочастинками оброблюваного матеріалу, до загальної площі зношеної області найвище серед серій різців, приблизно 80 % зношеної області вкрита обробленим матеріалом. Однак, під дискретними наростами зношування матеріалу різця майже не спостерігалось (рис. 5.7 б), це свідчить про кращу стійкість різців з WC-8Co, які піддавали ХІП, до адгезійного зношування. Ключовим є те, що лише після відриву наростів заготовки з поверхні інструменту інтенсифікувалося зношування різця. Слід відмітити вклад абразивного механізму зношування, що видно на детальних знімках поверхні різця (рис. 5.7 б), який піддавали ХІП, на зношування різця. Саме абразивне зношування є початковою стадією зношування інструменту всіх серій, а отже й різниця стійкості до такого типу зношування різців є ключовою.

Саме зміна механічних властивостей, ініційована структурними змінами в твердому сплаві WC-8Co, який піддавали ГІП та ХІП, стала вирішальною в підвищенні зносостійкості різців під час різання. Основними складовими у формуванні стійкості композиту до зношування є механізм взаємодії складових, міцність зв'язку між ними та стійкість до зношування кожної зі складових окремо.

Результати випробувань різців з твердого сплаву WC-8Co, одержаних різними технологіями, під час повздовжнього точіння заготовки з сірого чавуну зображені на рисунку 5.8. Для того, щоб можна було детально спостерігати за еволюцією зношування, було обрано невисоку швидкість різання (77,2 м/хв), що відповідає швидкості різання під час напівчистої обробки точінням [150]. Для полегшення порівняння трьох представлених серій вісь часу відкладена в логарифмічній шкалі. Загалом, очікувано, з рисунку можна побачити, що параметр зношування  $V_B$  поступово зростає зі збільшенням обробленої довжини чавунної заготовки в усіх досліджуваних серіях сплаву.

За однакових умов різання довжина ділянки зношування, виміряної по крайці головної задньої поверхні різця з твердого сплаву WC-8Co, який було одержано з

застосуванням ХІП, після шляху різання приблизно 32 м була найкоротшою серед порівнюваних сплавів з показником 0,02 мм та лінійно збільшувалась зі збільшенням шляху різання.

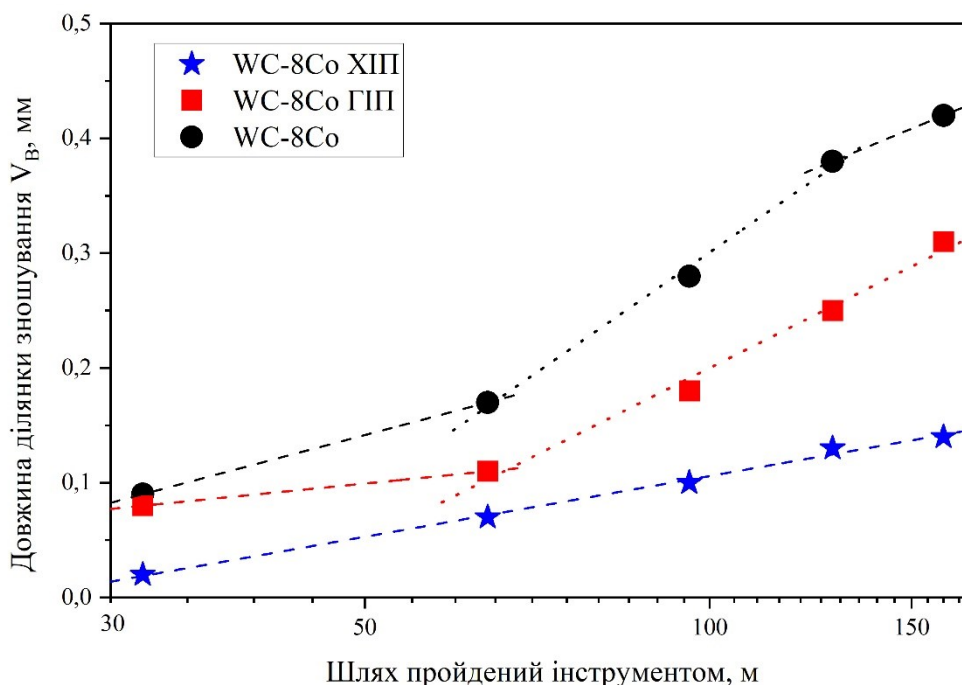


Рисунок 5.8 – Зношування головної задньої поверхні серій різців ( $V_B$ ), одержаних з твердого сплаву WC-8Co під час повздовжнього точіння чавунної заготовки

Найвищий показник зношування  $V_B$  у кожній точці виміру пройденого шляху серед порівнюваних сплавів показував різець з твердого сплаву WC-8Co, який додатково не піддавали жодній обробці. За перегинами кривої зміни параметру  $V_B$  від пройденого інструментом шляху можна свідчити про різні стадії зношування інструменту. У випадку різців, одержаних з необробленого твердого сплаву WC-8Co та обробленого ГІП, перша умовно лінійна ділянка відмічена на рисунку 5.8 пунктирною лінією характеризується повільним наростанням зношування та пришвидшенням зношування з наближенням до другої стадії. Лінія, відмічена точками на рисунку 5.8, для різців, одержаних з необробленого твердого сплаву WC-8Co та обробленого ГІП, вказує на стійкий та рівномірний ріст зношування інструменту. На третій стадії, яка фіксувалася лише для різця, одержаного зі сплаву, який не піддавали жодній обробці, спостерігалось асимптотичне зниження темпу

зростання зношування. Різець з твердого сплаву WC-8Co, який було одержано з застосуванням ХІП, довше зберігає свою продуктивність під час різання завдяки кращим характеристикам стійкості до зношування.

Завдяки вищій твердості та міцності порівняно з інструментом, який не піддавали ХІП, різець з матеріалу, який піддавали ХІП, менш сприйнятливий до зношування ріжучої крайки.

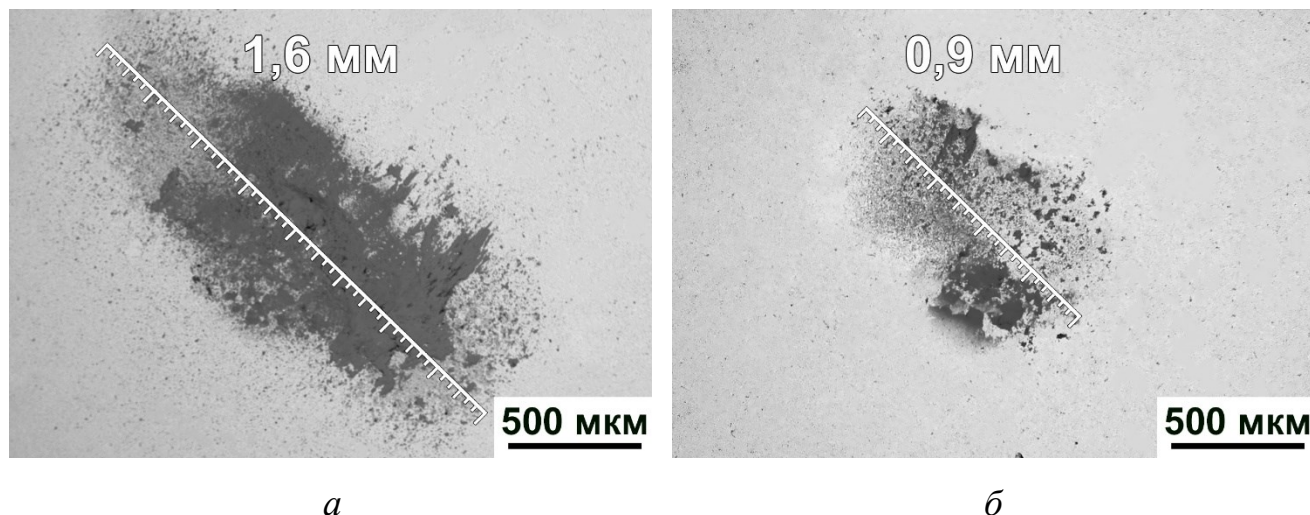
### **5.3 Вплив холодного ізостатичного пресування на зносостійкість деформуючого інструменту з твердого сплаву WC-15Co**

Тверді сплави з високим вмістом кобальту, зокрема WC-15Co, активно використовуються у різних галузях промисловості в якості матеріалу для інструменту, що застосовують для обробки металів та сплавів холодним пластичним поверхневим деформуванням [147]. Одним з видів такої обробки, що слугує для підвищення чистоти (зниження шорсткості) поверхонь деталей зі сталей та сплавів, є вигладжування деформуванням [151].

Однак, дослідження щодо потенціалу, який надає застосування холодного ізостатичного пресування неспечених заготовок з твердого сплаву WC-15Co у підвищенні стійкості до зношуванню спеченого інструменту під час його експлуатації, досі не виконувались.

СЕМ знімки робочих поверхонь інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали (рис. 5.9 а) та піддавали ХІП (рис. 5.9 б), демонструють суттєву відмінність у розмірах плям зношування, що утворилися у процесі вигладжування сталевих заготовок. Розмір довшої осі еліптичної плями зношування на робочій поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали ХІП, в середньому, в 2 рази більший порівняно з довжиною цього ж показнику на вигладжувачі, який піддавали ХІП. Також варто зазначити, що приблизно 80 % площі плями зношування на інструменті, який не піддавали ХІП, вкрита неперервним шаром мікрочастинок сталі 45. У той же час, площа, вкрита неперервним шаром мікрочастинок сталі 45 на поверхні зношування інструменту,

який піддавали ХІП, становить близько 35 %, на іншій частині площі плями зношування, частинки сталі 45 вкривають поверхню твердого сплаву дискретно та нерівномірно з малою товщиною шару.

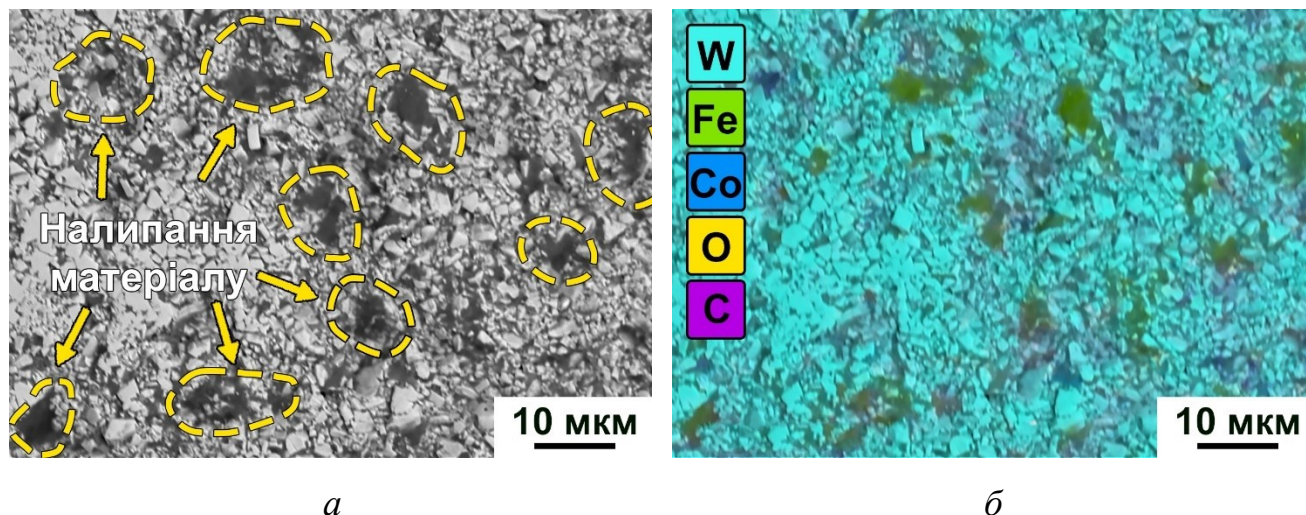


*a* – одержаний одновісним пресуванням; *б* – одержаний ХІП

Рисунок 5.9 – Зображення загального виду плям зношування на робочих поверхнях вигладжуючого інструменту з твердого сплаву WC-15Co

Довжина довшої осі плями зношування еліптичної форми на робочій поверхні інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали ХІП, склала 1,6 мм. Довжина того ж параметру на поверхні інструменту, який піддавали ХІП, становила 0,9 мм. Розмір плями зношування, безпосередньо, пов'язаний зі стійкістю матеріалу до зношування. Менший розмір плями зношування, що утворилась у процесі обробки вигладжуванням сталі 45 деформуючим інструментом з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, вказує на вищий опір твердого сплаву до зношування. Стійкість до зношування інструменту залежить від стійкості до зношування як складових композиції WC-15Co окремо, так і механізму зношування матеріалу вцілому, який визначається властивостями матеріалу. Аналіз детальних знімків поверхонь зношування показав, що зношування інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали та піддавали ХІП, відбувався за різними механізмами. Як на поверхні інструменту, який не піддавали ХІП (рис. 5.10), так і на поверхні інструменту, який до спікання

піддавали ХІП (рис. 5.11), після експерименту спостерігались ділянки адгезійного налипання матеріалу оброблюваної заготовки, що також підтверджується хімічним аналізом цих областей (рис. 5.10 б, рис. 5.11 б).

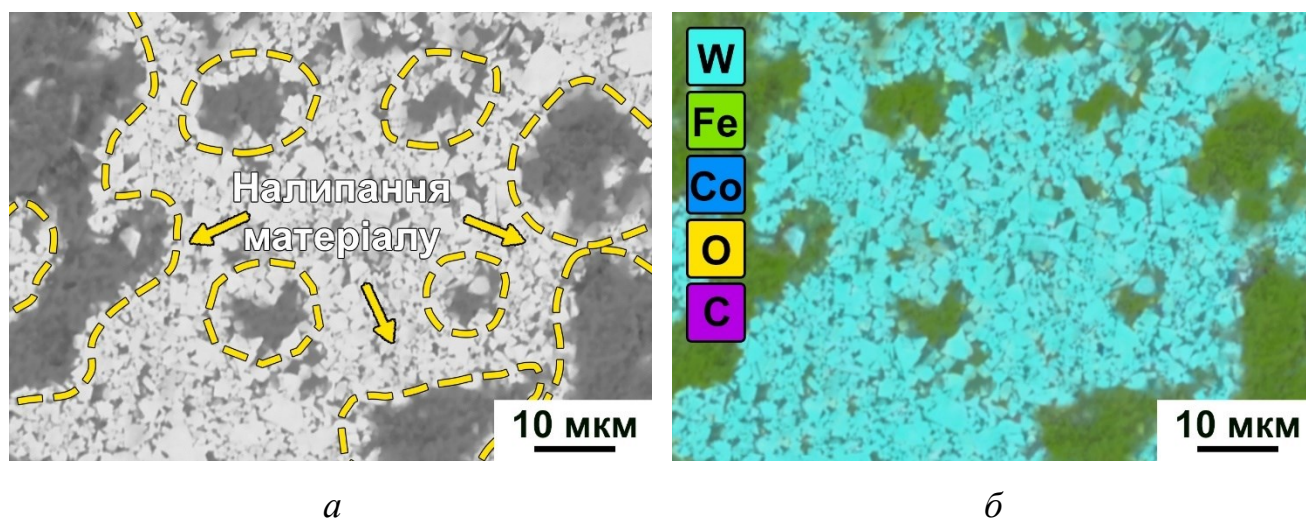


*a* – характерні сліди налипання мікрочастинок сталевій заготовки; *б* – мапа розподілу хімічних елементів області поверхні зі знімку ліворуч

Рисунок 5.10 – Знімки контакту тертя робочої поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co одержаного одновісним пресуванням

Адгезійний механізм зношування, спричинений налипанням мікрочастинок оброблюваного матеріалу на робочу поверхню інструменту з твердих сплавів, часто є основною причиною зношування та супроводжується значною втратою об'єму матеріалу під час різного роду експлуатаційних випробувань [11], [13], [152]. Поверхня вигладжувача з твердого сплаву, який не піддавали ХІП (рис. 5.10 *a*), зазнала більшого зношування під час вигладжування сталевій заготовки. Робоча поверхня вигладжувача під час його експлуатації мала тенденцію до суттєвої втрати об'єму матеріалу. У зоні тертя, що контактувала з оброблюваною сталевією заготовкою, майже не спостерігалось областей твердого сплаву, які не зазнали зношування. Поверхневий шар твердого сплаву, який не піддавали ХІП, повністю відсутній, а на відкриті приповерхневі шари налипав матеріал сталевій заготовки. Структурні зміни та факт того, що на поверхні вигладжувача після його експлуатації спостерігалось налипання значної кількості мікрочастинок сталевій заготовки

свідчить про те, що зношування, переважно, відбувалось внаслідок адгезійного налипання сталі та відриву адгезійного шару разом з прилягаючим до нього об'ємом матеріалу вигладжувача. Вірогідно, на робочій поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, адгезійний шар утворювався на ділянках матеріалу твердого сплаву, в яких переважаючим був ГЦК кобальт.



*а* – характерні сліди налипання мікрочастинок сталевієї заготовки; *б* – мапа візуального розподілу хімічних елементів області поверхні зі знімку ліворуч

Рисунок 5.11 – Знімки контакту тертя робочої поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП

Поверхня вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП (рис. 5.11 *а*), зазнала порівняно меншого зношування. Площа, покрита мікрочастинками оброблюваної сталевієї заготовки, на поверхні вигладжувача, який піддавали ХІП (рис. 5.11 *б*), більша порівняно з площею на інструменті, одержаному одновісним пресуванням (рис. 5.10 *б*). Проте, зношування об'єму матеріалу вигладжувача не спостерігається, мікрочастинки прилипали саме на поверхневі шари, а не на відкриті зношуванням приповерхневі шари. Подібний ефект, коли за меншого рівня зношування різця з твердого сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП, площа, що вкривав адгезійний шар налиплого матеріалу оброблюваної заготовки, була більшою, ніж на різці, одержаному одновісним пресуванням. Під адгезійним шаром чітко прослідковуються зерна WC, що свідчить

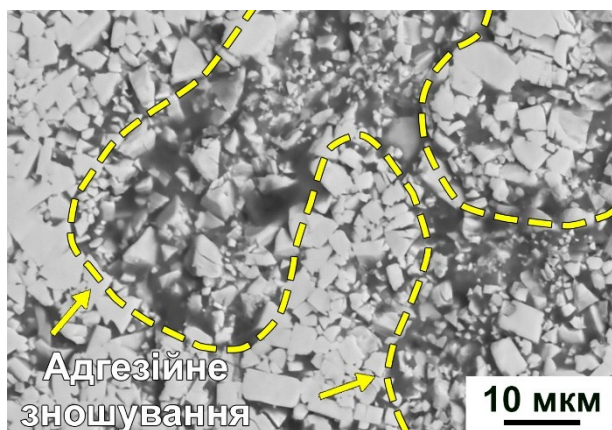
про те, що адгезійний шар настільки тонкий, що його «просвічує» електронний пучок скануючого мікроскопу.

Різні механізми зношування інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП та не піддавали ХІП, пов'язана з різною поведінкою зношування як складових твердого сплаву окремо, так і поведінки взаємодії складових сплаву одна з одною. Як було показано в попередньому розділі (рис. 4.21 *а*), зерна WC твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали ХІП, у відбитку від індентору прокручувались та зберігали цілісність за рахунок переважаючої ГЦК поліморфної модифікації кобальтової матриці. Зерна WC сплаву, який піддавали ХІП (рис. 4.21 *б*), на знімках, зроблених після індентування, розтріскані, що свідчило про ускладнення переміщення високомодульних зерен WC у кобальтовій матриці, оскільки Co у сплаві цієї серії переважно знаходився у ГЦП поліморфній модифікації, яка має обмежену пластичність у зв'язку з малою кількістю систем ковзання дислокацій [153].

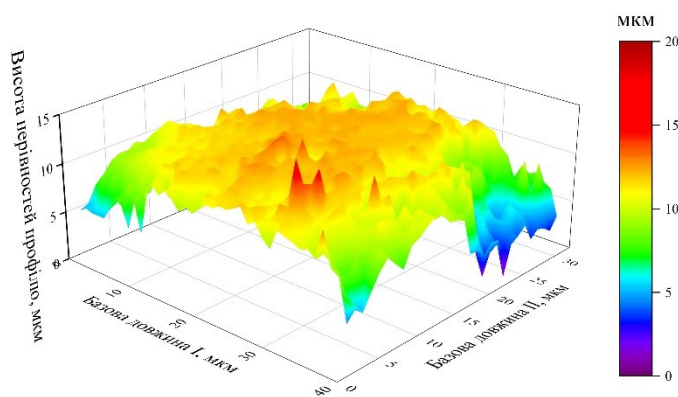
Таким чином, зміна поведінки взаємодії складових композиту під час механічного випробування серій зразків твердого сплаву, яку піддавали та не піддавали ХІП, повністю повторилась (рис. 5.12) під час експлуатації цих сплавів в якості матеріалу деформуючого інструменту та була вирішальною у формуванні стійкості матеріалу до зношування.

На початковій стадії зношування, під час вигладжування сталі інструментом з твердого сплаву, який не піддавали ХІП, поверхневі шари вигладжувача пластично деформувалися, зерна WC вдавлювалися в об'єм матеріалу за рахунок пластичної деформації прошарків переважаючого ГЦК кобальту (рис. 3.12). На деформовану поверхню твердого сплаву починав налипати матеріал сталевोї заготовки (рис. 5.10 *а*), адже, за рахунок підвищеної рельєфності таких областей (рис. 5.12 *б*), мікрочастинки сталі механічно відривало від оброблюваної заготовки. Під час деформування твердого сплаву задіяний об'єм кобальтової матриці зазнає мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення, утворюючи квазіграницю, що розділяла деформований об'єм твердого сплаву від об'єму, що не зазнав впливу. Шар, який утворився внаслідок адгезії сталі з твердим сплавом, під час подальшої

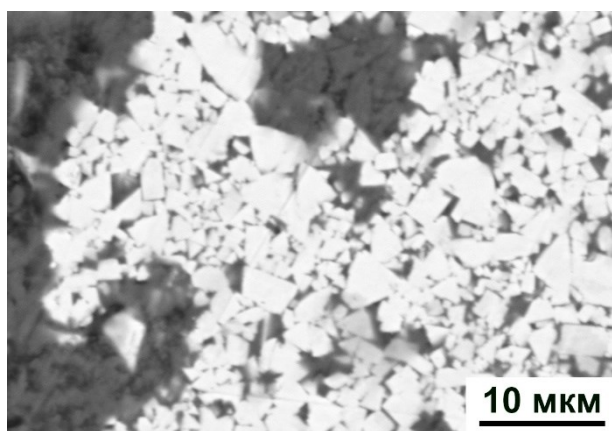
експлуатації вигладжувача піддавався суттєвим навантаженням та неминуче відривався, що супроводжувалось втратою об'єму твердого сплаву. Схожий механізм зношування, коли на початковій стадії випробування переважала пластична «течія» кобальту, його екструдювання з об'єму композиту на його поверхню з подальшим відривом деформованих шарів твердого сплаву мав місце та описується у ряді робіт [12], [154], [155], [143].



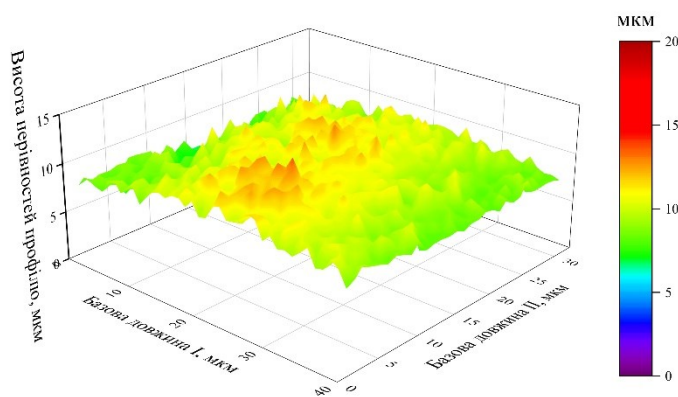
а



б



в



г

Рисунок 5.12 – Детальні знімки зношених поверхонь та тривимірні топографії відповідних ділянок інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який до спікання не піддавали ХІП (а, б) та піддавали ХІП (в, г)

У середньому, різниця між найвіддаленішими точками на топограмах (рис. 5.12 б) робочій поверхні інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали ХІП, після експлуатаційного випробування складала 17 мкм.

Інструмент з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, під час експлуатації в умовах тертя об сталь 45, за рівних умов, зношувався менш інтенсивно порівняно з інструментом зі сплаву того ж складу, який не піддавали ХІП. Більша кількість ГЦП-Co (рис. 3.12) у структурі композиту була основною причиною підвищення стійкості цього матеріалу до зношування. Як видно з топографії (рис. 5.12 з), робоча поверхня інструменту – гладка, відсутні як значні додатні, так і від’ємні нерівності. Різниця між найвіддаленішими точками на топограмах, у середньому, складала 6 мкм, а тривимірний профіль схожий на профіль поверхні інструменту до його випробування (рис. 5.13), який повторює форму сегменту сфери.

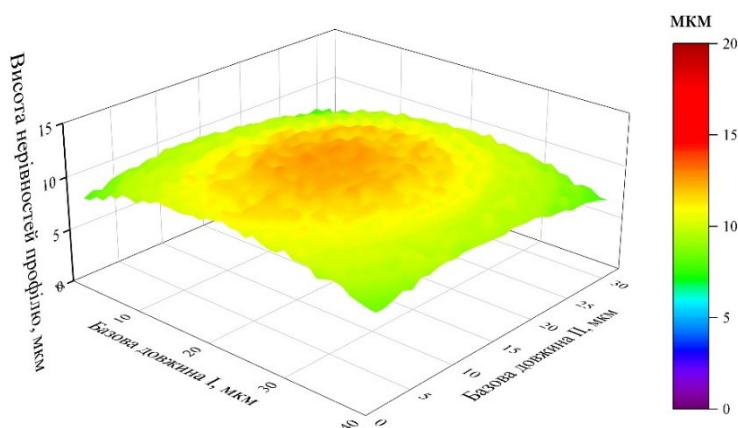


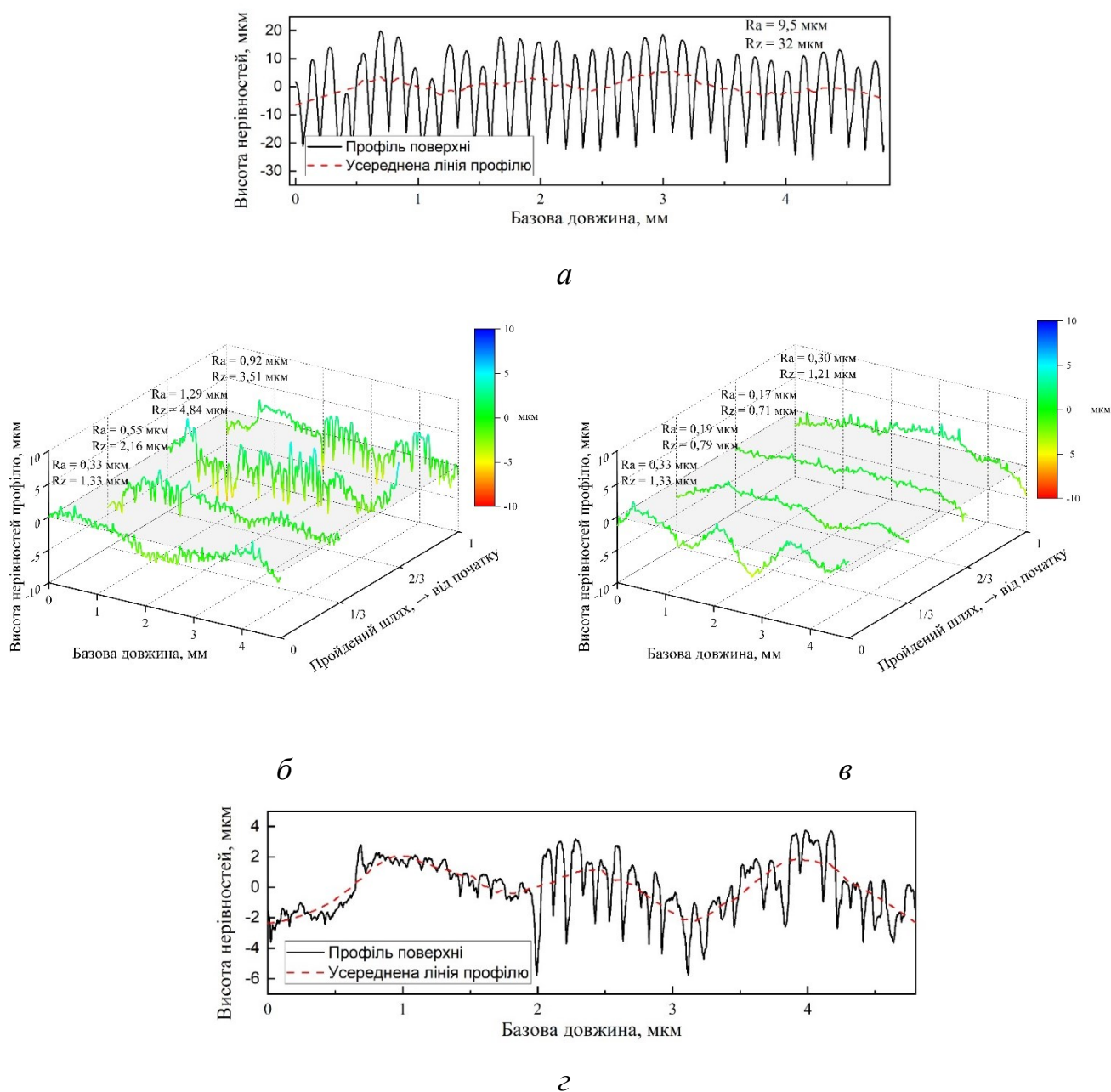
Рисунок 5.13 – Тривимірна топографія поверхні інструменту з твердого сплаву WC-15Co до його випробування

На відміну від інструменту, який не піддавали ХІП, робоча поверхня якого після вигладжування сталі 45 була вкрита товстим, майже неперервним шаром адгезійного налипання мікрочастинок оброблюваної заготовки, на поверхні інструменту зі сплаву, який піддавали ХІП, налипання хоч і мало місце бути, однак розподілене у вигляді дискретних, дрібних ділянок, більшість з яких були досить тонкі.

В інструменті, який не піддавали ХІП, ГЦК-Co був переважаючим (рис. 3.12), зношування супроводжувалось деформуванням поверхневих шарів, що ініціювало та, в подальшому, інтенсифікувало відрив масивів зерен WC та Co з робочої

поверхні інструменту. Відрив матеріалу інструменту є наслідком адгезійного типу зношування, коли маса матеріалу заготовки на поверхні інструменту з твердого сплаву WC-15Co збільшувалась і механічне здирання адгезійного шару разом з мікрооб'ємом матеріалу інструменту було неминучим. Це припущення підтверджується детальними знімками поверхонь інструменту після вигладжування сталі 45 (рис. 5.10, рис. 5.12 а), які робились безпосередньо біля областей, вкритих товстим суцільним адгезійним шаром матеріалу сталевोї заготовки та на яких видно області найінтенсивнішого зношування. І навпаки – на детальних знімках робочої поверхні інструменту з твердого сплаву, який піддавали ХП (рис. 5.11 рис. 5.12 в) та в якого переважаючий об'єм кобальту був у ГЦП модифікації (рис. 3.12), біля областей, вкритих тонким шаром матеріалу оброблюваної заготовки, зношування не спостерігалось. Вочевидь, кобальт на ділянках робочої поверхні інструменту, який піддавали ХП, на які, перш за все, налипали мікрочастинки матеріалу сталевої заготовки знаходився у ГЦК поліморфній модифікації, присутність якої, у незначній кількості, реєструвалась дифрактометром (рис. 3.12). Явище адгезійного налипання та ініційоване ним адгезійне зношування інструменту також відобразилось на якості поверхні оброблюваної вигладжуванням сталевої заготовки. Після проходження кожної четверті шляху вигладжування з поверхні сталевої заготовки реєструвались профілограми, найбільш характерні з яких для пройденої частини шляху зображені на рисунку 5.14, та проводилась візуальна оцінка усієї поверхні сталевої заготовки та робочої поверхні твёрдосплавного інструменту.

Профілограми з поверхні сталевої заготовки після проходження вигладжувачем з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали та не піддавали ХП, першої четверті від загальної довжини шляху вигладжування повторюють хід форми профілю поверхні сталевої заготовки після точіння до вигладжування (рис. 5.14 а). Для експерименту кожної з серій сплаву, в середньому, шорсткість поверхні сталевої заготовки після вигладжування знизилась у 29 разів до значення  $Ra = 0,33$  мкм порівняно з середнім значенням шорсткості поверхні заготовки після точіння зі значенням  $Ra = 9,5$  мкм.



*а* – до вигладжування; *б* – після вигладжування інструментом, одержаним одновісним пресуванням; *в* – після вигладжування інструментом, одержаним ХІП; *г* – після вигладжування інструментом, одержаним одновісним пресуванням

Рисунок 5.14 – Профілограми, зняті на різних ділянках поверхні сталевієї заготовки до та після вигладжування інструментом з твердого сплаву WC-15Co

Значення шорсткості поверхні сталевієї заготовки, яку вигладжували інструментом з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали ХІП, в подальшому з проходженням шляху вигладжування зростало (рис. 5.14 *б*). Під кінець шляху вигладжування інструментом, який не піддавали ХІП, шорсткість сталевієї

заготовки зросла майже в 3 рази до значення  $Ra = 0,92$  мкм (рис. 5.14 б). Профілограма, що відповідає останній четверті шляху вигладжування (рис. 5.14 б, г), має характерну хвилеподібну форму. Збільшення висоти профілю супроводжувалось зростанням маси матеріалу оброблюваної сталеві заготовки на робочій поверхні інструменту та погіршенням якості поверхні сталеві заготовки, що також фіксувалось візуально. Спостереження показали, що в момент початку росту шорсткості (погіршення якості поверхні заготовки) з'являвся високочастотний звук, подібний до звуку, який виникає в процесі точіння, а в момент, коли звук зникав, шорсткість знову знижувалась (якість поверхні заготовки зростала). Під час відведення інструменту від сталеві заготовки в момент посилення звуку на робочій поверхні вигладжувача візуально та тактильно фіксувався нарід, щойно звук стихав – нарід зникав. Ідентичні зміни фіксувались з періодичністю, яка співпадає з періодом повторюваності «хвиль» на профілограмі (рис. 5.14 г). Вочевидь, разом з механічно відірваним адгезійним наростом з поверхні вигладжувача з твердого сплаву, який не піддавали ХІП, у процесі вигладжування відривало й масив матеріалу інструменту – зерен WC та Co, що й стало основною причиною більш інтенсивного зношування цієї серії порівняно із серією інструменту, яку піддавали ХІП.

Для поверхні сталеві заготовки, яку вигладжували інструментом з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, характерним було зниження шорсткості з пройденим вигладжувачем шляхом та незначне зростання значення шорсткості під кінець шляху обробки (рис. 5.14 в). Шорсткість ділянки сталеві заготовки, яка відповідає останній четверті шляху вигладжування інструментом з твердого сплаву, який піддавали ХІП, у середньому була втричі менша зі значенням  $Ra = 0,3$  мкм порівняно з тим же параметром для заготовки, яку вигладжували інструментом з твердого сплаву, який не піддавали ХІП. Механізм зношування деформуючого інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, був схожим на механізм зношування породоруйнівної вставки, яку піддавали ХІП, що, вочевидь, вказує на те, що передумови, ініційовані ХІП, які вплинули на формування властивостей інструменту з цих матеріалів в обох випадках були спорідненими.

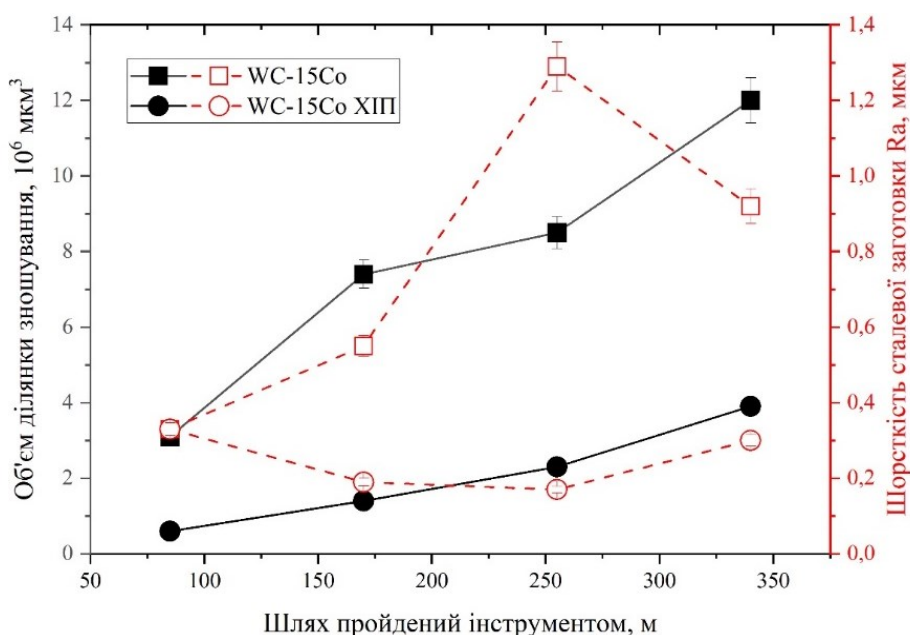


Рисунок 5.15 – Зношування інструменту з твердого сплаву WC-15Co, одержаного одночасним пресуванням і ХІП, та зміна шорсткості сталевих заготовок в залежності від пройденого ним шляху

Шорсткість заготовки зі сталі 45 наприкінці пройденого вигладжувачами шляху корелює з рівнем зношування інструментів з твердого сплаву (рис. 5.15), які не піддавали та піддавали ХІП, а отже, краща стійкість до зношування інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, підвищує продуктивність (термін експлуатації) інструменту з цього матеріалу.

## Висновки до розділу 5

1. У роботі вперше експериментально встановлено, що ХІП неспечених заготовок з твердого сплаву WC-6Co призвело до підвищення стійкості до зношування інструменту, виготовленого з цього матеріалу. Після тертя породоруйнівної вставки з твердого сплаву, який не піддавали ХІП, об'єм керн Торезького пісковику, ширина області зношування крайки на робочій поверхні інструменту становила 0,75 мм. Водночас, ширина області зношування крайки на інструменті зі сплаву, який піддавали ХІП, була на 16 % меншою з показником в 0,63 мм. Показано, що зношування відбувалось за двома різними механізмами.

Більш інтенсивне, адгезійне зношування було притаманне інструменту з твердого сплаву, який не піддавали ХІП, а поступове викришування окремих зерен WC – основним механізмом зношування інструменту зі сплаву, який піддавали ХІП.

2. У ході експлуатаційного випробування твердого сплаву WC-8Co в якості матеріалу різців для обробки сірого чавуну точінням було встановлено, що інструмент зі сплаву, який піддавали ХІП, показав найвищу стійкість до зношування. Довжина зношеної області робочої крайки різця, виготовленого з твердого сплаву, який піддавали ХІП, була найкоротшою та рівна 0,14 мкм, що в 3 рази менше у порівнянні з тим же показником для сплаву, одержаного одночасним пресуванням та більш ніж у 2 рази менше порівняно з довжиною зношеної області робочої крайки на різці, одержаного зі сплаву, який додатково, після спікання, піддавали обробці ГІП.

3. Вперше показано, що інструмент з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП до спікання, має вищу стійкість за пластичного поверхневого деформування ним заготовки зі сталі 45 порівняно з інструментом, який не піддавали ХІП. Довша вісь еліптичної плями зношування на робочій поверхні інструменту, який піддавали ХІП, була рівна 0,9 мм, що на 44 % коротше порівняно з тим же параметром на робочій поверхні вигладжувача, який не піддавали ХІП. Зношування інструменту з твердого сплаву, який не піддавали ХІП, переважно відбувалось за рахунок виривання кластерів зерен WC та Co разом з налиплим адгезійним шаром матеріалу сталеві заготовки. За рахунок поступового викришування окремих зерен WC відбувалось зношування інструменту з твердого сплаву, який піддавали ХІП. Краща стійкість інструменту з твердого сплаву, який піддавали ХІП, відобразилась на здатності забезпечувати високу якість оброблюваної поверхні сталеві заготовки протягом довшого часу порівняно з інструментом, який не піддавали ХІП.

4. За інших рівних умов, інструменти з вольфрамокобальтових твердих сплавів, які піддавали ХІП, під час експлуатаційних випробувань показали кращу стійкість до зношування порівняно з інструментами з тої ж сировини, одержаними традиційною технологією, та тими, які після спікання піддавали обробці ГІП.

## **6 ВПЛИВ ОБРОБКИ ВИСОКИМ ГІДРОСТАТИЧНИМ ТИСКОМ СПЕЧЕНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА КОМПЛЕКС ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Через енергоємність процесів та зміну структури поверхневих шарів твердого сплаву обробка печених виробів з цих матеріалів, здебільшого, потребує значних затрат, а вироби після неї часто потребують додаткової механічної обробки. Обробка високим гідростатичним тиском (ВГТ) деформуючого інструменту з твердого сплаву WC-15Co проводилася вже після кінцевого доведення поліруванням робочої поверхні вигладжувача. Операція обробки ВГТ проводилася у камері високого тиску, встановленій на універсальну випробувальну машину (прес), шляхом стиснення робочої рідини в камері штоком, що був закріплений на верхню рухому траверсу пресу, обробка проводилася за кімнатної температури. Інструмент з твердого сплаву під дією ВГТ в 400 МПа, що застосовувався протягом 30 секунд, зазнавав механічних навантажень.

### **6.1 Вплив обробки високим гідростатичним тиском на структуру та механічні властивості твердого сплаву WC-15Co**

Як видно з рисунку 6.1 в інструменті з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, інтенсивність дифракції площин ГЦП поліморфної модифікації кобальту зросла, а дифракція площин ГЦК поліморфної модифікації кобальту знизилася, що свідчить про збільшення кількості ГЦП кобальту по відношенню до загального об'єму кобальту в обробленому сплаві порівняно з необробленим. Вочевидь, внаслідок різниці коефіцієнтів стиснення WC ( $2,53 \cdot 10^{12} \text{ Па}^{-1}$ ) та Co ( $6,00 \cdot 10^{12} \text{ Па}^{-1}$ ) [156] та різної зміни об'єму Co та WC під час обтиснення ВГТ у цих фазах виникали напруження. На границі із зернами WC у кобальті локалізуються найвищі напруження [70], [157]. У подальшому, з підвищенням до 400 МПа та витримкою ВГТ, ймовірно, ці напруження ініціювали зародження лінійних дефектів, що поширювалися системами ковзання ГЦК-Co [65]

та реалізувалися у дефекти пакування кристалічної ґратки. Схожий механізм утворення ГЦП-Со з дефектів пакування у структурі ГЦК-Со під час накладання зовнішнього механічного впливу, або, навіть, силами внутрішніх термічних напружень описаний у ряді робіт [62], [65], [119], [158].

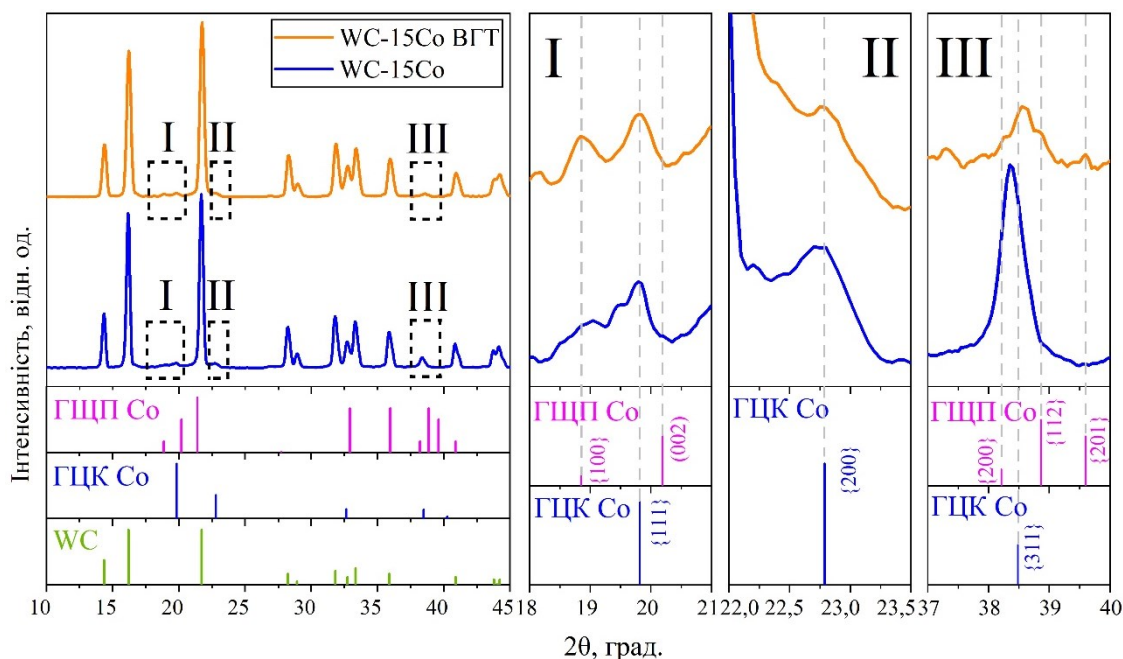


Рисунок 6.1 – Дифрактограми (МоК $\alpha$  випромінювання) спечених інструментів з твердого сплаву WC–15Co, який піддавали та не піддавали обробці ВГТ

Відомо, що ГЦК Со за кімнатної температури є метастабільним, але ряд елементів, включаючи W та C, стабілізують цю модифікацію в WC-Co твердих сплавах [5]. У сплаві WC-15Co, який не проходив обробку ВГТ, асиметрична форма рефлексу, який відповідає площинам  $\{111\}$  ГЦК кобальту та додаткові суміжні рефлекси можуть свідчити про наявність твердих розчинів вольфраму та вуглецю в кобальті [51]. У зразку, який пройшов обробку ВГТ, можна спостерігати розділення рефлексів  $\{100\}$  ГЦП модифікації та  $\{111\}$  ГЦК модифікації кобальту.

Твердість за Віккерсом, виміряна на поверхні обробленого ВГТ спеченого твердого сплаву WC-15Co, була на 14 % нижчою, порівняно з твердістю необробленого композиту. Для детального аналізу розподілу твердості по об'єму спеченого сплаву після обробки ВГТ декілька зразків, що мали форму прямокутної призми, було розрізано навпіл, поверхня поперечного перерізу була відполірована

для подальших досліджень (рис. 6.2). Твердість за Віккерсом сплаву, який не піддавали обробці, була рівною у кожній вимірюваній точці, значення твердості варіювались у межах похибки.

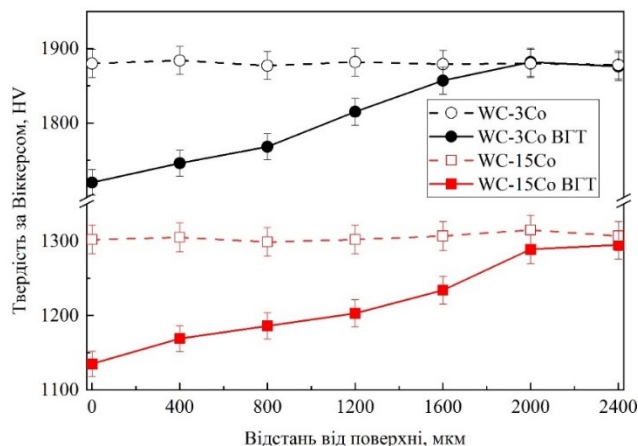
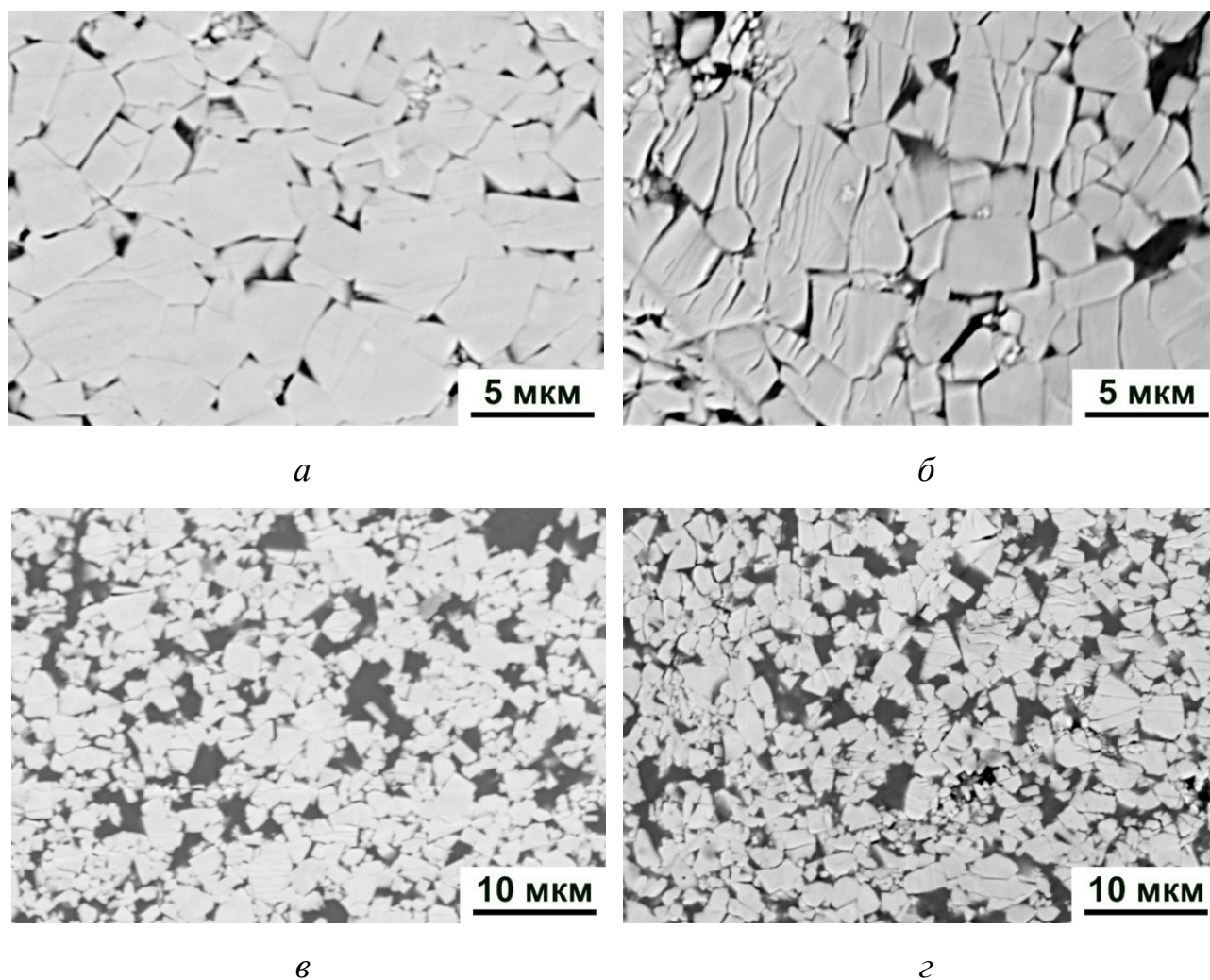


Рисунок 6.2 – Розподіл твердості в поперечному перерізі твердих сплавів WC-3Co і WC-15Co до та після обробки ВГТ

Показано, що в зразках з твердого сплаву WC-15Co з квадратним перерізом і розміром сторін 6 мм твердість у центрі перерізу була майже рівною твердості необробленого сплаву. Починаючи від центру площини перерізу, твердість, що вимірювалась через кожні 400 мкм, поступово зменшувалась до значення, рівного твердості бічної поверхні. Ідентична тенденція зниження твердості та її зміна по об'єму зразків також спостерігалась у твердому сплаві WC-3Co, який після спікання піддавали обробці ВГТ. Твердість обробленого сплаву WC-3Co після обробки була на 8 % меншою порівняно з необробленим сплавом (рис. 6.2). Не слід нехтувати фактором впливу морфології карбідного скелету та станом границь розділу WC/WC і WC/Co, які, ймовірно, змінила обробка ВГТ, на формування механічних та експлуатаційних властивостей твердих сплавів WC-Co [159]. Зниження твердості, вірогідно, зумовлене порушенням цілісності каркасної структури карбідного скелету, та проявлялося менше в сплаві з меншим вмістом кобальту та більш розвиненим карбідним скелетом. Слід зазначити, що твердість за шкалою А, виміряна методом Рокквелла, не змінювалась після обробки ВГТ. Ймовірно, зміну твердості за Рокквелом у зразках після обробки ВГТ не вдалося

відслідкувати через вдвічі вище навантаження на індентор порівняно з випробуванням твердості за Віккерсом та принципово різним механізмом супротиву під час індентування алмазною чотиригранною пірамідкою та конусом. Як і у випадку твердих сплавів WC-6Co (рис. 5.4 б), WC-8Co (рис. 4.7 б) і WC-15Co (рис. 4.21 б), які піддавали ХП, так і у випадку сплавів WC-3Co (рис. 6.3 б) і WC-15Co (рис. 6.3 з), які піддавали обробці ВГТ, у відбитку від індентору Віккерса зерна WC були розтріскані, що, опосередковано, вказує на збільшення кількості ГЦП-Со у сплавах та зміну поведінки взаємодії складових системи WC-Co під час деформування.



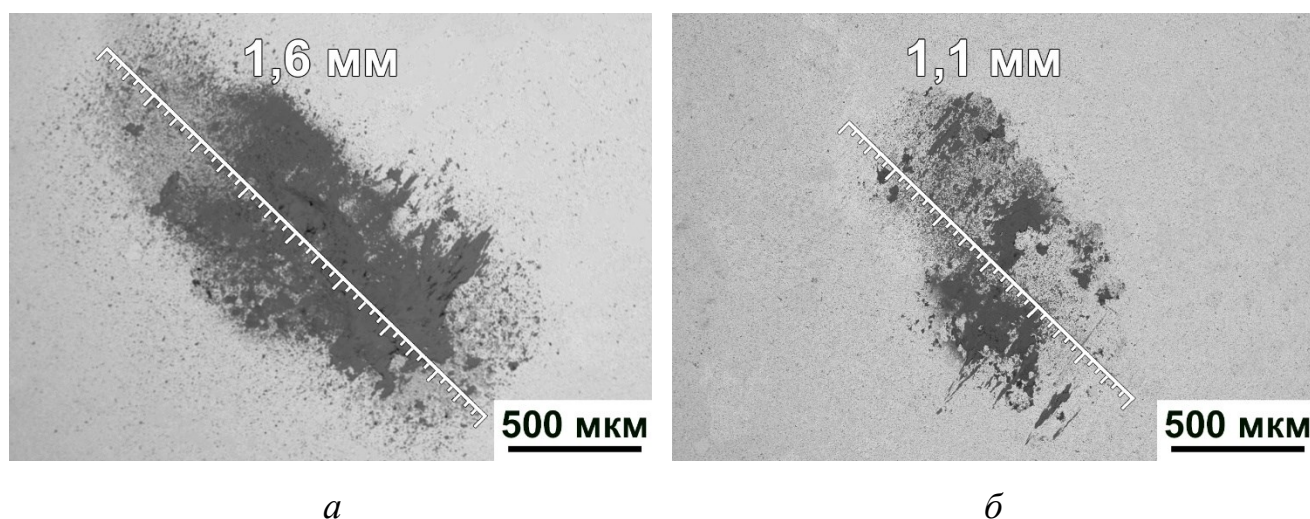
*а* – необроблений WC-3Co; *б* – оброблений ВГТ WC-3Co; *в* – необроблений WC-15Co; *з* – оброблений ВГТ WC-15Co

Рисунок 6.3 – Знімки структур всередині відбитку від індентору зразків твердого сплаву WC-3Co і WC-15Co

З результатів можна свідчити, що обробка ВГТ твердих сплавів має поверхневий характер дії, а її вплив зменшується по мірі віддалення від поверхні на яку діє ВГТ. Таким чином стає можливим створення градієнтних твердих сплавів зі змінними властивостями по об'єму виробів з цих матеріалів.

## 6.2 Вплив обробки високим гідростатичним тиском твердого сплаву WC-15Co на зносостійкість інструменту з цього матеріалу

На рисунку 6.4 зображені знімки плям зношування на робочих поверхнях інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали та піддавали обробці ВГТ.

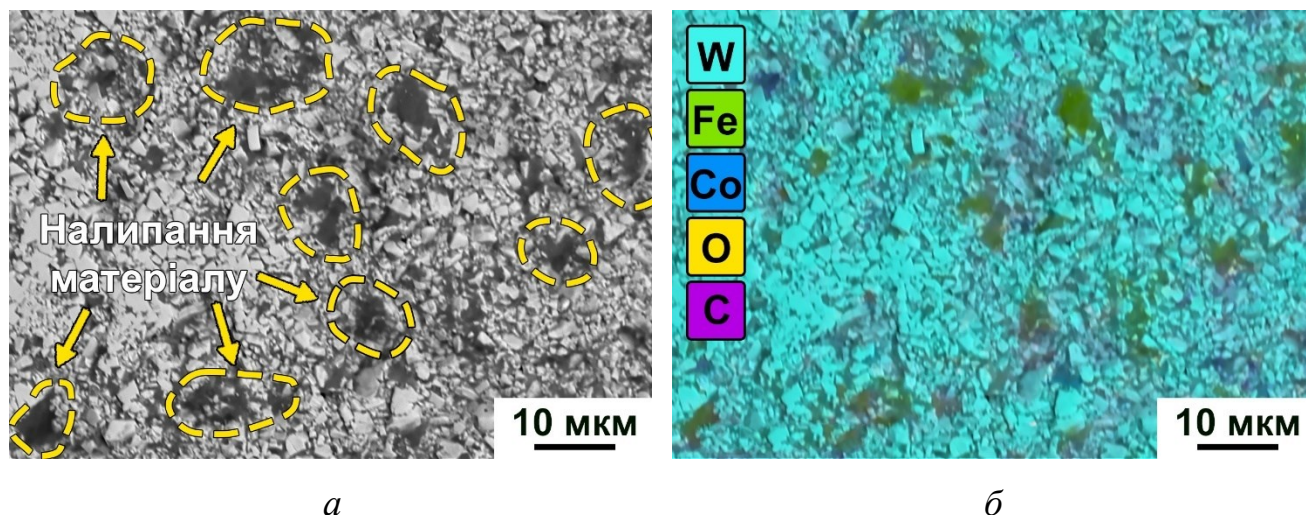


*a* – поверхня зразку, який не піддавали обробці; *б* – поверхня зразку, який піддавали обробці ВГТ

Рисунок 6.4 – Зображення загального вигляду плям зношування на робочих поверхнях вигладжуючого інструменту з твердого сплаву WC-15Co

Розмір довшої осі еліптичної плями тертя на робочих поверхнях вигладжувачів з твердого сплаву WC-15Co, які не піддавали обробці, в середньому, в 1,5 рази більший порівняно з довжиною цього ж показнику на вигладжувачі, який піддавали обробці ВГТ. Зношування інструменту з необробленого твердого сплаву WC-15Co, переважно, відбувалося за рахунок виривання масивних кластерів зерен WC та Co

з робочої поверхні (рис. 6.5) внаслідок реалізації трьох стадій – адгезійного налипання матеріалу сталевोї заготовки, пластичної деформації поверхневих шарів робочої поверхні інструменту та відривання деформованого об'єму матеріалу вигладжувача. Механізм зношування більш детально описаний в попередньому розділі, в якому порівнювалася зносостійкість інструменту з цього ж матеріалу із зносостійкістю інструменту, одержаного із застосуванням ХП.

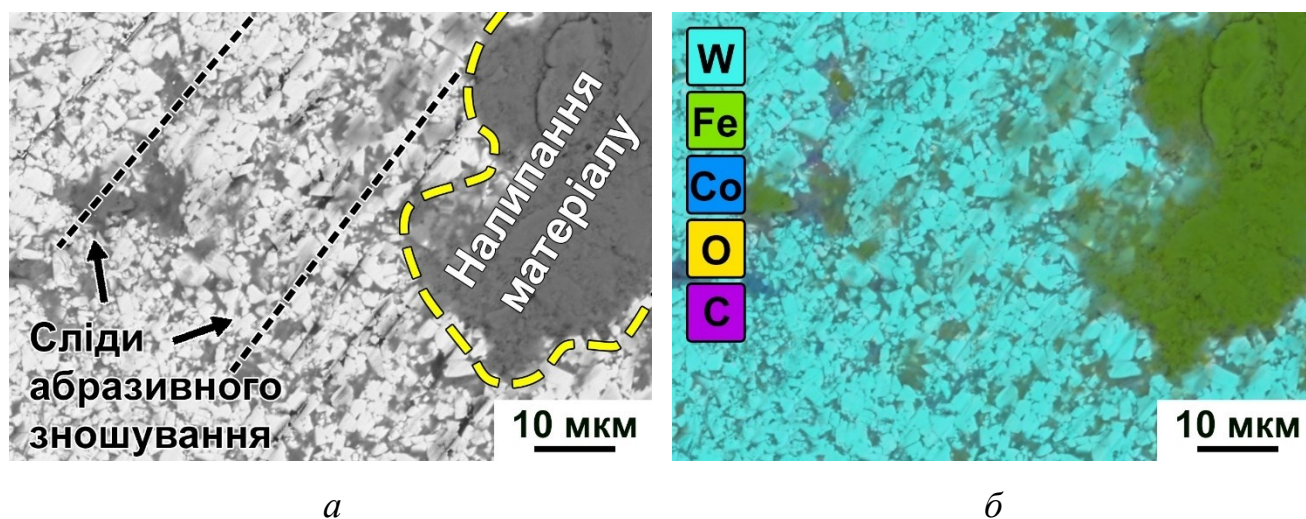


*а* – характерні сліди налипання мікрочастинок сталевої заготовки; *б* – мапа візуального розподілу хімічних елементів області поверхні зі знімку ліворуч

Рисунок 6.5 – Знімки контакту тертя робочої поверхні вигладжувача з необробленого твердого сплаву WC-15Co

Після випробування на робочій поверхні інструменту, який піддавали обробці ВГТ, чітко спостерігаються лінії – сліди абразивного зношування (рис. 6.6). Однак, на робочій поверхні слідів викришування масивів матеріалу не спостерігалось. Як видно з рисунку 6.6 *б*, налипання матеріалу заготовки на поверхню інструменту, який піддавали обробці ВГТ, також відбувалося, проте, його сліди повторюють сліди абразивних канавок. Ймовірно, мікрочастинки оброблюваної сталі механічно зчіплюються з твердим сплавом у місцях з підвищеною рельєфністю. Ані виривання кластерів твердого сплаву, ані повсюдного розтріскування зерен WC на інструменті з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, не спостерігалось. Налипання матеріалу сталевої заготовки, вірогідно, також

відбувалося в областях викришування зерен WC з робочої поверхні інструменту, оскільки такі місця є задирами, за які зачіплюється сталь у процесі обробки вигладжуванням. Місцями зношування могли слугувати ділянки твердого сплаву, в яких кобальт знаходиться у ГЦК структурі, адже вміст цієї кристалічної модифікації Co в сплавах був досить значним (рис. 6.1).



*а* – характерні сліди налипання мікрочастинок сталевий заготовки; *б* – мапа розподілу хімічних елементів області поверхні зі знімку ліворуч

Рисунок 6.6 – Знімки контакту тертя робочої поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ

На рисунку 6.7 зображені детальні знімки поверхонь тертя деформуючих інструментів з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали та не піддавали обробці ВГТ. На СЕМ знімках поверхонь видно, що механізми зношування інструменту двох серій суттєво відрізняються. Після випробування на робочій поверхні інструменту, який не піддавали обробці ВГТ (рис. 6.7 *а*), помітні виривання матеріалу, що вказує на характерні сліди адгезійного зношування. З аналізу тривимірної мапи поверхні (рис. 6.7 *б*) можна констатувати відсутність характерної для вихідного стану інструменту сферичної форми робочої поверхні. Площина, що присутня на поверхні інструменту, який не піддавали обробці ВГТ, утворилася внаслідок зношування матеріалу. Різниця між найнижчою та найвищою точками на тривимірній мапі профілю складала 17 мкм. Додатна зміна висоти свідчить про

наявні виступи, що відповідає ділянкам налипання матеріалу оброблюваної заготовки, від'ємна зміна висоти – вирививання масивів твердого сплаву, що утворилися внаслідок адгезійного зношування інструменту (рис. 6.7 *а, б*). Висота таких западин та виступів відносно плоскої частини приблизно рівна 7 мкм.

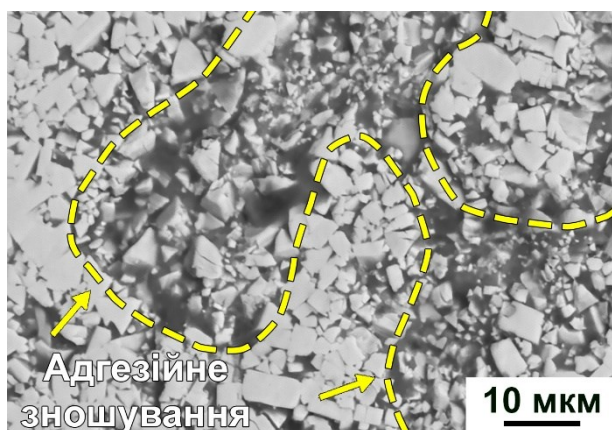
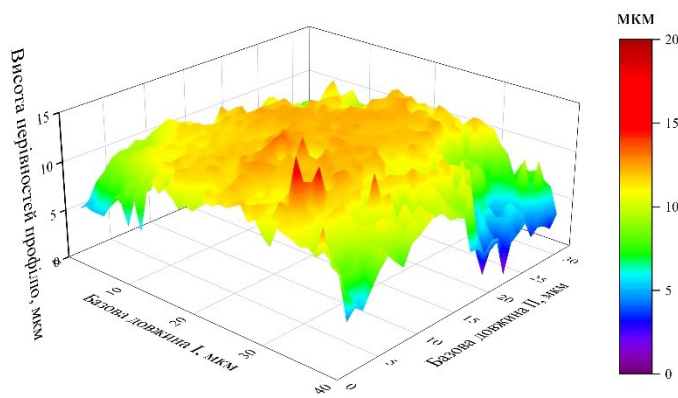
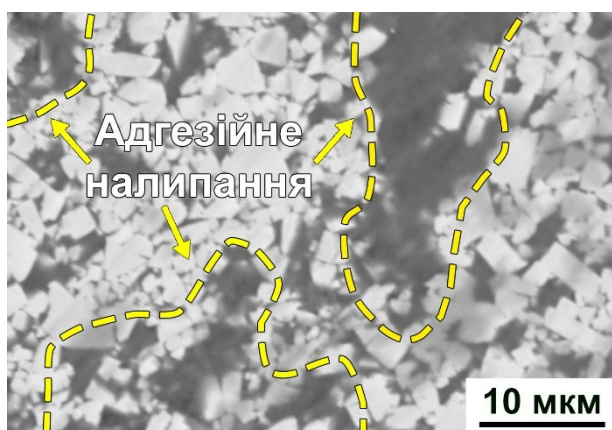
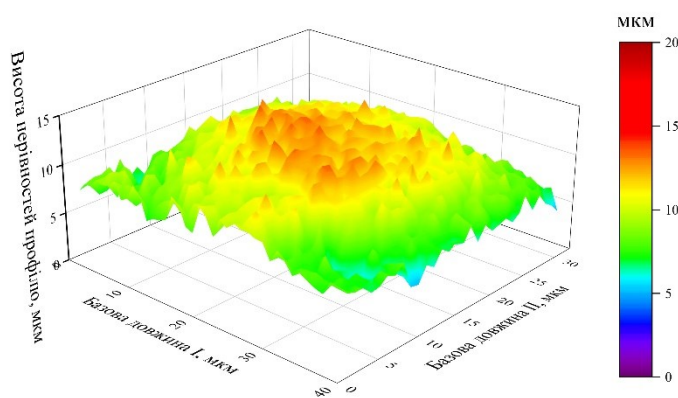
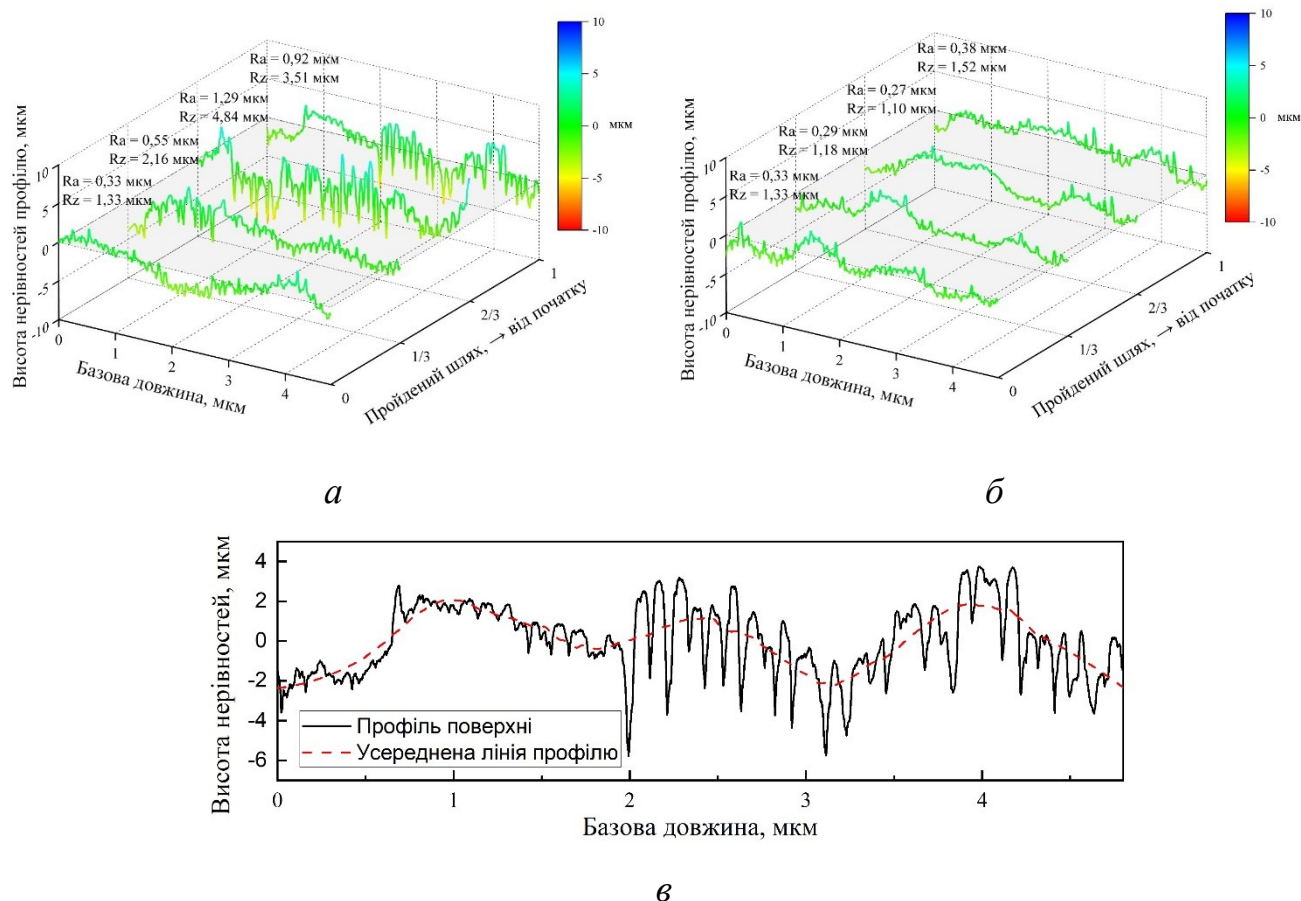
*а**б**в**г*

Рисунок 6.7 – Детальні знімки робочих поверхонь та тривимірні топографії відповідних ділянок інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали обробці (*а, б*) та піддавали обробці ВГТ (*в, г*)

Для інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, характерною є гладка робоча поверхня (рис. 6.7 *в*) з відсутніми різкими перепадами висоти тривимірного профілю, що реєструвався інтерференційним методом (рис. 6.7 *г*). Різниця між найвіддаленішими точками на топограмах, в середньому, складала 9 мкм, тривимірний профіль близький по формі до частини сфери.

Малочисельні виступи відповідають областям налипання матеріалу оброблюваної заготовки.

Профілограми, оброблених вигладжуванням поверхонь сталі 45, зображені на рисунку 6.8. Помітна суттєва різниця зміни профілів поверхні оброблюваної сталевий заготовки в процесі вигладжування.



*a, в* – після вигладжування необробленим інструментом; *б* – після вигладжування обробленого ВГТ інструментом

Рисунок 6.8 – Профілограми, зняті на різних ділянках поверхні сталевий заготовки після вигладжування інструментом з твердого сплаву WC-15Co

На початку шляху вигладжування шорсткість заготовки для обох серій деформуючого інструменту була рівною та складала  $Ra = 0,33 \text{ мкм}$ , даний показник співставний за якістю отримуваної поверхні з обробкою шліфуванням, притиркою. У процесі вигладжування шорсткість сталевий заготовки, яку оброблював

оброблений ВГТ твердосплавний інструмент (рис. 6.8 *а*), підвищилася втричі до показника  $Ra = 0,92$  мкм під кінець шляху вигладжування, а на декількох проміжних ділянках навіть перевищувала значення  $Ra = 1$  мкм. Це свідчить про появу явищ задирання сталевий заготовки внаслідок зношування твердосплавного інструменту. Чим довший пройдений вигладжувачем шлях – тим більше його зношування і вища шорсткість в оброблюваній заготовці. Під кінець профілограми, що відповідає  $1/3$  пройденого вигладжувачем шляху, реєструвалася хвилеподібна зміна профілю (рис. 6.8 *в*). Поява таких ділянок на профілограмах пов'язана з явищем наростування – налипання мікрочастинок оброблюваної сталевий заготовки на робочу поверхню твердосплавного вигладжувача.

Ріст висоти профілю оброблюваної вигладжувачем поверхні зумовлений збільшенням маси матеріалу сталевий заготовки, зчепленого з робочою поверхнею інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали обробці ВГТ. На ділянках, де реєструвався ріст хвилеподібної форми профілю в процесі вигладжування, з'являвся характерний високочастотний звук, подібний до звуку, що виникає під час різання. Зі збільшенням маси мікрочастинок сталі 45 на робочій поверхні вигладжувача звук посилювався. На профілограмах (рис. 6.8 *а, в*) найвищі точки відповідають максимальній масі наросту, що утворився на поверхні інструменту в процесі вигладжування. Щойно звук зникав, висота профілю відносно нульової лінії значно знижувалась, шорсткість оброблюваної вигладжуванням поверхні росла. Зареєстровані значення та прямі спостереження вказують на те, що за досягнення критичної маси зчепленого з інструментом оброблюваного матеріалу нарост відривався з робочої поверхні вигладжувача. Ймовірно, відрив наростів з поверхні інструменту супроводжувався вириванням об'ємів матеріалу вигладжувача, а саме масивів зерен WC та Co (рис. 6.5, рис. 6.7 *а, б*). Після проходження половини загального шляху вигладжування явище налипання набувало монотонного характеру, хвилі повторювалися, шорсткість дедалі зростала (рис. 6.8 *а, в*). Підвищення рельєфності поверхні вигладжувача (рис. 6.7 *б*), закономірно, супроводжувалося підвищенням коефіцієнта тертя у парі твердий сплав – сталь. Утворені впадини задирали оброблювану заготовку, що, у

свою чергу, супроводжувалося механічним закріпленням мікрочастинок сталі 45 на оголених, рельєфній поверхні твердого сплаву (рис. 6.5 б). Інтенсифікація адгезійного типу зношування інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який не піддавали обробці, та падіння якості обробленої вигладжувачем поверхні почалися приблизно на половині шляху. Це вказує на те, що вигладжувач з необробленого твердого сплаву не забезпечував достатньої якості поверхні, а його подальше використання в якості деформуючого інструменту стало неможливим. Під час огляду плям тертя на зразку, який не піддавали обробці (рис. 6.5 а, рис 6.7 а), сліди абразивного зношування відшукати не вдалось. Схожий механізм зношування твердого сплаву в процесі вигладжування реєструвався й в інших роботах [154], [160], [161].

Незначна зміна форми профілю оброблюваної вигладжуванням поверхні сталі 45 на профілограмах, представлені на рисунку 6.8 б, ймовірно, обумовлена спадкуванням поверхні, залишеної після точіння.

Підвищена зносостійкість позитивно вплинула на якість оброблюваної поверхні (рис. 6.9).

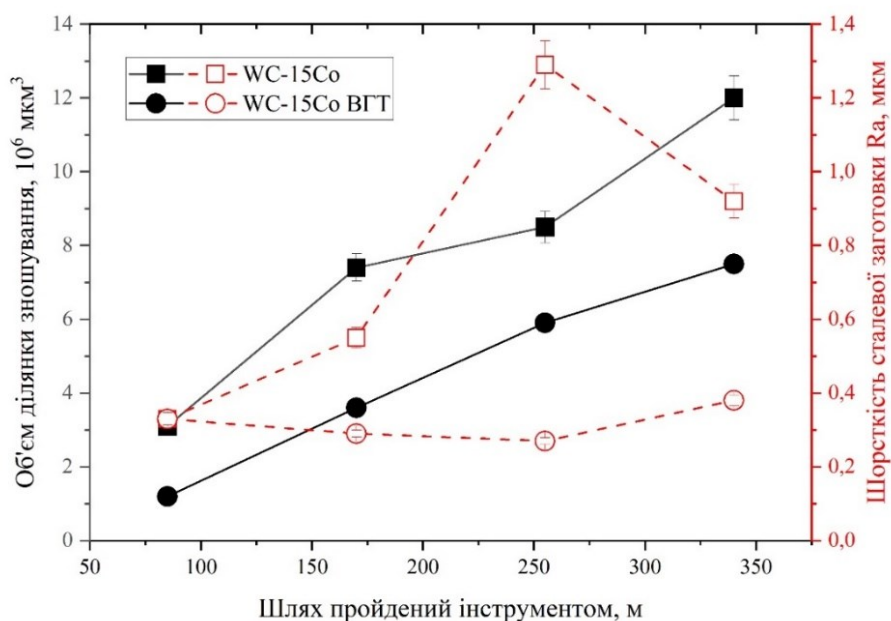


Рисунок 6.9 – Зношування інструменту з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали та не піддавали обробці ВГТ, та зміна шорсткості сталевих заготовок в залежності від пройденого шляху

Шорсткість, виміряна в кінці пройденого вигладжувачем шляху в 2,5 рази нижча в сплаві, який піддавали обробці ВГТ, у порівнянні з шорсткістю на тій самій ділянці після вигладжування необробленим інструментом. Основним фактором підвищення зносостійкості сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, є збільшення кількості ГЦП поліморфної модифікації кобальту в зв'язку з перебігом мартенситного ГЦК→ГЦП фазового перетворення в його об'ємі. Збільшення часу експлуатації та забезпечення заданої якості оброблюваної поверхні протягом усього часу обробки є цільовими критеріями покращення твердосплавного інструменту. У порівнянні з необробленим твердим сплавом WC-15Co, оброблений високим гідростатичним тиском інструмент показав кращу стійкість до зношування під час вигладжування. Довша вісь еліптичної плями на зразку WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, одержаної у процесі тертя, на 31% (майже на третину) менша, у порівнянні з необробленим зразком.

### **Висновки до розділу 6**

1. Вперше експериментально встановлено, що обробка ВГТ спеченого твердого сплаву WC-15Co ініціює в кобальтовій матриці мартенситне фазове перетворення та зміну типу кристалічної ґратки значного об'єму кобальту з ГЦК на ГЦП.

2. Показано, що обробка ВГТ має поверхневий вплив, формуючи матеріал з градієнтом властивостей по об'єму. Так, встановлено, що твердість поверхні твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ після спікання, на 170 МПа менша, у порівнянні з необробленим сплавом, та поступово зростає до значення 1300 МПа, виміряного на відстані 2,4 мм від поверхні, що є рівним твердості композиту, який не піддавали обробці. Границя міцності твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, зросла на 7 % порівняно з міцністю сплаву, який не піддавали обробці.

3. Встановлено, що обробка ВГТ твердого сплаву сприяла підвищенню зносостійкості під час холодного пластичного поверхневого деформування інструментом з цього матеріалу заготовки зі сталі 45. Показано, що довжина осі

еліптичної плями зношування на робочій поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ВГТ, на 31 % менша порівняно з тим же показником для вигладжувача, який не піддавали ВГТ.

4. Вища зносостійкість твердого сплаву, який піддавали обробці ВГТ, відобразилась на здатності забезпечувати високу якість оброблюваної поверхні сталевій заготовки протягом довшого часу, порівняно зі сплавом, який не піддавали обробці, що є необхідним фактором в підвищенні продуктивності інструменту, одержаного з цього матеріалу.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Уперше, в рамках узагальненого аналізу серії фізичних та натурних виробничих експериментів, встановлена доцільність застосування технологій холодного ізостатичного пресування та обробки високим гідростатичним тиском для одержання вольфрамокобальтових твердих сплавів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

1. Показано, що ХІП сформувало відмінну структуру неспеченого твердого сплаву, особливістю якої були відсутність порожнин між гранулами та зруйновані найкрупніші частинки WC, порівняно зі структурою компакту, одержаного одновісним пресуванням, якій дані зміни не були притаманні. Встановлено взаємозв'язок між змінами в структурі неспечених композитів, спричинених ХІП, та формуванням структури спечених твердих сплавів. Показано, що середній розмір зерен WC в твердому сплаві WC-8Co, який піддавали ХІП, зменшився на 23 % порівняно з тим же сплавом, одержаним одновісним пресуванням.

2. Уперше встановлено, що ХІП неспечених сплавів, одержаних одновісним пресуванням, ще на стадії компактування сформувало умови, що забезпечили зміну фазового складу спечених твердих сплавів. Так, переважаючою поліморфною модифікацією, в якій знаходився кобальт в спечених твердих сплавах WC-8Co та WC-15Co, які піддавали ХІП, була гексагональна на противагу кубічній, яка була основною у сплавах, одержаних одновісним пресуванням.

3. Встановлено закономірності впливу зміни фазового складу та розміру структурних складових твердих сплавів WC-8Co та WC-15Co, які піддавали ХІП до спікання, на формування комплексу фізико-механічних властивостей цих матеріалів. Так, ріст границі міцності при триточковому згині та твердості сплаву WC-8Co, який піддавали ХІП, сягнув 9 % зі значенням 1980 МПа та 2 одиниць за шкалою HRA, відповідно. Спричинений зміною переважаючої поліморфної модифікації кобальту з ГЦК структури на ГЦП структуру, ріст границі міцності та твердості сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, сягнув 13 % зі значенням 2410 МПа та 1 одиниці за шкалою HRA, відповідно.

4. Уперше показано, що застосування ХІП до неспеченого твердого сплаву WC-8Co, легованого 0,3 мас. % VC (інгібітором росту зерен), спричинило утворення бімодальної структури спеченого сплаву з появою осередків з підвищеним вмістом кобальту та сприяло зменшенню середнього розміру зерен WC на 15 %, порівняно з тим же сплавом, одержаним одночасним пресуванням. Встановлено, що твердий сплав WC-8Co-0,3VC, який піддавали ХІП, мав в півтора рази вищу тріщиностійкість, яка сягала  $15,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , що, враховуючи утворення складного карбіду  $(V,W)C_x$  у структурі композиту, є атиповим для сплавів, легованих інгібіторами росту зерен WC.

5. Уперше експериментально встановлено, що інструмент, а саме: породоруйнівні вставки з твердого сплаву WC-6Co, різці з твердого сплаву WC-8Co і вигладжувачі з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП до спікання, порівняно з тим же інструментом, одержаним одночасним пресуванням, показав підвищену зносостійкість в умовах руйнування керну Торезького пісковику, точіння чавунної заготовки та холодного пластичного поверхневого деформування сталі 45, відповідно. Було встановлено, що ширина ділянки зношування на робочій поверхні породоруйнівної вставки з твердого сплаву WC-6Co, яку піддавали ХІП до спікання, була на 16 % меншою, порівняно з тим же параметром, виміряним на робочій поверхні вставки, одержаної одночасним пресуванням. Довжина ділянки зношування на робочій країці різця з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, була на 67 % меншою, порівняно з тим же параметром, виміряним на робочій країці різця, одержаного одночасним пресуванням. На 44 % була коротшою вісь еліптичної плями зношування на робочій поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали ХІП, порівняно з тим же параметром на робочій поверхні вигладжувача, одержаного одночасним пресуванням.

6. Уперше продемонстровано, що застосування обробки високим гідростатичним тиском в 400 МПа до спеченого твердого сплаву WC-15Co призвело до зміни фазового складу та підвищення зносостійкості інструменту з цього матеріалу. Так, вперше експериментально встановлено, що обробка ВГТ ініціювала мартенситне фазове перетворення у кобальті, що призвело до зростання кількості

його ГЦП поліморфної модифікації у твердому сплаві WC-15Co. Зміна фазового складу сплаву відобразилась у підвищенні стійкості інструменту з цього матеріалу до зношування під час холодного пластичного поверхневого деформування сталі 45. Так, показано, що довжина осі еліптичної плями зношування на робочій поверхні вигладжувача з твердого сплаву WC-15Co, який піддавали обробці ВГТ, була на 31 % меншою порівняно з тим же параметром, виміряним на робочій поверхні вигладжувача зі сплаву, який не піддавали обробці.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Schwarzdopf P. Cemented carbides / P. Schwarzdopf. – [Б. м.] : Macmillan, 1960.
2. Cemented carbide microstructures: a review [Електронний ресурс] / José García [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Т. 80. – С. 40–68. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.
3. Konyashin I. Cemented Carbides / Igor Konyashin, Bernd Ries. – [Б. м.] : Elsevier, 2022. – 340 с.
4. Enhanced high temperature mechanical properties of WC-Co cemented carbides by VC addition [Електронний ресурс] / Xiangkun Li [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – С. 106355. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106355> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.
5. Complexions in WC-Co cemented carbides [Електронний ресурс] / Xingwei Liu [та ін.] // Acta Materialia. – 2018. – Т. 149. – С. 164–178. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.018> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.
6. Budin S. The Effect of Adding Carbon and Vanadium Carbide on Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-Fine WC-Co Composite [Електронний ресурс] / Salina Budin, Koay Mei Hyie, Mohd Asri Selamat // Journal of Mechanical Engineering. – 2018. – Т. 5, № 3. – С. 25–36. – Режим доступу: <https://ir.uitm.edu.my/id/eprint/39417/1/39417.pdf> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.
7. Preparation and properties of the VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/TaC doped ultrafine WC-Co tool material by spark plasma sintering [Електронний ресурс] / Boxiang Wang [та ін.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 816. – С. 152598. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152598> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

8. Effects of Vanadium Carbide on Sintered WC-10% Co Produced by Micro-powder Injection Molding [Електронний ресурс] / Yee Ning Wong [та ін.] // Sains Malaysiana. – 2015. – Т. 44, № 8. – С. 1175–1181. – Режим доступу: <https://doi.org/10.17576/jsm-2015-4408-14> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.
9. Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC–Co sintered cemented carbides [Електронний ресурс] / F. Arenas [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1999. – Т. 17, № 1-3. – С. 91–97. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0263-4368\(98\)00061-4](https://doi.org/10.1016/s0263-4368(98)00061-4) (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.
10. Influence of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and VC Content on WC Grain Size, WC Shape and Mechanical Properties of WC–6.0 wt. % Co Cemented Carbides [Електронний ресурс] / Chao Yin [та ін.] // Materials. – 2021. – Т. 14, № 6. – С. 1551. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/ma14061551> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.
11. Padmakumar M. A review on cryogenic treatment of tungsten carbide (WC-Co) tool material [Електронний ресурс] / M. Padmakumar, D. Dinakaran // Materials and Manufacturing Processes. – 2020. – С. 1–23. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1843668> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.
12. Effect of deep cryogenic treatment on the fracture toughness and wear resistance of WC-Co cemented carbides [Електронний ресурс] / Zeju Weng [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Т. 85. – С. 105059. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105059> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.
13. Effectiveness of cryogenic treatment on cutting tool inserts: A review [Електронний ресурс] / Moganapriya Chinnasamy [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Т. 108. – С. 105946. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105946> (дата звернення: 30.12.2024). – Назва з екрана.

14. Binder phase strengthening of WC–Co alloy through post-sintering treatment [Електронний ресурс] / Li Zhang [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Т. 50. – С. 31–36. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.031> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

15. Microstructural and Tribological Characterization of Cryogenic Treated WC-Co Cutting Bits under Different Holding Times for Rock Cutting Applications [Електронний ресурс] / Moganapriya Chinnasamy [та ін.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2023. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08291-9> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

16. Liu D. Effects of deep cryogenic treatment on WC-Co cutter performances in milling of superalloy GH536 [Електронний ресурс] / Dong Liu, Li Gao, Peng Zhou // Advances in Mechanical Engineering. – 2020. – Т. 12, № 5. – С. 168781402091849. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1177/1687814020918494> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

17. Implications of cryogenic treatment on microstructure, phase formation, mechanical and tribological properties of tungsten carbide cutting bits with varying cobalt content for mining applications [Електронний ресурс] / Moganapriya Chinnasamy [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – Т. 117. – С. 106421. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106421> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

18. Metallurgical and mechanical characteristics of cryogenically treated tungsten carbide (WC–Co) [Електронний ресурс] / Simranpreet Singh Gill [та ін.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2011. – Т. 58, № 1-4. – С. 119–131. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s00170-011-3369-4> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

19. Residual stress evolution enhanced martensite phase transition and texture development in cryogenic-tempered WC-Co ultra-coarse grained cemented carbide [Електронний ресурс] / Tao Hua [та ін.] // Materials Science and Engineering: A. –

2022. – Т. 834. – С. 142592. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142592> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

20. Effects of deep cryogenic treatment on microstructure and properties of WC–11Co cemented carbides with various carbon contents [Електронний ресурс] / Chen-hui XIE [та ін.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Т. 25, № 9. – С. 3023–3028. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(15\)63929-2](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(15)63929-2) (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

21. Arunkarthikeyan K. Studies on the impact of soaking time on a cryogenic processed and post tempered WC-Co insert [Електронний ресурс] / K. Arunkarthikeyan, K. Balamurugan // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Т. 44. – С. 1692–1699. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.869> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

22. Influence of different post treatments on microstructure and properties of WC-Co cemented carbides [Електронний ресурс] / Lining Gu [та ін.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 620. – С. 116–119. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.100> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

23. An investigation of cobalt phase structure in WC–Co cemented carbides before and after deep cryogenic treatment [Електронний ресурс] / Hejia Zhang [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Т. 51. – С. 201–206. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.007> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

24. Effects of deep cryogenic treatment on the microstructure and properties of WC Fe Ni cemented carbides [Електронний ресурс] / Yang Gao [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Т. 58. – С. 42–50. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.03.010> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

25. Influence of Eta-Phase on Wear Behavior of WC-Co Carbides [Електронний ресурс] / A. Formisano [та ін.] // Advances in Tribology. – 2016. – Т.

2016. – С. 1–6. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1155/2016/5063274> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

26. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of ultrafine WC–Co cemented carbide [Електронний ресурс] / Zhongnan Xiang [та ін.] // Metals. – 2019. – Т. 9, № 12. – С. 1302. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/met9121302> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

27. Engel U. Strength improvement of cemented carbides by hot isostatic pressing (HIP) [Електронний ресурс] / Ulf Engel, Heinz Hübner // Journal of Materials Science. – 1978. – Т. 13, № 9. – С. 2003–2012. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/bf00552908> (дата звернення: 15.12.2024). – Назва з екрана.

28. Amberg S. Porosity in Cemented Carbide [Електронний ресурс] / S. Amberg, H. Doxner // Powder Metallurgy. – 1977. – Т. 20, № 1. – С. 1–10. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1179/pom.1977.20.1.1> (дата звернення: 15.12.2024). – Назва з екрана.

29. Akimov G. Ya. Crack resistance of hydrostatically compressed alkaline halide single crystals [Електронний ресурс] / G. Ya Akimov, I. Yu Prokhorov // Strength of Materials. – 1987. – Т. 19, № 7. – С. 896–901. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/bf01523525> (дата звернення: 06.01.2025). – Назва з екрана.

30. Effect of cold isostatic pressing on the synthesis and particle size of lanthanum manganate [Електронний ресурс] / S. Yu Prilipko [та ін.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Т. 47, № 5-6. – С. 284–287. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9017-3> (дата звернення: 06.01.2025). – Назва з екрана.

31. Wear of ceramics based on magnesia- and ceria-stabilized zirconia in dry friction against steel [Електронний ресурс] / G. Ya Akimov [та ін.] // Journal of Friction and Wear. – 2009. – Т. 30, № 5. – С. 373–376. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3103/s1068366609050122> (дата звернення: 06.01.2025). – Назва з екрана.

32. Eksi A. K. Effect of sintering and pressing parameters on the densification of cold isostatically pressed Al and Fe powders [Електронний ресурс] / A. K. Eksi, A.

H. Yuzbasioglu // Materials & Design. – 2007. – Т. 28, № 4. – С. 1364–1368. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.01.018> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

33. The effect of cold isostatic pressing on the sinterability of synthesized HA [Електронний ресурс] / S. Ramesh [та ін.] // Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communications. – 2004. – Т. 16, № 04. – С. 199–204. – Режим доступу: <https://doi.org/10.4015/s101623720400027x> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

34. Eksi A. Hardness and densification behaviour of copper and bronze powders compacted with uniaxial die and cold isostatic pressing processes [Електронний ресурс] / A. Eksi, M. K. Kulekci // Metalurgija. – 2004. – Т. 43, № 2. – С. 129–134. – Режим доступу: <https://hrcak.srce.hr/file/189538> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

35. Effect of Cold Isostatic Pressing On The Physical and Mechanical Properties of Tungsten Heavy Alloys [Електронний ресурс] / A. Abdallah [та ін.] // Journal of Engineering Science and Military Technologies. – 2017. – Т. 17, № 17. – С. 1–12. – Режим доступу: <https://doi.org/10.21608/ejmtc.2017.21724> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

36. Influence of cold isostatic pressing on the magnetic properties of Ni-Zn-Cu ferrite [Електронний ресурс] / Trong Trung Le [та ін.] // AIP Advances. – 2018. – Т. 8, № 4. – С. 047806. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/1.4994210> (дата звернення: 03.01.2025). – Назва з екрана.

37. Powder extrusion molding of nanocrystalline WC-10Co composite cemented carbide [Електронний ресурс] / Shi Xiaoliang [та ін.] // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2006. – Т. 21, № 1. – С. 46–48. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/bf02861468> (дата звернення: 14.12.2024). – Назва з екрана.

38. Cold Compaction and Solid-State Sintering of WC-Co-Based Structures: Experiments and Modeling [Електронний ресурс] / Nathalie Favrot [та ін.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Т. 82, № 5. – С. 1153–1161. – Режим доступу:

- <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01889.x> (дата звернення: 14.12.2024). – Назва з екрана.
39. Cold Isostatic Pressing to Improve the Mechanical Performance of Additively Manufactured Metallic Components [Електронний ресурс] / Isidoro Iván Cuesta [та ін.] // *Materials*. – 2019. – Т. 12, № 15. – С. 2495. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/ma12152495> (дата звернення: 15.12.2024). – Назва з екрана.
40. Progress in Sustainable Recycling and Circular Economy of Tungsten Carbide Hard Metal Scraps for Industry 5.0 and Onwards [Електронний ресурс] / Rahul Kumar [та ін.] // *Sustainability*. – 2023. – Т. 15, № 16. – С. 12249. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/su151612249> (дата звернення: 06.01.2025). – Назва з екрана.
41. Farag S. The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals – A review [Електронний ресурс] / S. Farag, I. Konyashin, B. Ries // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – Т. 77. – С. 12–30. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.07.003> (дата звернення: 19.12.2024). – Назва з екрана.
42. Sadangi R. Some aspects of solid solution grain growth inhibitors in cemented tungsten carbides [Електронний ресурс] / Rajendra Sadangi, Animesh Bose // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2024. – С. 106474. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106474> (дата звернення: 19.12.2024). – Назва з екрана.
43. ISO 4499-2:2020. Hardmetals - Metallographic determination of microstructure - Part 2: Measurement of WC grain size. – На заміну ISO 4499-2:2008 ; чинний від 2020-08-24. – Вид. офіц. – [Б. м.] : Austrian Standards International, 2020. – 17 с.
44. Andrén H.-O. Microstructures of cemented carbides [Електронний ресурс] / Hans-Olof Andrén // *Materials & Design*. – 2001. – Т. 22, № 6. – С. 491–498. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0261-3069\(01\)00006-1](https://doi.org/10.1016/s0261-3069(01)00006-1) (дата звернення: 22.12.2024). – Назва з екрана.

45. Miguel L. Comprehensive Hard Materials [Электронный ресурс] / Luis Miguel, Christoph E. Nebel, Daniele Mari. – [Б. м.] : Elsevier, 2014. – 1806 с. – Режим доступа:

<https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080965284/comprehensive-hard-materials> (дата звернения: 22.12.2024). – Назва з екрана.

46. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials [Электронный ресурс] / A. F. Lisovsky // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1990. – Т. 33, № 8. – С. 1599–1603. – Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(90\)90016-n](https://doi.org/10.1016/0017-9310(90)90016-n) (дата звернения: 03.12.2024). – Назва з екрана.

47. Mannesson K. WC grain growth during sintering of cemented carbides : Experiments and simulations [Электронный ресурс] : doctoral thesis / Mannesson Karin. – [Б. м.], 2011. – Режим доступа: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-32430> (дата звернения: 23.12.2024). – Назва з екрана.

48. Warren R. Microstructural development during the liquid-phase sintering of cemented carbides [Электронный ресурс] / R. Warren, M. B. Waldron // Powder metallurgy. – 1972. – Т. 15, № 30. – С. 166–201. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1179/pom.1972.15.30.005> (дата звернения: 22.12.2024). – Назва з екрана.

49. German R. M. Liquid Phase Sintering [Электронный ресурс] / Randall M. German. – Boston, MA : Springer US, 1985. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3599-1> (дата звернения: 23.12.2024). – Назва з екрана.

50. Eso O. Liquid phase sintering of functionally graded WC–Co composites [Электронный ресурс] / O. Eso, Z. Fang, A. Griffo // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2005. – Т. 23, № 4-6. – С. 233–241. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.017> (дата звернения: 03.12.2024). – Назва з екрана.

51. Preparation of highly toughened Ti(C,N)-based cermets via mechanical activation and subsequent in situ carbothermal reduction [Электронный ресурс] /

Xiangyu Xu [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – Т. 92. – С. 105310. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105310> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

52. Fan P. A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide [Електронний ресурс] / Peng Fan, Z. Zak Fang, Jun Guo // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Т. 36. – С. 2–9. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.006> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

53. Spark Plasma Sintering of WC-Based 10wt%Co Hard Alloy: A Study of Sintering Kinetics and Solid-Phase Processes [Електронний ресурс] / Anastasia A. Buravleva [та ін.] // Materials. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 1091. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/ma15031091> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

54. Effects of nanocomposite grain growth inhibitors and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and mechanical properties of ultrafine cemented carbides [Електронний ресурс] / Hao Jiang [та ін.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Т. 26. – С. 3054–3069. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.118> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

55. Åkesson L. An Experimental and Thermodynamic Study of the Co-W-C System in the Temperature Range 1470–1700 K [Електронний ресурс] / Leif Åkesson // Science of Hard Materials. – Boston, MA, 1983. – С. 71–82. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4319-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4319-6_4) (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

56. Effect of Carbon Content on Microstructure and Mechanical Properties of Cemented Carbides with CoNiFeCr High Entropy Alloy Binder [Електронний ресурс] / Cheng Qian [та ін.] // SSRN Electronic Journal. – 2022. – Режим доступу: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4135088> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

57. Microstructure and properties of coarse-grained WC–10Co cemented carbides with different carbon contents during heat treatments [Електронний ресурс] /

Yuan-Feng Xie [та ін.] // Rare Metals. – 2019. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01276-5> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

58. Berglund L. The Effect of Cooling Rate on Sintered Cemented Carbides [Електронний ресурс] : thesis / Berglund Lina. – [Б. м.], 2020. – Режим доступу: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-288541> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

59. Marshall J. M. The role of tungsten in the Co binder: Effects on WC grain size and hcp–fcc Co in the binder phase [Електронний ресурс] / Jessica M. Marshall, Mathilde Giraudel // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Т. 49. – С. 57–66. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.028> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

60. Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals [Електронний ресурс] / K. P. Mingard [та ін.] // Acta Materialia. – 2011. – Т. 59, № 6. – С. 2277–2290. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.004> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

61. Lisovskii A. F. Cemented Carbides Alloyed with Ruthenium, Osmium, and Rhenium [Електронний ресурс] / Anatolii F. Lisovskii // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2000. – Т. 39, № 9/10. – С. 428–433. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1023/a:1011306204246> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

62. Grinding-induced metallurgical alterations in the binder phase of WC-Co cemented carbides [Електронний ресурс] / J. Yang [та ін.] // Materials Characterization. – 2017. – Т. 134. – С. 302–310. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.004> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

63. Adjam S. Strain glass transition of cobalt phase in a cemented carbide [Електронний ресурс] / S. Adjam, D. Mari, T. LaGrange // International Journal of

Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – Т. 87. – С. 105161. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105161> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

64. Dependence of residual thermal stress in cermets on the sintering technique [Електронний ресурс] / Jinghong Chen [та ін.] // Ceramics International. – 2022. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.345> (дата звернення: 14.12.2024). – Назва з екрана.

65. An observation of the binder microstructure in WC-(Co+Ru) cemented carbides using transmission Kikuchi diffraction [Електронний ресурс] / Mehdi Eizadjou [та ін.] // Scripta Materialia. – 2020. – Т. 183. – С. 55–60. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.010> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

66. Kinetics of the allotropic hcp–fcc phase transformation in cobalt [Електронний ресурс] / Rico Bauer [та ін.] // Philosophical Magazine. – 2011. – Т. 91, № 3. – С. 437–457. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.525541> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

67. Waitz T. The f.c.c. to h.c.p. martensitic phase transformation in CoNi studied by TEM and AFM methods [Електронний ресурс] / T. Waitz, H. P. Karnthaler // Acta Materialia. – 1997. – Т. 45, № 2. – С. 837–847. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(96\)00184-x](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(96)00184-x) (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

68. fcc-hcp phase transformation in Co nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation [Електронний ресурс] / D. J. Sprouster [та ін.] // Physical Review B. – 2009. – Т. 80, № 11. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.115438> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

69. Sert A. Characterization of the mechanism of cryogenic treatment on the microstructural changes in tungsten carbide cutting tools [Електронний ресурс] / Abdullah Sert, Osman Nuri Celik // Materials Characterization. – 2019. – Т. 150. – С. 1–7. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.006> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

70. Effects of residual thermal stress on mechanical behavior of cermets with different grain sizes [Електронний ресурс] / Jinghong Chen [та ін.] // *Acta Materialia*. – 2021. – Т. 221. – С. 117428. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117428> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

71. Coats D. L. Effect of particle size on thermal residual stress in WC–Co composites [Електронний ресурс] / D. L. Coats, A. D. Krawitz // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Т. 359, № 1-2. – С. 338–342. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(03\)00379-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(03)00379-4) (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

72. Residual stress distribution in cermets [Електронний ресурс] / A. D. Krawitz [та ін.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 1988. – Т. 105-106. – С. 275–281. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90507-1](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90507-1) (дата звернення: 14.12.2024). – Назва з екрана.

73. Residual thermal stress, fracture toughness, and hardness in WC–Co cemented carbide: finite element simulation and experimental verification [Електронний ресурс] / Meiling He [та ін.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.065> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

74. Krawitz A. Residual stresses in cemented carbides – An overview [Електронний ресурс] / Aaron Krawitz, Eric Drake // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Т. 49. – С. 27–35. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.018> (дата звернення: 12.12.2024). – Назва з екрана.

75. Padmakumar M. Investigation on the effect of cryogenic treatment on tungsten carbide milling insert with 11% cobalt (WC–11%Co) [Електронний ресурс] / M. Padmakumar, D. Dinakaran // *SN Applied Sciences*. – 2020. – Т. 2, № 6. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2872-3> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

76. Ultrafine WC-Co cemented carbide with enhanced mechanical properties prepared by oscillating sinter forging [Електронний ресурс] / Yang Gao [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – С. 106328. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106328> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

77. Modelling the formation of detrimental phases in cemented carbides [Електронний ресурс] / V. Lamelas [та ін.] // Materials & Design. – 2023. – Т. 228. – С. 111823. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111823> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

78. Microstructure, mechanical properties, and cutting performances of WC-Co cemented carbides with Ru additions [Електронний ресурс] / Hong Zhang [та ін.] // Ceramics International. – 2021. – Т. 47, № 18. – С. 26050–26062. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.011> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

79. Influence of Ru content on mechanical, corrosion and oxidation behaviors of WC-15Co cemented carbides [Електронний ресурс] / Shuilin Ouyang [та ін.] // Ceramics International. – 2023. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.244> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

80. Marshall J. M. Binder phase structure in fine and coarse WC–Co hard metals with Cr and V carbide additions [Електронний ресурс] / Jessica M. Marshall, Alexandra Kusoffsky // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Т. 40. – С. 27–35. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.001> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

81. Mechanical properties of WC–10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders [Електронний ресурс] / Seung I. Cha [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2001. – Т. 19, № 4-6. – С. 397–403. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0263-4368\(01\)00057-9](https://doi.org/10.1016/s0263-4368(01)00057-9) (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

82. Effect of interfacial characteristics on toughness of nanocrystalline cemented carbides [Електронний ресурс] / Xiaoyan Song [та ін.] // Acta Materialia. – 2013. – Т. 61, № 6. – С. 2154–2162. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.12.036> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

83. Sarin V. K. On the Deformation of WC–Co Cemented Carbides [Електронний ресурс] / V. K. Sarin, T. Johannesson // Metal Science. – 1975. – Т. 9, № 1. – С. 472–476. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1179/030634575790444531> (дата звернення: 04.12.2024). – Назва з екрана.

84. Roulon Z. Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders [Електронний ресурс] / Z. Roulon, J. M. Missiaen, S. Lay // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – Т. 86. – С. 105088. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105088> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

85. Solid state sintered nanoscaled hardmetals and their properties [Електронний ресурс] / J. Pötschke [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – Т. 72. – С. 45–50. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.008> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

86. Effects of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, VC, and TaC on Microstructure, WC Morphology and Mechanical Properties of Ultrafine WC–10 wt. % Co Cemented Carbides [Електронний ресурс] / Chao Yin [та ін.] // Metals. – 2020. – Т. 10, № 9. – С. 1211. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/met10091211> (дата звернення: 15.12.2024). – Назва з екрана.

87. Investigation of phase structure of cobalt and its effect in WC–Co cemented carbides before and after deep cryogenic treatment [Електронний ресурс] / M. Padmakumar [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – Т. 74. – С. 87–92. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.03.010> (дата звернення: 23.12.2024). – Назва з екрана.

88. Muthuswamy P. Evaluation of mechanical and metallurgical properties of cryo-treated tungsten carbide with 25% cobalt [Електронний ресурс] / Padmakumar Muthuswamy, D. Dinakaran // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.374> (дата звернення: 24.12.2024). – Назва з екрана.

89. Вплив обробки твердого сплаву WC-15Co високим гідростатичним тиском на зносостійкість оснащеного ним інструменту / Г. Я. Акимов [та ін.] // Надтверді матеріали. – 2025. – Т. 272, № 1. – С. 37–47.

90. Cold Isostatic Pressing Effect on the WC-15 wt.% Co Hard Alloy Strength [Електронний ресурс] / V. I. Sheremet [та ін.] // Strength of Materials. – 2024. – Т. 56, № 3. – С. 551–558. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11223-024-00670-4> (дата звернення: 30.11.2024). – Назва з екрана.

91. Microstructural transformation analysis of cryogenic treated conical rock cutting bits for mining applications [Електронний ресурс] / Moganapriya Chinnasamy [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – С. 105995. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105995> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

92. Степанчук А. М. Теорія і технологія пресування порошкових матеріалів: навчальний посібник / Анатолій Миколайович Степанчук. – Київ : Центр учб. літ., 2017. – 336 с.

93. Attia U. M. Cold-isostatic pressing of metal powders: a review of the technology and recent developments [Електронний ресурс] / Usama M. Attia // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2021. – С. 1–24. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1886043> (дата звернення: 01.01.2025). – Назва з екрана.

94. Lee S. C. A densification model for powder materials under cold isostatic pressing–Effect of adhesion and friction of rubber molds [Електронний ресурс] / S. C. Lee, K. T. Kim // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Т. 498, № 1-2. – С. 359–368. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.020> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

95. Research on selective laser sintering of Kaolin–epoxy resin ceramic powders combined with cold isostatic pressing and sintering [Електронний ресурс] / Kai Liu [та ін.] // *Ceramics International*. – 2016. – Т. 42, № 9. – С. 10711–10718. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.190> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

96. Additive manufacturing of traditional ceramic powder via selective laser sintering with cold isostatic pressing [Електронний ресурс] / Kai Liu [та ін.] // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2016. – Т. 90, № 1-4. – С. 945–952. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9441-3> (дата звернення: 02.01.2025). – Назва з екрана.

97. ТУ 25000.20072. Замішування твердосплавних сумішей : технологічна інструкція. – Чинний від 1980-01-01. – Вид. офіц. – Київ : ІНМ АН УРСР, 1980. – 10 с.

98. ТУ 25000.20063. Приготування розчину синтетичного каучуку в бензині : технологічна інструкція. – Чинний від 1979-01-01. – Вид. офіц. – Київ : ІНМ АН УРСР, 1979. – 11 с.

99. Influence of Deep Cryogenic Treatment on Microstructures and Mechanical Properties of an Ultrafine-Grained WC-12Co Cemented Carbide [Електронний ресурс] / Hejia Zhang [та ін.] // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2014. – Т. 27, № 5. – С. 894–900. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s40195-014-0134-3> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

100. Strengthening mechanism of cemented carbide containing Re [Електронний ресурс] / Kaifeng Jing [та ін.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – Т. 838. – С. 142803. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142803> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

101. Холявко В. В. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів : Навч. посіб. / В. В. Холявко, І. А. Владимирський, О. О. Жабинська. – Київ : Центр учб. літ., 2016. – 156 с.

102. Wear of Diamond Composite Materials during Rock Destruction [Електронний ресурс] / A. S. Vasylichuk [та ін.] // *Journal of Friction and Wear*. – 2021.

– Т. 42, № 6. – С. 454–460. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3103/s1068366621060131> (дата звернення: 10.01.2025). – Назва з екрана.

103. ДСТУ 8833:2019. Виливки із сірого чавуну з пластинчастим графітом. Загальні технічні умови. – На заміну ГОСТ 26358-84 ; чинний від 2020-01-01. – Вид. офіц. – Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2019. – 11 с.

104. ДСТУ 7809:2015. Прокат сортовий, калібрований зі спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі. Загальні технічні умови. – На заміну ГОСТ 1050-88 ; чинний від 2016-04-01. – Вид. офіц. – Київ : ДП "УкрНДНЦ", 2016. – 25 с.

105. ASTM B962-23. Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle [Електронний ресурс]. – На заміну ASTM B962-17 ; чинний від 2023-09-01. – Вид. офіц. – West Conshohocken : [б. в.], 2023. – 7 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1520/B0962-23> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

106. ASTM B887-24. Standard Test Method for Determination of Coercivity ( $H_{cs}$ ) of Cemented Carbides [Електронний ресурс]. – На заміну ASTM B887-12(2019) ; чинний від 2024-02-28. – Вид. офіц. – West Conshohocken : [б. в.], 2024. – 3 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1520/B0887-24> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

107. ASTM B665-24. Standard Guide for Metallographic Sample Preparation of Cemented Tungsten Carbides [Електронний ресурс]. – На заміну ASTM B665-19 ; чинний від 2024-10-10. – Вид. офіц. – West Conshohocken : [б. в.], 2024. – 2 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1520/B0665-24> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

108. ASTM B657-23. Standard Guide for Metallographic Identification of Microstructure in Cemented Carbides [Електронний ресурс]. – На заміну ASTM B657-18 ; чинний від 2023-09-27. – Вид. офіц. – West Conshohocken : [б. в.], 2023. – 5 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1520/B0657-23> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

109. ASTM B294-22. Standard Test Method for Hardness Testing of Cemented Carbides [Електронний ресурс]. – На заміну ASTM B294-17 ; чинний від 2022-03-22. – Вид. офіц. – West Conshohocken : [б. в.], 2022. – 10 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1520/B0294-22> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

110. ASTM B406-96(2021). Standard Test Method for Transverse Rupture Strength of Cemented Carbides [Електронний ресурс]. – На заміну B0406-96R15 ; чинний від 2021-05-10. – Вид. офіц. – West Conshohocken : [б. в.], 2021. – 3 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1520/B0406-96R21> (дата звернення: 29.11.2024). – Назва з екрана.

111. Lisovsky A. F. Formation of mesostructure in WC-Co cemented carbides: A review [Електронний ресурс] / A. F. Lisovsky // Science of Sintering. – 2011. – Т. 43, № 2. – С. 161–173. – Режим доступу: <https://doi.org/10.2298/sos11021611> (дата звернення: 14.12.2024). – Назва з екрана.

112. Exner H. E. Physical and chemical nature of cemented carbides [Електронний ресурс] / H. E. Exner // International Metals Reviews. – 1979. – Т. 24, № 1. – С. 149–173. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1179/imtr.1979.24.1.149> (дата звернення: 24.12.2024). – Назва з екрана.

113. Effect of crystal anisotropy on the mechanical properties of WC embedded in WC-Co cemented carbides [Електронний ресурс] / N. Cuadrado, D. Casellas, L. Llanes [et al.] // Euro PM2011 – Hard Materials. – 2011. – Р. 215–220. – Режим доступу : [https://www.researchgate.net/publication/277104095\\_Effect\\_of\\_crystal\\_anisotropy\\_on\\_the\\_mechanical\\_properties\\_of\\_WC\\_embedded\\_in\\_WC-Co\\_cemented\\_carbides](https://www.researchgate.net/publication/277104095_Effect_of_crystal_anisotropy_on_the_mechanical_properties_of_WC_embedded_in_WC-Co_cemented_carbides) (дата звернення: 24.12.2024). – Назва з екрана.

114. Wang C. Thermal stability of residual stresses and work hardening of shot peened tungsten cemented carbide [Електронний ресурс] / Chengxi Wang, Chuanhai Jiang, Vincent Ji // Journal of Materials Processing Technology. – 2017. – Т. 240. – С. 98–103. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.09.013> (дата звернення: 24.12.2024). – Назва з екрана.

115. Gurland J. Role of the Binder Phase in Cemented Tungsten Carbide-Cobalt Alloys [Електронний ресурс] / Joseph Gurland, John T. Norton // JOM. – 1952. – Т. 4,

№ 10. – С. 1051–1056. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/bf03397768> (дата звернення: 24.12.2024). – Назва з екрана.

116. Synthesis and processing of nanocrystalline tungsten carbide: Towards cemented carbides with optimal mechanical properties [Електронний ресурс] / V. Bonache [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – Т. 29, № 1. – С. 78–84. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.08.003> (дата звернення: 14.12.2024). – Назва з екрана.

117. Kenawy M. A. Martensite-austenite transformation in maraging steel alloys during tensile deformation and thermal cycling [Електронний ресурс] / M. A. Kenawy, M. R. Nagy, E. M. Sakr // Journal of Materials Science. – 1986. – Т. 21, № 9. – С. 3071–3077. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/bf00553338> (дата звернення: 25.12.2024). – Назва з екрана.

118. Martensitic Transformation [Електронний ресурс]. – [Б. м.] : Elsevier, 1978. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-519850-9.x5001-7> (дата звернення: 25.12.2024). – Назва з екрана.

119. Indentation fatigue of WC–Co cemented carbides [Електронний ресурс] / Annamária Duszová [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Т. 41. – С. 229–235. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.006> (дата звернення: 03.12.2024). – Назва з екрана.

120. Fabrication of Functionally Graded WC–Co Cemented Carbides with Plate-Like WC Grains [Електронний ресурс] / Zheng Ke [та ін.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2019. – Т. 58, № 7-8. – С. 463–468. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00096-7> (дата звернення: 26.12.2024). – Назва з екрана.

121. Effects of Ni addition on mechanical properties and corrosion behaviors of coarse-grained WC-10(Co, Ni) cemented carbides [Електронний ресурс] / Xiang Zhang [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Т. 80.

– С. 123–129. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.01.004> (дата звернення: 19.12.2024). – Назва з екрана.

122. Segregation of Vanadium at the WC/Co Interface in VC-doped WC-Co [Електронний ресурс] / A. Jaroenworarluck [та ін.] // Journal of Materials Research. – 1998. – Т. 13, № 9. – С. 2450–2452. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1557/jmr.1998.0341> (дата звернення: 26.12.2024). – Назва з екрана.

123. A correlation between tribological behavior and crystal structure of cobalt-based hardfacings [Електронний ресурс] / E. Cabrol [та ін.] // Wear. – 2019. – Т. 426-427. – С. 996–1007. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.091> (дата звернення: 26.12.2024). – Назва з екрана.

124. Tribology For Scientists And Engineers From Basics To Advanced Concepts. – [Б. м.] : Springer, 2012.

125. Bryukhanova Z. A. Orientation relation of crystal lattices of phases in textured polycrystals [Електронний ресурс] / Z. A. Bryukhanova // Soviet Physics Journal. – 1983. – Т. 26, № 3. – С. 285–288. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/bf00895146> (дата звернення: 17.12.2024). – Назва з екрана.

126. Comparison of the microstructure and phase stability of as-cast, CAD/CAM and powder metallurgy manufactured Co–Cr dental alloys [Електронний ресурс] / Kai Chun Li [та ін.] // Dental Materials. – 2015. – Т. 31, № 12. – С. e306-e315. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.10.010> (дата звернення: 15.12.2024). – Назва з екрана.

127. The Structure and Mechanical Properties of WC–8 wt.% Co Hardmetal Produced by Cold and Hot Isostatic Pressing [Електронний ресурс] / G. Ya Akimov [та ін.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2022. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00290-0> (дата звернення: 26.12.2024). – Назва з екрана.

128. Степанчук А. М. Структурутворення при взаємодії РЕЛІТу з розплавами сомофлюсівних сплавів на основі заліза [Електронний ресурс] / А. М. Степанчук, М. Б. Шевчук, Л. О. Бірюкович // Металознавство та термообробка. –

2012. – № 2. – С. 44–49. – Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/items/570618be-08ce-4d3c-b2a7-32e5d9083a0f> (дата звернення: 22.11.2024). – Назва з екрана.

129. Love A. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC–Co alloys [Електронний ресурс] / A. Love, S. Luyckx, N. Sacks // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 489, № 2. – С. 465–468. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.087> (дата звернення: 26.12.2024). – Назва з екрана.

130. Effect of high-energy ball milling on the microstructure and properties of ultrafine gradient cemented carbides [Електронний ресурс] / Xiangkui Zhou [та ін.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2020. – Т. 17, № 5. – С. 2298–2306. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1111/ijac.13551> (дата звернення: 27.12.2024). – Назва з екрана.

131. Hansen N. Hall–Petch relation and boundary strengthening [Електронний ресурс] / Niels Hansen // Scripta Materialia. – 2004. – Т. 51, № 8. – С. 801–806. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.06.002> (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

132. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC–Co powders [Електронний ресурс] / Z. Fang [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2005. – Т. 23, № 4-6. – С. 249–257. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.014> (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

133. A novel express method for determining WC grain sizes and its use for updating dependencies of coercivity and hardness on WC mean grain size in hardmetals [Електронний ресурс] / D. Mueller [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – С. 106416. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106416> (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

134. Nanomechanical Behaviour of Individual Phases in WC-Co Cemented Carbides, from Ambient to High Temperature. [Електронний ресурс] / F. De Luca [та ін.] // Materialia. – 2020. – Т. 12. – С. 100713. – Режим доступу:

<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100713> (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

135. Tong V. Micropillar compression of single crystal tungsten carbide, part 2: Lattice rotation axis to identify deformation slip mechanisms [Електронний ресурс] / Vivian Tong, Helen Jones, Ken Mingard // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Т. 103. – С. 105734. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105734> (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

136. Bogomol I. Directionally Solidified Ceramic Eutectics for High-Temperature Applications [Електронний ресурс] / Iurii Bogomol, Petro Loboda // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. – [Б. м.], 2013. – С. 303–322. – Режим доступу: <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010> (дата звернення: 08.12.2024). – Назва з екрана.

137. Process modeling for machining Inconel 825 using cryogenically treated carbide insert [Електронний ресурс] / Sumit Kumar [та ін.] // Metal Powder Report. – 2020. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2020.06.001> (дата звернення: 27.12.2024). – Назва з екрана.

138. A simple route to produce tungsten carbide powders by high-energy ball milling and annealing [Електронний ресурс] / R. M. T. Fernique [та ін.] // Ceramics International. – 2020. – Т. 46, № 2. – С. 1736–1742. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.147> (дата звернення: 27.12.2024). – Назва з екрана.

139. Singla G. Williamson–Hall study on synthesized nanocrystalline tungsten carbide (WC) [Електронний ресурс] / Gourav Singla, K. Singh, O. P. Pandey // Applied Physics A. – 2013. – Т. 113, № 1. – С. 237–242. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7531-0> (дата звернення: 27.12.2024). – Назва з екрана.

140. Fang Z. Z. Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness [Електронний ресурс] / Zhigang Zak Fang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2005. – Т. 23, № 2. – С. 119–127. – Режим

доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2004.11.005> (дата звернення: 27.12.2024). – Назва з екрана.

141. Effect of WC/Co coherency phase boundaries on Fracture toughness of the nanocrystalline cemented carbides [Електронний ресурс] / Hongxian Xie [та ін.] // Scientific Reports. – 2016. – Т. 6, № 1. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1038/srep31047> (дата звернення: 27.12.2024). – Назва з екрана.

142. Experimental investigation on the problems in the achievement of super-smooth surface of cemented carbide WC-Co through diamond turning [Електронний ресурс] / Shuo Wang [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – Т. 118. – С. 106461. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106461> (дата звернення: 13.01.2025). – Назва з екрана.

143. Influence of binder metal on wear initiation of cemented carbides in sliding contact with granite [Електронний ресурс] / J. Heinrichs [та ін.] // Wear. – 2021. – Т. 470-471. – С. 203645. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203645> (дата звернення: 18.12.2024). – Назва з екрана.

144. The Effect of Cold Isostatic Pressing of Powder Billets Produced from the VK8 Hardmetal on its Hardness and Phase Composition After Sintering [Електронний ресурс] / G. Ya Akimov [та ін.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2021. – Т. 60, № 3-4. – С. 142–149. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00235-z> (дата звернення: 13.01.2025). – Назва з екрана.

145. Influences of binder phase and post-HIP treatment on tribological behavior of WC-based composite [Електронний ресурс] / Hui Huang [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – С. 106880. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106880> (дата звернення: 15.12.2024). – Назва з екрана.

146. Ren X. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering [Електронний ресурс] / Xiaoyong Ren, Hezhuo Miao, Zhijian Peng // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. –

Т. 39. – С. 61–77. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.003> (дата звернення: 29.12.2024). – Назва з екрана.

147. Prakash L. Fundamentals and General Applications of Hardmetals [Електронний ресурс] / Leo Prakash // Comprehensive Hard Materials. – [Б. м.], 2014. – С. 29–90. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096527-7.00002-7> (дата звернення: 29.12.2024). – Назва з екрана.

148. Elo R. Rock adhering to cemented carbide surfaces – The role of image acquisition [Електронний ресурс] / Robin Elo, Susanne Norgren // Wear. – 2021. – Т. 476. – С. 203766. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203766> (дата звернення: 29.12.2024). – Назва з екрана.

149. Tooptong S. A comparative investigation on flank wear when turning three cast irons [Електронний ресурс] / Sirisak Tooptong, Kyung-Hee Park, Patrick Kwon // Tribology International. – 2018. – Т. 120. – С. 127–139. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.12.025> (дата звернення: 29.12.2024). – Назва з екрана.

150. Li B. An experimental investigation of dry cutting performance for machining gray cast iron with carbide coating tool [Електронний ресурс] / Bin Li // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2013. – Т. 71, № 5-8. – С. 1093–1098. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5548-y> (дата звернення: 29.12.2024). – Назва з екрана.

151. Raza A. A Critical Review of Tool Design in Burnishing Process [Електронний ресурс] / A. Raza, S. Kumar // Tribology International. – 2022. – С. 107717. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107717> (дата звернення: 29.12.2024). – Назва з екрана.

152. Maximov J. The Correlation between Surface Integrity and Operating Behaviour of Slide Burnished Components—A Review and Prospects [Електронний ресурс] / Jordan Maximov, Galya Duncheva // Applied Sciences. – 2023. – Т. 13, № 5. – С. 3313. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/app13053313> (дата звернення: 18.12.2024). – Назва з екрана.

153. Strain ratcheting limit stresses as a function of microstructure of WC-Co hardmetals under uniaxial cyclic loads under a stress ratio of  $R = -\infty$  at elevated temperatures [Електронний ресурс] / Kathrin Maier [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Т. 102. – С. 105699. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105699> (дата звернення: 18.12.2024). – Назва з екрана.

154. Larsen-Basse J. Binder extrusion in sliding wear of WC-Co alloys [Електронний ресурс] / Jorn Larsen-Basse // Wear. – 1985. – Т. 105, № 3. – С. 247–256. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(85\)90071-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(85)90071-7) (дата звернення: 18.12.2024). – Назва з екрана.

155. Surface damage on cemented carbide rock-drill buttons [Електронний ресурс] / U. Beste [та ін.] // Wear. – 2001. – Т. 249, № 3-4. – С. 324–329. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0043-1648\(01\)00553-1](https://doi.org/10.1016/s0043-1648(01)00553-1) (дата звернення: 18.12.2024). – Назва з екрана.

156. Mukhanov V. A. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties [Електронний ресурс] / V. A. Mukhanov, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko // Journal of Superhard Materials. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 368–378. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3103/s1063457608060026> (дата звернення: 21.12.2024). – Назва з екрана.

157. Crystal defects responsible for mechanical behaviors of a WC–Co composite at room and high temperatures – a simulation study [Електронний ресурс] / Jing Fang [та ін.] // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2019. – Т. 75, № 2. – С. 134–142. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1107/s2052520619000295> (дата звернення: 21.12.2024). – Назва з екрана.

158. Effects of Electropulsing Treatment on Microstructure and Properties of Cemented Carbide (WC-15Co) [Електронний ресурс] / Junjie Wu [та ін.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2020. – Т. 51, № 12. – С. 6759–6767. –

Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06012-8> (дата звернення: 21.12.2024). – Назва з екрана.

159. Mechanisms of plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co [Електронний ресурс] / Gustaf Östberg [та ін.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – Т. 24, № 1-2. – С. 135–144. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.009> (дата звернення: 30.12.2024). – Назва з екрана.

160. The influence of microstructure on abrasive wear resistance of selected cemented carbide grades operating as cutting tools in dry and foam conditioned soil [Електронний ресурс] / Federico Bosio [та ін.] // Wear. – 2018. – Т. 394-395. – С. 203–216. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.11.002> (дата звернення: 13.01.2025). – Назва з екрана.

161. Katiyar P. K. A comprehensive review on synergy effect between corrosion and wear of cemented tungsten carbide tool bits: A mechanistic approach [Електронний ресурс] / Prvan Kumar Katiyar // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – Т. 92. – С. 105315. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105315> (дата звернення: 13.01.2025). – Назва з екрана.

# Акт

впровадження в освітній процес

результатів дисертаційної роботи

аспіранта кафедри Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії  
Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона

Шеремета Віталія Ігоровича

Результати наукового дослідження аспіранта Шеремета В. І. на тему:  
«Закономірності формування структури та фізико-механічних властивостей  
твердих сплавів WC-Co в умовах ізостатичного тиску» використані під час  
підготовки та викладання дисциплін «Технології виробництв порошкових,  
композиційних та нанодисперсних матеріалів», «Основи отримання порошкових  
та композиційних матеріалів» для першого рівня підготовки здобувачів освіти  
спеціальності 132 Матеріалознавство. Теоретичні та практичні результати щодо  
розвитку технологій одержання та обробки твердих сплавів із застосуванням  
ізостатичного тиску опубліковано у фахових виданнях України: Порошкова  
металургія, 2021, № 3–4, С. 142–149. DOI: 10.1007/s11106-021-00235-z;  
Порошкова металургія, 2022, № 1–2, С. 9–17. DOI: 10.1007/s11106-022-00290-0;  
Проблеми Міцності, 2024, № 3, С. 109–119. DOI: 10.1007/s11223-024-00670-4;  
Надтверді матеріали, 2025, № 1, С. 37–47. DOI: 10.3103/S1063457625010022.

Директор

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ

Голова

методичної комісії

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

(протокол № 02/24 від 01.10. 2024р.)

Ірина ГУРІЯ

Завідувач

кафедри ВТМ та ПМ

Юрій БОГОМОЛ