

Получение, структура, свойства

УДК 620.178.015:559.3

Посвящается памяти выдающегося специалиста в области порошковой металлургии и твердых сплавов профессора Сильваны Люкс (Йоганесбург, ЮАР), научный талант и организационные способности которой сделали возможным проведение совместных исследований ученых Украины и ЮАР.

Ю. В. Мильман (г. Киев)
milman@ipms.kiev.ua

Влияние структурного состояния и температуры на механические свойства и механизмы деформации твердого сплава WC-Co

Обобщены результаты публикаций, в которых проведено систематическое исследование влияния структурного состояния твердых сплавов WC-Co (содержание кобальтовой связки, размер зерен WC, смежность) и температуры на механические свойства и механизмы деформации. Обсуждаются вязко-хрупкий переход, деформационное упрочнение, особенности деформации в различных температурных интервалах, специфика механических свойств сплавов WC-Co с субмикронными зёрнами WC.

Ключевые слова: *твердый сплав WC-Co, твердость, предел текучести и прочности, деформационное упрочнение, температура вязко-хрупкого перехода, механизм пластической деформации.*

ВВЕДЕНИЕ

Твердый сплав WC-Co многие десятилетия остается одним из основных инструментальных материалов. В процессе работы инструмент может существенно нагреваться, однако систематическое исследование влияния температуры, содержания кобальтовой связки и размера частиц WC на механические свойства сплава, механизмы деформации и разрушения долгие годы отсутствовало. Этой проблеме был посвящен ряд статей, опубликованных в различных журналах с участием автора настоящей работы [1–7]. В этих работах впервые рассмотрены такие особенности процессов деформации и разрушения сплавов WC-Co, как вязко-хрупкий переход, деформационное

упрочнение, зависимость пластичности до разрушения и характеристики пластичности сплавов, определяемой методом индентирования, от структуры сплава и температуры. Обсуждается изменение механизма деформации сплавов WC–Co в различных температурных областях и особенности высокотемпературной деформации в сплавах с наноразмерными зёрнами WC.

В настоящей публикации обобщены результаты, полученные в указанных выше работах.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА WC

Карбид вольфрама WC имеет гексагональную структуру с параметрами кристаллической решетки $a = 2,906 \text{ \AA}$ и $c = 2,837 \text{ \AA}$ [8].

WC – это уникальное тугоплавкое соединение, в котором сочетаются высокая твердость $HV \approx 17 \text{ ГПа}$, высокий модуль Юнга $E \approx 720 \text{ ГПа}$ и высокая для тугоплавких соединений характеристика пластичности $\delta_H \approx 0,82$, определяемая методом индентирования. Характеристика пластичности δ_H определяется как отношение степени пластической деформации к общей деформации при индентировании и может характеризовать пластичность материалов, которые разрушаются хрупко при стандартных механических испытаниях [9–12].

Механические свойства монокристалла WC (0001) в сравнении с другими тугоплавкими соединениями и свойствами твердого сплава WC–6Co и WC–15Co* были исследованы в [7]. В этой же работе свойства монокристалла WC сопоставлены со свойствами зёрна WC в твердом сплаве.

Как видно из рис. 1, температурная зависимость твердости HV для WC имеет такой же характер, как и для других тугоплавких соединений: рост твердости при снижении температуры по экспоненциальной зависимости при высоких температурах и линейной зависимостью при низких температурах.

Энергия активации движения дислокаций в WC $U \approx 1,8 \text{ эВ}$ [7], что близко к энергии активации движения дислокаций в Si, Ge и других ковалентных кристаллах и тугоплавких соединениях. Температурная зависимость HV для сплавов WC–Co имеет несколько иной характер.

На рис. 2 характеристика пластичности δ_H WC сопоставлена с δ_H других тугоплавких соединений в широком температурном интервале.

Хотя при комнатной температуре для WC δ_H меньше критического значения 0,9, при котором проявляется пластичность при испытании на растяжение [9, 10], однако δ_H WC существенно выше, чем TiC, V₄C и NbC.

При локальном нагружении индентором вокруг отпечатка твердости в монокристалле WC наблюдаются линии скольжения и отсутствуют радиальные микротрещины (рис. 3). Повышенная пластичность WC при локальном нагружении и обеспечивает большую эффективность его работы в кобальтовой связке по сравнению, например, с TiC, ZrC и NbC, хотя монокристаллы этих карбидов имеют при комнатной температуре более высокую твердость, чем WC ($HV = 22 \text{ ГПа}$ для ZrC и $HV = 24 \text{ ГПа}$ для ZrC и NbC).

Благодаря пластичности WC при локальном нагружении, концентрация напряжений в голове дислокационных нагромождений в кобальтовой связке может частично релаксироваться в частице WC, не вызывая образования трещин. В связи с изложенным, успешная замена WC в твердых сплавах на другие более хрупкие (хотя и более твердые) тугоплавкие соединения представляется маловероятной. Как видно из рис. 2, значение δ_H твердых сплавов

* Состав сплава приведен в % (по массе).

WC-Co при 20 °С несколько ниже, чем монокристалла WC (вследствие уменьшения модуля Юнга), однако существенно выше, чем в большинстве тугоплавких соединений.

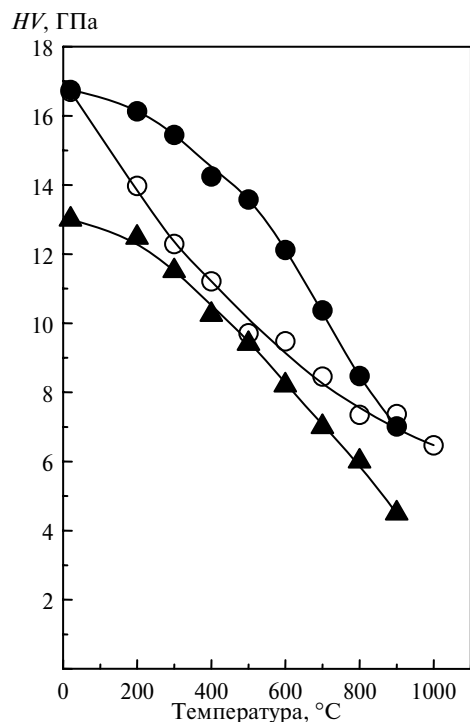


Рис. 1. Температурная зависимость твердости монокристалла WC в сравнении с твердостью твердых сплавов WC (○), WC-6Co (●), WC-15Co (▲).

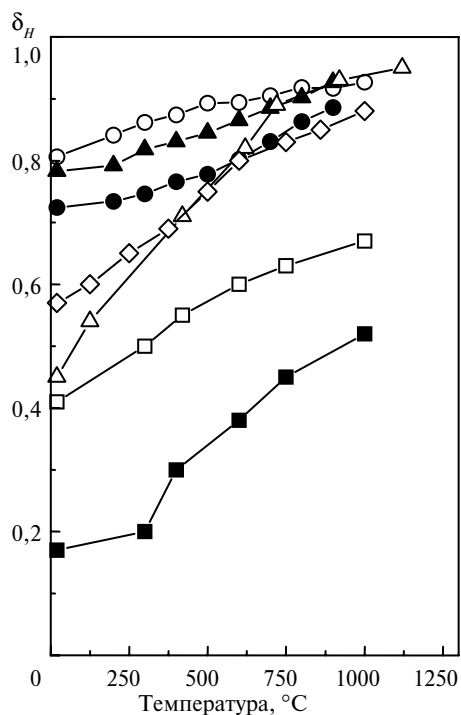


Рис. 2. Температурная зависимость характеристики пластичности δ_H монокристалла WC в сравнении с δ_H для других тугоплавких соединений и сплавов: WC (○), TiC (△), B₄C (□), NbC (◇), WC-6Co (◆), WC-15Co (▲), B₄C + 40ZrB₂ (■).

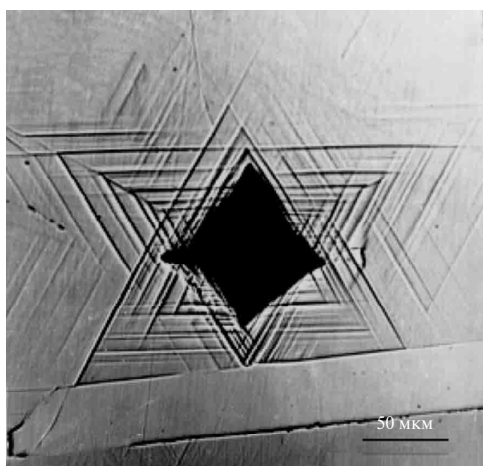


Рис. 3. Линии скольжения вокруг отпечатка индентора в монокристалле WC при нагрузке на индентор 50 Н.

Методом наноиндентирования в [7] показано, что зерно WC в твердом сплаве обладает несколько более низкими значениями HV и E , чем монокристалл WC. Однако его характеристика пластичности δ_H даже несколько выше, чем в монокристалле.

В [13] нанотвердость изучена на той же партии монокристаллов WC, которая использовали в [7] для определения твердости. При этом при нагрузке на индентор $P = 5$ мН нанотвердость была равна $H = 39,8$ ГПа, т. е. более чем в 2 раза превышала макротвердость (см. рис. 1). В [13] показано также, что в области нанотвердости при дальнейшем снижении нагрузки P должно наблюдаться резкое повышение H .

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТВЕРДОСТИ СПЛАВОВ WC–Co

Твердые сплавы WC–Co обычно двухфазные – состоят из зерен WC и кобальтовой связки. Типичные структуры сплавов показаны на рис. 4.

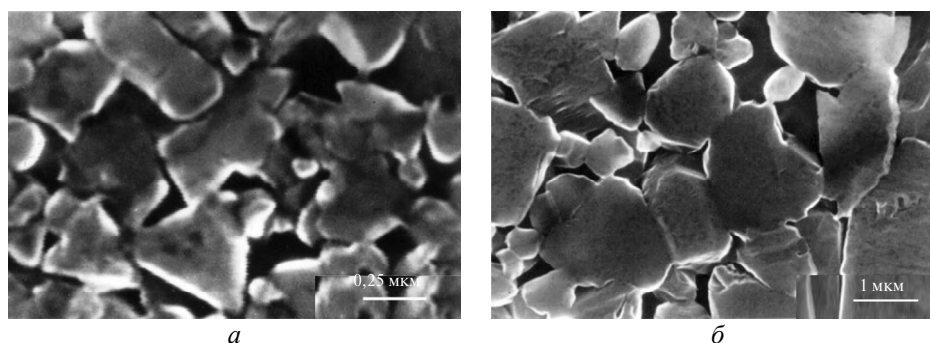


Рис. 4. Микроструктура сплава WC–Co: $d = 0,328$ мкм, $V_m = 10$ % (а); $d = 1,32$ мкм, $V_m = 16$ % (по объему) [5] (б).

Имевшиеся ранее в литературе сведения [14, 15] по высокотемпературной твердости сплавов WC–Co показали, что твердость этих материалов монотонно уменьшается с ростом температуры в интервале 20–1000 °С и что твердость сплавов с крупным зерном WC ниже, чем твердость сплавов с мелким зерном.

В [1, 2] выполнено подробное исследование влияния размера зерна WC и количества кобальтовой связки на высокотемпературную твердость и впервые изучена низкотемпературная (до –196 °С) твердость сплавов WC–Co.

В [1, 2] изучены сплавы с содержанием кобальтовой связки 6, 10, 15 % (по массе) (10, 16, 24 % (по объему), а средний размер зерен WC изменялся от 0,30 до 3,55 мкм. В табл. 1 приведены характеристики сплавов, изученных в [1, 2]. Типичные температурные зависимости твердости сплавов приведены на рис. 5. Данные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами других авторов [14, 15].

Результаты по измерению твердости при температуре ниже комнатной, вероятно, не имеют аналогов в литературе.

Для интерпретации полученных результатов в [2] использовано уравнение

$$H = H_{WC}V_{WC}C + H_m(1 - V_{WC}C), \quad (1)$$

предложенное Ли и Гурландом [16]. В этом уравнении H – твердость сплава WC–Co, H_{WC} – твердость поликристалла WC, H_m – твердость кобальтовой связки в сплаве WC–Co, C – смежность зерен WC, V_{WC} – объемная доля фазы WC в сплаве WC–Co.

Таблица 1. Состав исследованных сплавов WC–Co

Характеристика сплава	Сплав								
	N6	N10	N15	S6	S10	S15	G6	G10	G15
Co, % (по массе)	6	10	15	6	10	15	6	10	15
V_m (Co), % (по объему)	10	16	24	10	16	24	10	16	24
Средний размер зерна d , мкм	0,54	0,47	0,48	1,26	1,20	1,05	2,62	2,28	2,00

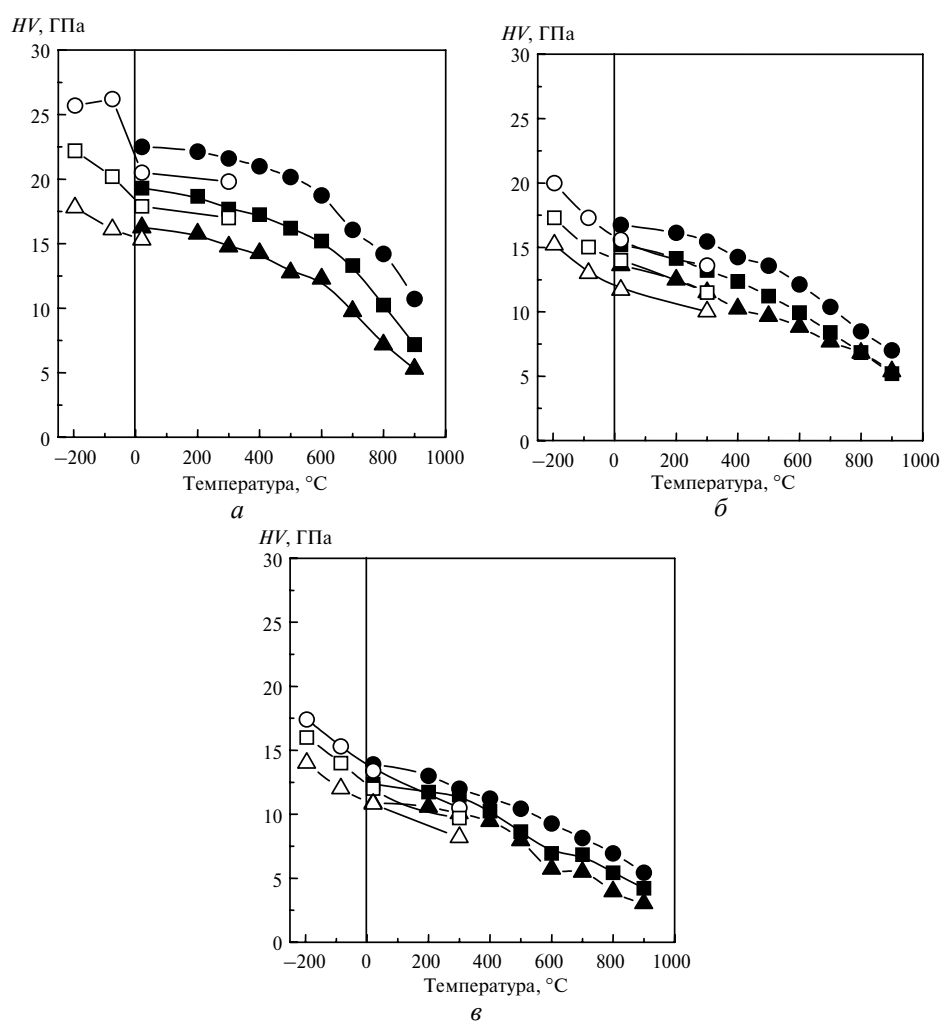


Рис. 5. Температурная зависимость твердости сплавов WC–Co для сплавов с разными размерами зерен (N (а), S (б), G (в)) и с разным содержанием кобальтовой связки: 6 (○, ●), 10 (□, ■), 15 (△, ▲) % (по массе); нагрузка на индентор – 60 Н (●, ■, ▲) и 200 Н (○, □, △); обозначения сплавов см. в табл. 1.

В [16] показано экспериментально, что H_{WC} и H_m в (1) должны учитывать размер зерна и описываются соотношением Холла-Петча:

$$H_{WC} = H_{0WC} + K_{0WC}d^{-1/2}; \quad (2)$$

$$H_m = H_{0m} + K_{0m}\lambda^{-1/2}, \quad (3)$$

здесь d – средний размер зерна WC; λ – средняя длина линий скольжения в кобальтовой связке.

Параметры H_{0WC} , K_{0WC} , H_{0m} и K_{0m} были определены в [17] для комнатной температуры:

$$H_{WC} = 1350 + 21d^{-1/2};$$

$$H_m = 130 + 16\lambda^{-1/2}.$$

Параметры d и λ , как показано в [16], связаны соотношением

$$\lambda = \frac{V_m}{(1-V_m)(1-C)}d. \quad (4)$$

В [16] также показано, что величина смежности C зерен WC изменяется с изменением содержания в сплаве кобальтовой связки, но слабо зависит от размера зерен WC.

В [2] показано, что для всех изученных в этой работе сплавов с достаточной точностью можно принять $C \approx 0,6$. В этом случае λ и d связаны линейным соотношением

$$\lambda = Bd, \quad (5)$$

где $B = \frac{V_m}{(1-V_m)(1-C)}$, т. е. $B = 0,28, 0,48$ и $0,79$ при $V_m = 0,10, 0,16$ и $0,24$ соответственно.

Используя выражения (1)–(5), в [2] показано, что для сплава WC–Co также должно выполняться соотношение Холла-Петча:

$$H = H_0 + K_y d^{-1/2}, \quad (6)$$

где

$$H_0 = H_{0WC}V_{WC}C + H_{0m}(1 - V_{WC}C); \quad (7)$$

$$K_y = K_{0WC}V_{WC}C + K_{0m}(1 - V_{WC}C)B^{-1/2}. \quad (8)$$

Как следует из рис. 6, экспериментальные данные достаточно хорошо подтверждают выполнение соотношения Холла-Петча (6) для изученных сплавов с тремя разными концентрациями кобальтовой связки. Успешное применение уравнения (1) для описания влияния структуры на твердость сплавов WC–Co свидетельствует о том, что при индентировании непосредственный контакт алмазного индентора с поверхностью образца приводит к тому, что пластическая деформация происходит в обеих фазах WC и Co при всех изученных температурах.

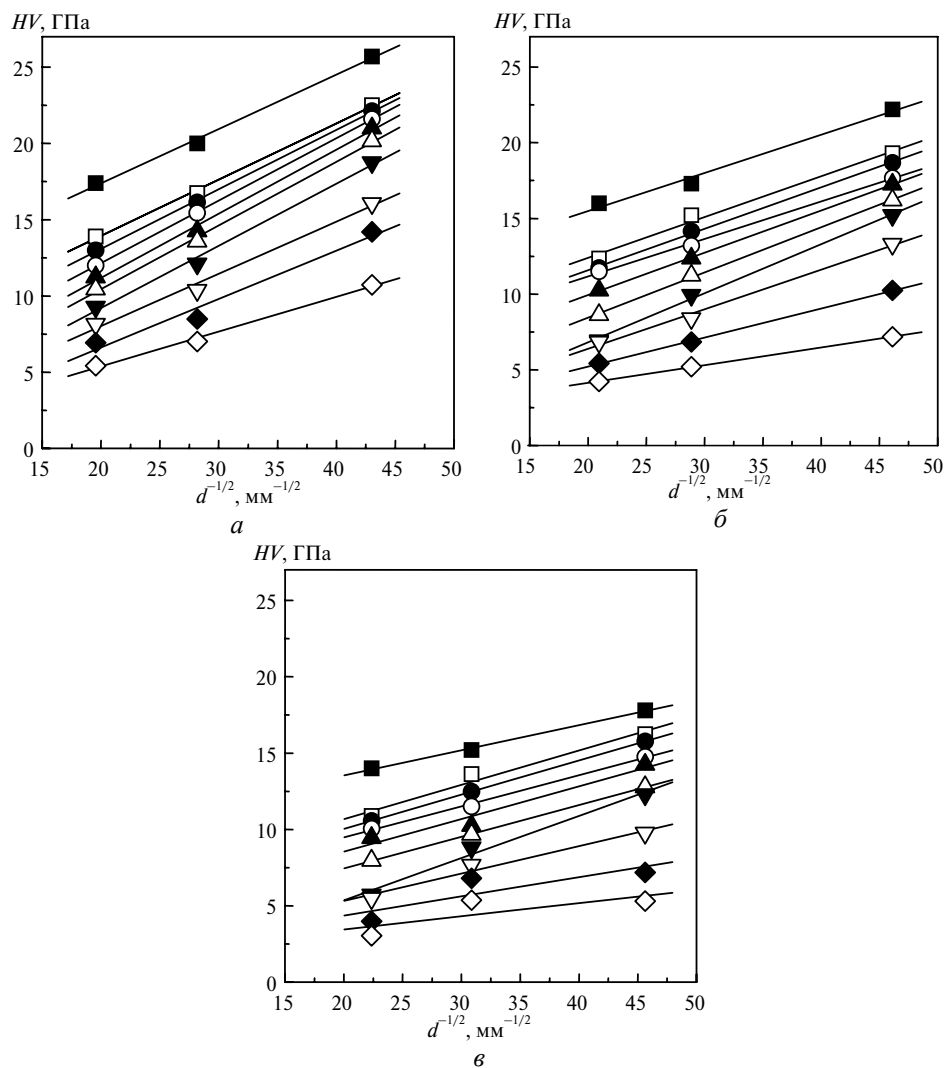


Рис. 6. Соотношение Холла-Петча для сплавов WC–Co с разным содержанием кобальтовой связки: $V_m = 10$ (а), 16 (б), 24 (в) % (по объему); температура испытания: -196 (■), 20 (□), 200 (●), 300 (○), 400 (▲), 500 (△), 600 (▼), 700 (▽), 800 (◆), 900 (◇) °C.

По полученным экспериментальным данным в [1] были определены значения параметров H_0 и K_y в уравнении (6). Температурные зависимости параметров H_0 и K_y представлены на рис. 7.

Из рис. 7 следует, что параметр H_0 снижается с повышением температуры. В то же время K_y в интервале температур -196 – 600 °C слабо зависит от температуры, а при дальнейшем повышении температуры существенно снижается. Отметим, что параметр H_0 , также как твердость сплавов H , существенно возрастает при снижении температуры до -196 °C.

Влияние содержания кобальтовой связки на параметры H_0 и K_y при 20 °C приведены на рис. 8 по результатам [1, 2]. Видно, что повышение содержания кобальта снижает оба параметра H_0 и K_y .

Приведенные на рис. 7, 8 экспериментальные результаты вместе с уравнением (6) позволяют достаточно точно рассчитать температурную зависимость твердости сплавов WC–Co с различным размером зерна WC и разной

концентрацией кобальтовой связки, а также конструировать сплавы с заданным значением твердости.

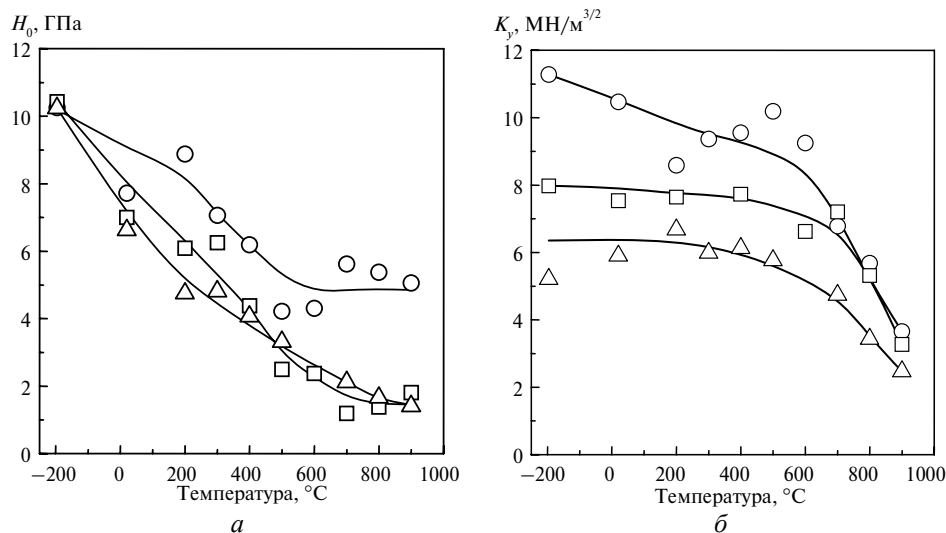


Рис. 7. Температурная зависимость параметров H_0 (а) и K_y (б) в уравнении Холла-Петча (б) для сплавов WC-Co с разной концентрацией кобальтовой связки: $V_m = 10$ (○), 16 (□), 24 (△) % (по объему).

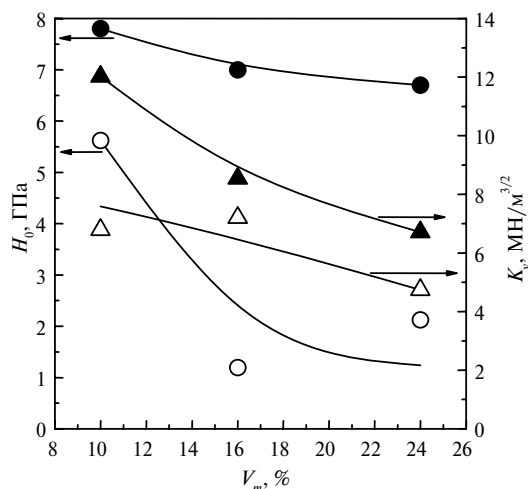


Рис. 8. Зависимость H_0 (●, ○) и параметра K_y (▲, △) в уравнении Холла-Петча от содержания кобальтовой связки в сплаве WC-Co при температуре 20 (●, ▲) и 600 (○, △) °C.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ WC-Co ПРИ ИСПЫТАНИИ НА ИЗГИБ

Рассмотрим результаты механических испытаний сплавов WC-Co, полученные в [3–5].

В табл. 2 приведены фазовый состав, средний размер зерен WC d , средняя ширина кобальтовой прослойки λ , смежность S и механические свойства изученных сплавов.

Механические испытания на изгиб были проведены по трехточечной схеме на образцах $35 \times 4,5 \times 1,2$ мм с записью кривых нагрузка P –стрела прогиба f .

Скорость движения изгибающего ножа составляла $1,7 \cdot 10^{-6}$ м/с, что обеспечивало скорость растяжения в поверхностном слое $v = 7 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Испытания проводили в вакууме 10^{-3} Па на жесткой разрывной машине типа Инстрон в интервале температур 20–1000 °С, нагрев обеспечивали вольфрамовыми нагревателями. Из табл. 1 видно, что основное внимание было уделено сплавам с микро- и субмикронными зёрнами WC. По кривым деформации были рассчитаны предел текучести $\sigma_s = \sigma_{0,01}$ и предел прочности σ_f . В качестве характеристики пластичности была использована деформация растяжением поверхности образца до разрушения δ при испытаниях на изгиб, а также характеристика пластичности, определенная методом индентирования δ_H (см. раздел 2). При изменении температуры деформации сплавов WC–Co наблюдается вязко-хрупкий переход. Была определена физическая температура хладноломкости T_{dp} как максимальная температура, при которой $\delta = 0$ и условная температура хладноломкости T_{dc} , при которой $\delta = 0,1$ % (см. табл. 2).

Таблица 2. Размер зерна d , содержание Co, смежность C, средняя ширина кобальтовой прослойки λ , твердость HV, температура вязко-хрупкого перехода T_{dp} и T_{dc} , предел прочности σ_f и характеристика пластичности δ_H сплавов WC–Co [5]

Характеристика сплава	Сплав								
	S6	S10	S15	NY6	NY10	NY15	NY6A	NY10A	NY15A
d , мкм	1,30	1,32	1,30	0,328	0,397	0,350	0,292	0,293	0,304
Co, % (по массе)	6	10	15	6	10	15	6	10	15
C	0,60	0,70	0,58	0,57	0,52	0,45	0,55	0,60	0,63
λ , мкм	0,36	0,84	0,98	0,08	0,16	0,20	0,07	0,14	0,26
HV, ГПа (при $P = 50$ Н)	16,8	15,2	13,6	22,5	19,3	16,3	24,3	19,0	16,6
T_{dp} , °С	300	250	200	550	~ 300	~ 300	700	400	400
T_{dc} , °С	700	600	450	650	580	570	820	615	605
σ_f , ГПа	2,61	2,74	2,63	2,39	3,56	2,79	0,91	1,66	0,65
δ_H	0,739	0,737	0,752	0,678	0,701	0,719	0,630	0,703	0,712

Температурные зависимости σ_s и σ_f приведены на рис. 9, также на этом рисунке приведены температуры хладноломкости T_{dp} . Температурная зависимость характеристик пластичности δ и δ_H показана на рис. 10 [5]. Видно, что $\delta > 0$ присуща сплавам только при сравнительно высоких температурах. При комнатной температуре $\delta = 0$ для всех изученных сплавов, тогда как δ_H имеет отличные от нуля значения при всех температурах и позволяет сравнивать пластичность сплавов.

Из рис. 9, 10 и табл. 2 следует, что уменьшение размера зерна WC приводит к снижению δ_H при комнатной температуре. Снижение размера зерна приводит также к росту предела текучести σ_s (см. рис. 9) и повышению температуры хладноломкости T_{dp} (см. рис. 9, 10). Однако при высоких (800 и 1000 °С) температурах пластичность сплавов с субмикронными зёрнами WC оказывается повышенной.

Как видно на рис. 11, зависимость σ_s от размера зерна d также может быть описана соотношением Холла-Петча при 600 и 800 °С. Так как температура хладноломкости T_{dp} для ряда сплавов выше 400 °С, проверить выполнимость

соотношения Холла-Петча при этой и более низких температурах не удалось. При 1000 °С соотношение Холла-Петча (см. рис. 11, б) не выполняется, что связывается в [4] с проскальзыванием по границам зерен, особенно существенным для сплавов с субмикронными зёрнами WC.

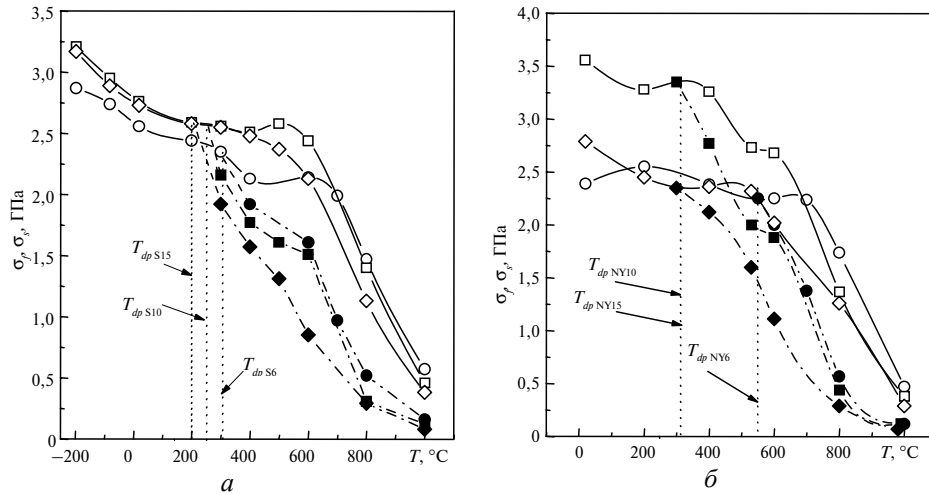


Рис. 9. Температурная зависимость предела прочности σ_f (\circ , \square , \diamond) и предела текучести σ_s (\bullet , \blacksquare , \blacklozenge); T_{dp} – температура вязко-хрупкого перехода: сплавы S6 (\circ , \bullet), S10 (\square , \blacksquare), S15 (\diamond , \blacklozenge) (a) и NY6 (\circ , \bullet), NY10 (\square , \blacksquare), NY15 (\diamond , \blacklozenge) (б) (см. табл. 2) [5].

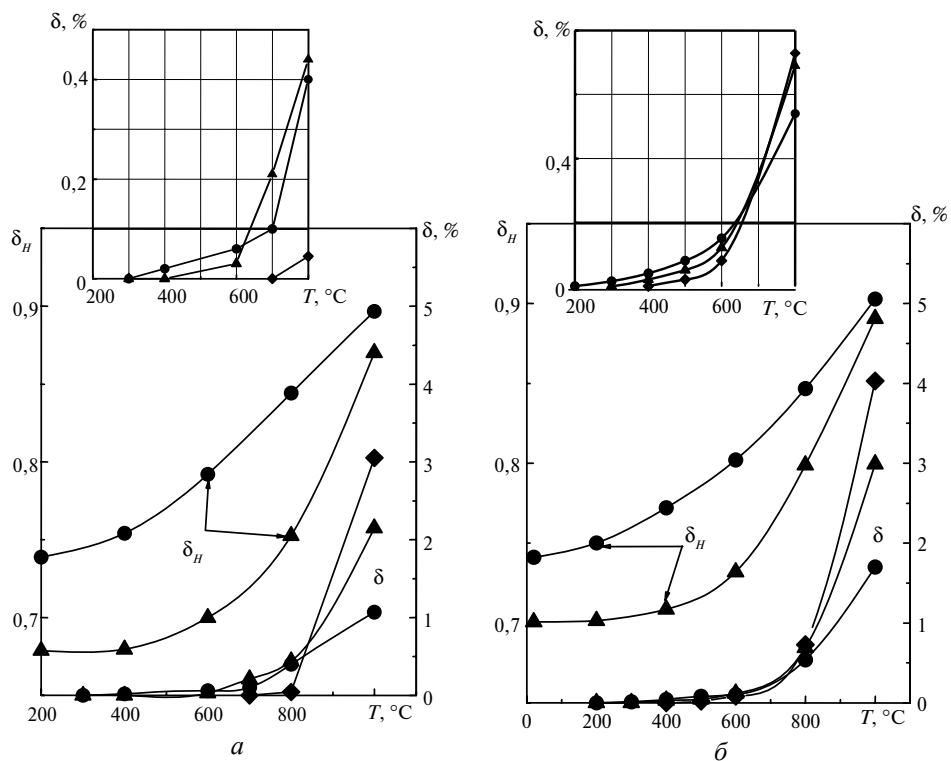


Рис. 10. Температурная зависимость δ и δ_H сплавов S6 (\bullet), NY6 (\blacktriangle), NY6A (\blacklozenge), состав сплавов в соответствии с табл. 2 [5].

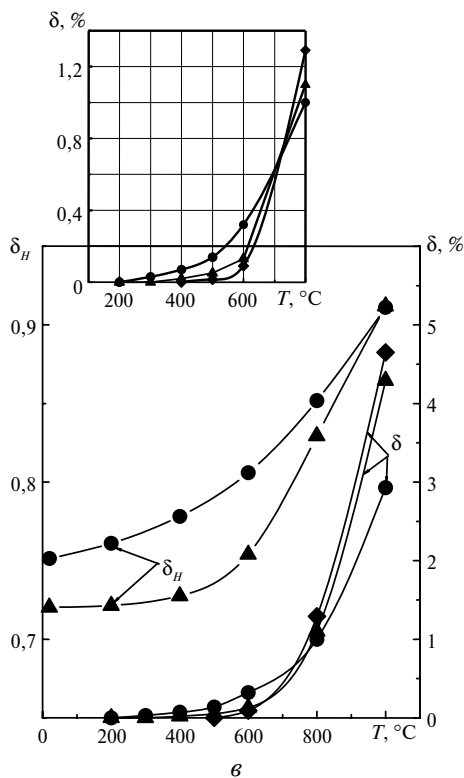


Рис. 10. (Продолжение).

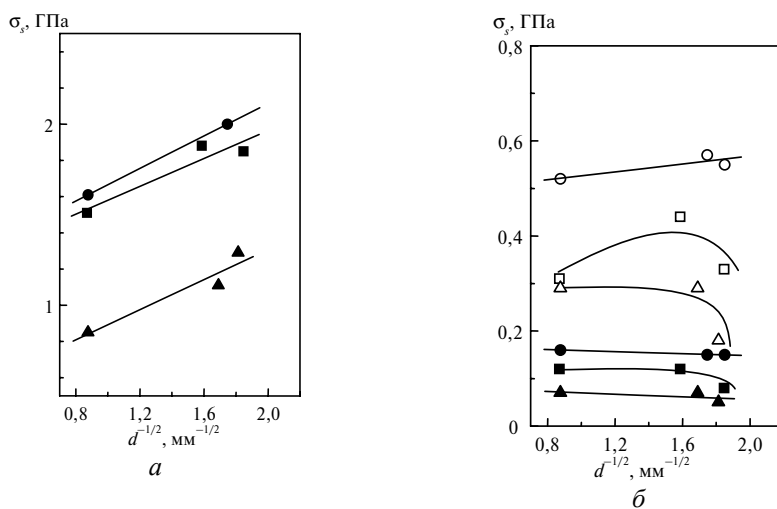


Рис. 11. Зависимость предела текучести σ_s от среднего размера d зерен WC в координатах $\sigma_s-d^{-1/2}$ при 600 (●, ■, ▲) (a), 800 (○, □, △) и 1000 (●, ■, ▲) (б) °C [5]; содержание Co – 6 (○, ●), 10 (□, ■), 15 (△, ▲) % (по массе).

Предел прочности σ_f слабо зависит от температуры при $T < T_{dp}$ (см. рис. 9), что соответствует теории хладноломкости Иоффе [18]. При $T > T_{dp}$ σ_f резко снижается с повышением температуры, отражая снижение предела текучести σ_s .

Следует отметить высокое значение σ_f в интервале температур хрупкого разрушения при $T < T_{dp}$. Как видно из рис. 9, при комнатной температуре $\sigma_f = 3,56$ ГПа для сплава со средним размером зерен $d = 0,35$ мкм и $\sigma_f = 2,74$ ГПа при $d = 1,3$ мкм (оба результата приведены для наиболее прочных сплавов, содержащих 10 % (по массе) кобальтовой связки). Столь высокие значения прочности в значительной степени обусловлены пластичностью зерен WC при локальном нагружении (см. выше). Именно такой тип нагружения характерен при воздействии дислокационных нагромождений в пластичной кобальтовой связке на зерно WC. Пластичность зерен WC при локальном нагружении позволяет частично релаксировать напряжения в голове дислокационного нагромождения и снизить концентрацию напряжений на зерне WC. При этом затрудняется образование и раскрытие трещин и обеспечивается повышенная работоспособность сплава WC–Co. Как следует из приведенных результатов, в температурной области $T < T_{dp}$ в сплавах с субмикронными зернами WC ($d = 350$ нм) значение σ_f существенно выше, чем в сплавах с микронными зернами. Однако в сплавах с наиболее мелким зерном $d = 300$ нм существенно снижается характеристика пластичности δ_H и, как следствие, уменьшается предел прочности при испытании на изгиб. В то же время твердость этих сплавов имеет наибольшее значение (см. табл. 2).

Вязко-хрупкий переход и пластичность в сплавах WC–Co

При комнатной температуре в процессе стандартных механических испытаний, таких как растяжение или изгиб, сплавы WC–Co являются хрупкими. С ростом температуры в этих материалах обнаруживают некоторую пластичность до разрушения (см. рис. 10). Для описания вязко-хрупкого перехода в сплавах WC–Co можно использовать теорию хладноломкости Иоффе [18]. Согласно этой теории предел текучести с уменьшением температуры растет быстрее предела прочности. Точка пересечения двух кривых $\sigma_s(T)$ и $\sigma_f(T)$ соответствует температуре вязко-хрупкого перехода T_{dp} . Впервые эта концепция была использована для описания хладноломкости в сталях, а впоследствии – в других ОЦК-металлах [19] и керамиках [19, 20]. Для пористых керамик установлено, что пористость снижает σ_f быстрее, чем σ_s , и по этой причине рост пористости приводит к увеличению T_{dp} [21].

Вероятно, вязко-хрупкий переход в сплавах WC–Co впервые изучен в [3–5], где определены две температуры хладноломкости T_{dp} и T_{dc} .

Значения T_{dp} для различных сплавов указаны на рис. 9, а значения обеих температур вязко-хрупкого перехода даны в табл. 2, из которой следует, что уменьшение размера зерна частиц WC приводит к существенному росту T_{dp} и T_{dc} . При увеличении содержания кобальта эти температуры снижаются. Минимальное (200 °C) значение T_{dp} наблюдается для сплава S15, а максимальное (700 °C) – для сплава с наиболее мелким размером зерна и минимальным содержанием кобальтовой связки NY6A. Для большинства исследованных сплавов $T_{dc} = 600–700$ °C. Пластичность исследованных сплавов при изгибе обнаруживается при $T > T_{dp}$. Температурная зависимость δ совместно с δ_H представлена на рис. 10. Увеличение содержания кобальта в сплаве приводит к повышению значений δ и δ_H во всем изученном интервале температур. Влияние размера зерна на величину пластичности более сложное. При низких температурах сплавы S обладают более высокой пластичностью по сравнению со сплавами с субмикронными зернами: NY и NYA. Однако пластичность сплавов NY и NYA с повышением температуры растет быстрее и при 800 и 1000 °C их пластичность становится выше, чем у сплавов S. Кроме

того, сплавы NYA (где размер зерна ниже, чем у сплавов NY) при этих температурах обладают более высокой пластичностью, чем сплавы NY.

В [20, 21] получено уравнение, описывающее зависимость пластичности до разрушения δ от пористости θ для спеченных материалов:

$$\delta = \delta_k \exp\left(-\frac{3}{2}B\theta\right). \quad (9)$$

Здесь δ_k – пластичность беспористого (компактного) материала. Значение константы $B = 4,3$ рассчитано по данным Шеллака и др. в [22, 23] для пористого железа. Позднее в [21] было показано, что такое же значение B в уравнении (9) имеет место и в случае пористой керамики SiC. Уравнение (9) получено на основании концепции Коппе, где в качестве модели выбран композит металл–керамика в предположении, что деформируются только прослойки вязкой матрицы между твердыми частицами (или порами) [24].

Влияние пор и частиц второй фазы на прочностные свойства материала существенно отличается. Однако модели пористого тела и тела с твердыми частицами второй фазы при описании пластичности до разрушения практически идентичны. Согласно обеим моделям, разрушению предшествует пластическая деформация только части объема материала между частицами или порами. По этой причине становится возможным применение уравнения (9) для описания зависимости пластичности δ от содержания кобальта в твердых сплавах WC–Co, полагая $\theta = V_{WC}$, где V_{WC} – объемная доля частиц WC. В [4, 5] получены достаточно надежные экспериментальные данные для зависимости $\delta(V_{WC})$ при температурах 800 и 1000 °C. Как видно на рис. 12, уравнение (9) применимо для описания зависимости $\delta(V_{WC})$. Действительно, в соответствии с (9) $\ln(\delta)$ линейно зависит от V_{WC} и при 800 °C $B \approx 4,3$ для сплавов S и NY (см. рис. 12). Однако при 1000 °C зависимость $\delta(V_{WC})$ для сплавов NY и особенно NYA более слабая. Это обстоятельство, как и высокая пластичность сплавов NY и NYA при данной температуре, может быть связано с тем, что в этом случае основным механизмом деформации является проскальзывание по границам зерен.

Деформационное упрочнение сплавов WC–Co

При анализе кривых напряжение–деформация (σ – ϵ) сплавов WC–Co в [3] установлено, что для них характерно параболическое деформационное упрочнение с момента начала пластического течения. В силу этого обстоятельства кривые σ – ϵ можно аппроксимировать согласно уравнению Людвига [25]:

$$\sigma = \sigma_s + N\epsilon_p^n. \quad (10)$$

Здесь σ_s – нижний предел текучести; ϵ_p – пластическая деформация; N – коэффициент деформационного упрочнения; n – показатель деформационного упрочнения. При дислокационном механизме деформации однофазного материала [19]

$$N = \alpha Gb^{1/2} \ell^{-1/2}, \quad (11)$$

где α – константа близкая к единице; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; ℓ – средняя длина плоскости скольжения и $n \approx 0,5$. На рис. 13 представлены типичные кривые напряжение–деформация WC–Co-сплавов в логариф-

мических координатах $\lg(\sigma - \sigma_s) - \lg \epsilon_p$ при 800 и 1000 °С, где величина пластичности достаточна для надежного определения значений N и n . На рис. 13 видно, что экспериментальные точки действительно хорошо укладываются на прямую, что дает возможность применять уравнение (10) для определения N и n . В табл. 3 представлены экспериментально определенные значения N и n для сплавов S, NY и NYA. Из этой таблицы видно, что при 800 °С значение n близко к 0,5 для всех исследуемых сплавов.

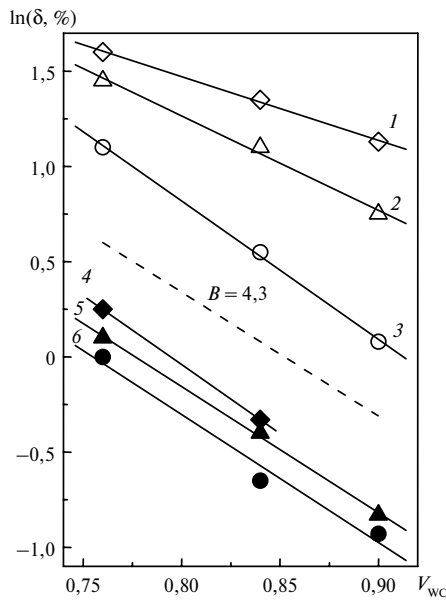


Рис. 12. Зависимость пластичности до разрушения δ от объемной доли V_{WC} зерен WC: 1 – NYA, 1000 °С, $B = 2,0$; 2 – NY, 1000 °С, $B = 3,0$; 3 – S, 1000 °С, $B = 4,8$; 4 – NYA, 800 °С, $B = 4,8$; 5 – NY, 800 °С, $B = 4,3$; 6 – S, 800 °С, $B = 4,4$; B – константа из уравнения (9) [5].

Таблица 3. Коэффициент N , показатель деформационного упрочнения n в уравнении (10) и отношение экспериментального значения N к расчетному $N_{расч}$

$T, ^\circ\text{C}$	Характеристика сплава	Сплав								
		S6	S10	S15	NY6	NY10	NY15	NY6A	NY10A	NY15A
800	N , ГПа	13,1	10,6	7,7	15,7	9,9	7,2	–	8,1	5,1
	n	0,49	0,48	0,45	0,45	0,49	0,47	–	0,43	0,42
	$N/N_{расч}$	2,5	2,1	1,9	1,6	1,3	1,1	–	0,82	0,56
1000	N , ГПа	4,4	3,2	1,85	1,9	1,17	1,01	0,92	0,74	0,52
	n	0,48	0,50	0,52	0,41	0,38	0,37	0,37	0,34	0,32
	$N/N_{расч}$	0,89	0,64	0,46	0,20	0,16	0,15	0,09	0,07	0,06

Значение N для сплавов WC–Co аномально велико. Так, например, даже при комнатной температуре $N = 0,65$ ГПа для Mo и $N \leq 0,55$ ГПа для сталей [19]. В случае WC–Co N близко к 10 ГПа при 800 °С, хотя известно, что значение N уменьшается с ростом температуры вследствие уменьшения α и G . При 1000 °С $n \approx 0,5$ лишь для сплавов S, в то время как для сплавов NY и NYA $n < 0,5$. Для сплавов NYA, где размер зерна ниже, чем в сплавах NY,

значение n минимально. Величина N при 1000 °С также снижается и для сплавов NYA она меньше, чем для сплавов NY.

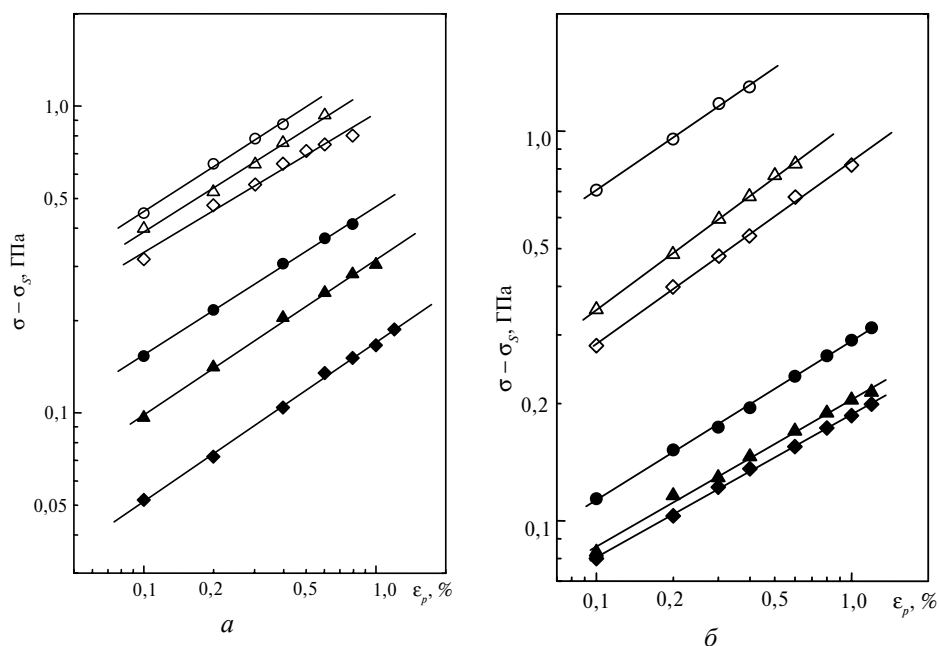


Рис. 13. Кривые напряжение–деформация для сплавов WC–Co в координатах $\lg(\sigma - \sigma_s) - \lg \varepsilon_p$: сплавы S6 (○, ●), S10 (△, ▲), S15 (◇, ◆) (а) и NY6 (○, ●), NY10 (△, ▲), NY15 (◇, ◆) (б) при температуре 800 (○, △, ◇) и 1000 (●, ▲, ◆) °С (см. табл. 2) [5].

Как видно на рис. 14, коэффициент деформационного упрочнения N уменьшается с ростом концентрации кобальта в сплаве. При 800 °С значения N для сплавов S и NY отличаются мало, в то время как при 1000 °С это отличие весьма существенно. Эта особенность деформационного упрочнения сплавов NY и NYA с наноразмерными зёрнами WC может быть обусловлена зернограницным проскальзыванием в процессе деформации.

В [4] значение N рассчитано по уравнению (11), но с привлечением концепции Ли и Гурланда (см. выражения (1)–(3)), учитывая двухфазность сплавов WC. Для расчета N было получено уравнение (при $\alpha = 1$)

$$N = \alpha \left[G_m b_m^{1/2} \lambda^{1/2} (1 - V_{WC} C) + G_{WC} b_{WC}^{1/2} \left(\frac{d}{4} \right)^{-1/2} V_{WC} C \right], \quad (12)$$

где G_m и b_m – модуль сдвига и вектор Бюргера кобальтовой матрицы; G_{WC} и b_{WC} – то же для частиц WC. В этом уравнении длина плоскости скольжения была принята равной λ (средней ширине прослойки) для кобальтовой матрицы и $d/4$ – для частиц WC. Отношение экспериментального значения N к расчетному $N_{расч}$ приведено в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что при “нормальном” дислокационном механизме деформации (при 800 °С – для всех сплавов и при 1000 °С – для сплавов S) отношение $N/N_{расч}$ по порядку величины близко к 1. Однако для сплавов NY и особенно NYA при 1000 °С, где предположительно имеет место зернограницное скольжение, значение $N/N_{расч}$ существенно ниже, т. е. деформационное упрочнение существенно снижено. Показатель деформационного упроч-

нения n для сплавов с субмикронными зёрнами оказывается существенно ниже 0,5, что также свидетельствует о наличии дополнительного к дислокационному скольжению механизма деформации, вероятнее всего – проскальзыванию по границам зёрен.

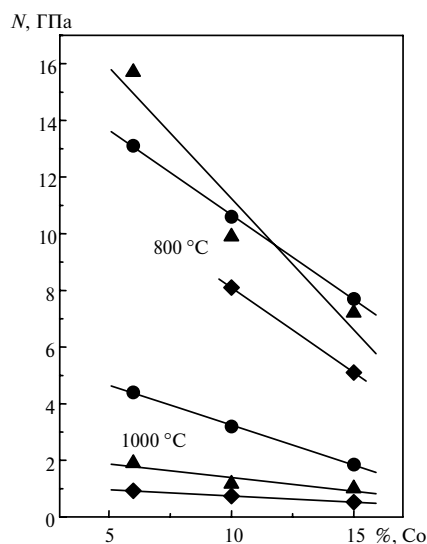


Рис. 14. Зависимость коэффициента деформационного упрочнения N от содержания Co при температуре 800 и 1000 °C; сплавы S (●), NY (▲), NYA (◆).

Данные расчетов по уравнению (12) свидетельствуют о том, что очень сильное деформационное упрочнение сплавов WC–Co при нормальном дислокационном механизме деформации (при отсутствии проскальзывания по границам зёрен) обусловлено следующими причинами: высоким значением модуля сдвига G для частиц WC, малой шириной прослойки кобальтовой связки λ и малым размером зёрна частиц WC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в [1–7], внесли существенный вклад в физику деформации и формирования механических свойств сплавов WC–Co в широком (–196–1000 °C) температурном интервале (твёрдость, прочность, предел текучести, пластичность, деформационное упрочнение и хладноломкость).

Карбид вольфрама WC – это уникальное тугоплавкое соединение, которое сочетает высокую твёрдость с пластичностью при локальном нагружении. Характеристика пластичности монокристалла WC, определяемая методом индентирования [9, 10], существенно выше ($\delta_H = 0,82$), чем других тугоплавких соединений. Повышенная пластичность WC при локальном нагружении и обеспечивает бóльшую эффективность его работы в кобальтовой связке по сравнению, например, с TiC, ZrC и NbC, хотя монокристаллы этих карбидов имеют при комнатной температуре более высокую твёрдость чем WC.

Показано, что поведение твёрдых сплавов WC–Co при механических испытаниях характеризуется наличием вязко-хрупкого перехода. Физическая температура вязко-хрупкого перехода T_{dp} равна 200–300 °C для сплавов с микронным размером зёрен WC и 600–700 °C – для сплавов с субмикронными зёрнами WC. Однако для всех сплавов существенная пластичность до разрушения наблюдается лишь при температуре выше 600–700 °C. При ком-

натной температуре удлинение до разрушения $\delta = 0$ для всех изученных сплавов, тогда как характеристика пластичности δ_H , определяемая методом индентирования, имеет конечные значения при всех температурах и позволяет сравнивать пластичность сплавов.

Величина предела прочности σ_f при комнатной температуре имеет высокое значение (до 3,5 ГПа) и медленно уменьшается с ростом температуры вплоть до 600 °С, а затем – более резко. При $T > 600$ °С σ_f зависит от температуры примерно также, как и предел текучести σ_s .

Предел текучести σ_s (определенный для очень малой (0,01 %) степени деформации) быстро увеличивается с уменьшением температуры ниже 1000 °С и при пересечении кривых $\sigma_s(T)$ и $\sigma_f(T)$ имеет место вязко-хрупкий переход.

Увеличение содержания кобальта в сплаве WC–Co приводит к росту пластичности δ до разрушения при температурах выше T_{dp} и характеристики пластичности δ_H во всем изученном температурном интервале. Предложено уравнение, описывающее зависимость δ от концентрации Co при температурах выше T_{dp} .

При температуре ниже 800 °С сплавы с микронными зёрнами WC обладают более высокой пластичностью, чем сплавы с субмикронными зёрнами WC. Однако пластичность сплавов с субмикронными зёрнами с ростом температуры повышается быстрее и при 800 и 1000 °С в сплавах с меньшим размером зёрна WC (NY и NYA) наблюдается большая пластичность.

Сплавы WC–Co характеризуются высоким деформационным упрочнением даже при 800 и 1000 °С, что можно объяснить высоким значением модуля сдвига G фазы WC, низким значением средней величины свободного пробега дислокаций в плоскости скольжения для кобальтовой связки и малым размером частиц WC.

Показано, что в широком (–196 до 1000 °С) температурном интервале от твердость сплавов WC–Co может быть описана соотношением Холла-Петча. Определены коэффициенты этого уравнения в указанном температурном интервале, что позволяет рассчитать величину твердости при известном значении размера зёрна и содержания кобальтовой связки.

Полученные в [1–7] результаты дают основание считать, что при индентировании процесс деформации сплавов WC–Co существенно отличается от деформации при механических испытаниях. При изучении твердости непосредственный контакт алмазного индентора с поверхностью образца, в которой большую часть площади занимает твердая фаза WC, приводит к тому, что пластическая деформация происходит в обеих фазах WC и Co при всех изученных температурах. Поэтому описать влияние структурного состояния на твердость сплавов WC–Co удастся только при учете механических свойств обеих фаз.

В то же время полученные результаты дают основание рассматривать для сплавов WC–Co три температурных интервала с различным механизмом деформации при стандартных механических испытаниях объемных образцов:

– низкотемпературный (< 600–800 °С) интервал. Макроскопическая пластическая деформация в процессе механических испытаний имеет место лишь в кобальтовой связке, что обуславливает очень низкую пластичность до разрушения. Однако сплавы WC–Co в этой температурной области имеют высокое сопротивление разрушению σ_f , что обеспечивает их повышенную работоспособность. Высокое значение σ_f в этом температурном интервале в

значительной степени обусловлено некоторой пластичностью зерен WC при их локальном нагружении;

- среднетемпературный (от 600–800 до 1000 °C) интервал. Пластическая деформация имеет место не только в связке, но и в WC-каркасе, что приводит к очень сильному деформационному упрочнению;

- высокотемпературный интервал (1000 °C и частично от 800 °C для сплавов с субмикронными зернами WC). Зернограничное проскальзывание (которое характерно для сверхпластической деформации) является для сплавов с субмикронными зернами WC преимущественным механизмом деформации. Наличие этого механизма подтверждается низким значением предела текучести и снижением его с уменьшением размера зерна WC, высоким значением пластичности до разрушения, низкими значениями коэффициента и показателя деформационного упрочнения. Не исключено, что проявлению зернограничного проскальзывания способствовала низкая скорость деформации при механических испытаниях ($7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Применение сплавов с субмикронными зернами WC ($d = 300 \text{ нм}$) позволяет существенно повысить твердость сплавов WC–Co, но характеристика пластичности сплавов δ_H при этом снижается.

Анализ литературы, посвященной изучению механизма деформации и механических свойств сплавов WC–Co, опубликованной в последние годы [26–48], показывает значительный интерес к сплавам с наноразмерными и субмикронными частицами WC [29–37]. В частности, подтверждено появление в этих сплавах дополнительного механизма деформации – проскальзывания по границам зерен [32]. Вместе с тем ряд проблем физики прочности сплавов WC–Co, изученных в [1–7] и обобщенных в настоящей статье, не получил дальнейшего развития в указанных публикациях. Это относится к следующим научным результатам:

- вязко-хрупкий переход и величины температуры хладноломкости сплавов WC–Co;

- особенности деформационного упрочнения сплавов WC–Co;

- различие механизмов деформации сплавов WC–Co при индентировании и при механических испытаниях на растяжение и на изгиб;

- смена механизмов деформации сплавов WC–Co при изменении температуры;

- изучение пластичности сплавов WC–Co в широком температурном интервале не только по стандартной характеристике пластичности до разрушения δ (которая при испытании на растяжение и изгиб равна нулю в довольно широком интервале температур), но и с использованием характеристики пластичности δ_H , определяемой методом индентирования [9–12] и имеющей конечное значение при всех температурах. Вывод уравнения для зависимости δ от объемной доли зерен WC в сплаве;

- изучение твердости сплавов WC–Co с различным размером зерен WC и различной концентрацией кобальтовой связки при низких температурах (до –196 °C);

- определение констант H_0 и K_y для описания зависимости твердости от размера зерен WC уравнением типа Холла-Петча (6) в широком (–196–900 °C) интервале температур и при различной концентрации кобальтовой связки.

Таким образом, работы [1–7] имеют фундаментальное научное значение для дальнейшего развития указанных направлений.

Автор выражает благодарность своим коллегам – научным сотрудникам Института проблем материаловедения НАН Украины: С. И. Чуговой, В. А. Гончаруку и И. В. Гончаровой за сотрудничество при исследованиях в области физики прочности твердых сплавов.

Узагальнено результати публікацій, в яких проведено систематичне дослідження впливу структурного стану твердих сплавів WC-Co (вміст кобальтової зв'язки, розмір зерен WC, суміжність зерен WC) і температури на механічні властивості і механізми деформації. Обговорюються в'язко-крихкий перехід, деформаційне зміцнення, особливості деформації в різних температурних інтервалах, специфіка механічних властивостей сплавів WC-Co з субмікронними зернами WC.

Ключові слова: твердий сплав WC-Co, твердість, межа плинності і міцності, деформаційне зміцнення, температура в'язко-крихкого переходу, механізм пластичної деформації.

The article is a review and generalization of publications, in which a systematic study of the influence of the structural state of hard alloy WC-Co (cobalt binder content, size of the WC grains, contiguity of WC grains) and temperature on the mechanical properties and the mechanisms of deformation was carried out. This paper discusses also ductile-brittle transition, the strain hardening, peculiarities of deformation WC-Co alloys in different temperature ranges and specific of mechanical properties of WC-Co alloys with the submicron WC grains.

Keywords: hard alloy WC-Co, hardness, yield strength, tensile strength, strain hardening, mechanism of plastic deformation.

1. Milman Yu. V., Luyckx S., Northrop I. T. Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC/Co alloys // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1999. – **17**, N 1–3. – P. 39–44.
2. Milman Yu. V., Chugunova S., Goncharuck V., Luyckx S., Northrop I. T. Low and high temperature hardness of WC–6wt%Co alloys // Ibid. – 1997. – **15**. – P. 97–101.
3. Milman Yu. V., Luyckx S., Goncharuck V. A., Northrop J. T. Mechanical properties in bending tests and mechanical behaviour of submicron and micron WC–Co grades at elevated temperatures // 15th Int. Plansee Seminar, Reutte, 2001: Eds. G. Kneriger, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, 2001. – V. 2 (P/M Hard Mater.). – P. 75–90.
4. Milman Yu. V., Luyckx S., Goncharuck A. V., Northrop J. T. Results from bending tests on submicron and micron WC–Co grades at elevated temperatures // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2002. – **20**. – P. 71–79.
5. Мильман Ю. В., Люкс С., Гончарук В. А. и др. Механические свойства и механизм деформации твердых сплавов WC–Co в широком температурном интервале // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2001. – Вып. 11. – С. 164–176.
6. Milman Yu. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V., Luyckx S. Determination of ductility and stress-strain curve of WC based hard metals by indentation method // Sci. Sintering. – 1997. – **29**, N 3. – P. 155–161.
7. Milman Yu. V., Luyckx S., Chugunova S. I. et al. Peculiarities of plastic deformation of WC single crystal // Int. Conf. “Science for Materials in the frontier of Centuries: Advantages and Challenges”, Kyiv, Ukraine, 4–8 Nov., 2002. – P. 556–557.
8. Luyckx S. Slip system of tungsten carbide crystal at room temperature // Acta Met. – 1970. – **18**. – P. 233–236.
9. Milman Yu. V., Galanov B. A., Chugunova S. I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // Acta Met. Mater. – 1993. – **41**, N 9. – P. 2523–2532.
10. Milman Yu. V. Plasticity characteristic obtained by indentation // J. Phys. D: App. Phys. – 2008. – **41**. – 074013 (9 p.).
11. Milman Yu. V., Dub S., Golubenko A. Plasticity characteristic obtained though instrumental indentation // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2008. – **1049**. – P. 123–128.
12. Мильман Ю. В., Чуговой С. И., Гончарова И. В. Пластичность, определяемая методом индентирования, и теоретическая пластичность материалов // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – **73**, № 9. – С. 1282–1289.

13. *Milman Yu. V., Golubenko A. A., Dub S. N.* Indentation size effect in nanohardness // *Acta Materialia*. – 2011. – **59**. – P. 7480–7487.
14. *Lee M.* High temperature hardness of tungsten carbide // *Metall. Mater. Trans. A*. – 1983. – **14**, N 8. – P. 1625–1629.
15. *Laugier M. T.* Elevated temperature properties of WC–Co cemented carbides // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1988. – **105–106**. – P. 363–367.
16. *Lee H. C., Gurland J.* Hardness and deformation of cemented tungsten carbide // *Ibid.* – 1978. – **33**. – P. 125–133.
17. *Sigl L. S., Exner H. E.* The flow stress and hardness of metal-reinforced brittle composites // *Ibid.* – 1989. – **108**. – P. 121–129.
18. *Иоффе А. Ф.* Избранные труды: В 2 т. Т. 1. Механические и электрические свойства кристаллов. – Л.: Наука, 1974. – 327 с.
19. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. – К.: Наук. Думка, 1975. – 315 с.
20. *Ристич М. М., Трефилов В. И., Мильман Ю. В. и др.* Структура и механические свойства спеченных материалов. – Београд: изд-во Сербской АН и Искусств, 1992. – 261 с.
21. *Milman Yu. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V. et al.* Temperature dependence of hardness in silicon-carbide ceramics with different porosity // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1999. – **17**, N 5. – P. 361–368.
22. *Мильман Ю. В., Иващенко Р. К., Захарова Н. П.* Механические свойства спеченных материалов. II. Влияние пористости на пластичность порошковых сплавов // *Порошк. металлургия*. – 1991. – № 3. – С. 93–100.
23. *Šalák A., Miloškovich V., Dudrova E., Rudnaya E.* The dependence of mechanical properties of sintered iron compacts upon porosity // *Powder Metal. Int.* – 1974. – **6**. – P. 128–132.
24. *Cope L. H.* The mechanical properties of nuclear cermets // *Metallurgia*. – 1965. – **72**. – P. 165–171.
25. *Ludwik P.* *Elemente der Technolgyischen Mechanik*. – Berlin: Springer, 1909. – 57 s.
26. *Новиков Н. В., Бондаренко В. П., Головчан В. Т.* Высокотемпературные механические свойства твердых сплавов WC–Co (обзор) // *Сверхтв. материалы*. – 2007. – № 5. – С. 3–30.
27. *Fang Z. Z., Wang X., Ryu T. et al.* Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2009. – **27**, N 2. – P. 288–299.
28. *Upadhyaya G. S.* Materials science of cemented carbides – an overview // *Materials & Design*. – 2001. – **22**, N 5. – P. 483–489.
29. *Shi X. L., Shao G. O., Duan X. L. et al.* Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC–6.29Co nanocrystalline composite // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2005. – **392**, N 1–2. – P. 335–339.
30. *Jia K., Fischer T. E., Gallois B.* Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC–Co composites // *Nanostruct. Mater.* – 1998. – **10**, N 5. – P. 875–891.
31. *Mahmoodan M., Aliakbarzaden H., Shahri F.* Effect of Cr₃C₂ and VC on the mechanical and structure properties of sintered WC–10%wt.Co nano powders // *World J. Nano Sci. Eng.* – 2013. – **3**. – P. 35–39.
32. *Richter V., Ruthendorf M. V.* On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1999. – **17**, N 1–3. – P. 141–152.
33. *Sivaprahasam D., Chandrasekar S. B., Sundaresan R.* Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spak plasma sintering // *Ibid.* – 2007. – **25**, N 2. – P. 144–152.
34. *Carroll D. F.* Sintering and microstrutural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder // *Ibid.* – 1999. – **17**, N 1–3. – P. 123–132.
35. *Kim H.-Ch., Oh D.-Y., Shon I.-S.* Sintering of nanophases WC–15vol.%Co hard metals by rapid sintering process // *Ibid.* – 2004. – **22**, N 4–5. – P. 197–203.
36. *Jia Ch., Sun L., Tang H., Qu X.* Hot pressing of nanometer WC–Co powder // *Ibid.* – 2007. – **25**, N 1. – P. 53–56.
37. *Qiao Zh., Ma X., Zhao W. et al.* Nanostructured novel cemented hard alloy obtained by mechanical alloying and hot-pressing sitering and its applications // *J. Alloys Comp.* – 2008. – **562**, N 1–2. – P. 416–420.

38. *Shou-rong Liu*. Microstructure parameters of WC–Co cemented carbide // Transactions of Materials and Heat Treatment. – 2005. – N 1. – P. 62–64. – http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-JSCL200501014.htm
39. *Kurlov A. S., Rempel A. A.* Effect of cobalt powder morphology on the properties of WC–Co hard alloys // Intermetallic Mater. – 2013. – **49**, N 9. – P. 956–960.
40. *Xu Y., Zhang Y., Hao S. Z. et al.* Surface microstructure and mechanical property of WC–6% Co hard alloy irradiated by high current pulsed electron beam // Appl. Surf. Sci. – 2013. – **279**. – P. 137–141.
41. *Engqvist H., Jacobson S., Axen N.* A model for the hardness of cemented carbides // Wear. – 2002. – **252**, N 5–6. – P. 384–393.
42. *Lu Sh.-P., Kwon O.-Y.* Microstructure and bonding strength of WC reinforced Ni-base alloy brazed composite coating // Surf. Coat. Techn. – 2002. – **153**, N 1. – P. 40–48.
43. *Fang Zh. Z.* Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2005. – **23**, N 2. – P. 119–127.
44. *Uglov V. V., Anishchik V. M., Astashyski V. M. et al.* Modification of WC hard alloy by compressive plasma flow // Surf. Coat. Techn. – 2005. – **200**, N 1–4. – P. 245–249.
45. *Shon I.-J., Jeong I.-K., Ko I.-Y. et al.* Sintering behavior and mechanical properties of WC–10Co, WC–10Ni and WC–10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering // Ceram. Int. – 2009. – **35**, N 1. – P. 339–344.
46. *Lin Ch., Kny E., Yuan G., Djuricic B.* Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering // J. Alloys Comp. – 2004. – **383**, N 1–2. – P. 98–102.
47. *Shourong L.* Evaluating principle for hardness of WC–Co alloy by magnetism // Cemented Carbide. – 2003. – 02. – http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-YZHJ200302000.htm
48. *Bao-qi S.* Study of strength and structure of WC–Co hard alloy(III) // Rare Metals and Cemented Carbides. – 2004. – 03. – http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-XYJY200403012.htm

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 03.09.13