

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ WC-Co,
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА****Б.П. Сорокин, Д.В. Яшин, В.М. Прохоров, В.В. Аксененков**

Борис Павлович Сорокин (ORCID 0000-0002-6538-459X)*

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru *

Дмитрий Вадимович Яшин (ORCID 0000-0002-5287-2738)

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: iashin.dv@phystech.edu

Вячеслав Максимович Прохоров (ORCID 0000-0003-1357-5746), Виктор Владимирович Аксененков (ORCID 0000-0003-4174-8253)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: pvm@tisnum.ru, vvaks@rambler.ru

В работе исследованы структурные и физико-химические свойства металлокерамики на основе карбида вольфрама с содержанием α -Co 6% (WC&6% α -Co) с целью контроля качества материала. Рентгенограмма образца показала, что, наряду с характерными пиками WC, имеется пик (111) α -Co фазы. Фазовый состав спеченного материала не претерпел изменений. Плотность контрольного образца измеряли пикнометрическим методом. Для диагностики качества проводили исследование упругих свойств металлокерамики WC&6% α -Co путем измерения фазовых скоростей продольной и сдвиговой объемных акустических волн (ОАВ). Измерения были выполнены методом длинного импульса в диапазоне 10 – 70 МГц для продольных и в окрестности 10 МГц для сдвиговых волн. На основе полученных данных в изотропном приближении для металлокерамики WC&6% α -Co были рассчитаны упругие модули C_{11} , C_{12} , C_{44} , а также модуль Юнга, модуль сдвига, объемный модуль упругости и коэффициент Пуассона. Полученные результаты сопоставлены с данными, приведенными в литературе. Продемонстрировано, что значения упругих констант металлокерамики WC&6% α -Co могут иметь отличия до 20% в различных исследованиях. Причины подобных расхождений связаны, в первую очередь, с различиями в особенностях технологического процесса изготовления керамики. Применение металлокерамики данного состава перспективно при создании деталей камер высокого давления для исследовательских целей, для оснастки технологического оборудования, в частности, для метода горячего прессования твердых и сверхтвердых материалов, а также в качестве подложек в двухслойных пластинах "алмаз – WC". Показано, что высокочастотный акустический метод исследования упругих свойств карбида вольфрама можно успешно применять для диагностики качества таких материалов и установления влияния параметров технологического процесса на их физико-механические свойства. Указаны пути совершенствования технологического процесса производства металлокерамики на основе карбида вольфрама.

Ключевые слова: металлокерамика, карбид вольфрама, добавка кобальта, диагностика качества материала, кристаллическая структура, упругие свойства, плотность

QUALITY CONTROL OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WC-Co CERMETS OBTAINED BY SINTERING IN A HYDROGEN ATMOSPHERE

B.P. Sorokin, D.V. Yashin, V.M. Prokhorov, V.V. Aksenonkov

Boris P. Sorokin (ORCID 0000-0002-6538-459X)*

Technological Institute of Superhard and New Hydrocarbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology, Institutsky per., 9, Dolgoprudny, Moscow reg., 141701, Russia

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru *

Dmitry V. Yashin (ORCID 0000-0002-5287-2738)

Moscow Institute of Physics and Technology, Institutsky per., 9, Dolgoprudny, Moscow reg., 141701, Russia

E-mail: iashin.dv@phystech.edu

Vyacheslav M. Prokhorov (ORCID 0000-0003-1357-5746), Viktor V. Aksenonkov (ORCID 0000-0003-4174-8253)

Technological Institute of Superhard and New Hydrocarbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: pvm@tisnum.ru, vvaks@rambler.ru

The article is dedicated studying the structural and physico-chemical properties of cermets based on tungsten carbide with 6% α -Co (WC&6% α -Co) in order to ensure the quality of a material. The X-ray diffraction pattern of the sample showed that together with the characteristic peaks of WC there is a peak of the (111) α -Co phase. The phase composition of the sintered material has not changed. To evaluate the quality of WC&6% α -Co cermets, their elastic properties were studied by measuring phase velocities of longitudinal and shear bulk acoustic waves (BAW). These measurements have been obtained using the long pulse method in the range of 10 – 70 MHz for longitudinal waves and in the vicinity of 10 MHz for shear waves. The density of the sample has been measured using a pycnometric method. Based on the obtained data in the isotropic approximation for WC&6% α -Co ceramics, the elastic moduli C_{11} , C_{12} , C_{44} , as well as Young's modulus, shear modulus, bulk modulus of elasticity and Poisson's ratio were calculated. The results were compared with data presented in the literature. It has been demonstrated that the elastic constant values of WC&6% α -Co ceramics can vary by up to 20% in different studies. First of all the reasons for such discrepancies are related to differences in the features of the technological process for a ceramics manufacturing. The use of ceramics of this composition is promising when creating parts for high-pressure chambers for research purposes, for technological equipment, in particular for the method of hot pressing of hard and superhard materials and also as substrates in double-layer diamond-WC plates. The high-frequency acoustic method for studying the elastic properties of tungsten carbide can be successfully used to diagnose the quality of such materials. Ways to improve the technological process for producing cermets based on tungsten carbide have been identified.

Key words: cermet, tungsten carbide, cobalt additive, material quality diagnostics, crystal structure, elastic properties, density

Для цитирования:

Сорокин Б.П., Яшин Д.В., Прохоров В.М., Аксенонков В.В. Контроль качества структуры и свойств металлокерамики WC-Co, полученной методом спекания в атмосфере водорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 29–37. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.8y.

For citation:

Sorokin B.P., Yashin D.V., Prokhorov V.M., Aksenonkov V.V. Quality control of the structure and properties of WC-Co cermets obtained by sintering in a hydrogen atmosphere. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 29–37. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.8y.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря выдающимся физическим свойствам, таким как высокие твердость, плотность и температура плавления, карбид вольфрама используется во многих областях промышленности. Добавление различных металлов к керамике на основе карбида вольфрама может повысить прочность и долговечность соединения, что позволяет использовать его в качестве материала для режущих инструментов и других устойчивых к истиранию технических деталей [1]. Однако на основе чистого карбида вольфрама нельзя получить керамику с высокими эксплуатационными свойствами. Поэтому в качестве связующих повсеместно применяли добавки различных металлов. Так, состав WC-Co является предпочтительным материалом для подобных целей начиная с 1920-х годов. В работе [2] были измерены скорости продольной и сдвиговой волн для WC и WC-6% Co под давлением в диапазоне 0-14 ГПа. Показано, что добавление кобальта снижает объемный и сдвиговый модули упругости и увеличивает прочность материала. В работе [3] было исследовано влияние концентрации Co (0-12%) на упругие свойства металлокерамики на основе WC ультразвуковым методом. Продемонстрировано снижение скоростей продольных и сдвиговых волн, а также уменьшение модулей Юнга и сдвига с ростом содержания кобальта в металлокерамике. Более того, в диапазоне от 2 до 12% массового содержания кобальта модули Юнга и сдвига уменьшаются практически линейно. Коэффициент Пуассона демонстрирует максимальное значение при концентрации Co 10%. Уменьшение модулей Юнга и сдвига с ростом концентрации Co показано и в работах [4] и [5] резонансным методом. В этих работах также исследовалась зависимость модулей Юнга, сдвига и коэффициента Пуассона для металлокерамик WC с различным содержанием кобальта от температуры: в [4] для диапазона 0-800 °C, в [5] – 100-295 K. В обоих диапазонах для всех керамик фиксируется падение модулей Юнга и сдвига с ростом температуры. Коэффициент Пуассона слабо зависит от температуры. В [6] для металлокерамик на основе карбида вольфрама с массовым содержанием кобальта 6, 10 и 16% показано, что значение модуля Юнга не зависит от размера зерен керамики. В [7] методом индентирования продемонстрировано уменьшение модуля Юнга с увеличением содержания кобальта в металлокерамике. В работе [8] методом наноиндентирования исследованы механические свойства WC-Co в нанометровом масштабе отдель-

ных зерен. Продемонстрирована сильная корреляция между модулем Юнга и составом фаз, а также с ориентацией кристаллитов. В работе [9] из первых принципов рассчитывались модули упругости η -фазы ряда материалов W_3Co_3C , W_6Co_6C и W_4Co_2C . Тройные карбиды показали модули сдвига и Юнга вдвое меньше, чем у WC.

В качестве добавки к керамике на основе карбида вольфрама исследован не только кобальт, но и другие металлы. В работе [10] проведены расчеты из первых принципов для соединений $(W_{4-x}M_x)C_4$ ($x = 1, 2, 3$; $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Mo$). Показано, что все исследуемые металлы в той или иной степени снижают упругие константы WC, однако уменьшение упругих констант, вызванное добавками Cr, Mn, Fe и Mo, невелико. В работе [11] проведены расчеты из первых принципов для изучения свойств η -карбидов M_3W_3C . Показано, что объемный и сдвиговый модули, а также модуль Юнга в соединениях M_3W_3C уменьшаются в ряду $M = Fe, Co, Ni$. В работе [12] была получена металлокерамика на основе карбида вольфрама с добавлением Re. С помощью метода индентирования показано, что модуль Юнга и твердость металлокерамики больше на 31% и 44% по сравнению чистым WC. В работе [13] для многокомпонентных карбидов (V, W) с расчетом из первых принципов и экспериментально методом наноиндентирования было показано, что модуль Юнга с ростом отношения концентраций W/V сначала возрастает, а потом убывает. В работе [14] продемонстрировано, что цементированные карбиды WC-Co имели несколько более высокие модули Юнга, чем цементированные карбиды WC-Ni. В [15] ультразвуковым методом измеряли скорости продольных волн в WC, куда для улучшения термических свойств были добавлены нанопластины графена. Измерения показали падение скорости волн с увеличением концентрации нанопластинок графена. В работе [16] изучали механические свойства керамик WC-C₆₀ с массовым содержанием фуллерена C₆₀ 0-2%. Модуль Юнга, измеренный на приборе «Наноскан», увеличивался с ростом концентрации фуллерена.

Также проводились исследования с добавлением в металлокерамику сразу нескольких элементов. В работе [17] ультразвуковым методом показано, что увеличение содержания Re в композициях WC-Co-Re увеличивает модуль Юнга соединения. В [18] было продемонстрировано уменьшение модуля Юнга в WC-6 масс.% Co при добавлении к нему небольших количеств тугоплавких карбидов TiC, TaC и NbC. В работах [19] и [20] двумя ультразвуковыми методами (эхо-импульсный и им-

мерсионный) исследовались упругие свойства композитов WC-Co-Ti и WC-Fe-Ti соответственно. Для WC-Co-Ti было продемонстрировано, что скорости продольных и сдвиговых волн и модуль Юнга увеличиваются с ростом содержания титана. Для WC-Fe-Ti показано увеличение скорости продольных волн и модуля Юнга и уменьшение скорости сдвиговых волн с ростом содержания WC, а также рост всех 3-х величин с ростом отношения концентраций Ti/Fe. В работе [21] исследовались композиты WC-Co-Ni-Cr, содержащие от 40 до 90% WC по массе. Измерения эхо-импульсным методом показали, что скорости продольных и сдвиговых волн и модуль Юнга увеличиваются с ростом содержания WC, а затем быстро уменьшаются при объемных соотношениях 80 и 90%. В работе [22] показано, что добавление Mo₂C к WC – 4,85 мол.% SiC незначительно снижает модуль Юнга.

В работах [23] и [24] изучалось влияние способов изготовления керамик на основе WC на их упругие свойства. В [23] методом индентирования было показано, что бесвязочный карбид вольфрама, изготовленный методом искрового плазменного спекания (SPS–Spark Plasma Sintering), имеет больший модуль Юнга, чем карбид, изготовленный методом ERFs (Electrical Resistance Flash Sintering). В [24] для металлокерамики Ni-Co-WC (60% Ni, 20% Co, 20% WC) продемонстрировано, что модуль Юнга увеличивается с увеличением температуры спекания. В работе [25] прессовки порошка WC-SiC с содержанием SiC 0-10 мол.% спекали под давлением при температурах 1600 и 1800 °C и у полученных керамик эхо-импульсным методом измеряли модуль Юнга. Чистый WC, спеченный при 1600 °C, был пористым (относительная плотность 86%), и из-за этого его модуль Юнга был намного ниже, чем у чистого WC, спеченного при 1800 °C. С увеличением содержания SiC модули Юнга композитов почти не менялись.

Анализ литературы показывает, что влияние параметров технологических процессов, выбора типа и концентрации связующих добавок приводит к существенному разбросу показателей качества полученного продукта на основе карбида вольфрама. Выбор того или иного метода спекания тесно связан с конечным назначением материала. Так, увеличение содержания Co обычно приводит к уменьшению коэффициентов упругости и твердости, что следует учитывать при производстве деталей камер высокого давления.

В работе [26] разработан метод СВЧ акустического исследования металлов и композитов, в том числе, при действии высокого давления. Дан-

ный метод можно использовать для неразрушающего контроля материалов, предназначенных для изготовления камер высокого давления в научных и технологических целях.

Целью данной работы было обеспечение контроля качества кристаллической структуры и физико-химических свойств металлокерамики состава WC-6% Co, полученной методом спекания в атмосфере водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовали контрольный образец металлокерамики WC α -Co с концентрацией кобальта 6%, предназначенной для изготовления деталей камер высокого давления. Для таких применений от материала требуется минимальная пористость, т.е. максимально высокая плотность, и прочность при сжатии и тангенциальных напряжениях. В последнем случае необходимо обеспечить максимально возможные величины модулей упругости.

В качестве исходного сырья использовали коммерческую смесь порошков WC и Co. В процессе подготовки смеси карбида вольфрама с кобальтом было важно не допускать изменения химического состава смеси. Образец цилиндрической формы после предварительной прессовки был изготовлен методом жидкофазного спекания в печи с защитной средой (водород) при температуре выше 1500 °C. Выбор атмосферы водорода позволяет избежать окисления компонентов шихты в процессе синтеза. Основная цель спекания – уплотнение и упрочнение спрессованных заготовок, которые после этого должны обладать заданными физическими и механическими (прочностными) свойствами. Известно, что в технологическом процессе жидкофазного спекания металлокерамики данного состава при высоких температурах ~1500 °C происходит взаимодействие кристаллических зерен WC с расплавом Co: образование жидкой фазы (Co + WC) и перемещение жидкой фазы по поверхности зерен карбида вольфрама [27].

Контрольный образец не имел видимых трещин и неоднородностей. Рентгенограмма контрольного образца, полученная с помощью рентгеновского дифрактометра Panalytic Emperian, представлена на рис. 1. Наряду с характерными пиками α -WC с гексагональной решеткой и пространственной группой P6m₂, имеется пик (111), указывающий на присутствие кристаллической фазы α -Co с гексагональной плотноупакованной решеткой и пространственной группой C6/mmc, устойчивой при температурах ниже 427 °C. Следовательно, фа-

зовый состав материала в результате процесса спекания не претерпел изменений. Однако подтвержденный состав фаз еще не позволяет сделать однозначное заключение о соответствии/несоответствии материала заявленным требованиям. Более точный анализ базировался на измерениях плотности и модулей упругости контрольных образцов.

Плотность и толщина контрольного образца в виде цилиндра составили $\rho = 13,965 \pm \pm 0,002$ г/см³ и $d = 7990 \pm 4$ мкм соответственно. Плотность измеряли пикнометрическим методом.

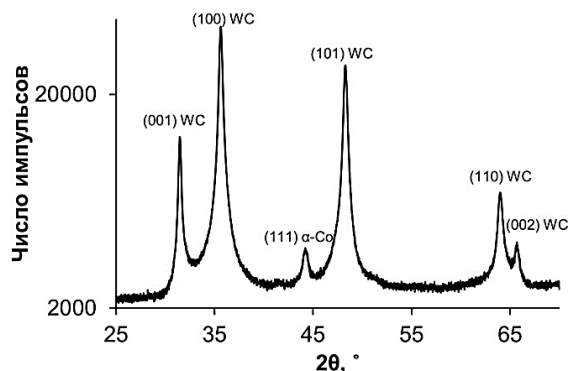


Рис. 1. Рентгенограмма образца WC&6% α-Co
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the WC&6% α-Co sample

Для контроля упругих свойств материала измеряли скорости продольных V_L и поперечных V_S объемных акустических волн (ОАВ). Измерения проводились интерферометрическим методом длинного импульса [28, 29] в частотном диапазоне 10-50 МГц с помощью вновь разработанных L и S ультразвуковых линий, подключаемых к установке Rites Advanced System RAM-5000. Для генерации продольных и поперечных волн использовались преобразователи из ниобата лития и кварца соответственно с операционными частотами основной гармоники ~10 МГц. Максимальная эффективность преобразователей достигается на нечетных гармониках, т.е. ~10, 30, 50, ... МГц. Акустические волны распространялись через звукопроводы из плавленого кварца, между которыми был зажат контрольный образец. Для акустического контакта между звукопроводами и образцом в качестве смазки использовали эпоксидную смолу без отвердителя. Фазовая скорость ОАВ рассчитывалась по формуле [28]:

$$V = \frac{2df_n}{n + \frac{\gamma}{360^\circ}}, \quad (1)$$

где f_n – частота волны, n – число полуволн на данной частоте, укладывающихся на толщине образца, γ – угол фазового сдвига акустической волны.

Рассчитанные в изотропном приближении упругие константы C_{11} и C_{44} , модули Юнга E и

сдвига G , объемный модуль упругости B и коэффициент Пуассона ν вычислялись по следующим формулам:

$$C_{11} = \rho V_L^2, \quad (2)$$

$$C_{44} = \rho V_S^2, \quad (3)$$

$$C_{12} = C_{11} - 2C_{44}, \quad (4)$$

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}}, \quad (5)$$

$$G = C_{44}, \quad (6)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (7)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (8)$$

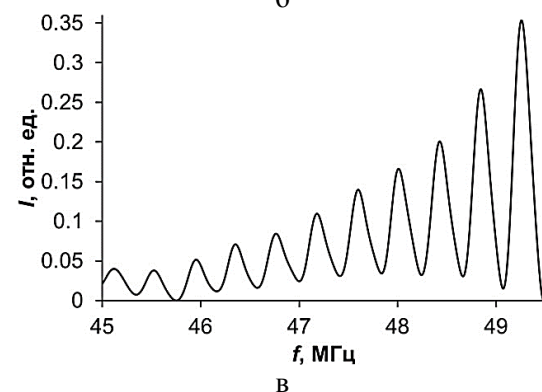
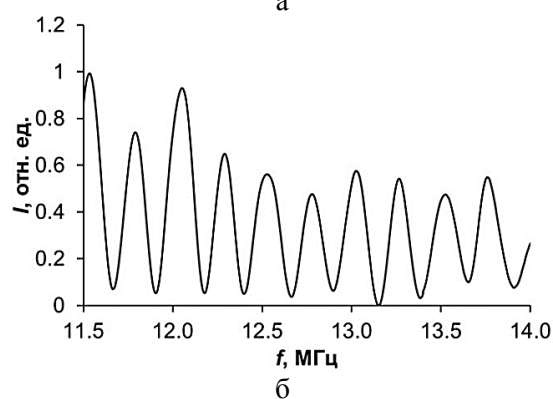
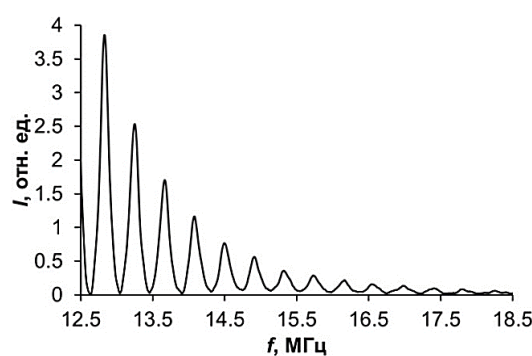


Рис. 2. АЧХ, полученные на ультразвуковых линиях при помощи установки Rites Advanced System RAM-5000 в окрестности 10 МГц для продольных волн (а), сдвиговых волн (б) и в окрестности 50 МГц для продольных волн (в)

Fig. 2. Frequency response obtained on the ultrasonic lines using a Rites Advanced System RAM-5000 equipment in the vicinity of 10 MHz for longitudinal (a) and shear waves (б), as well as in the vicinity of 50 MHz for longitudinal waves (в)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В контрольном образце распространение продольных упругих волн было исследовано на частотах от 10 до 70 МГц, сдвиговых – в окрестности 10 МГц. Амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) для продольных и сдвиговых волн на различных операционных частотах показаны на рис. 2. Частотные промежутки между пиками соответствовали первому обертому продольных или сдвиговых волн для данного образца.

Значения фазовых скоростей и упругих модулей контрольного образца металлокерамики WC&6% α-Co приводятся в табл. 1 и 2. Измерения фазовых скоростей продольных акустических волн оказалось возможным произвести на частотах до 70 МГц, что указывает на относительно малое акустическое затухание в материале. Однако сигнал на частоте 70 МГц имел сильные искажения, что, вероятно, связано с несовершенством геометрии образца.

Таблица 1

Результаты измерения фазовых скоростей продольных и сдвиговых акустических волн в контрольном образце WC&6% α-Co, полученные на разных операционных частотах

Table 1. Results of measuring the velocities of longitudinal and shear acoustic waves in a WC&6% α-Co control sample obtained at different operational frequencies

<i>f</i> , МГц	10	30	50
<i>V_L</i> , м/с	6618±3	6617±3	6614±3
<i>V_S</i> , м/с	3933±3	–	–

Систематическое уменьшение фазовой скорости продольной акустической волны с ростом частоты связано с уменьшением влияния фазового угла, и, как результат, получается более точное значение скорости на относительно более высоких частотах. Фактически, точность определения скоростей упругих волн была ограничена отклонением от плоскопараллельности и плоскостности рабочих поверхностей контрольного образца.

Таблица 2

Результаты расчета упругих констант контрольного образца WC&6% α-Co

Table 2. Results of calculation of elastic constants of the WC&6% α-Co control sample

Модули упругости, ГПа					Коэффициент Пуассона
<i>C₁₁</i>	<i>C₁₂</i>	<i>G = C₄₄</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	
610±1	178±1	216±1	529±1	322±1	ν
					0,226

Плотность ρ = 13,965±0,002 г/см³
Density ρ = 13.965±0.002 g/cm³

Таблица 3

Значения упругих констант для металлокерамики WC-Co с массовым содержанием кобальта 6%, взятые из литературы

Table 3. The values of elastic constants for WC-Co ceramics with a mass content of cobalt of 6% obtained from the literature

	ρ, г/см ³	<i>E</i> , ГПа	<i>G</i> , ГПа	<i>B</i> , ГПа	ν	Примечание
[2]	–	–	254	357	–	Метод горячего прессования
[3]	14,95	631	261	–	0,21	Метод искрового плазменного спекания
[5]	14,87	623	258	358	0,21	–
[6]	–	642	267	–	0,204	Спекание в вакууме при температурах 1350 ... 1500 °С
[7]	–	592	–	–	0,222	Спекание в жидкой фазе Co в атмосфере кислорода
[30]	–	631	–	–	0,209	Многостадийный метод искрового плазменного спекания

По сравнению с литературными данными для металлокерамик WC-6% Co, приведенными в табл. 3, исследованный контрольный образец имеет меньшую плотность и модули упругости, что указывает на большую пористость. Наиболее вероятной причиной отклонения от литературных данных являются отличия в параметрах технологического процесса. По нашему мнению, пути совершенствования технологического процесса производства металлокерамики на основе карбида вольфрама состоят в увеличении температуры синтеза до 1800 °С, финишного процесса спекания в вакууме, в применении метода горячего прессования, а также сравнительно недавно разработанного метода искрового плазменного спекания [23].

Показано, что высокочастотный акустический метод исследования упругих свойств металлокерамики на основе карбида вольфрама можно успешно применять для диагностики качества таких материалов для конкретных применений.

Результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области материаловедения, химии твердого тела и технологий металлокерамик на основе карбида вольфрама.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the Federal State Budgetary Scientific Institution TISNUM.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sun J., Zhao J., Huang Z., Yan K., Shen X., Xing J., Gao Y., Jian Y., Yang H., Li B. A review on binderless tungsten carbide: development and application. *Nano-Micro Lett.* 2020. V. 12. P. 12 - 37. DOI: 10.1007/s40820-019-0346-1.
2. Amulele G.M., Manghnani M.H., Marriappan S., Hong X., Li F., Qin X., Liermann H.P. Compression behavior of WC and WC-6%Co up to 50 GPa determined by synchrotron x-ray diffraction and ultrasonic techniques. *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 113522. DOI: 10.1063/1.2938024.
3. Савиных А.С., Mandel K., Разоренов С.В., Kruger L. Влияние содержания кобальта на прочностные свойства керамики на основе карбида вольфрама при динамических нагрузках. *Журн. техн. физики.* 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 368-373. DOI: 10.21883/JTF.2018.03.45592.2267.
4. Teppernegg T., Klünsner T., Kreamsner C., Tritremmel C., Czettel C., Puchegger S., Marsoner S., Pippan R., Ebner R. High temperature mechanical properties of WC-Co hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. V. 56. P. 139-144. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.01.002.
5. Botaki A.A., Pozdeeva E.V. Elasticity modules and acoustic properties of metal ceramics on the basis of tungsten monocarbide. *Bull. Tomsk Polytech. Univ.* 2007. V. 311. N 2. P. 98-102.
6. Doi H., Fujiwara Y., Miyake K., Oosawa Y. A systematic investigation of elastic moduli of WC-Co alloys. *Metall. Mater. Trans.* 1970. V. 1. P. 1417-1425. DOI: 10.1007/BF02900264.
7. Fabijanić T.A., Corić D., Musa Š. M., Sakoman M. Vickers indentation fracture toughness of near-nano and nanostructured WC-Co cemented carbides. *Metals.* 2017. V. 7. N 143. P. 2-16. DOI: 10.3390/met7040143.
8. Roaa J.J., Sudharshan Phanic P., Oliverd W.C., Llanesa L. Mapping of mechanical properties at microstructural length scale in WC-Co cemented carbides: Assessment of hardness and elastic modulus by means of high speed massive nanoindentation and statistical analysis. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. V. 75. P. 211-217. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.04.019.
9. Kim J., Suh Y.J., Kang I. First-principles calculations of the phase stability and the elastic and mechanical properties of η -phases in the WC-Co system. *J. Alloys Compd.* 2016. V. 656. P. 213-217. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.214.
10. Liu R., Zhang D., Tang Y., Tang X., Humphries E., Li D. (W_{1-x}M_x)C carbides with desired combinations of compatible density and properties – A first-principles study. *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. N 8. P. 4239-4256. DOI: 10.1111/jace.17828.
11. Suetin D.V., Medvedeva N.I. Structural, electronic and magnetic properties of h-carbides M₃W₃C (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *J. Alloys Compd.* 2016. V. 681. P. 508-515. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.279.
12. Lu H., Zhao C., Wang H., Liu X., Yu R., Song X. Hardening tungsten carbide by alloying elements with high work function. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2019. V. 75. N 6. P. 994-1002. DOI: 10.1107/S2052520619012277.

REFERENCES

1. Sun J., Zhao J., Huang Z., Yan K., Shen X., Xing J., Gao Y., Jian Y., Yang H., Li B. A review on binderless tungsten carbide: development and application. *Nano-Micro Lett.* 2020. V. 12. P. 12 - 37. DOI: 10.1007/s40820-019-0346-1.
2. Amulele G.M., Manghnani M.H., Marriappan S., Hong X., Li F., Qin X., Liermann H.P. Compression behavior of WC and WC-6%Co up to 50 GPa determined by synchrotron x-ray diffraction and ultrasonic techniques. *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 113522. DOI: 10.1063/1.2938024.
3. Savinykh A.S., Mandel K., Razorenov S.V., Krüger L. The influence of the cobalt content on the strength properties of tungsten carbide ceramics under dynamic loads. *Tech. Phys.* 2018. V. 63. N 3. P. 357-362. DOI: 10.1134/S1063784218030210.
4. Teppernegg T., Klünsner T., Kreamsner C., Tritremmel C., Czettel C., Puchegger S., Marsoner S., Pippan R., Ebner R. High temperature mechanical properties of WC-Co hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. V. 56. P. 139-144. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.01.002.
5. Botaki A.A., Pozdeeva E.V. Elasticity modules and acoustic properties of metal ceramics on the basis of tungsten monocarbide. *Bull. Tomsk Polytech. Univ.* 2007. V. 311. N 2. P. 98-102.
6. Doi H., Fujiwara Y., Miyake K., Oosawa Y. A systematic investigation of elastic moduli of WC-Co alloys. *Metall. Mater. Trans.* 1970. V. 1. P. 1417-1425. DOI: 10.1007/BF02900264.
7. Fabijanić T.A., Corić D., Musa Š. M., Sakoman M. Vickers indentation fracture toughness of near-nano and nanostructured WC-Co cemented carbides. *Metals.* 2017. V. 7. N 143. P. 2-16. DOI: 10.3390/met7040143.
8. Roaa J.J., Sudharshan Phanic P., Oliverd W.C., Llanesa L. Mapping of mechanical properties at microstructural length scale in WC-Co cemented carbides: Assessment of hardness and elastic modulus by means of high speed massive nanoindentation and statistical analysis. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. V. 75. P. 211-217. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.04.019.
9. Kim J., Suh Y.J., Kang I. First-principles calculations of the phase stability and the elastic and mechanical properties of η -phases in the WC-Co system. *J. Alloys Compd.* 2016. V. 656. P. 213-217. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.214.
10. Liu R., Zhang D., Tang Y., Tang X., Humphries E., Li D. (W_{1-x}M_x)C carbides with desired combinations of compatible density and properties – A first-principles study. *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. N 8. P. 4239-4256. DOI: 10.1111/jace.17828.
11. Suetin D.V., Medvedeva N.I. Structural, electronic and magnetic properties of h-carbides M₃W₃C (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *J. Alloys Compd.* 2016. V. 681. P. 508-515. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.279.
12. Lu H., Zhao C., Wang H., Liu X., Yu R., Song X. Hardening tungsten carbide by alloying elements with high work function. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2019. V. 75. N 6. P. 994-1002. DOI: 10.1107/S2052520619012277.

13. Sun C., Zheng Y., Chen L., Fang F., Zhou X., Jiang J. Thermodynamic stability and mechanical properties of (V, M)C (M = W, Mo and Cr) multicomponent carbides: A combined theoretical and experimental study. *J. Alloys Compd.* 2022. V. 895. P. 162649. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162649.
14. Genga R.M., Cornish L.A., Akdogan G. Effect of Mo₂C additions on the properties of SPS manufactured WC–TiC–Ni cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 12–21. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.008.
15. Kornaus K., Gubernat A., Zientara D., Rutkowski P., Stobierski L. Mechanical and thermal properties of tungsten carbide – graphite nanoparticles nanocomposites. *Pol. J. Chem. Technol.* 2016. V. 18. N 2. P. 84–88. DOI: 10.1515/pjct-2016-0033.
16. Ломакин Р.Л., Перфилов С.А., Шалимов М.Д., Аксененков В.В., Соловьева Л.Ф., Бланк В.Д. Спекание карбида вольфрама с фуллереном C₆₀. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 70–73.
17. Konyashin I., Farag S., Ries B., Roebuck B. WC–Co–Re cemented carbides: structure, properties and potential applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. V. 78. P. 247–253. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.10.001.
18. Van der Merwe R., Sacks N. Effect of TaC and TiC on the friction and dry sliding wear of WC–6 wt.% Co cemented carbides against steel counter faces. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 49–102. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.02.009.
19. Bilici V.Ö., Sarpün İ.H., Kilickaya M.S. The relationship of thermal and elastic properties with ultrasonic wave velocity of WC/Co–Ti composites. *Afyon Kocatepe Uni. Int. J. Eng. Technol. Appl. Sci.* 2019. V. 2. N 1. P. 20–28.
20. Bilici V.Ö., Sarpün İ.H., Kilickaya M.S. Evaluation of the elastic and thermal properties of WC/Fe–Ti ceramic–metal composites fabricated by powder metallurgy. *IJSER.* 2018. V. 9. N 8.
21. Bilici V.Ö. Effect of WC content on ultrasonic properties, thermal and electrical conductivity of WC–Co–Ni–Cr composites. *Open Chem.* 2022. V. 20. N 1. P. 939–948. DOI: 10.1515/chem-2022-0209.
22. Nino A., Nakaibayashi Y., Sugiyama S., Taimatsu H. Effect of Mo₂C addition on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC ceramics. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. V. 64. P. 35–39. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.12.018.
23. Mazo I., Monclus M.A., Molina-Aldareguia J.M., Sglavo V.M. Fracture resistance of binderless tungsten carbide consolidated by spark plasma sintering and flash sintering. *Open Ceram.* 2024. V. 17. P. 100533. DOI: 10.1016/j.oceram.2023.100533.
24. Erol A., Bilici V.Ö., Yönetken A. Characterization of the elastic modulus of ceramic–metal composites with physical and mechanical properties by ultrasonic technique. *Open Chem.* 2022. V. 20. P. 593–601. DOI: 10.1515/chem-2022-0180.
25. Nino A., Nakaibayashi Y., Sugiyama S., Taimatsu H. Microstructure and mechanical properties of WC–SiC composites. *Mater. Trans.* 2011. V. 52. N 8. P. 1641–1645. DOI: 10.2320/matertrans.M2011045.
13. Sun C., Zheng Y., Chen L., Fang F., Zhou X., Jiang J. Thermodynamic stability and mechanical properties of (V, M)C (M = W, Mo and Cr) multicomponent carbides: A combined theoretical and experimental study. *J. Alloys Compd.* 2022. V. 895. P. 162649. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162649.
14. Genga R.M., Cornish L.A., Akdogan G. Effect of Mo₂C additions on the properties of SPS manufactured WC–TiC–Ni cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 12–21. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.008.
15. Kornaus K., Gubernat A., Zientara D., Rutkowski P., Stobierski L. Mechanical and thermal properties of tungsten carbide – graphite nanoparticles nanocomposites. *Pol. J. Chem. Technol.* 2016. V. 18. N 2. P. 84–88. DOI: 10.1515/pjct-2016-0033.
16. Lomakin R.L., Perfilov S.A., Shalimov M.D., Aksenenkov V.V., Solovyova L.F., Blank V.D. Sintering of tungsten carbide with fullerene C₆₀. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2011. V. 54. N 7. P. 70–73 (in Russian).
17. Konyashin I., Farag S., Ries B., Roebuck B. WC–Co–Re cemented carbides: structure, properties and potential applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. V. 78. P. 247–253. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.10.001.
18. Van der Merwe R., Sacks N. Effect of TaC and TiC on the friction and dry sliding wear of WC–6 wt.% Co cemented carbides against steel counter faces. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 49–102. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.02.009.
19. Bilici V.Ö., Sarpün İ.H., Kilickaya M.S. The relationship of thermal and elastic properties with ultrasonic wave velocity of WC/Co–Ti composites. *Afyon Kocatepe Uni. Int. J. Eng. Technol. Appl. Sci.* 2019. V. 2. N 1. P. 20–28.
20. Bilici V.Ö., Sarpün İ.H., Kilickaya M.S. Evaluation of the elastic and thermal properties of WC/Fe–Ti ceramic–metal composites fabricated by powder metallurgy. *IJSER.* 2018. V. 9. N 8.
21. Bilici V.Ö. Effect of WC content on ultrasonic properties, thermal and electrical conductivity of WC–Co–Ni–Cr composites. *Open Chem.* 2022. V. 20. N 1. P. 939–948. DOI: 10.1515/chem-2022-0209.
22. Nino A., Nakaibayashi Y., Sugiyama S., Taimatsu H. Effect of Mo₂C addition on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC ceramics. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. V. 64. P. 35–39. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.12.018.
23. Mazo I., Monclus M.A., Molina-Aldareguia J.M., Sglavo V.M. Fracture resistance of binderless tungsten carbide consolidated by spark plasma sintering and flash sintering. *Open Ceram.* 2024. V. 17. P. 100533. DOI: 10.1016/j.oceram.2023.100533.
24. Erol A., Bilici V.Ö., Yönetken A. Characterization of the elastic modulus of ceramic–metal composites with physical and mechanical properties by ultrasonic technique. *Open Chem.* 2022. V. 20. P. 593–601. DOI: 10.1515/chem-2022-0180.
25. Nino A., Nakaibayashi Y., Sugiyama S., Taimatsu H. Microstructure and mechanical properties of WC–SiC composites. *Mater. Trans.* 2011. V. 52. N 8. P. 1641–1645. DOI: 10.2320/matertrans.M2011045.

26. Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Овсянников Д.А., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Попов М.Ю., Аксененков В.В., Бланк В.Д. Метод СВЧ акустического исследования материалов под высоким давлением. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 49-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
27. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC–Co (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2020. № 1. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100.
28. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В., Кузнецов М.С., Гордеев Г.И. Упругие свойства монокристалла синтетического алмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 50-52.
29. Квашнин Г.М., Овсянников Д.А., Сорокин Б.П., Попов М.Ю. Исследование упругих свойств и твердости наноструктурированных углеродных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 66-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.8y.
30. Mandel K., Krüger L., Krause R., Radajewski M. The influence of stress state on the compressive strength of WC–Co with different Co contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. V. 47. P. 124-130. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2014.07.011.
26. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Akсененков V.V., Blank V.D. Method of microwave acoustic research of materials under the high pressure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 49-58 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
27. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Dvoretsov R.M., Batiенkov R.V. Production of fine-grained hard alloys of the WC-Co system (Overview). *Tr. VIAM*. 2020. N 1. (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100.
28. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Telichko A.V., Kuznetsov M.S., Gordeev G.I. Elastic properties of synthetic single-crystal diamond. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 7. P. 50-52 (in Russian).
29. Kvashnin G.M., Ovsyannikov D.A., Sorokin B.P., Popov M.Yu. Investigation of elastic properties and hardness of nanostructured carbon materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 66-70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.8y.
30. Mandel K., Krüger L., Krause R., Radajewski M. The influence of stress state on the compressive strength of WC–Co with different Co contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. V. 47. P. 124-130. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2014.07.011.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 11.06.2024

Received 24.04.2024

Accepted 11.06.2024