УДК 621.762

**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46

# Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву

© 2017 г. **М.И. Дворник, А.В. Зайцев** 

Институт материаловедения Хабаровского научного центра (ИМ ХНЦ) ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 25.05.16 г., доработана 08.08.16 г., подписана в печать 15.08.16 г.

Проведены исследования микроструктуры и механических характеристик образцов среднезернистого (WC-8Co), субмикронного (WC-8Co-1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) и ультрамелкозернистого (WC-8Co-0,4VC-0,4Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) твердых сплавов, полученных жидкофазным спеканием порошков соответствующей дисперсности. Показано, что при уменьшении среднего диаметра зерен с 1,65 до 0,37 мкм твердость полученных сплавов возрастает с 1356 до 1941 HV. При этом снижаются трещиностойкость с 19,0 до 8,5 МПа.√м и прочность с 2080 МПа до 1210 МПа. Сравнение с литературными данными показало, что рассмотренные в данной работе сплавы не уступают по твердости и трещиностойкости аналогам, полученным спеканием под давлением, горячим прессованием, электроискровым и индукционным спеканием. При этом прочность на изгиб сплавов, приготовленных жидкофазным спеканием, оказалась в 1,5-2,5 раза ниже, чем у сплавов, полученных спеканием под давлением или прессованием, из-за наличия пор, максимальный диаметр которых оценивается в 40 мкм. Проведен анализ полученных результатов и литературных данных на соответствие теоретическим закономерностям. Показано, что зависимости твердости, трещиностойкости и прочности от среднего диаметра зерен полученных сплавов и их аналогов в целом соответствуют традиционным закономерностям, основанным на законах Холла-Петча и Орована-Гриффитса, несмотря на наличие теоретических предпосылок отклонения от них.

Ключевые слова: ультрамелкозернистый твердый сплав, трещиностойкость, прочность на изгиб, твердость.

**Дворник М.И.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории композиционных материалов ИМ ХНЦ ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Зайцев А.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: alex-im@mail.ru.

**Для цитирования:** *Дворник М.И., Зайцев А.В.* Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. C. 39–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46.

Dvornik M.I., Zaitsev A.V.

# Change in strength, hardness and cracking resistance in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy

The paper studies the microstructure and mechanical characteristics of samples of medium-grained (WC–8Co), submicron (WC–8Co–1Cr $_3$ C $_2$ ) and ultrafine (WC–8Co–0,4VC–0,4Cr $_3$ C $_2$ ) hard alloys produced by liquid-phase sintering of powders of appropriate dispersity. The paper shows that a decrease in the average grain diameter from 1,65 to 0,37  $\mu$ m leads to an increase in hardness of resulting alloys from 1356 to 1941 HV. At the same time, the cracking resistance decreases from 19,0 to 8,5 MPa· $\sqrt{m}$  and strength decreases from 2080 MPa to 1210 MPa. Comparison with the literature data showed that alloys considered in this paper are highly competitive in hardness and crack resistance with analogues produced by sintering under pressure, hot pressing, electric spark and induction sintering. At the same time, the bending strength of alloys produced by liquid phase sintering was 1,5–2,5 times lower than for alloys produced by pressure sintering or pressing, due to the presence of pores with a maximum diameter estimated at 40  $\mu$ m. The paper analyses obtained results and the literature data against the theoretical regularities. It is shown that in general, dependences of hardness, cracking resistance and strength on the average grain diameter of produced alloys and their analogues correspond to conventional regularities based on the Hall–Petch and Orovan–Griffiths laws, despite the existence of theoretical prerequisites for deviating from them.

Keywords: ultrafine hard alloy, cracking resistance, bending strength, hardness.

**Dvornik M.I.** – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher of Laboratory of composite materials of Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (IMS KhSC FEB RAS) (680042,I Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Zaitsev A.V. - Cand. Sci. (Tech.), Researcher of the same Laboratory. E-mail: alex-im@mail.ru.

**Citation:** *Dvornik M.I., Zaitsev A.V.* Izmenenie prochnosti, tverdosti i treshchinostoikosti pri perekhode ot srednezernistogo k ul'tramelkozernistomu tverdomu splavu. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 2. C. 39–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46.

#### Введение

Вольфрамокобальтовые твердые сплавы (ТС) были и остаются наиболее распространенным материалом металлорежущих инструментов. Около 65 % всей стружки при механообработке снимается твердосплавным инструментом [1], а объем рынка ТС оценивается в 22 млрд \$. Одним из основных направлений повышения стойкости ТС является увеличение твердости за счет уменьшения среднего размера зерен. Это привело к появлению мелкозернистых твердых сплавов [2], которые были созданы и подробно изучены еще в XX веке.

Современные ученые работают над созданием и исследованием субмикронных и ультрамелкозернистых материалов [3—6], которые значительно превосходят существующие мелкозернистые и особомелкозернистые ТС по износостойкости [7—
13]. Ведущим мировым производителем твердых сплавов — международной корпорацией «Sandvik»
[14] — была разработана следующая классификация WC—Со-сплавов по среднему диаметру зерен WC, мкм:

Наноструктурные0	,1-0,3
Ультрамелкозернистые0,	,3—0,5
Субмикронные0,	,5—0,9
Мелкозернистые 0	,9—1,3
Среднезернистые1	,3—3,4

Одним из вопросов при производстве ультрамелкозернистых ТС является рост твердости при переходе от субмикронных к ультрамелкозернистым твердым сплавам, который, согласно некоторым исследователям, замедляется [15], ограничивается [16, 17] либо инвертируется [18]. Второй неразрешенный вопрос — возможное повышение трещиностойкости при приближении к нанодиапазону размеров зерен за счет реализации недислокационных механизмов скольжения [3, 4, 6, 19-22]. И наконец, третьим вопросом является наличие зависимости прочности от среднего диаметра зерен при переходе к ультрамелкозернистым сплавам, которая может превышать 5000 МПа [23] или быть ниже 500 МПа [24]. Как отмечено в работе [25], значения прочности для таких сплавов разбросаны в широком диапазоне, поэтому необходимы дополнительные исследования в данном направлении.

Таким образом, несмотря на множество исследований зависимостей твердости, трещиностой-

кости и прочности от среднего диаметра зерен WC при переходе от среднезернистых к ультрамелкозернистым TC, указанные вопросы остаются неопределенными, что может быть обусловлено использованием несистемного подхода, допускающего сравнение характеристик твердых сплавов для небольшого диапазона размеров зерен или спеченных различными методами [25—29]. В связи с этим целью данной работы было исследование закономерностей изменения твердости, трещиностойкости и прочности при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву, полученному традиционным спеканием.

#### Методика экспериментов

Объектами исследования были три твердых сплава с одинаковым содержанием кобальта (по 8 мас.%):

- среднезернистый WC—8Co;
- субмикронный WC-8Co-1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>;
- ультрамелкозернистый WC-8Co-0,4VC-0,4Cr $_3$ C $_2$ .

Для создания среднезернистого и субмикронного ТС был использован промышленный порошок WC (ТУ 6-09-03-360-78). Ультрамелкозернистый сплав приготовлен из нанодисперсного порошка WC «Hongwu» ( $d=80\div100$  нм). Измельчение и смешивание порошков с кобальтом и ингибиторами роста зерен (VC и  $Cr_3C_2$ ) производились в мельнице Retsch PM-400 со скоростью 250 об/мин в твердосплавных стаканах при добавлении этилового спирта (табл. 1). Соотношение масс шаров и шихты составляло 10:1.

Гранулирование смесей для получения среднезернистого и субмикронного сплавов осуществлялось после смешивания с раствором каучука в бензине (1 мас.%), прессование этих образцов производилось под давлением 250 МПа. Ввиду пониженной прессуемости нанодисперсного порошка количество пластификатора и давление были увеличены до 2 мас.% и 360 МПа соответственно.

Каждая партия из 5 образцов спекалась в трубчатой печи Carbolite STF в вакууме. Максимальные температура и время выдержки при спекании среднезернистого и субмикронного сплавов составляли 1450 °С и 1 ч, что соответствовало традиционной технологии [30, 31]. Для ограничения роста зерен с целью получения ультрамелкозернистого сплава максимальная температура была снижена до 1430 °С.

Таблица 1. **Состав и технология** получения образцов твердого сплава

Сплав	Время измель- чения, мин	Время смеши- вания, мин	Содер- жание углерода, мас.%
WC-8Co	_	5	5,58
WC-8Co-1Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	160	40	5,55
WC-8Co-0,4VC-0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	_	40	5,40

Так как концентрация углерода в порошках при измельчении, хранении и спекании уменьшается, производилось его восполнение в субмикронном и ультрамелкозернистом сплавах по авторской методике [32], для того чтобы избежать формирования η-фазы. Содержание углерода в полученных сплавах (табл. 1) определено на анализаторе Horiba Emia 320V2. Размер полученных образцов (20×6,5×5,25 мм) и методика оценки прочности соответствовали ИСО 3327-82.

Исследование гранулометрического состава порошков и микроструктуры образцов осуществляли на растровом микроскопе Sigma  $300~\mathrm{VP^1}$ . Средний диаметр зерен WC в сплавах определяли методом секущих. Твердость по Виккерсу измеряли с помощью твердомера HVS-50 при нагрузке  $P=294~\mathrm{H.}$ 

Трещиностойкость ( $K_{1c}$ ) рассчитывали по суммарной длине трещин ( $I_{\Sigma}$ ) на основе схемы Палмквиста и по результатам измерения твердости (HV) с помощью уравнения Шетти [33]:

$$K_{1c} = 0.028 \sqrt{HV P/l_{\Sigma}}$$
 (1)

Нагрузка при определении трещиностойкости ультрамелкозернистого и субмикронного сплавов составляла 294,2 H, для среднезернистого (WC—8Co) она была увеличена до 490,3 H, так как значение 294,2 H оказалось недостаточным для формирования трещин, соответствующих схеме Палмквиста.

## Результаты и их обсуждение

Микроструктуры всех полученных образцов представляют собой карбидный каркас, состоящий из зерен WC, пространство между которыми

заполнено кобальтовой фазой (рис. 1). Так как ингибиторы роста зерен не выделяются в отдельную фазу [34, 35], их наравне с WC можно отнести к карбидной фазе.

Структура твердых сплавов традиционно характеризуется средним диаметром зерен WC ( $d_{WC}$ ), средней длиной кобальтовых прослоек ( $\lambda_{Co}$ ), объемной долей кобальта ( $V_{Co}$ ) и смежностью зерен WC. Значения  $d_{WC}$  были определены методом секущих по результатам анализа микроструктур [36] (табл. 2). Величина  $V_{Co}$  рассчитана на основе известных значений массовой доли кобальтовой фазы ( $m_{Co} = 0.08$ ), плотности WC ( $\rho_{WC} = 15.6 \text{ г/cm}^3$ ) и плотности Co ( $\rho_{Co} = 8.8 \text{ г/cm}^3$ ):

$$V_{\rm Co} = \frac{m_{\rm Co}}{\rho_{\rm Co}} / \left( \frac{m_{\rm Co}}{\rho_{\rm Co}} + \frac{1 - m_{\rm Co}}{\rho_{\rm WC}} \right). \tag{2}$$

Смежность вычислена с помощью известного эмпирического соотношения [37—39]:

$$C = 1.03 \exp(-5V_{\text{Co}}).$$
 (3)

Полученные значения объемной доли кобальта ( $V_{\text{Co}} = 13,36\%$ ) и смежности (C = 0,53) не зависят от размера частиц и лишь характеризуют стереологические соотношения, достигаемые в микроструктуре сплава в результате естественных процессов формирования границ зерен, происходящих во время спекания. Длину прослойки можно определить с помощью уравнения Герленда [40]:

$$\lambda = \frac{dV_{\text{Co}}}{(1 - V_{\text{Co}})(1 - C)}.$$
 (4)

В табл. 2 также представлены средние диаметры зерен, твердость, трещиностойкость и прочность полученных твердых сплавов и их аналогов из литературных данных (содержание Со во всех сплавах составляет 8 мас.%).

Твердость ТС, коррелирующая с износостойкостью, традиционно описывается законом Ли и Гёрленда [40], в основе которого лежит гипотеза о взаимном блокировании движения дислокаций в карбидном скелете и кобальтовых прослойках:

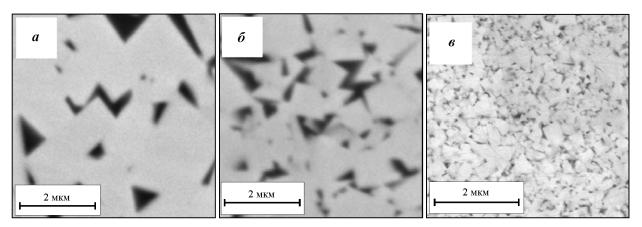
$$HV = H_{WC}V_{WC}C + H_{Co}(1 - V_{WC}C),$$
 (5)

где твердость карбидного скелета ( $H_{\rm WC}$ ) и прослоек кобальта ( $H_{\rm Co}$ ) определяется законом Холла—Петча [40], ГПа:

$$H_{\rm WC} = 1382 + 23.1/\sqrt{d}$$
, (6)

$$H_{\rm Co} = 304 + 12,7/\sqrt{\lambda}$$
. (7)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Снимки на растровом микроскопе получены в Дальневосточном центре электронной микроскопии на базе ИБМ ДВО РАН.



**Рис. 1.** Микроструктуры твердых сплавов: среднезернистого WC-8Co (a), субмикронного WC-8Co-1Cr $_3$ C $_2$  (6) и ультрамелкозернистого WC-8Co-0.4VC-0.4Cr $_3$ C $_2$  (6)

Таблица 2. Свойства полученных сплавов и их аналогов

Сплав [источник]	Метод спекания	d <sub>WC</sub> , мкм	Твердость <i>HV</i>	$K_{1c}$ , МПа· $\sqrt{M}$	σ <sub>в</sub> , ΜΠа
WC-8Co	- Традиционный	1,65	135631	19,0±5,7	2080±208
WC-8Co-1Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		0,75	1548±77	12,7±1,4	1670±180
WC-8Co-0,4VC-0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		0,37	1941±76	8,5±2,0	1210±250
[41]		1,43	_	14,21	_
		2,16	_	15,71	_
[24]		2,5	1184	_	480
		0,9	1694	_	190
		0,85	1388	_	90
		0,45	1337	_	280
		0,4	1582	_	490
[25]	Под давлением	1,57	1370	12,51	3153
		1,43	1430	11,78	3236
[29]		0,4	1907	9,2	3137
[26]	Горячее прессование	0,097	1600	7,0	_
[27]		0,42	1881	10,5	_
[28]	Электроискровое	0,44	1945	10,8	_
		0,49	1610	11,2	_
		0,53	1520	15,2	_
		0,73	1460	15,2	_
		0,76	1455	16,6	_
	Индукционное -	0,41	1923	10,5	_
		0,54	1650	11,2	_
		0,61	1625	12,7	_
		0,71	1550	13,4	_

Непрерывный рост твердости, который предсказывает уравнение (5), в научной литературе является дискуссионным вопросом, так ряд исследователей предполагают замедление либо инверсию закономерности для ультрамелкозернистых и наноструктурных твердых сплавов из-за реализации недислокационных механизмов деформации. На рис. 2 видно, что полученные значения HV экспериментальных сплавов согласуются с (5). Низкую твердость отдельных образцов ТС из литературных данных можно объяснить значительными дефектами структуры [24], когда пористость превышает 5 %, а также недостоверностью определения среднего диаметра зерен ( $d_{WC}$ ). Образцы, полученные в данной работе традиционным спеканием, не уступают по твердости сплавам, изготовленным новыми методами спекания [25—29] (см. табл. 2), значения HV которых располагаются вблизи кривой (см. рис. 2).

Трещиностойкость ТС ( $K_{1c}$ ) является наиболее интересной характеристикой сплава, однозначно связанной с его вязкостью ( $G_{1c}$ ), от которой зависят прочность, выносливость [42], частично — износостойкость [12, 13]. Процесс разрушения начинается с распространения трещины через разрушение хрупких фаз (WC,  $\eta$ -фаза) ( $K_{1c} \approx 6$  МПа· $\sqrt{M}$  [43]), примыкающих к дефектам при пониженной концентрации напряжений. Коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) достигает критического значения на второй стадии, когда происходят рост и слияние микрополостей [44, 45]. При этом трещиностойкость ТС не зависит от пористости (до 5 %) [46], но на нее влияют параметры микроструктуры.

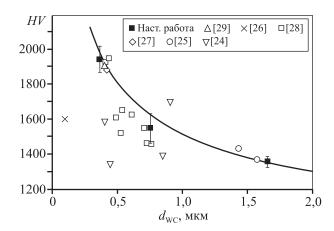
Авторы [47] разработали простую модель, в которой трещиностойкость ТС определяется лишь вязкостью Со, которая зависит от среднего размера зерен WC, прослоек кобальта, его предела текучести ( $\sigma_{\text{Co}}$ ), модуля Юнга ( $E_{\text{Co}} = 207\ \Gamma\Pi a$ ), коэффициента Пуассона ( $\nu_{\text{Co}} = 0.31$ ), а также некоторых констант (R = 0.666,  $C_1 = 0.54$ ):

$$K_{1c} = \sqrt{\frac{R(\lambda_{\text{Co}} + d_{\text{WC}})\sigma_{\text{Co}}V_{\text{Co}}E_{\text{Co}}}{C_1(1 - v^2)}}.$$
 (8)

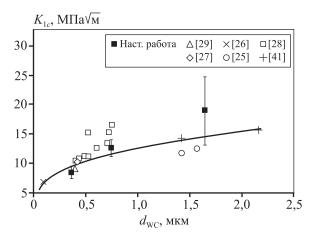
Предел текучести (в МПа) определен с помощью формулы, основанной на теории Холла—Петча [47]:

$$\sigma_{\rm Co} = 480 + 1550 / \sqrt{\lambda} \,.$$
 (9)

На рис. 3 видно, что полученные значения трещиностойкости ультрамелкозернистого и субмик-



**Рис. 2.** Зависимость твердости от среднего диаметра зерен WC экспериментальных сплавов и их аналогов



**Рис. 3.** Зависимость трещиностойкости от среднего диаметра зерен WC экспериментальных сплавов и их аналогов

ронного сплавов хорошо описываются закономерностью (8). Некоторое превышение значения  $K_{1c}$  среднезернистого сплава WC—8Cо можно объяснить особенностями формирования и выявления трещин при оценке трещиностойкости более вязкого материала по результатам индентирования. Лишь некоторые из значений  $K_{1c}$  сплавов, полученных новыми методами спекания [25—29], оказались выше теоретической закономерности. Эти данные не могут быть подтверждением роста  $K_{1c}$  при приближении к нанодиапазону, на который указывают многие исследователи. Значения трещиностойкости, в свою очередь, оказывают прямое влияние на прочность.

Прочность является основной характеристикой ТС, которая ограничивает допустимые нагрузки при эксплуатации [30, 31]. Ввиду высокой хрупкости ТС их прочность исследователи традиционно

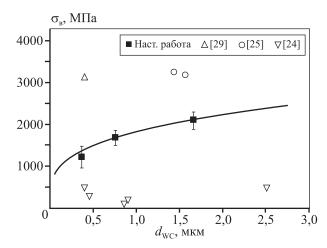
описывают, основываясь на теории Орована—Гриффитса [5, 30, 31]:

$$\sigma_{\rm B} = K_{1c} / \sqrt{Qa_c} \,, \tag{10}$$

где  $a_c$  — длина критического дефекта,  $Q=1,21\pi$  — коэффициент его мультипликации [48].

Наилучшим образом зависимость (10) определяет прочность полученных сплавов при длине дефекта  $a_c \approx 40$  мкм. Его размер зависит, в первую очередь, от применяемой технологии спекания. При использовании традиционной технологии спекания допустимый диаметр пор может составлять 50, 75 или 100 мкм (ГОСТ 4872-75). То есть длина дефекта, соответствующая прочности исследуемых сплавов (9), отвечает наиболее жестким требованиям, предъявляемым к максимальному размеру пор в ТС, которые получают по традиционной технологии. Пористость возрастает с 0,1 до 1,4 % при переходе от среднезернистых сплавов к субмикронным; для ультрамелкозернистых ТС она повышается до 2,5 %. Такой рост пористости связан с ухудшением прессуемости образцов, увеличением количества применяемого пластификатора и снижением температуры спекания.

Увеличение пористости объясняет ускоренное снижение прочности при уменьшении среднего диаметра зерен, что демонстрирует рис. 4. Также из его данных видно, что наибольшей прочностью обладают образцы, изготовленные с помощью новых методов спекания (горячее прессование и др.), позволяющих получать сплавы, размер пор в которых пренебрежимо мал [25, 29]. Наименьшая прочность присуща сплавам [24] с наибольшей пористостью (10—20 %). Вызывают сомнения неверо-



**Рис. 4.** Зависимость прочности от среднего диаметра зерен экспериментальных сплавов и их аналогов

ятно высокие значения прочности образцов субмикронного твердого сплава WC—10Co (до 5200 МПа), полученного традиционным спеканием в работе [23]. Несмотря на то, что полученные данные соответствуют традиционным теоретическим зависимостям (5), (8) и (10), их необходимо проверить для наиболее твердых и наиболее мягких сплавов с массовым содержанием кобальта менее 3 % и более 25 %.

#### Заключение

В ходе исследваний установлено, что рост твердости с 1356 до 1941 HV и уменьшение трещиностойкости с 19,0 до 8,5 МПа $\cdot \sqrt{M}$  при переходе от среднезернистых (диаметр зерен 1,65 мкм) к ультрамелкозернистым ( $d_{WC}=0,37$  мкм) твердым сплавам хорошо описывается с помощью закономерностей Гёрленда, основанных на законе Холла—Петча. Одновременного роста твердости и трещиностойкости при уменьшении среднего диаметра зерен не наблюдается. По этим показателям субмикронные и ультрамелкозернистые сплавы, полученные традиционным спеканием, не уступают сплавам, приготовленным новыми методами, такими как горячее прессование, электроискровое спекание и др.

При уменьшении среднего диаметра зерен твердых сплавов из-за снижения трещиностойкости происходит падение прочности с 2080 до 1210 МПа, которое можно описать законом Орована—Гриффитса, исходя из предположения о размере критического дефекта длиной около 40 мкм. Из-за повышенной пористости (от 0,1 до 2,5 %) сплавов, полученных жидкофазным спеканием, их значения прочности ( $\sigma_{\rm B}=2080\div1210$  МПа) оказались значительно ниже, чем у сплавов, спеченных по новым технологиям.

Работа выполнена при поддержке гранта № 9.251.2014/K, код проекта 251.

### Литература/References

1. Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента. Старый Оскол: «ТНТ», 2011; Grigor'ev S.N., Tabakov V.P., Volosova М.А. Tekhnologicheskie metody povysheniya iznosostoikosti kontaktnykh ploshchadok rezhushchego instrumenta [Technological methods to improve the wear resistance of the contact pads of the cutting tool]. Staryi Oskol: «TNT», 2011.

- Geoffrey E., Spriggs. A. History of fine grained hardmetal. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 241—255.
- 3. Панов В.С., Зайцев А.А. Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов WC—Со // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 3. C. 38—48; Panov V.S., Zaitsev A.A. Tendentsii razvitiya tekhnologii ul'tradispersnykh i nanorazmernykh tverdykh splavov WC—Co [Tendencies of development of the technology of ultrafine and nanosized hard alloys WC—Co]. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2014. No. 3. C. 38—48.
- Zak Fang Z., Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide: A review. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 288—299.
- Shatov A.V., Ponomarev S.S., Firstov S.A. Fracture and strength of hardmetals at room temperature. Compr. Hard Mater. 2007. Vol. 1. P. 38—43.
- Mukhopadhyay A., Basu B. Consolidation—microstructure—property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review. Int. Mater. Rev. 2007. Vol. 52. No. 5. P. 257—288.
- 7. Gille G., Szesny B., Dreyer K., Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2002. Vol. 20. P. 3—22.
- 8. *Hiroyuki Saito, Akira Iwabuchi, Tomoharu Shimizu*. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear.* 2006. Vol. 261. P. 126—132.
- Jia K., Fischer T.E. Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides. Wear. 2001. Vol. 203— 204. P. 310—318.
- 10. *Krakhmalev P.V., Adeva Rodil T., Bergstrom J.* Influence of microstructure on the abrasive edge wear of WC—Co hardmetals. *Wea*r. 2007. Vol. 263. P. 240—245.
- 11. *Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A.* The wear of ultrafine WC—Co hard metals. *Wear.* 2001. Vol. 250. P. 604—610.
- 12. Дворник М.И., Зайцев А.В. Сравнительный анализ износостойкости субмикронного твердого сплава WC—8Co—1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и традиционных твердых сплавов при сухом трении // Перспективные материалы. 2015. No. 5. C. 34—41; Dvornik M. I., Zaitsev A.V. Sravnitel'nyi analiz iznosostoikosti submikronnogo tverdogo splava WC—8Co—1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> i traditsionnykh tverdykh splavov pri sukhom trenii. [Comparative analysis of the wear resistance of WC—8Co—1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and traditional hard alloys under dry friction]. Perspektivnye materialy. 2015. No. 5. P. 34—41.
- 13. Дворник М.И., Мокрицкий Б.Я., Зайцев А.В. Сравнительный анализ микроабразивной износостойкости традиционных твердых сплавов и субмикронного твердого сплава WC—8Co—1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> // Вопросы

- материаловедения. 2015. No. 1(81). C. 45—51; *Dvornik M.I., Mokritskii B.Ya., Zaitsev A.V.* Sravnitel'nyi analiz mikroabrazivnoi iznosostoikosti traditsionnykh tverdykh splavov i submikronnogo tverdogo splava WC—8Co—1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [Comparative analysis microabrasive durability of traditional carbide and carbide submicron WC—8Co—1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>]. *Voprosy materialovedeniya*. 2015. No. 1(81). P. 45—51.
- 14. Ken Brookes. What's in a name? Nano experts seek definitions. 2006. Vol. 6. P.24—26.
- Zhi-Hui Xu, John Agren. A modified hardness model for WC—Co cemented carbides. Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 386. P. 262—268.
- 16. *Engqvist H., Jacobson S., Axen N.* A model for the hardness of cemented carbides. *Wear.* 2002. Vol. 252. P. 384—393.
- Makhele-Lecala L., Luiyckx S., Nabarro F.R.N. Semiempirical relationship between hardness, grain size and mean free path of WC—Co. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2001. Vol. 19. P. 245—249.
- Seung I. Cha, Kyong H. Lee, HoJ.Ryu, Soon H. Hong. Analytical modeling to calculate the hardness of ultrafine WC—Co cemented carbides. Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 489. P. 234—244.
- Jia K., Fischer T. E., Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC— Co composites. *Nanostruct. mater.* 1998. Vol. 10. Iss. 5. P. 875—891.
- Binghai Liu, Yue Zhang, Shixi Ouyang. Study on the relation between structural parameters and fracture strength of WC—Co cemented carbides. *Mater. Chem. Phys.* 2000. Vol. 62. Iss. 1. P. 35—43.
- Chongbin Wei, Xiaoyan Song, Jun Fu, Xuemei Liu, Haibin Wang, Yang Gao, Yao Wang. Simultaneously high fracture toughness and transverse rupture strength in ultrafine cemented carbide. Cryst. Eng. Comm. 2013. Vol. 15. P. 3305—3307.
- 22. Leon L. Shawa, Hong Luob, Yang Zhong. WC—18wt.%Co with simultaneous improvements in hardness and toughness derived from nanocrystalline powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 537. P. 39—48.
- 23. Wu Chong-hu, Zhang Tai-quan. Formation mechanisms of microstructure imperfections and their effects on strength in submicron cemented carbide. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 40. P. 8—13.
- 24. Курлов А.С., Ремпель А.А., Leenaers A., Van Der Bergh S. Прочность на изгиб и микротвердость твердых сплавов WC—8%Co на основе порошков разной дисперсности // Материаловедение. 2009. No. 4. C. 18—21; Kurlov A.S., Rempel' A.A., Leenaers A., Van Der Bergh S. Prochnost' na izgib i mikrotverdost' tverdykh splavov WC—8%Co na osnove poroshkov raznoi dispersnosti [Flexural strength and microhardness carbide WC—8%Co powder based on a different dispersity]. Materialovedenie. 2009. No. 4. P. 18—21.
- 25. Zhigang Zak Fang. Correlation of transverse rupture

- strength of WC—Co with hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23. Iss. 2. P. 119—127.
- Sherif El-Eskandarany M., Amir A. Mahday, Ahmed H.A., Amer A.H. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC—Co powders and subsequent consolidations. J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 312. P. 315—325.
- Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, Jin-Kook Yoon, Jung-Mann Doh. Consolidation of ultra fine WC and WC—Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. Iss. 1. P. 46—52.
- 28. Hwan Cheol Kim, In Kyoon Jeong, In Jin Shon, In Yong Ko, Jung Mann Doh. Fabrication of WC—8 wt.%Co hard materials by two rapid sintering processes. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2007. Vol. 25. Iss. 4. P. 336—340.
- 29. *Friederichs J.W.* Articles of ultrafine grained cemented carbide: Pat. 5368628 (USA). 2000.
- 30. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001; Panov V.S. Tekhnologiya i svoistva spechennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and products from them]. Moscow: MISIS, 2001.
- 31. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия. 1976; Tret'yakov V.I. Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov [Fundamentals of metallurgy and technology of sintered carbide]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
- 32. Дворник М.И., Зайцев А.В., Ершова Т.Б. Повышение прочности и твердости субмикронного твердого сплава WC—8%Co—1%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> за счет докарбидизации в процессе спекания // Вопросы материаловедения. 2011. No. 4(68). С. 81—88; Dvornik M.I., Zaitsev A.V., Ershova T.B. Povyshenie prochnosti i tverdosti submikronnogo tverdogo splava WC—8%Co—1%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> za schet dokarbidizatsii v protsesse spekaniya [Increased strength and hardness of submicron cemented carbide WC—8%Co—1%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> by dokarbidizatsii during sintering]. Voprosy materialovedeniya. 2011. No. 4(68). P. 81—88.
- 33. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N. and Clauer A.H. Indentation fracture of WC—Co cermets. J. Mater. Sci. 1985. Vol. 20. P. 1873—1882.
- 34. *Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Sakuma T., Taniu-chi Y., Okada K., Tanase T.* High resolution microscopy study in Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-doped WC—Co. *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 3885—3890.
- 35. *Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T.* High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC—Co compound. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. Vol. 1. P. 97—104.
- 36. Yigao Yuan, Xiaoxiao Zhang, Jianjun Ding, Jun Ruan. Measurement of WC grain size in ultrafine grained WC—

- Co cemented carbides. *Appl. Mech. Mater.* 2013. Vol. 278—280. P. 460—463.
- 37. Чернявский К.С., Травушкин Г.Г. Современные представления о связи структуры и прочности твердых сплавов WC—Со (Обзор) // Проблемы прочности. 1980. No. 4. C. 11—19; Chernyavskii K.S., Travushkin G.G. Sovremennye predstavleniya o svyazi struktury i prochnosti tverdykh splavov WC—Со (obzor) [Modern views on the communication structure and the strength of hard alloys WC—Со (Review)]. Problemy prochnosti. 1980. No. 4. P. 11—19.
- 38. *Чапорова И.Н., Чернявский К.С.* Структура спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия. 1975; *Chaporova I.N., Chernyavskii K.S.* Struktura spechennykh tverdykh splavov [The structure of sintered carbide]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
- Exner H.E., Fischmeister H.F. Structure of sintered tungsten carbide-cobalt alloys. Arch. Eisenhuttenwesen. 1966. Bd. 37. S. 417—426.
- 40. *Lee H.C.*, *Gurland J.* Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Mater. Sci. Eng.* 1978. Vol. 33. Iss. 1. P. 125—133.
- 41. *Sigl L.S., Fischmeister H.F.* On the fracture toughness of cemented carbides. *Acta Metal.* 1988. Vol. 36. No. 4. P. 887—891.
- 42. *Luyckx S., Love A.* The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC—Co alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. P.75—79.
- 43. Felten F., Schneider A., Sadowski T. Estimation of R-curve in WC/Co cermet by CT test. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2008. Vol. 26. P. 55—60.
- 44. *Cahal McVeigh, Wing Kam Liu*. Multiresolution modeling of ductile reinforced brittle composites. *J. Mech. Phys. Sol.* 2009. Vol. 57. P. 244—267.
- 45. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Моделирование процесса распространения трещины в субмикронных и наноструктурных твердых сплавах // Механика композиционных материалов и покрытий. 2014. Т. 20. No. 1. С. 197—210; Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Modelirovanie protsessa rasprostraneniya treshchiny v submikronnykh i nanostrukturnykh tverdykh splavakh [Modelling of the spread of cracks in the sub-micron and nanostructured solid alloys. Mechanics of Composite Materials and Coatings]. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i pokrytii. 2014. Vol. 20. No. 1. P. 197—210.
- 46. *Mandel K., Kruger L., Schimpf C.* Study on parameter optimisation for field-assisted sintering of fully-dense, near-nano WC—12Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. P. 153—159.
- 47. Godse R., Gurland J. Applicability of the critical strain fracture criterion to WC—Co hard metals. *Mater. Sci. Eng. A.* 1988. Vol. 105-106. Pt. 2. P. 331—336.
- 48. Osterstock F., Chermant J.-L. Some aspects of the fracture of WC—Co composites. Sci. Hard Mater. 1983. P. 615—629.