



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-41-50>

Научная статья

Research article



## *In situ* исследование механических свойств и структурных превращений при нагреве твердых сплавов WC–TaC–Co в колонне просвечивающего электронного микроскопа

А. А. Зайцев<sup>✉</sup>, П. А. Логинов, Е. А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр., 4, стр. 1

[✉ aazaitsev@bk.ru](mailto:aazaitsev@bk.ru)

**Аннотация.** Методом пикоиндентирования изучена твердость ламели переменной толщины, вырезанной из массивного мелкозернистого твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC с размером зерна около 0,5 мкм. Пикоиндентирование проводилось алмазным индентором Берковича с радиусом закругления около 50 нм, а обработка экспериментальных кривых выполнена по модели Оливера–Фарра. Показано, что значения твердости, получаемые при пикоиндентировании ламели, существенно зависят от ее толщины. Твердость электронно-прозрачного участка (толщина менее 100 нм) ламели составляет  $11,3 \pm 2,8$  ГПа, а электронно-непрозрачного (толщина более 200 нм) –  $20,8 \pm 1,2$  ГПа. Пониженные значения твердости в электронно-прозрачных объектах (толщина ~100 нм) предположительно связаны с комбинацией нескольких факторов: возможным изгибом тонких кобальтовых прослоек, наличием краевого эффекта и близко расположенных стоков дефектов структуры, в роли которых выступает поверхность ламели. Выполнены *in situ* ПЭМ-исследования структурных превращений при нагреве ламели WC–6 %Co–0,2 %TaC, в том числе в присутствии оксидных фаз ( $WO_x$ ). Оксидные фазы на поверхности ламели были получены в результате окисления ламели при температуре 200 °С в воздушной атмосфере. Показано, что при нагреве до 500 °С существенных изменений структуры не наблюдается, а при температуре 600 °С начинается быстрое утонение кобальтовых прослоек за счет интенсивной поверхностной диффузии кобальта. Одновременно с этим зафиксировано образование в связке наноразмерных частиц фазы  $Co_3W_3C$  дисперсностью от 5 до 20 нм, которые появляются по причине смещения равновесного фазового состава твердого сплава из двухфазной области WC +  $\gamma$  в трехфазную WC +  $\gamma$  +  $Co_3W_3C$  в результате окисления ламели.

**Ключевые слова:** твердые сплавы, *in situ* испытания, пикоиндентирование, твердость, деформация, карбид тантала, окисление твердых сплавов

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

**Для цитирования:** Зайцев А.А., Логинов П.А., Левашов Е.А. *In situ* исследование механических свойств и структурных превращений при нагреве твердых сплавов WC–TaC–Co в колонне просвечивающего электронного микроскопа. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(4):41–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-41-50>

# *In situ* study of mechanical properties and structural transformations during heating of WC–TaC–Co cemented carbides in a transmission electron microscope column

A. A. Zaitsev<sup>✉</sup>, P. A. Loginov, E. A. Levashov

National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ aazaitsev@bk.ru

**Abstract.** This study investigated the hardness of lamella with varying thickness, obtained from a massive, fine-grained cemented carbide comprising WC–6 %Co–0.2 %TaC, characterized by an average grain size of approximately 5  $\mu\text{m}$ . The picroindentation method was employed for this analysis. Picroindentation was carried out using a Berkovich diamond indenter with a radius of curvature around 50 nm, and the experimental data were analyzed using the Oliver–Pharr model. The results revealed a significant correlation between hardness and lamella thickness. The hardness of the electron transparent section (thickness less than 100 nm) of the lamella measured 11.3 $\pm$ 2.8 GPa, while the electron nontransparent section (thickness more than 200 nm) exhibited a hardness of 20.8 $\pm$ 1.2 GPa. The lower hardness in electron transparent objects (thickness  $\sim$ 100 nm) is likely attributed to a combination of factors, including the potential bending of thin cobalt layers, the presence of edge effect, and closely spaced structural defect dislocations on the lamella surface. *In situ* TEM studies were conducted to examine structural transformations during the heating of WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella, including in the presence of oxide phases ( $\text{WO}_x$ ). Oxide phases on the lamella’s surface were generated by oxidizing the lamella at 200  $^{\circ}\text{C}$  in an air atmosphere. The results indicated that heating up to 500  $^{\circ}\text{C}$  did not bring about significant changes in the structure. However, at 600  $^{\circ}\text{C}$ , there was a notable thinning of cobalt layers due to intense surface diffusion of cobalt. Simultaneously, the formation of nanosized particles of the  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  phase, ranging in size from 5 to 20 nm, was observed in the binder. These particles resulted from a shift in the equilibrium phase composition of the carbide, changing from a two phase region ( $\text{WC} + \gamma$ ) to a three phase region ( $\text{WC} + \gamma + \text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ) as a consequence of the lamella’s oxidation.

**Keywords:** hardmetals, *in situ* testing, picroindentation, hardness, deformation, tantalum carbide, oxidation of hardmetals

**Acknowledgements:** This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 0718-2020-0034).

**For citation:** Zaitsev A.A., Loginov P.A., Levashov E.A. *In situ* study of mechanical properties and structural transformations during heating of WC–TaC–Co cemented carbides in a transmission electron microscope column. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):41–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-41-50>

## Введение

Твердые сплавы представляют собой композиционный материал, состоящий из твердого карбидного скелета и пластичной металлической связки на основе металлов группы железа. Благодаря своим уникальным эксплуатационным характеристикам твердосплавный инструмент широко используется в металлообрабатывающей и горнодобывающей отраслях промышленности, а также при строительных работах и в машиностроении.

В металлообрабатывающей и горнодобывающей отраслях промышленности наибольшая экономия обычно достигается за счет увеличения скорости резания металлов и бурения горных пород, что приводит к повышенным нагрузкам на инструмент и высоким температурам, которые могут достигать на поверхности инструмента 1000  $^{\circ}\text{C}$  и более. Высокие контактные напряжения могут вызвать существенную пластическую деформацию режущих кромок

твердых сплавов, и зачастую именно пластическая деформация определяет срок службы инструмента. Исследование пластической деформации твердых сплавов при повышенных температурах [1] показало, что карбидный скелет разрушается при высокотемпературной деформации, что ведет к образованию прослоек связующей фазы между зернами WC и облегчает процесс зернограничного скольжения.

На протяжении последних лет предпринимались попытки повысить сопротивление пластической деформации твердых сплавов за счет легирования карбидами тугоплавких металлов [2–5]. В различных работах использовались добавки  $\text{Mo}_2\text{C}$  [6–11], TiC и TaC [12–19]. Было установлено, что небольшие добавки TaC существенно увеличивают сопротивление пластической деформации твердых сплавов при повышенных температурах. Выдвинута гипотеза, что тантал влияет на величину межфазной энергии на границах WC/Co и WC/WC, приводя в результате к упрочнению карбидного скелета [18]. Вместе с тем

механизм влияния карбида тантала на механические и высокотемпературные свойства твердых сплавов недостаточно изучен, о чем свидетельствуют данные работы [20].

Последние несколько десятков лет интенсивно развиваются новые подходы к исследованию механических свойств и структурных характеристик материалов; в частности, к таким подходам относятся микромеханические испытания [21; 22], а также изучение структурных превращений при нагреве электронно-прозрачных объектов непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [23–25]. Подобные исследования дают большие массивы фундаментальной информации, позволяющие глубже понимать механизмы деформации и разрушения массивных материалов, а также предсказывать их эксплуатационные свойства.

Целью настоящей работы являлось изучение механических свойств при комнатной температуре и структурных превращений при повышенных температурах твердых сплавов, содержащих добавки TaC. Исследования проводились *in situ* непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа при комнатных и повышенных температурах.

## Методика эксперимента

Объектом исследования в данной работе являлся мелкозернистый твердый сплав WC–6 %Co–0,2 %TaC, полученный из смеси порошков WC, Co и TaC. Из массивного образца твердого сплава методом фокусированного ионного пучка на установке «FEI Quanta 200 3D» (FEI Company, США) для проведения эксперимента по пикоиндентированию была вырезана ламель и напаяна на специальный держатель, как показано на рис. 1.

Пикоиндентирование [26] проводили *in situ* в колонне ПЭМ с помощью держателя «Hysitron PI 95 TEM Picoindenter» (Bruker, США), предназначенного для механических испытаний и оснащенного алмазным индентором Берковича. Съемку процесса индентирования осуществляли *in situ* в колонне ПЭМ JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония). Ламель имела длину около 11 мкм и включала два участка с переменной толщиной: один из них был электронно-прозрачный (т.е. толщина лежала в диапазоне от 70 до 120 нм), а другой – не прозрачный для электронного пучка (толщина более 200 нм).

Согласно известной модели Оливера–Фарра [27], применимой для обработки результатов пикоиндентирования, твердость определяется по уравнению

$$H = F_{\max} / A, \quad (1)$$

где  $F_{\max}$  – максимальная нагрузка, Н;  $A$  – площадь контакта индентора с образцом, м<sup>2</sup>.

Площадь контакта с учетом радиуса закругления реального индентора Берковича (около 50 нм) определялась из выражения

$$A = 24,5h_c^2 + 1,65 \cdot 10^{-6} h_c. \quad (2)$$

Глубину контакта индентора с образцом ( $h_c$ , м) вычисляли по формуле

$$h_c = h_{\max} - 0,75F_{\max} \left( \frac{dh}{dF} \right)_{F_{\max}}, \quad (3)$$

где  $h_{\max}$  – максимальная глубина проникновения индентора, м.

Нагрев ламели был выполнен в держателе «Gatan heating holder 652» (Gatan, США) посредством про-

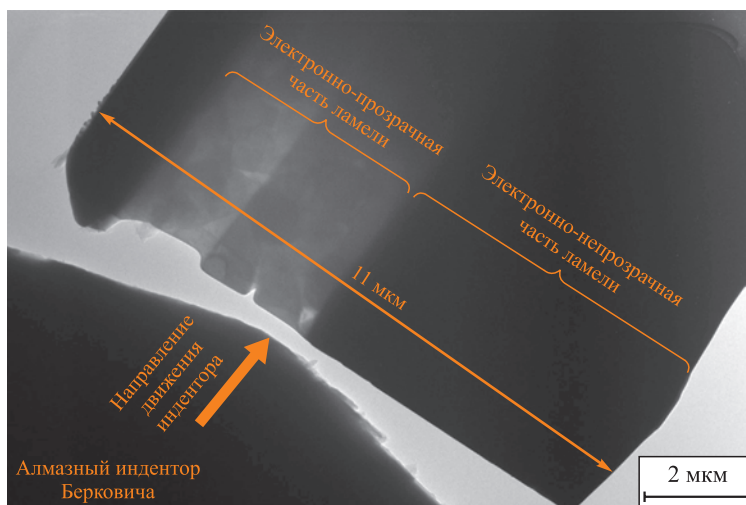


Рис. 1. Внешний вид ламели перед началом испытаний по пикоиндентированию

Fig. 1. Appearance of the lamella before picoindentation tests

пускания электрического тока через опоясывающий ламель танталовый нагреватель кольцевой формы. Скорость нагрева составляла  $50 \pm 5$  К/мин; для изучения структуры сплава были выбраны температуры 300, 400, 500 и 600 °С. Съемку структуры проводили *in situ* в колонне ПЭМ JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония) при фиксированных температурах после выдержки в несколько минут, необходимой для выравнивания приводящих к дрейфу образца температурных градиентов. Продолжительность съемки составляла от 15 до 20 мин, после чего включался нагрев.

## Результаты и их обсуждение

Средний размер зерна изученного твердого сплава состава WC–6 %Co–0,2 %TaC составлял около 0,5 мкм (рис. 2), толщины кобальтовых прослоек

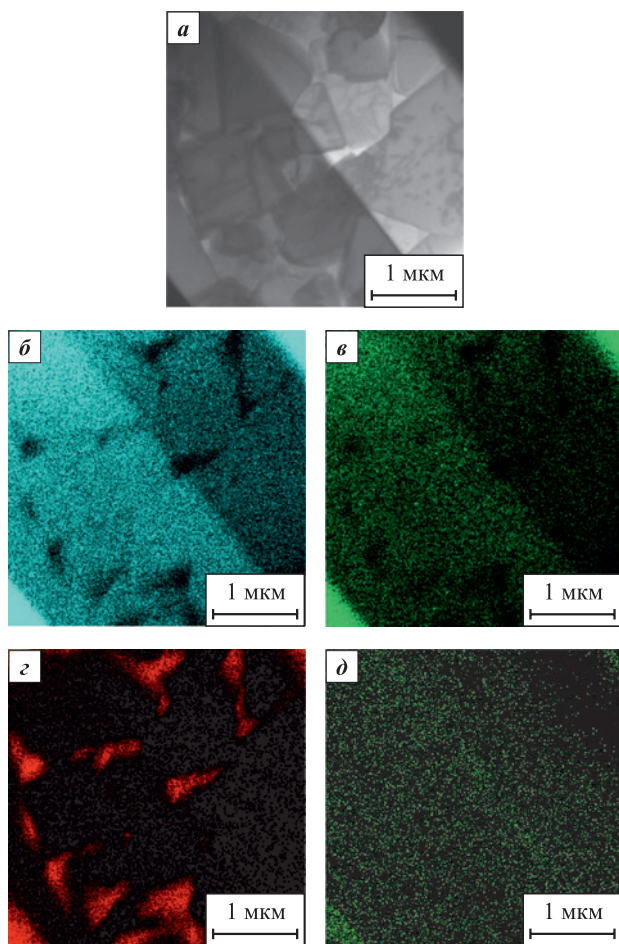


Рис. 2. Карты распределения элементов в электронно-прозрачной части ламели твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC

*a* – изображение, полученное в режиме СТЭМ;  
*б–д* – изображения, полученные в характеристическом излучении W, Ta, Co, C, соответственно

Fig. 2. EDS maps of electron-transparent part of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella

*a* – STEM image; *б–д* – W, Ta, Co and C EDS maps, respectively

находились в диапазоне от 100 до 200 нм. Таким образом, соотношение размеров индентора и структурных составляющих сплава позволяет утверждать, что при пикоиндентировании одновременно деформировались несколько зерен карбидной фазы и кобальтовых прослоек, а полученные значения пикотвердости характеризуют значение твердости всего композита, а не отдельных структурных составляющих.

На рис. 3 приведены две характерные кривые, полученные при пикоиндентировании твердого сплава. Была проведена серия измерений из 12 отдельных укулов в различных частях ламели при максимальной нагрузке испытания 900 мкН; выдержка при максимальной нагрузке составляла 5 с. Полученные кривые можно сгруппировать по величине максимального проникновения индентора ( $h_{\max}$ ). К первой группе относятся укулы с глубиной проникновения от 100 до 115 нм, ко второй – от 50 до 60 нм, причем все укулы первой группы были сделаны с тонкого (электронно-прозрачного) участка ламели, а укулы второй группы – с толстого участка ламели. Из рис. 3 видно, что при максимальной нагрузке наблюдается слабое смещение испытательной системы (дрейф) на величины от 1 нм (рис. 3, *a*) до 2 нм (рис. 3, *б*), что составляет от 2 до 4 % максимальной глубины про-

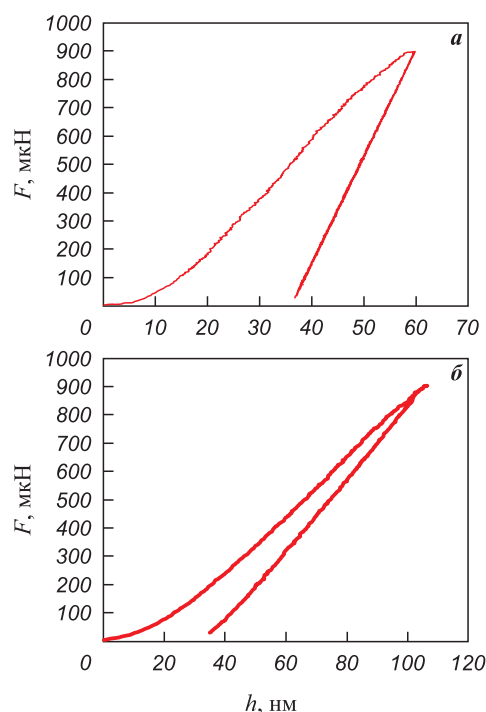


Рис. 3. Характерные кривые индентирования в координатах «нагрузка–перемещение»

*a* – для электронно-прозрачного участка ламели  
*б* – для электронно-непрозрачного участка ламели

Fig. 3. Typical indentation curves in “load–displacement” coordinates

*a* – electron-transparent part of the lamella  
*b* – electron-nontransparent part of the lamella



никновения индентора. Таким образом, смещение испытательной системы оказывает слабое влияние на форму кривой «перемещение–нагрузка». Скорость дрейфа составляет от 0,2 до 0,4 нм/с при нагрузке 900 мкН, но поскольку зависимость скорости дрейфа от нагрузки не известна, то корректировка экспериментальных данных не проводилась.

На рис. 4 показана видеограмма процесса индентирования тонкого участка ламели. Видно, что в процессе испытания индентор контактировал с несколькими зернами WC и кобальтовыми прослойками между ними. После индентирования электронно-прозрачной части ламели образование трещин и дефектов не зафиксировано (рис. 4, з).

Результаты пикоиндентирования были обработаны по модели Оливера–Фарра [22], рассчитанные значения твердости обобщены в таблице.

Твердость электронно-прозрачного участка ламели составляет  $11,3 \pm 2,8$  ГПа, а электронно-непрозрачного –  $20,8 \pm 1,2$  ГПа. Индентирование электронно-прозрачной части ламели сопровождается существенно большими деформациями, что занижает значения твердости и приводит к большей дисперсии результатов. Вероятная причина такого снижения – краевые эффекты и близость стоков дефектов структуры, в роли которых часто выступает поверхность образца. Близость стоков объясняет в том числе большую пластичность объектов нанометрового диапазона при *in situ* микромеханических испытаниях.

#### Результаты обработки кривых пикоиндентирования по модели Оливера–Фарра

##### Picoindentation curve results analyzed using the Oliver–Pharr model

№ измерения	Место индентирования	$H_t$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	Электронно-прозрачная часть ламели	13,2	$11,3 \pm 2,8$
2		6,7	
3		8,9	
4		13,3	
5		12,4	
6		13,0	
7	Электронно-непрозрачная часть ламели	19,6	$20,8 \pm 1,2$
8		22,1	
9		19,3	
10		21,3	
11		20,8	
12		21,9	

Другой возможной причиной, искажающей результаты пикоиндентирования, может быть изгиб кобальтовых прослоек. Вероятно, при пикоиндентировании происходит переход от чисто сжимающих к смешаным изгибающе-сжимающим нагрузкам.

Значения твердости с электронно-непрозрачного участка хорошо коррелируют с литературными дан-

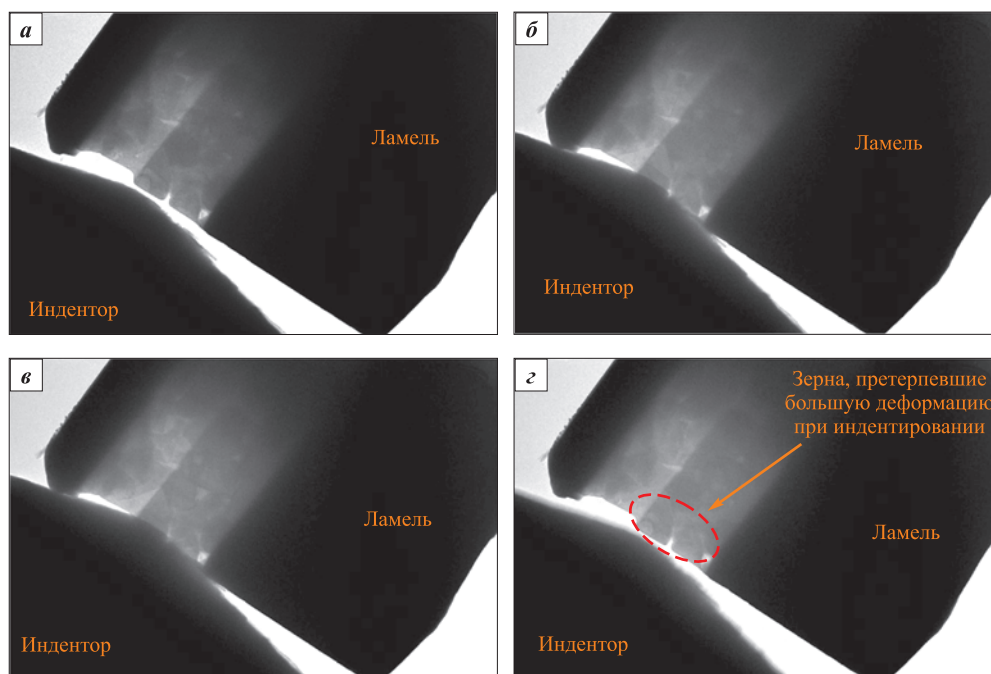


Рис. 4. Видеограмма процесса пикоиндентирования электронно-прозрачной части ламели  $F$ , мкН: 0 (а, до начала индентирования); 450 (б); 900 (в); 0 (з, после индентирования, индентор отведен)

Fig. 4. Videogram of the picoindentation of electron-transparent section of the lamella  $F$ ,  $\mu\text{N}$ : 0 (a, before indentation); 450 (б); 900 (в); 0 (z, after indentation, the indenter is pulled back)

ными, согласно которым для массивных образцов субмикронных сплавов WC–6 %Co твердость варьируется от 18 до 20 ГПа [28].

Как уже было отмечено, при эксплуатации твердых сплавов и для резания металлов, и для добычи полезных ископаемых наблюдается локальное повышение температуры до 1000 °C и более. Такое возрастание температуры контактирующих с воздухом поверхностных слоев инструмента приводит к образованию оксидов за счет взаимодействия с атмосферным кислородом, что добавляет к абразивному (или гидроабразивному) коррозионно-абразивное изнашивание. Поэтому изучение структурных превращений поверхностных слоев твердого сплава при нагреве в окислительной атмосфере является важным с точки зрения понимания динамики процессов, происходящих при эксплуатации твердосплавного инструмента.

Для изучения особенностей структурных превращений ламелей при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа в присутствии оксидных фаз была изготовлена ламель из мелкозернистого твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC. В колонне ПЭМ поддерживается глубокий вакуум (менее  $10^{-5}$  Па), и создание окислительной атмосферы, пусть даже сильно разреженной, не представляется возможным. Поэтому ламель была подвергнута окислению при  $t = 200$  °C в течение 4 ч в воздушной атмосфере. Такие мягкие условия окисления позволили создать на поверхности ламели окисленный слой, который при дальнейшем повышении температуры должен служить источником кислорода.

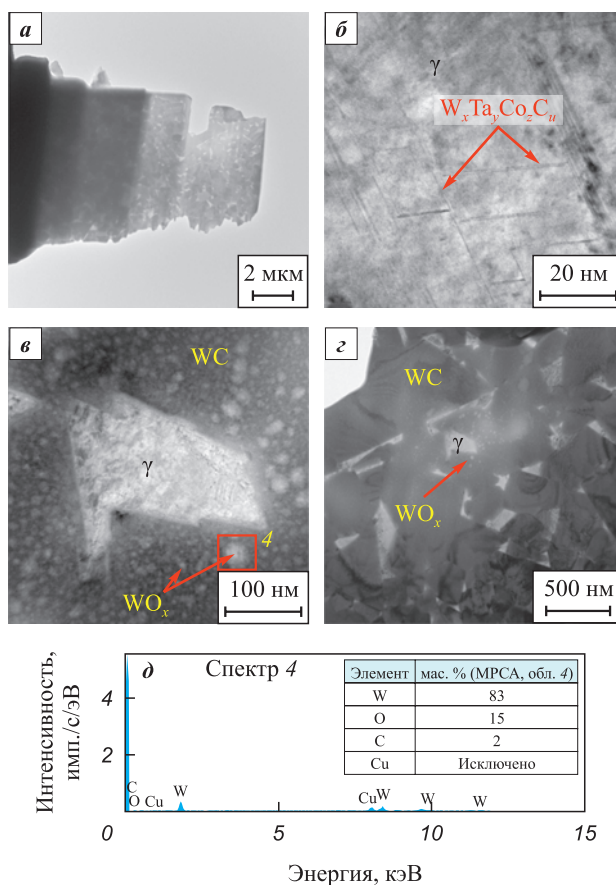
ПЭМ-изображения структуры ламели после окисления приведены на рис. 5. Образец имел традиционную структуру твердого сплава с ограниченными зернами WC размером от 0,2 до 0,6 мкм, окруженными матрицей  $\gamma$ -фазы (твердый раствор на основе кобальта), с толщиной прослоек от 50 до 250 нм. Как видно из рис. 5, б, в связующей  $\gamma$ -фазе присутствуют игловидные частицы диаметром около 5 нм, состав которых предположительно можно описать формулой  $W_xTa_yCo_zC_u$ . Поверхность зерен WC равномерно покрыта наночастицами размером от 5 до 30 нм, которые, по данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), являются оксидами вольфрама  $WO_x$  с переменной стехиометрией.

Отметим, что наличие меди, по данным МРСА (рис. 5, д), является артефактом и объясняется напайкой ламели на медный держатель. Оксидных частиц в кобальтовой фазе не обнаружено, что подтверждает большее сродство к кислороду вольфрама, чем кобальта.

Для изучения поведения окисленного твердого сплава после нагрева ламель была нагрета в колонне ПЭМ до температур 400, 500 и 600 °C – изображе-

ния структуры сплава после нагревов приведены на рис. 6, 7 и 8 соответственно.

До температуры 500 °C существенных изменений в структуре ламели не наблюдается. Зафиксировано некоторое утонение кобальтовых прослоек, что усиливает контраст фазы  $W_xTa_yCo_zC_u$ . При  $t = 600$  °C начинается быстрое утонение кобальтовых прослоек, ведущее к образованию дырок (рис. 8, б). Перераспределение кобальта по поверхности образца (включая поверхность зерен карбида вольфрама) происходит, по-видимому, по механизму поверхностной диффузии. Данный эффект был установлен при нагреве ламели из твердого сплава, не подвергнутого окислению, в работе [29]. В случае зерен, покрытых наночастицами  $WO_x$ , капельные скопления кобальтовой фазы не образуются, что объясняется низкой смачиваемостью кобальтом оксидных частиц.



**Рис. 5.** ПЭМ-изображения ламели из мелкозернистого твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после окисления **а** – общий вид ламели; **б** – структура  $\gamma$ -фазы с наночастицами, состоящими из  $W_xTa_yCo_zC_u$ ; **в, з** – участки ламели с хорошо видимыми наночастицами оксидной фазы на поверхности зерен WC; **д** – спектр ЭДС с области, показанной на рис. 5, **в**

**Fig. 5.** TEM images of the fine-grained WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after oxidation **a** – general view of the lamella; **б** –  $\gamma$ -phase structure with of  $W_xTa_yCo_zC_u$  nanoparticles; **в, з** – lamella areas with clearly visible nanoparticles of the oxide phase on the surface of WC grains; **д** – EDS spectrum from the region depicted in Fig. 5, **в**

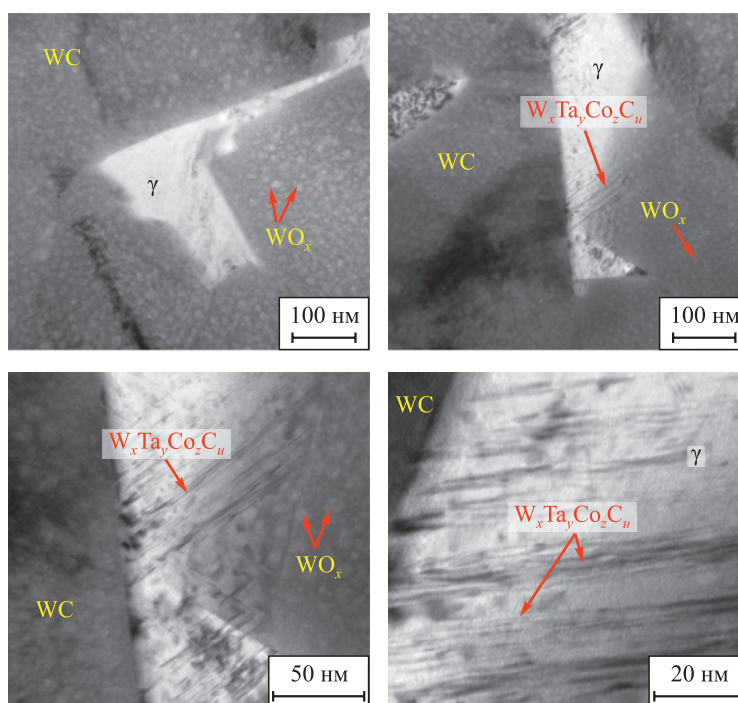


Рис. 6. ПЭМ-изображения ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 400 °C

Fig. 6. TEM images of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 400 °C

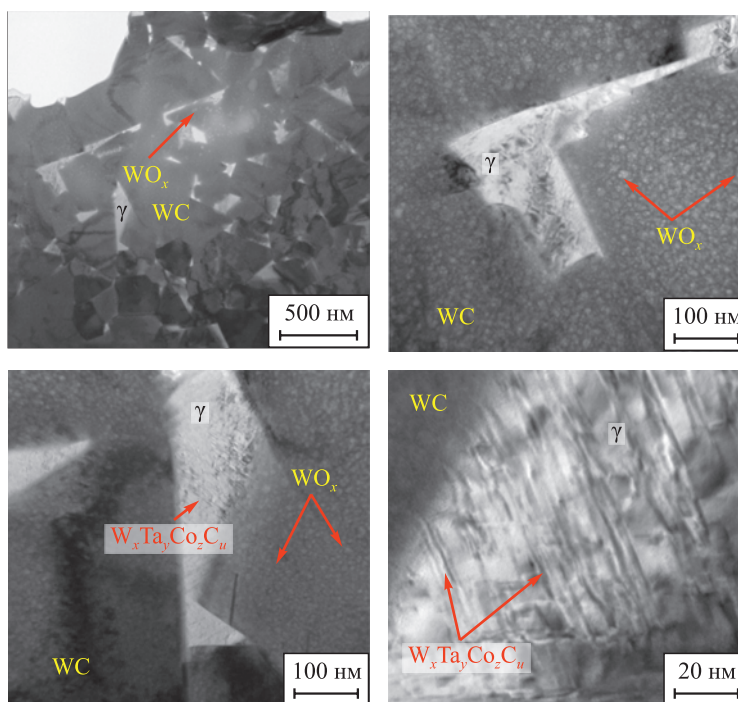


Рис. 7. ПЭМ-изображения ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 500 °C

Fig. 7. TEM images of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 500 °C

Другим явлением, происходящим в  $\gamma$ -фазе при  $t = 600$  °C, является формирование равноосных наночастиц с размерами от 5 до 20 нм, которые хорошо видны на рис. 8, з. По результатам расшифровки микродифракции (см. вставку рис. 8, в) от этой фазы

были найдены следующие межплоскостные расстояния, нм: 0,239, 0,205 и 0,1846, что соответствует отражениям от плоскостей с кристаллографическими индексами (422), (440) и (620) фазы  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  (табличные межплоскостные расстояния 0,2269, 0,1965



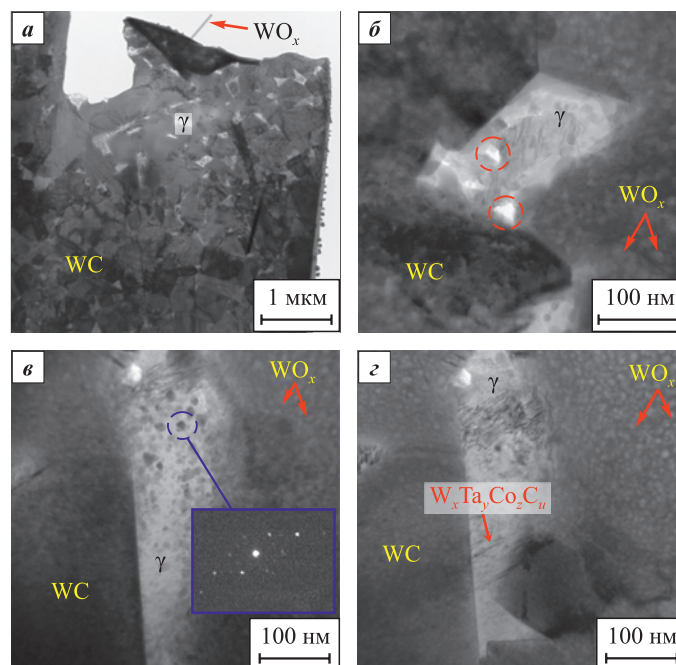


Рис. 8. ПЭМ-изображения ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 600 °C

Fig. 8. TEM images of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 600 °C

и 0,1758 нм соответственно). Заметное расхождение экспериментальных и табличных значений межплоскостных расстояний может быть объяснено температурным расширением кристаллической решетки. Пренебрегая анизотропией линейного коэффициента расширения фазы  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  (около  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) при 600 °C, табличные периоды решетки увеличатся до 0,23212, 0,20172 и 0,18102 нм, что гораздо лучше совпадает с экспериментальными данными. Формирование фазы  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  является следствием смещения баланса углерода из-за окисления ламели, приводящего к смещению равновесного фазового состава твердого сплава из двухфазной области WC +  $\gamma$  в трехфазную WC +  $\gamma$  +  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ . Помимо поверхностной диффузии кобальта и формирования фазы  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  зафиксировано появление частиц  $\text{WO}_x$

на краях ламели. Некоторые из этих частиц имели форму нановолокон с диаметром около 30 нм и длиной порядка 0,8 мкм. Состав этих частиц был изучен МРСА и, как показано на рис. 9, соответствует оксиду вольфрама со стехиометрией, близкой  $\text{WO}_2$ .

## Закключение

Методом пикоиндентирования проведены исследования твердости ламели переменной толщины, изготовленной из сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC. Показано, что значения твердости, получаемые при пикоиндентировании ламели, существенно зависят от ее толщины. Твердость электронно-прозрачного участка ламели составляет  $11,3 \pm 2,8$  ГПа, а электронно-непрозрачного –  $20,8 \pm 1,2$  ГПа. Пониженные

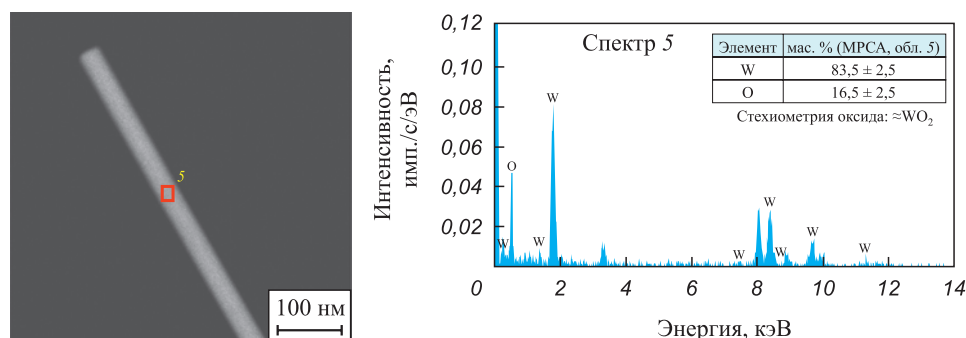


Рис. 9. Результаты МРСА оксидных частиц, сформировавшихся на краях ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 600 °C

Fig. 9. EPMA results of oxide particles formed at the edge of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 600 °C



значения твердости в электронно-прозрачных объектах (толщина ~100 нм) предположительно связаны с комбинацией нескольких факторов: возможным изгибом тонких кобальтовых прослоек, наличием краевого эффекта и близко расположенных стоков дефектов структуры, в роли которых выступает поверхность ламели.

Выполнены *in situ* ПЭМ-исследования структурных превращений при нагреве сплава WC–Co–TaC, в том числе в присутствии оксидных фаз. Показано, что при нагреве до 500 °C существенных изменений структуры не наблюдается, а при температуре 600 °C начинается быстрое утонение кобальтовых прослоек за счет интенсивной поверхностной диффузии кобальта. Одновременно с этим зафиксировано образование в связке наноразмерных частиц фазы Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C дисперсностью от 5 до 20 нм, которые появляются по причине смещения фазового состояния твердого сплава из двухфазной в трехфазную область в результате окисления ламели.

## Список литературы / References

- Östberg G., Buss K., Christensen M., Norgren S., Andrén H.-O., Mari D., Wahnström G., Reineck I. Mechanisms of plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006;4(1-2):135–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.009>
- Lay S., Hamar-Thibault S., Lackner A. Location of VC in VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> codoped WC–Co cermets by HREM and EELS. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2002;20(1):61–69.  
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00071-3](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00071-3)
- Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Sakuma T., Taniuchi Y., Okada K., Tanase T. High resolution microscopy study in Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-doped WC–Co. *Journal of Materials Science*. 2001;36:3885–3890.  
<https://doi.org/10.1023/A:1017953701641>
- Jaroenwald A., Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T., Taniuchi T., Okada K., Tanase T. Segregation of vanadium at the WC/Co interface in VC-doped WC–Co. *Journal of Materials Research*. 1998;13(9):2450–2452.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0341>
- Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermet microstructures. In: *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Plansee Seminar*. Eds. H. Bildstein, H.M. Ortner. Innsbruck, Tirol, 1989. Vol. 2. P. 1–29.
- Viatte T., Bolognini S., Cutard T., Feusier G., Mari D., Benoit W. Investigation into the potential of a composite combining toughness and plastic deformation resistance. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1999;17(1-3):79–89.  
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00044-4)
- Cutard T., Bolognini S., Feusier G., Verdon C., Viatte T., Benoit W. Microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)–Mo<sub>2</sub>C–(Ni, Co) cermets as a function of their initial chemical composition. *Key Engineering Materials*. 1997;132–136:747–750.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.132-136.747>
- Feusier G., Cutard T., Verdon C., Viatte T., Benoit W. High temperature properties of TiCN–Mo<sub>2</sub>C–Co cermets studied by mechanical spectroscopy. *Journal de Physique IV*. 1996;6:C8-751–C8-754.  
<https://doi.org/10.1051/jp4:19968163>
- Bolognini S., Feusier G., Mari D., Viatte T., Benoit W. High temperature mechanical behaviour of Ti(C, N)–Mo–Co cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1998;16(4-6):257–268.  
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00033-X)
- Viatte T., Cutard T., Feusier G., Benoit W. High temperature mechanical properties of Ti(C, N)–Mo<sub>2</sub>C–Ni cermets studied by internal friction measurements. *Journal de Physique IV*. 1996;6:C8-743–C8-746.  
<https://doi.org/10.1051/jp4:19968161>
- Qiu H., Li X., Pan C., Fan J., Qu S. Effect of Mo<sub>2</sub>C addition on the formation of core-rim structure and mechanical properties of Ti(C, N)–WC–Mo<sub>2</sub>C–(Ni, Co) cermet. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;25:750–762.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.224>
- Östberg G., Buss K., Christensen M., Norgren S., Andrén H.-O., Mari D., Wahnström G., Reineck I. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006;24(1-2):145–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.010>
- Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. Microstructural and mechanical characterization of high energy ball milled and sintered WC–10 wt.%Co–xTaC nano powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27:801–805.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.02.001>
- Zaitsev A.A., Korotitskiy A.V., Levashov E.A., Avdeenko E.N. Compressive creep of coarse-grain WC–Co and WC–TaC–Co hardmetals with uniform microstructure comprising rounded WC grains. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;795:139998.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139998>
- Buitrago J.D.R., Plazas A.F.G., Quintero L.K.H. Influence of TiC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> additions on the mechanical properties of a (W–Ti–Cr)C–Co sintered hardmetal. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(6):5736–5744.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.042>
- Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *International Metals Reviews*. 1979;24(1):149–173.  
<https://doi.org/10.1179/imtr.1979.24.1.149>
- Rolander U., Weigl G., Zwinkels M. Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti,Ta,W)(C,N)–Co cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001;19(4-6):325–328.  
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00042-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00042-7)
- Upadhyaya G.S. Materials science of cemented carbides – An overview. *Materials and Design*. 2001;22(6):483–489.  
[https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(01\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(01)00007-3)
- Farag S., Konyashin I., Ries B. The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals – A review. *International Journal of Refractory Metals and*

- Hard Materials*. 2017;77:12–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2018.07.003>
20. Li N., Zhang W., Du Y., Xie W., Wen G., Wang S. A new approach to control the segregation of (Ta, W)C cubic phase in ultrafine WC–10Co–0.5Ta cemented carbides. *Scripta Materialia*. 2015;100:48–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.12.009>
  21. Nili H., Kalantar-zadeh K., Bhaskaran M., Sriram S. *In situ* nanoindentation: Probing nanoscale multifunctionality. *Progress in Materials Science*. 2013;58(1):1–29.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.08.001>
  22. Taheri M.L., Stach E.A., Arslan I., Crozier P.A., Kabis B.C., LaGrange T., Minor A.M., Takeda S., Tanase M., Wagner J.B., Sharma R. Current status and future directions for *in situ* transmission electron microscopy. *Ultra-microscopy*. 2016;170:86–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.08.007>
  23. Yoreo J.J.De. In-situ liquid phase TEM observations of nucleation and growth processes. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2016;62(2):69–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.003>
  24. Song Z., Xie Z.-H. A literature review of in situ transmission electron microscopy technique in corrosion studies. *Micron*. 2018;112:9–83.  
<https://doi.org/10.1016/j.micron.2018.04.011>
  25. Chen L.J., Wu W.W. In situ TEM investigation of dynamical changes of nanostructures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2010;70(3–6):303–319.  
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.014>
  26. Bhushan B., Kulkarni A.V., Bonin W., Wyrobek J.T. Nanoindentation and picondensation measurements using a capacitive transducer system in atomic force microscopy. *Philosophical Magazine A*. 1996;74(5):1117–1128.  
<https://doi.org/10.1080/01418619608239712>
  27. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7:1564–1583.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
  28. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Near-nano WC–Co hardmetals: will they substitute conventional coarse-grained mining grades? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010;28(4):489–497.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2010.02.001>
  29. Zaitsev A.A., Konyashin I., Loginov P.A., Levashov E.A., Orekhov A.S. Radiation-enhanced high-temperature cobalt diffusion at grain boundaries of nanostructured hardmetal. *Materials Letters*. 2021;294:129746.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129746>

#### Сведения об авторах



**Александр Анатольевич Зайцев** – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НТУ МИСИС)

**ORCID:** 0000-0001-6934-9137

**E-mail:** aazaitsev@bk.ru

**Павел Александрович Логинов** – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» НТУ МИСИС

**ORCID:** 0000-0003-2505-2918

**E-mail:** pavel.loginov.misis@list.ru

**Евгений Александрович Левашов** – д.т.н., проф., акад. РАЕН, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НТУ МИСИС, директор Научно-учебного центра СВС МИСИС–ИСМАН

**ORCID:** 0000-0002-0623-0013

**E-mail:** levashov@shs.misis.ru

#### Information about the Authors

**Alexander A. Zaitsev** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations”, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

**ORCID:** 0000-0001-6934-9137

**E-mail:** aazaitsev@bk.ru

**Pavel A. Loginov** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations”, NUST MISIS

**ORCID:** 0000-0003-2505-2918

**E-mail:** pavel.loginov.misis@list.ru

**Evgeny A. Levashov** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings of NUST MISIS, Head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN

**ORCID:** 0000-0002-0623-0013

**E-mail:** levashov@shs.misis.ru

#### Вклад авторов



**А. А. Зайцев** – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

**П. А. Логинов** – осуществление расчетов, проведение испытаний образцов.

**Е. А. Левашов** – формирование основной концепции, подготовка текста, формулировка выводов.

#### Contribution of the Authors

**A. A. Zaitsev** – conceptualization of the research, defining study objectives, writing the article, and formulating conclusion.

**P. A. Loginov** – conducted calculations and performed sample testing.

**E. A. Levashov** – contributed to the conceptualization of the research, defining study objectives, writing the article, and formulating conclusion.

Статья поступила 24.05.2023 г.  
Доработана 19.09.2023 г.  
Принята к публикации 28.09.2023 г.

Received 24.05.2023  
Revised 19.09.2023  
Accepted 28.09.2023