

УДК 669.017.165

*Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, Е.А. Лукина<sup>1</sup>, А.В. Заводов<sup>1</sup>, И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>***ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ WC–Co С СУБМИКРОННЫМ ЗЕРНОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99

*Исследованы образцы шести фрез различных производителей из твердосплавного материала системы WC–Co. На основании проведенных исследований построены корреляционные зависимости твердости и коэрцитивной силы от размера зерна карбида WC и удельной межфазной поверхности. Показано, что по значению коэрцитивной силы можно косвенно оценить размер зерна карбида WC. По результатам построения карт и профилей распределения ингибиторов в объеме Co-связки установлен характер данного распределения: ванадий концентрируется преимущественно на границах карбида вольфрама, в то время как хром равномерно распределен по объему Co-связки.*

**Ключевые слова:** твердый сплав, карбид вольфрама, система WC–Co, ингибитор, коэрцитивная сила, Co-связка, твердость.

*E.N. Kablov<sup>1</sup>, E.A. Lukina<sup>1</sup>, A.V. Zavodov<sup>1</sup>, I.Yu. Efimochkin<sup>1</sup>***THE FORMATION OF STRUCTURE  
IN ULTRAFINE WC–Co CARBIDE MATERIAL  
IN THE PRESENCE OF INHIBITORY ADDITIVES**

*Samples of 6 milling cutters from different producers made of WC–Co carbide material were studied. Correlation dependences of hardness and coercive force on the size of grain WC and specific interfacial surface are constructed based on the carried out researches. It is shown that the value of the coercive force can indirectly estimate the grain size WC. The results of the mapping and distribution profiles of the inhibitors over the volume of Co-bundles reveal the nature of this distribution: V is concentrated mainly at the borders of tungsten carbide, while the Cr is uniformly distributed over the volume of Co binder.*

**Keywords:** cemented carbide, tungsten carbide, WC–Co, inhibitor, coercive force, Co-binder, hardness.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

В России объемы потребления твердосплавного режущего инструмента оцениваются в 13–15 млрд руб. в год. При этом российские производители обеспечивают не более 5% внутреннего рынка, на котором доминируют иностранные компании из Европы, США и Израиля. Причина такого положения – невысокие и нестабильные свойства российского твердосплавного инструмента, уступающего по большинству параметров иностранным аналогам.

Сложившаяся ситуация свидетельствует о практически полной зависимости машиностроительных предприятий от иностранных производителей твердосплавного инструмента. На машиностроительных предприятиях любой отрасли наравне с совершенствованием технологического процесса стоит проблема получения качественных материалов для механической обработки [1, 2].

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама (WC), изобретенные в начале XX в., активно совершенствуются промышленными предприятиями при взаимодействии с научно-прикладными центрами материаловедения [3] и используются в разных производственных сферах. Монокарбиды получали путем спекания и горячего прессования. Поскольку чистый карбид вольфрама весьма твердый и хрупкий, в порошковой металлургии используют металлы, способные образовывать связующую фазу. Введение в исходную порошковую смесь металлической фазы (главным образом кобальта) повышает трещиностойкость и позволяет спекать материал системы WC–Co как жидкофазным методом [4], так и новыми методами: СВЧ-спеканием и электроимпульсным плазменным спеканием [5]. В настоящее время для получения режущего инструмента с субмикронным зерном в основном используют заготовки, полученные методом жидкофазного спекания при температурах выше температур образования эвтектики, согласно диаграмме состояния WC–Co.

Производство твердосплавной продукции является сложным, многостадийным процессом, включающим целый ряд технологических этапов: получение сырья для порошка, измельчение, перемешивание, сушка, прессование, экструзия, удаление связующего, предварительное и окончательное спекание, термообработка и финишная обработка заготовки. Все операции связаны между собой, и любое изменение технологических параметров на одном из этапов может повлиять на формирование окончательной структуры материала, а следовательно, и на его свойства. Приводя свойства конечного продукта, такого как монолитный твердосплавный осевой инструмент, нельзя ограничиваться только свойствами самого материала. Определяющее влияние на стойкость инструмента и длительность его работы оказывает защитное покрытие – его износостойкость и качество поверхности [6–9]. Однако это имеет существенное значение только тогда, когда есть основа в виде твердого сплава со стабильной структурой.

Уникальное сочетание высокой твердости, вязкости разрушения, прочности и износостойкости делает материалы на основе карбида WC незаменимыми в области механической обработки материалов, а именно в производстве твердосплавного инструмента. Комплекс свойств, таких как твердость, теплопроводность, прочность при изгибе, определяется несколькими структурно-фазовыми факторами – размером зерна, долей Co-связки, минимальным количеством свободного углерода и исключением паразитных η-фаз (крупных включений сложных карбидов). С точки зрения управления этими факторами для обеспечения высоких свойств важен в первую очередь процесс жидкофазного спекания. Этот процесс можно разделить на четыре этапа, сопровождающихся уплотнением материала [10]:

- усадка материала за счет дегазации;
- начало спекания в твердом состоянии, т. е. посредством связующей фазы между зернами карбида WC возникает плотный контакт; эта стадия обусловлена диффузией в твердом теле. С повышением температуры пористость уменьшается, растворенный в связующей фазе материал повторно осаждается на нерастворенных зернах;
- достижение температуры плавления связующей фазы – жидкофазное спекание, зерна растворяются в фазе-связке до ее насыщения, крупные зерна растут за счет мелких, структура огрубляется и полностью уплотняется;
- охлаждение, дальнейшее огрубление структуры.

Карбид вольфрама имеет гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа  $R\bar{6}m2$ ) с соотношением параметров решетки  $c/a$ , равным 0,976 ( $a=0,2906$  нм) [11]. Температура плавления составляет 2776 °C. Зерна карбида WC представляют собой монокристалл и огранены плоскостями (0001) и  $(1\bar{1}00)$ . Кристаллическая структура полярна, с двумя наборами из трех эквивалентных  $(10\bar{1}0)$  плоскостей, что придает зернам форму усеченной призмы, ограниченной гранями  $(1\bar{1}00)$  [12].

Карбид WC обеспечивает высокую твердость материала. Прочность карбидного каркаса определяется также степенью совершенства контактов между частицами карбида WC, существенно зависящей от ориентационного, размерного и химического соответствия соприкасающихся кристаллографических плоскостей карбида WC и шероховатости граней [13].

Вместе с тем карбид WC проявляет значительную способность к пластической деформации, а также хорошую смачиваемость при контакте с Co, что важно для спекаемости конечного материала, и определяет его свойства.

Микроструктура спеченного продукта имеет вид призматических зерен карбида WC, распределенных в кобальтовой матрице. Ее можно классифицировать как: ультрамелкую (0,2–0,5 мкм), субмикронную (0,5–0,9 мкм), мелкую (1–1,3 мкм), среднюю (1,4–3,4 мкм) и грубую (2,5–5,0 мкм) [14]. Кроме того, для получения заданных свойств большое значение имеет объемная доля Co-связки, которую можно косвенно оценить по величине коэрцитивной силы [15].

Еще одной важной задачей в достижении цели управления свойствами твердосплавного материала является контролирование роста зерна в процессе получения материала. Для предотвращения роста зерна во время спекания в твердые сплавы добавляются ингибиторы роста зерна – карбиды переходных металлов, например VC, Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, NbC, TaC. Особенности механизма замедления роста зерна в присутствии ингибирующих добавок активно обсуждаются в научно-технической литературе, для изучения привлекают исследования с применением высокоразрешающих методов электронной микроскопии. В работе [16] впервые изучен механизм замедления роста зерна карбида WC в присутствии ингибирующей добавки карбида VC посредством исследования методами просвечивающей микроскопии и локального энергодисперсионного анализа границ раздела WC/Co. Рост зерна в ходе жидкофазного спекания происходит по механизму переосаждения через кобальтовую матрицу, также возможно протекание процессов диффузии в твердом теле между зернами WC/WC при уплотнении в ходе спекания, но возможна тонкая прослойка Co между карбидными зернами, а содержание Co на таких границах зависит от их кристаллографической ориентации [17].

Особый интерес представляет исследование границ раздела WC/Co, которые имеют ступенчатое строение, где ступеньки кристаллографически ориентированы определенным образом – по плоскостям {0001} и {10 $\bar{1}$ 0}. Именно на них осаждаются ингибирующие добавки в виде сверхтонких пластин сложных карбидов, замедляя рост зерна карбида WC. Морфология границы формируется в твердом состоянии. Более интенсивное осаждение ингибитора происходит на плоскости (0001). Замедление роста зерна связано с концентрацией ингибитора и перераспределением его атомов между участками границ типа {0001} и {10 $\bar{1}$ 0} [18, 19].

В данной работе проведено сравнение структурно-фазовых параметров отечественного материала и зарубежных аналогов, имеющих субмикронную структуру.

### Материалы и методы

В качестве объектов исследования взяты образцы шести фрез разных производителей, из которых пять импортных (Wa2, Cer, G11, S9, M3) и одна отечественная (A04). Для сравнительного анализа структурно-фазовых параметров твердосплавных материалов исследования проведены следующими методами.

1. Химический анализ материала образцов из твердосплавного материала системы WC–Co проведен рентгенофлуоресцентным безэталонным методом на спектрометре S8 Tiger фирмы Bruker. Содержание углерода определено на газоанализаторе CS-600 фирмы Leco.

2. Рентгеновский фазовый анализ образцов выполнен на рентгеновском дифрактометре Empyrean фирмы PanAlytical в монокроматическом  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore Plus и структурной базы данных PDF-2.

3. Анализ микроструктуры материала проведен на оптическом микроскопе GX51 фирмы Olympus и на растровом электронном микроскопе Verios 460XHR фирмы FEI. Определение размера зерна проводили методом секущих по ГОСТ 9391–80 с применением программы Image Expert Pro3.

4. Построение карты распределения химических элементов проводили на растровом электронном микроскопе Verios 460XHR, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max. Распределение ингибирующих добавок изучено с применением просвечивающего электронного микроскопа Tescan G2 F20 S-TWIN фирмы FEI с аналогичным энергодисперсионным спектрометром.

5. Твердость по Роквеллу по ГОСТ 20017–74 измерена на твердомере Indentec ZHU250CL-S фирмы Zwick/Roell с общим усилием 60 кгс (600 Н).

6. Определение коэрцитивной силы проведено по ГОСТ 24916–81 на гистерезис-графе Permagraph C300 фирмы Magnet-Physik.

## Результаты исследований

### Анализ химического состава

Химический состав образцов твердосплавного материала по основным элементам и ингибиторам представлен в табл. 1. Все образцы содержат хром в качестве ингибирующей добавки. Ванадий обнаружен в составе материала двух производителей – A04 и G11. Данные образцы также отличаются от остальных исследованных образцов по содержанию углерода: в образцах S9, M3, Wa2 и Cer его содержание составляет ~5,6% (по массе), в то время как в образцах A04 – на 0,2% (по массе) больше, а в G11 – на 0,4% (по массе) меньше.

Таблица 1

Химический состав образцов из твердосплавного материала

Образец	Содержание элементов, % (по массе)				
	C	W	Co	Cr	V
A04	5,80	85,25	8,21	0,44	0,30
Wa2	5,60	84,68	9,32	0,40	–
Cer	5,55	84,52	9,38	0,55	–
G11	5,20	85,56	8,77	0,28	0,19
S9	5,60	85,68	8,31	0,41	–
M3	5,60	84,68	9,04	0,68	–

Содержание углерода в твердосплавных материалах является критически важным параметром для их структуры и свойств и должно укладываться в довольно узкие пределы – от 5,4 до 5,6% (по массе) [10]. Превышение содержания углерода на 0,2% (по массе) может привести к выделению свободного углерода, а обеднение – к выделению сложных карбидов типа  $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$  ( $\eta$ -фаза), что отрицательно влияет на качество материала.

Содержание углерода в карбиде вольфрама согласно диаграмме состояний [20] составляет 6% (по массе). Если допустить, что все ингибирующие элементы полностью растворены в Co-связке, то можно рассчитать содержание углерода, который полностью идет на образование карбида вольфрама, для всех исследованных материалов (табл. 2). Для образца A04 характерно наибольшее отклонение расчетного значения от измеренного, для образца G11 также наблюдается обеднение по углероду.

Таблица 2

Образец	Сравнение расчетных и экспериментальных значений содержания углерода				
	Содержание элементов и соединений, % (по массе)				
	(Co+Cr+V)	WC	C <sub>расч</sub>	C <sub>эксп</sub>	Δ
A04	8,95	91,05	5,47	5,80	<b>0,33</b>
Wa2	9,72	90,28	5,43	5,60	0,17
Cer	9,93	90,07	5,41	5,55	0,14
G11	9,24	90,76	5,46	5,20	<b>-0,26</b>
S9	8,72	91,28	5,49	5,60	0,11
M3	9,72	90,28	5,43	5,60	0,17

Для всех исследованных образцов основной ингибирующей добавкой является Cr. Наибольшее содержание (в % (по массе)) элементов-ингибиторов характерно для образцов A04: 0,74 (0,44 Cr+0,3 V) и M3: 0,68 Cr. В образце G11 содержится 0,47% (по массе) элементов-ингибиторов: 0,28% (по массе) Cr и 0,19% (по массе) V. Образцы Wa2 и S9 легированы только Cr, % (по массе): 0,40 и 0,41 соответственно.

В фазовый состав, характерный для всех исследованных образцов, входят: карбид WC с гексагональной кристаллической решеткой (P6m2) и фаза на основе Co (γ-фаза) с кубической кристаллической решеткой (Fm3m). В составе образцов также присутствует свободный углерод (графит).

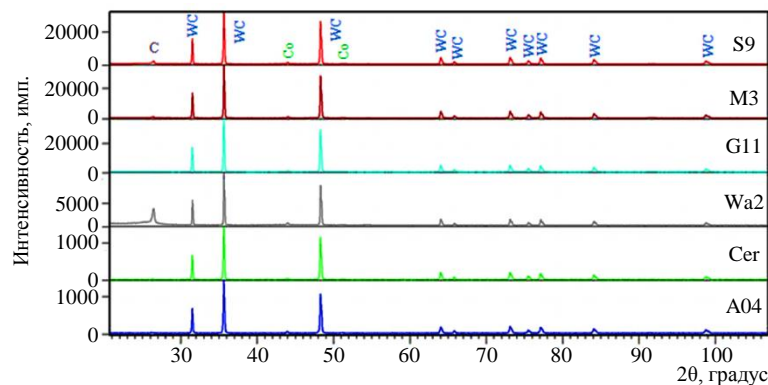


Рис. 1. Рентгенограммы образцов твердосплавных фрез разных производителей

На рентгенограммах (рис. 1) видно, что интенсивность основной линии углерода ( $2\theta \approx 26,5$  градуса) в образцах различна. Наибольшую интенсивность эта линия имеет в образце Wa2, что, вероятно, свидетельствует о большем количестве свободного углерода в данном образце, по сравнению с другими образцами.

### Исследование микроструктуры

Металлографические исследования на оптическом микроскопе выявили структурную неоднородность материала, характерную для образцов G11 и A04 (рис. 2). На образце A04 наблюдаются одиночные крупные зерна и их скопления. В образце G11 по всему объему распределены «островки» η-фазы ( $W_3Co_3C$ ), замещающей Co-связку. При этом за счет образования сложного карбида доля зерен карбида вольфрама WC в этих областях уменьшается. Остальные образцы имеют равномерную по размеру зеренную структуру.

Микроструктура изученных образцов представлена на рис. 3 (условия съемки для всех образцов идентичны). Наименьший размер ( $0,31 \pm 0,01$  мкм) зерна карбида WC характерен для образца A04, а наибольший ( $0,55 \pm 0,01$  мкм) – для образца M3. Остальные образцы имеют приблизительно одинаковый размер зерна:  $0,41 \pm 0,01$  мкм (табл. 3).

Образцу А04 с ультрамелким зерном (0,31 мкм) соответствует твердость 92,00 HRA. Все остальные образцы, в том числе и образец М3, имеют твердость в среднем на 1,5 единицы меньше:  $90,4 \pm 0,2$  HRA.

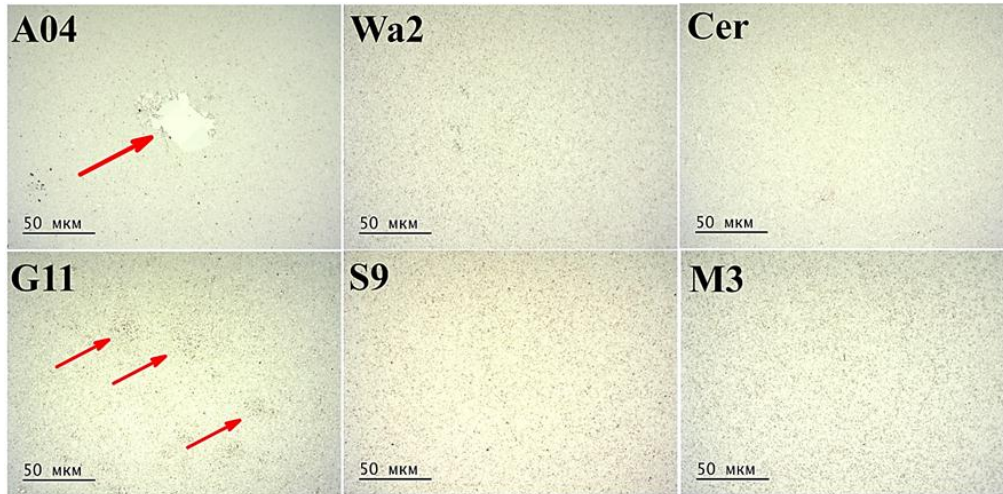


Рис. 2. Макроструктура (оптическая микроскопия) образцов твердосплавных фрез (стрелками отмечены структурные неоднородности)

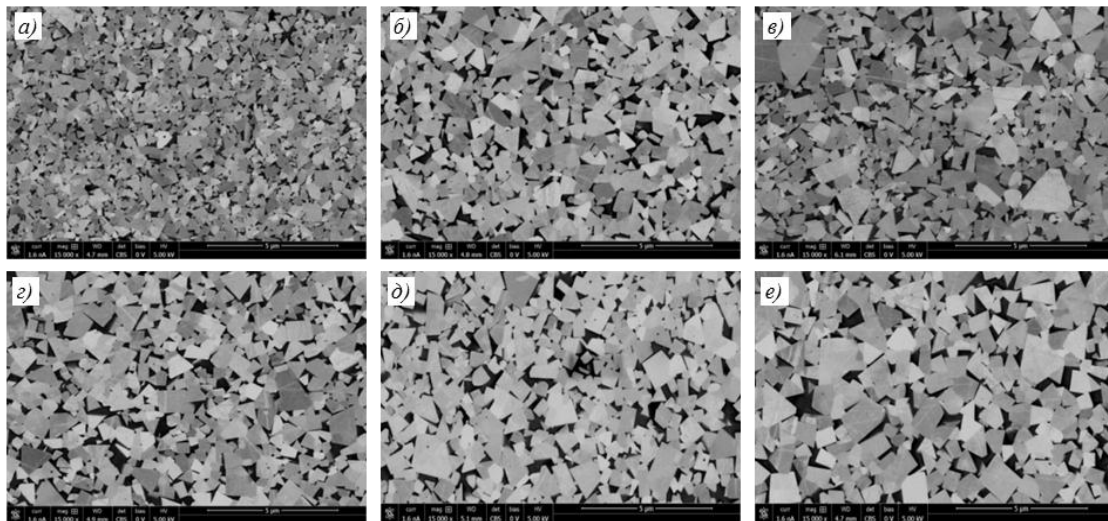


Рис. 3. Микроструктура образцов твердосплавных фрез разных производителей: А04 (а), Wa2 (б), Cer (в), G11 (г), S9 (д) и М3 (е)

Таблица 3

**Структурные и физико-механические свойства образцов твердосплавных фрез**

Свойства	Значения свойств для образцов					
	A04	Wa2	Cer	G11	S9	M3
Средний размер зерна, мкм	0,31	0,40	0,41	0,42	0,42	0,55
Твердость HRA	92,00	90,55	90,40	90,25	90,50	90,25
Коэрцитивная сила, кА/м	32,5	20	21,2	19,5	20,9	16,8
Объемная доля Co, % (объемн.)	12,6	14,1	14,1	14,1	14,7	14,9
Намагниченность насыщения, Тл	0,179	0,19	0,189	0,195	0,214	0,218

Для оценки доли Co-связки проводили измерения намагниченности насыщения. Карбид вольфрама не является ферромагнитным материалом, а значит, величина намагниченности обусловлена только долей Co-связки. Объемную долю Co-связки

определяли также прямым обчетом изображений структуры со шлифа (табл. 3). Для всех исследованных материалов значение доли Co-связки находится приблизительно на одном уровне, за исключением образца A04, где оно ниже на 1,5% (объемн.).

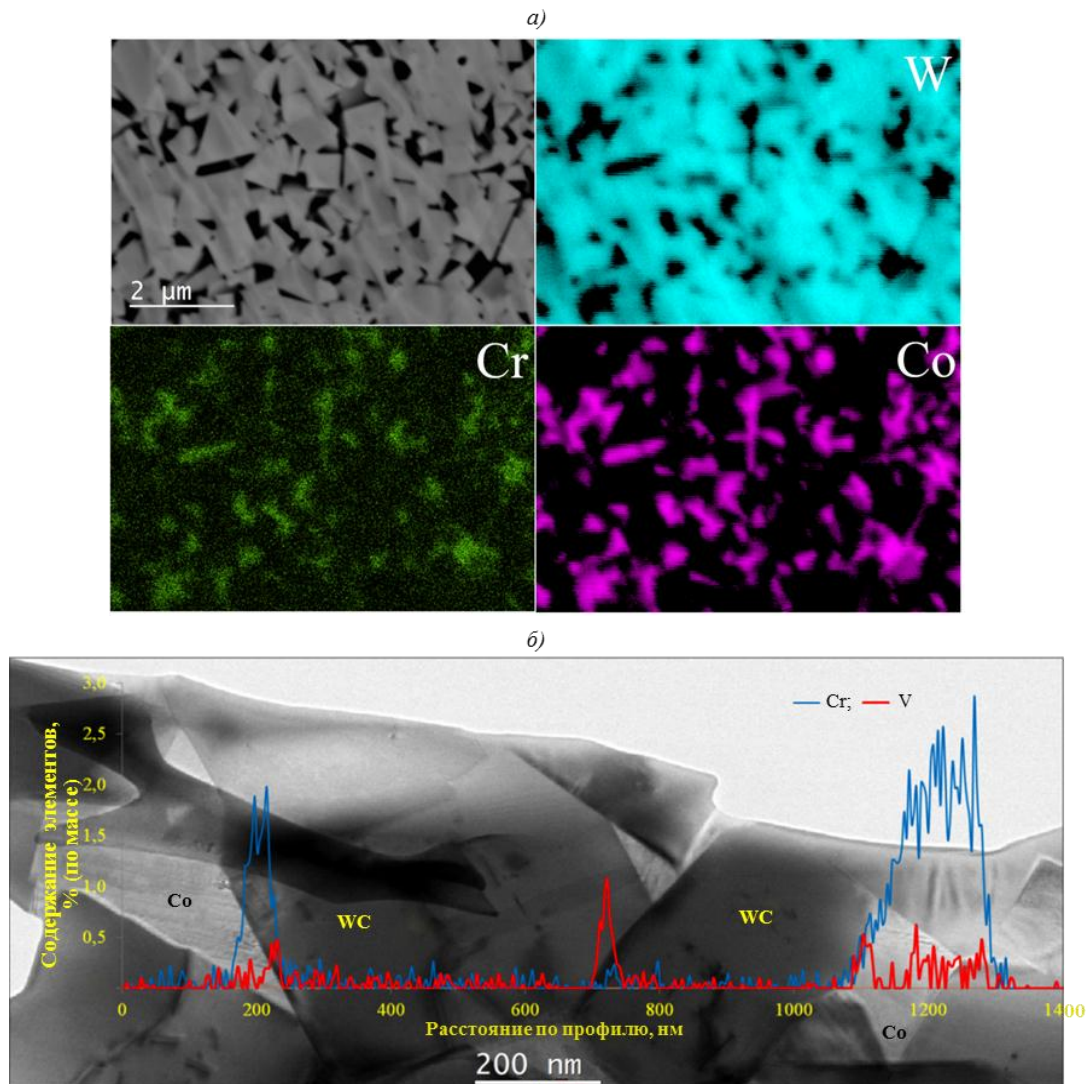


Рис. 4. Распределение основных легирующих элементов в образце G11:  
*a* – карта (РЭМ на фольге); *б* – профиль ПЭМ

По результатам рентгеноспектрального анализа образца G11 в состав Co-фазы входят Cr и V. Хром равномерно распределен в объеме Co-связки (рис. 4, *a*), в то время как ванадий имеет большую склонность к сегрегированию на межфазных границах (рис. 4, *б*).

#### Обсуждение результатов исследования

Основным материалом всех исследованных образцов является карбид WC, распределенный в Co-матрице в виде призматических зерен. Наибольшее содержание кобальта наблюдается в образцах Wa2 и Ser: 9,32 и 9,38% (по массе) соответственно; наименьшее – в образцах A04 и S9: 8,21 и 8,31% (по массе) соответственно. В целом химический состав исследованных материалов по основным компонентам (WC и Co) идентичен. Однако имеющиеся различия в содержании углерода могут оказывать влияние на структурные особенности исследуемых материалов. Оптимальное содержание

углерода, при котором он полностью израсходуется на образование карбида WC, находится для всех образцов в узком диапазоне значений – от 5,4 до 5,6% (по массе) [10]. С учетом того, что максимальная растворимость углерода в чистом Co составляет 0,1% (по массе), превышение значения верхнего предела данного диапазона может указывать на то, что часть углерода остается растворенной в Co-связке. В этом случае расчетные значения оптимального содержания углерода совпадают в пределах погрешности с экспериментально определенными, за исключением двух образцов – A04 и G11.

Превышение расчетного значения на 0,33% (по массе) в образце A04 (табл. 2), как и ожидается, привело к выделению свободного углерода; напротив, пониженное содержание углерода в образце G11 является причиной образования сложного карбида  $W_3Co_3C$ , наблюдаемого в виде равномерно распределенных «островков».

Таким образом, отклонения по содержанию углерода приводят либо к образованию охрупчивающей  $\eta$ -фазы в условиях недостатка углерода, либо к выделению свободного углерода при его избытке [10].

Помимо различий в содержании углерода исследованные образцы по-разному легированы элементами-ингибиторами, которые должны тормозить рост зерен карбида WC. Во всех материалах присутствуют добавки Cr, и лишь в образцах G11 и A04 присутствует V. Наиболее легирован ванадием материал образца A04, кроме того, суммарное легирование ингибиторами для образца A04 – максимально, и, следовательно, для этого материала характерен минимальный размер зерна (0,31 мкм). Однако в материале образца M3 также присутствует ингибирующая добавка Cr в количестве, сопоставимом с суммарным количеством ингибиторов в образце A04, но размер зерна в данном случае составляет 0,55 мкм. Можно предположить, что наиболее эффективным ингибитором является V. Известно [20], что добавление V приводит к образованию наноразмерных карбидов ингибиторов, сдерживающих миграцию зеренных границ и диффузию W из твердого раствора. Процесс образования карбидов  $(W, V)_x$  начинается при спекании, достигая наибольшей интенсивности при охлаждении. При исследовании распределения ингибиторов отмечено, что более равномерно по кобальтовой связке распределяется Cr, тогда как V концентрируется на границах WC/WC и WC/Co. Таким образом, незначительная добавка V ощутимо измельчает зерно, что увеличивает твердость материала, но вместе с тем повышенное содержание данного ингибитора может привести к охрупчиванию материала.

Показано, что чем меньше зерно, тем больше твердость (рис. 5, а). Наибольшее значение твердости имеет материал образца A04 с наименьшим средним размером зерна. Значение твердости будет меняться в зависимости от размера самих зерен при условии, что объемная доля зерен карбида WC постоянна. Определяющим фактором в данном случае является суммарная площадь межфазной поверхности. Как видно из графика на рис. 5, б, площадь поверхности возрастает нелинейно с уменьшением размеров частиц. Существует некоторый условный критический размер частиц  $d_{кр}$ , ниже которого значение удельной площади поверхности резко возрастает, а следовательно, резко увеличиваются показатели твердости.

Данные расчеты сделаны с допущением моноразмерности зерен, в то время как в реальном материале существует разброс по размерам зерен карбида WC. Однако расчетные и экспериментальные зависимости между значениями твердости и удельной площадью межфазной границы (рис. 5, б, в) показали схожий характер.

Еще одним экспрессным методом оценки структуры является измерение коэрцитивной силы при перенамагничивании образца твердосплавного материала. Очевидно, что уменьшение размеров зерен карбида WC при постоянной доле Co-связки приводит к соответствующему уменьшению объемов Co-связки, заключенной между зернами карбида вольфрама, и наоборот. Карбид вольфрама не является ферромагнитным материалом, а значит, работа перенамагничивания обусловлена только Co-связкой. Величина коэрцитивной силы зависит от размеров доменов кобальта и количества их границ.

Увеличение доли межфазных границ (или уменьшение размера зерен карбида WC) должно приводить к увеличению значений коэрцитивной силы, что согласуется с экспериментальными значениями (рис. 6).

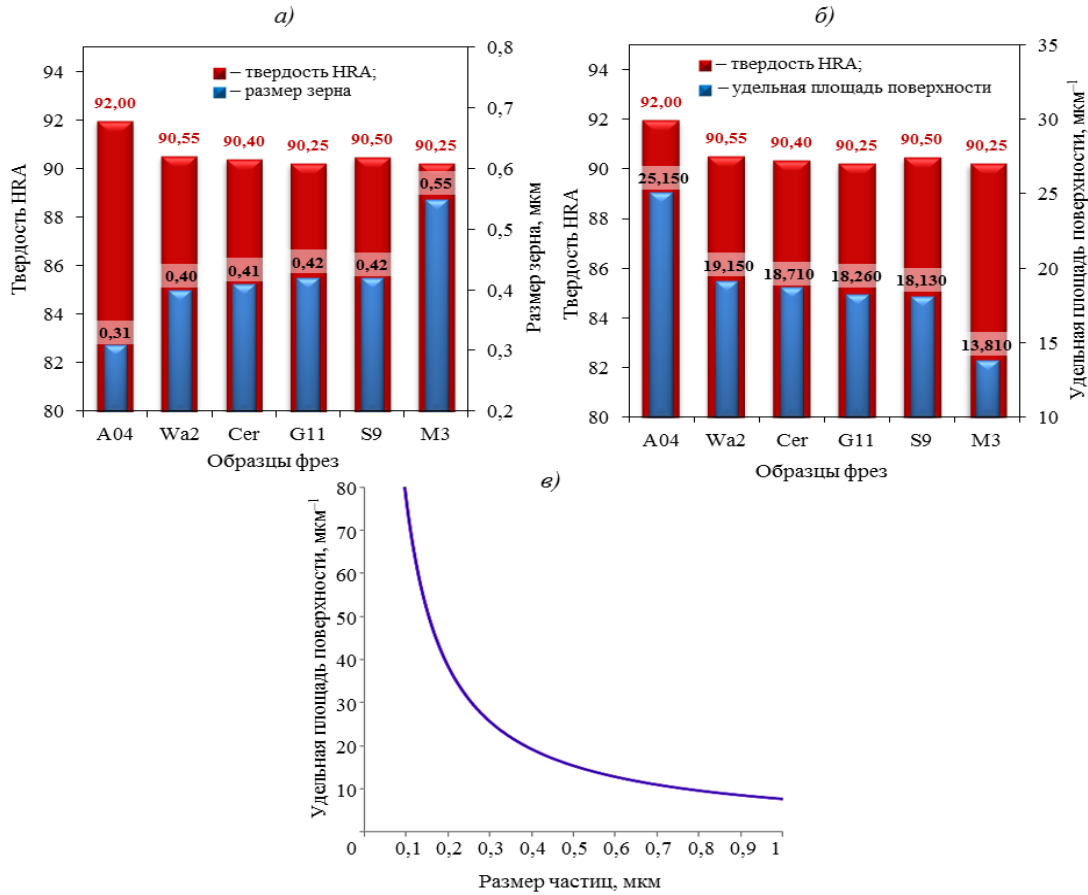


Рис. 5. Влияние размера зерна на твердость сплава системы WC-Co: а – сравнение размеров зерна и значений твердости; б – сравнение значений твердости и удельной площади поверхности; в – зависимость между удельной площадью поверхности и размером частиц

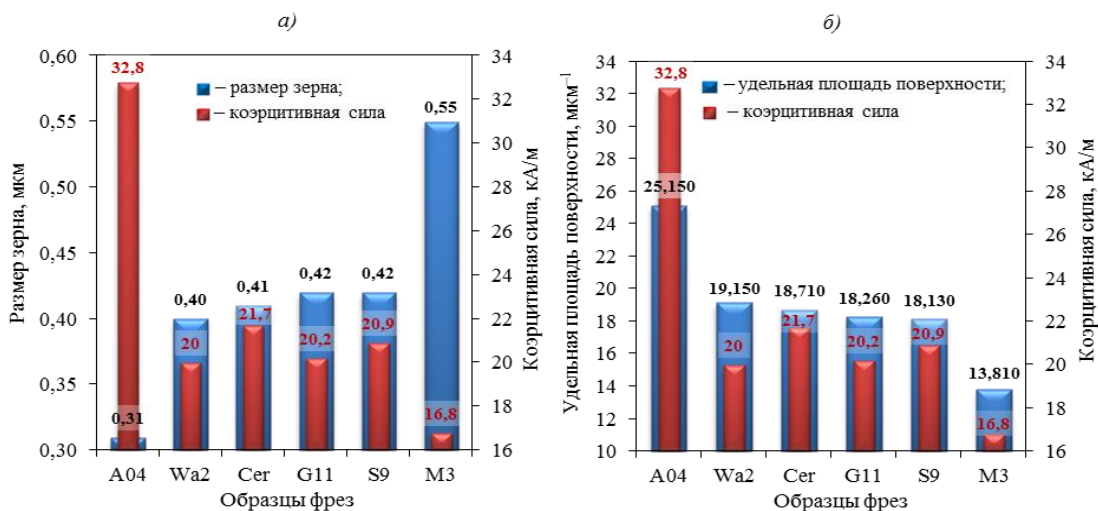


Рис. 6. Влияние размера зерна карбида WC на коэрцитивную силу: а – сравнение размера зерна и коэрцитивной силы; б – сравнение удельной площади поверхности и коэрцитивной силы

При анализе значений коэрцитивной силы следует учитывать, что кроме размера прослоек Со-связки на эти значения может влиять наличие пор, если они присутствуют в материале. Если же материал хорошо спечен, не содержит посторонних включений, однороден по объему, то коэрцитивная сила, так же как и твердость, является чувствительным показателем размера зерна карбида вольфрама.

### Заключения

На примере сравнительного анализа образцов твердосплавного материала системы WC-Co шести производителей представлены корреляционные зависимости структурных характеристик и физико-механических свойств материала. Показано, что отклонение содержания углерода более чем на 0,25% (по массе) от пределов 5,4 и 5,6% (по массе) интервала оптимальных значений приводит к образованию сложных карбидов  $W_3Co_3C$  (с недостатком C) либо к выделению свободного углерода (с избытком C).

Установлено, что твердость сплава изменяется обратно пропорционально размеру зерна карбида WC, при этом определяющим фактором является удельная площадь поверхности. Существует критическое значение размера зерна  $d_{кр}$ , ниже которого значение удельной площади поверхности резко возрастает, а следовательно, резко увеличиваются показатели твердости и коэрцитивной силы. Показано также, что по значению коэрцитивной силы можно косвенно оценить размер зерна карбида WC.

Характер распределения V и Cr различен. Ванадий концентрируется преимущественно на границах карбида вольфрама, в то время как хром равномерно распределен по объему Со-связки.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. №2. С. 4–9.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49–53.
4. Рева В.П., Онищенко Д.В., Петров В.В. и др. Формирование твердого сплава ВК8 с использованием порошка карбида вольфрама, синтезированного по механохимической технологии // Новые огнеупоры. 2013. №7. С. 39–43.
5. Чувильдьеv В.Н., Москвичева А.В., Болдин М.С. и др. Электроимпульсное плазменное спекание наноструктурированного карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе // Физика твердого тела. 2013. №2. С. 115–119.
6. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Горлов Д.С. Повышение свойств упрочняющих ионно-плазменных покрытий при помощи ассистированного осаждения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №7. Ст. 07. URL: [www.viam-works.ru](http://www.viam-works.ru) (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-7-7.
7. Матвеев П.В., Будиновский С.А. Влияние режима вакуумного отжига на структуру ионно-плазменных покрытий, полученных по технологии двойного алитирования // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №3 (39). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-8-8.
8. Горлов Д.С., Скрипак В.И., Мубояджян С.А., Егорова Л.П. Исследование фреттинг-износа твердосмазочного, шликерного и ионно-плазменного покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №3 (51). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-7-7.
9. Горлов Д.С., Щепилов А.В. Влияние шероховатости поверхности и абразивного износа на демпфирующую способность композиции «сплав–покрытие» // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №5 (53). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-11-11.

10. Garcia J., Collado V.G., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 80. P. 40–68.
11. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides // *International Metals Reviews*. 1979. Vol. 24. P. 149–173.
12. Takahashi T., Freise E.J. Determination of the slip system in single crystals of tungsten monocarbide // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1965. Vol. 12. P. 1–8.
13. Бондаренко В.П., Гнатенко И.А. Перспективы управления процессом формирования карбидного скелета в спеченных сплавах системы WC–Co // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. 2011. №14. С. 423–441.
14. Vicens J., Benjdir M., Nouet G. et al. Cobalt intergranular segregation in WC–Co composites // *Journal of Materials Science*. 1994. Vol. 29. No. 4. P. 987–994.
15. Christensen M., Wahnström G., Allibert C., Lay S. Quantitative analysis of WC grain shape in sintered WC–Co cemented carbides // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94. P. 66105.
16. Ortner H., Kolaska H., Ettmayer P. The history of the technological progress of hardmetal // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. No. 44. P. 148–159.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
18. Yousfi A. Microstructure development of WC–Co based cemented carbides during creep testing: thesis, PhD. Göteborg, 2016. 43 p.
19. Egam E., Kusaka T., Machida M., Kobayashi K. Ultra submicron hardmetals for miniature drills // *Metal Powder Report*. 1989. Vol. 44. No. 12. P. 822–826.
20. Yamamotoa T., Ikuharaa Y., Sakumab T. High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC–Co compound // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2000. Vol. 1. P. 97–104.