

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC–Co С ОСОБО ОДНОРОДНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

© 2019 г. **Е.Н. Авдеенко, Е.И. Замулаева, А.А. Зайцев,
И.Ю. Коняшин, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.03.19 г., доработана и подписана в печать 25.04.19 г.

Изучены структура и свойства крупнозернистых твердых сплавов WC–6%Co с недостатком углерода от 0,11 до 1,31 % относительно стехиометрического соотношения, полученных из узкофракционного порошка карбида вольфрама с размером зерен 5–15 мкм. По результатам металлографического анализа установлено, что температуры спекания в диапазоне 1390–1420 °C обеспечивают беспористое состояние сплава с нормальным содержанием углерода, но при пониженных его концентрациях образцы обладают значительной пористостью. Выявлено, что температуры спекания 1450–1475 °C вне зависимости от содержания углерода позволяют получать твердые сплавы с остаточной пористостью менее 0,02 %. Показано, что сплавы с нехваткой углерода 0,11–0,91 % имеют двухфазную структуру, а сплав с недостатком углерода 1,31 % помимо WC и γ -фазы содержат включения η -фазы. Установлено, что с уменьшением содержания углерода в сплаве наблюдается замедление роста зерен карбида вольфрама в процессе жидкофазного спекания. Методом микрорентгеноструктурного анализа установлена концентрация растворенного вольфрама в связующей фазе, которая составила 10, 12, 15 и 19 мас.% для твердых сплавов с нормальным, низким, средним и высоким недостатком углерода соответственно. Использование узкофракционных порошков карбида вольфрама позволяет получать твердые сплавы с округлыми зернами, имеющими фактор формы около 0,77. Выявлено, что сплав с нехваткой углерода 0,91 % относительно стехиометрического соотношения имеет наилучшее сочетание твердости и трещиностойкости – 11,1 ГПа и 16,0 мПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: крупнозернистые твердые сплавы, структура, содержание углерода, TaC, WC, фактор формы, узкофракционные порошки.

Авдеенко Е.Н. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), инженер Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Замулаева Е.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: zamulaeva@gmail.com.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Коняшин И.Ю. – канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС».
E-mail: konyashini@gmail.com.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Авдеенко Е.Н., Замулаева Е.И., Зайцев А.А., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А. Структура и свойства крупнозернистых твердых сплавов WC–Co с особо однородной микроструктурой. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 4. С. 70–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-70-78.

Avdeenko E.N., Zamulaeva E.I., Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Levashov E.A.

Structure and properties of coarse-grained WC–Co hard metals with extra homogeneous microstructure

The structure and properties of coarse-grained WC–6%Co hard metals with carbon deficiency from 0,11 to 1,31 % obtained from narrow fraction tungsten carbide powder with a grain size of 5 to 15 μm were studied with respect to the stoichiometric ratio. According to the results of metallographic analysis, 1390 to 1420 °C sintering temperatures provide a non-porous alloy state with normal carbon content, while alloys with lower carbon content feature considerable porosity. It is found that hard metals with less than 0,02 % residual porosity can be obtained at sintering temperatures of 1450–1475 °C regardless of the carbon content. It is shown that alloys with

0,11–0,91 % carbon deficiency have a two-phase structure, while the alloy with 1,31 % carbon deficiency contains η phase inclusions in addition to WC and γ phase. It is determined that lower carbon content slows down the tungsten carbide grain growth process during liquid-phase sintering. EDX analysis was used to determine the concentration of tungsten dissolved in the binder phase – 10, 12, 15 and 19 wt.% for hard metals with normal, low, medium and high carbon deficiency, respectively. Narrow fraction WC powders allow obtaining hard metals with rounded grains having a form factor of about 0,77. The alloy with 0,91 % carbon deficiency with respect to the stoichiometric ratio had the best combination of hardness and toughness (11,1 GPa and 16,0 MPa·m^{1/2}).

Keywords: coarse-grained hard metals, structure, carbon content, TaC, WC, form factor, narrow fraction powders.

Avdeenko E.N. – Postgraduate student, Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PМаMC), NUST «MISIS»; Engineer, Research & education center of SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Zamulaeva E.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Scientific-education center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: zamulaeva@gmail.com.

Zaitsev A.A. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant professor, Department of PМаMC, NUST «MISIS»; Senior researcher of Scientific-education center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Konyashin I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Leading expert, Department PМаMC, NUST «MISIS». E-mail: konyashini@gmail.com.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PМаMC, Head of Scientific-education center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Avdeenko E.N., Zamulaeva E.I., Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Levashov E.A. Structure and properties of coarse-grained WC–Co hard metals with extra homogeneous microstructure. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 70–78 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-70-78.

Введение

Твердые сплавы (ТС) WC–Co представляют собой композиционный материал, состоящий из зерен карбида вольфрама и связующей фазы на основе кобальта [1–4]. Известно, что механические и эксплуатационные свойства ТС варьируются в широких пределах в зависимости от размера зерна фазы WC и концентрации кобальта [5–7]. Крупнозернистые твердые сплавы по сравнению со средне- и мелкозернистыми обладают повышенной стойкостью к ударным нагрузкам и поэтому широко применяются для изготовления порошко-разрушающего и камнеобрабатывающего инструмента [8–10].

Разработка крупнозернистых ТС с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной научной и практической задачей [11–16]. Традиционно сырьем для их производства служат порошки карбида вольфрама, получаемые по технологии высокотемпературной карбидизации. Такие порошки характеризуются крупнозернистой структурой, обладают повышенной пластичностью [17–19] и представляют собой спеченные агломераты величиной 5–150 мкм, состоящие из монокристаллических частиц WC размером 0,5–30 мкм. В процессе размола таких агломератов с кобальтом в шаровых вращающихся мельницах или атриторах происходит их разрушение, в результате чего в твер-

досплавной смеси WC + Co присутствуют монокристаллы WC с широким гранулометрическим распределением, а структура спеченного сплава, полученного из таких смесей, является, как правило, неоднородной по размеру зерна карбидной фазы.

Если рассмотреть два ТС с фиксированным содержанием кобальта, одинаковым средним размером зерна (D_{WC}), но различными среднеквадратичными отклонениями (СКО) размера зерна (σ_1 и σ_2), то в случае $\sigma_1 > \sigma_2$ сплав с меньшим СКО будет обладать повышенными трещиностойкостью и сопротивлением к ударным нагрузкам. Исследования *in situ* процесса распространения трещин в сплавах WC–Co показали, что 90 % энергии разрушения расходуется на пластическую деформацию связующей фазы, поэтому ее состояние во многих случаях определяет трещиностойкость ТС в целом [20]. Средняя толщина кобальтовой прослойки может быть оценена следующим образом [21, 22]:

$$D_{Co} = \left(1 - \frac{S_{WC/WC}}{S_{WC/WC} - S_{WC/Co}} \right)^{-1} D_{WC} \frac{V_{Co}}{V_{WC}}, \quad (1)$$

где $S_{WC/WC}$ — площадь поверхности карбида, мкм²; $S_{WC/Co}$ — площадь поверхности карбида в прямом контакте с кобальтом в твердом сплаве, мкм²;

D_{WC} — размер зерна карбидной фазы, мкм; V_{Co} и V_{WC} — объемные доли Co и WC.

Из выражения (1) следует, что при прочих равных условиях сплав с большим разбросом по размеру карбидного зерна (D_{WC}) будет обладать большим СКО средней толщины кобальтовой прослойки D_{Co} , что должно приводить к пониженной трещиностойкости. Поскольку зарождение и распространение трещин происходят на самом «слабом» элементе структуры, то материал с более однородной структурой будет иметь повышенную трещиностойкость. Поэтому разработка ТС с однородной структурой является актуальным направлением исследований для сплавов, работающих в условиях высоких ударных нагрузок.

На однородность структуры ТС влияют следующие факторы: гранулометрический состав порошка WC и его морфология; наличие в твердосплавной смеси микропримесей Na, K, Li, P, S и ингибирующих добавок; условия размола и спекания и др.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов спекания на свойства крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой, полученных из узкофракционных порошков карбида вольфрама.

Методика проведения эксперимента

В работе использовался узкофракционный порошок карбида вольфрама, ранее описанный в работе [23]. Свойства исходных материалов приведены в табл. 1.

Объектом изучения являлись крупнозернистые сплавы ВК6 с различным содержанием углерода в твердосплавной смеси, в составе которых также присутствовали небольшие добавки TaC. В табл. 2 представлены характеристики исследованных образцов с указанием степени снижения содержания углерода по отношению к стехиометрическому соотношению.

Смешивание компонентов производилось в шаровой вращающейся мельнице валкового типа в режиме «перекачивания», не допускающем значительного измельчения исходного порошка WC. Формование смесей осуществлялось в стальных пресс-формах при осевом давлении 150 МПа, затем полученные формовки спекались в вакуумно-компрессионной печи GN-3312-6МПа-6 («Xiangtan Grand New PM Technology Co., Ltd», КНР). Подготовка металлографических шлифов проводилась на установке Rotopol-1 («Struers», Дания) по стандартной методике с использованием шлифоваль-

Таблица 1
Свойства исходных порошков

Вещество	Марка	Производитель, страна	Размер частиц, мкм	Хим. состав, мас.%
WC	—	НИТУ «МИСиС», Россия	5–15	WC > 99,9, O – 0,03
Co	Extrafine	«Umicore», Бельгия	1,5 (FSS)	Co > 99,99
TaC	HGS	«H.C. Starck», Германия	< 2	TaC > 99,8

Таблица 2
Характеристики исследованных сплавов

Марка сплава	Наличие TaC	Нехватка углерода* в сплаве, %	Степень снижения содержания углерода*
ВК6	Нет	0,11	Низкая
ВК6НО	Да	0,51	Низкая
ВК6СО	Да	0,91	Средняя
ВК6ВО	Да	1,31	Высокая

* Относительно стехиометрического соотношения.

ных алмазных дисков и алмазных суспензий с размером зерна 9, 6, 3 и 1 мкм.

Микроструктура сплавов и их химический состав исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, а также с использованием оптического микроскопа отраженного света Axio Vert.A1 фирмы «Carl Zeiss» (Германия). Коэрцитивная сила компактных ТС измерялась на приборе Koerzimat Förster 1.097 HСJ (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326.

Трещиностойкость крупнозернистых ТС с различной концентрацией легирующих функциональных добавок измерялась на универсальном твердомере Reicherter UN250 по методу Палмквиста в соответствии со стандартом ISO 28079:2009 при нагрузке на образец 980,7 Н.

Определение твердости по Виккерсу (HV_{10}) осуществлялось на автоматизированном твердомере HVS-50 в соответствии с ГОСТ 25172-82 (ISO 3878-83) при нагрузке на образец 98,7 Н.

Результаты эксперимента

В производстве твердых сплавов — от исходных порошков до готовой продукции — спекание является процессом, который обеспечивает достижение 100 %-ной плотности, что в результате определяет требуемые механические и физические свойства твердосплавных изделий. Спекание ТС часто осуществляется в 2 этапа, но на современных установках отдельные стадии обычно объединяются в один цикл спекания.

Для исследования влияния режимов спекания на структуру и свойства крупнозернистых твердых сплавов в настоящей работе выбраны температуры спекания 1420, 1450, и 1475 °С. На рис. 1—3 представлены микроструктуры образцов после спекания при указанных температурах.

Анализ структурных составляющих сплавов ВК6, ВК6НО и ВК6СО выявил, что при всех режимах спекания они содержат только WC и γ -фазу. Образцы с очень низкой концентрацией углерода (ВК6ВО) помимо этих фаз содержали включения η -фазы типа M_6C (W_3Co_3C). При содержании фазы типа M_6C около 3 об.% ее распределение нерав-

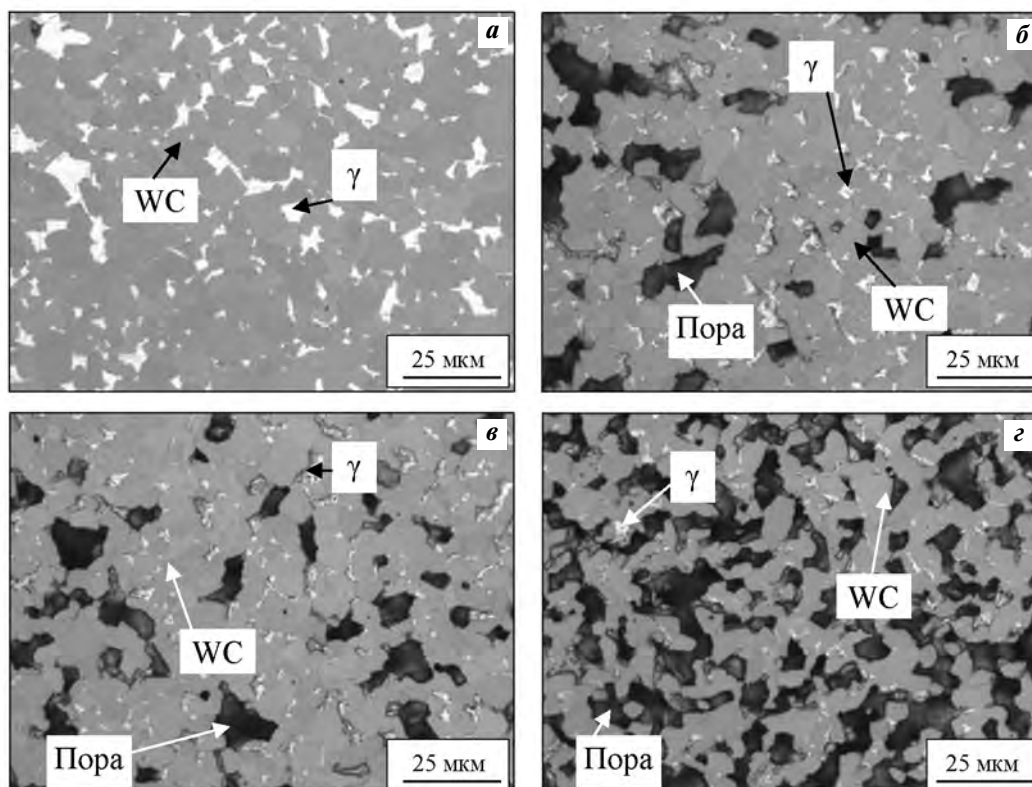


Рис. 1. Микроструктура сплавов, спеченных при 1420 °С
а — сплав ВК6, б — ВК6НО, в — ВК6СО, г — ВК6ВО

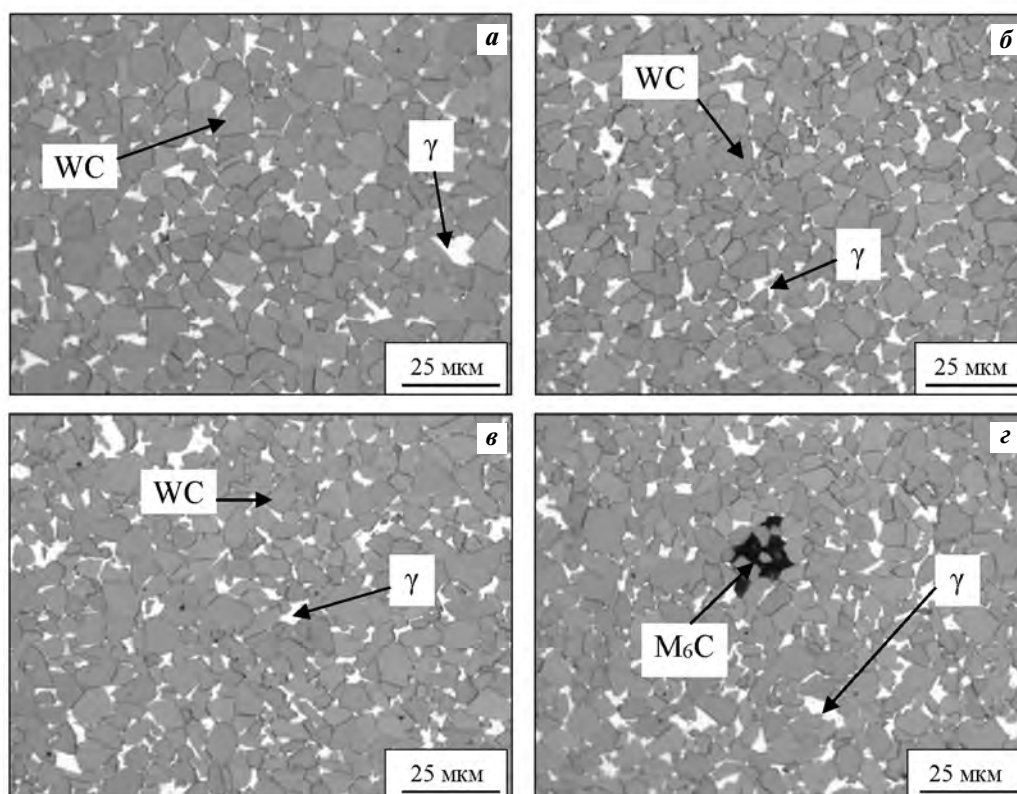


Рис. 2. Микроструктура сплавов, спеченных при 1450 °С
а – сплав BK6, б – BK6HO, в – BK6CO, г – BK6BO

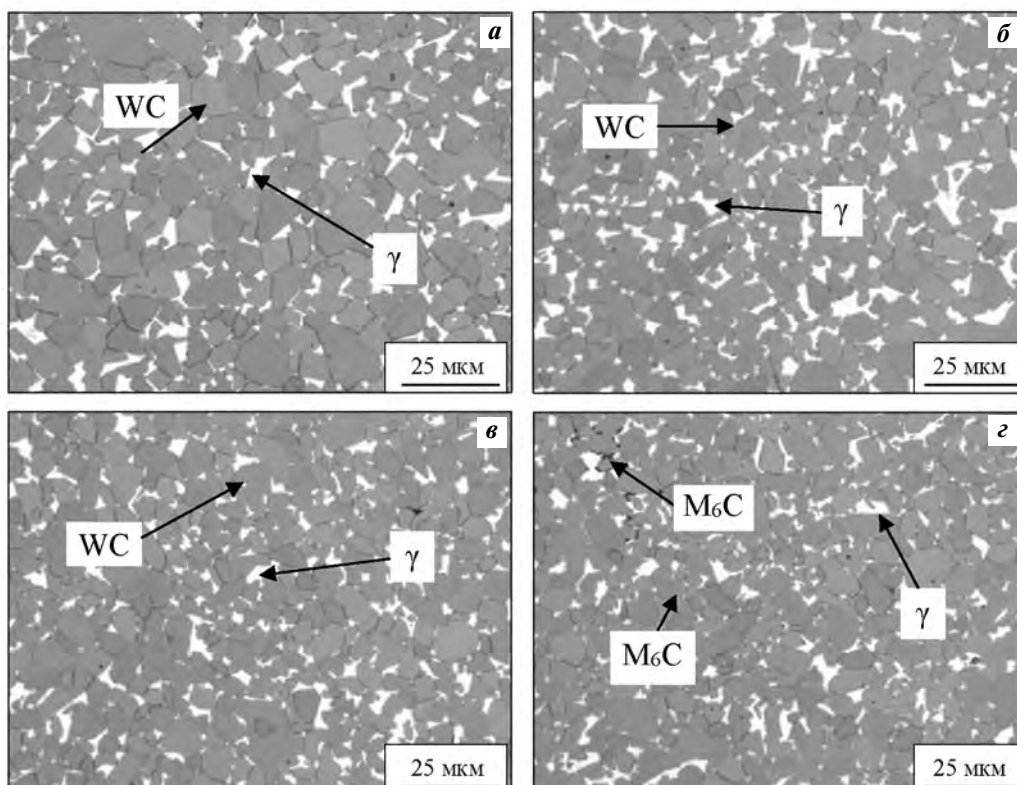


Рис. 3. Микроструктура сплавов, спеченных при 1475 °С
а – сплав BK6, б – BK6HO, в – BK6CO, г – BK6BO

номерно, наблюдаются включения размером до 30 мкм (см. рис. 2, 3, 4 и 5).

Зерна карбида вольфрама в исследованных сплавах имеют округлую форму в отличие от ТС, полученных по стандартной технологии, в которых карбидное зерно характеризуется призматическим габитусом. Температура спекания 1420 °С позволила достичь беспористого состояния в сплаве с нормальным содержанием углерода (BK6). Дру-

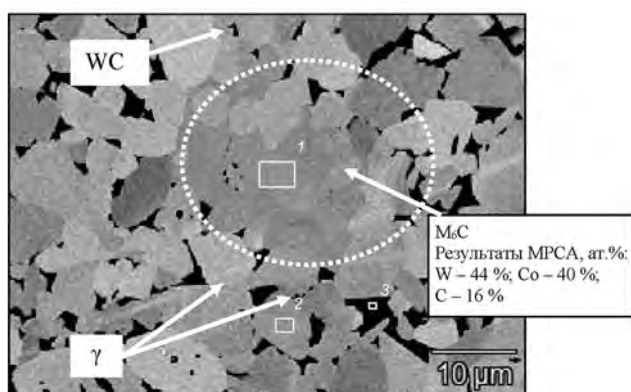


Рис. 4. Характерная микроструктура сплава BK6VO
Включение η-фазы выделено пунктиром

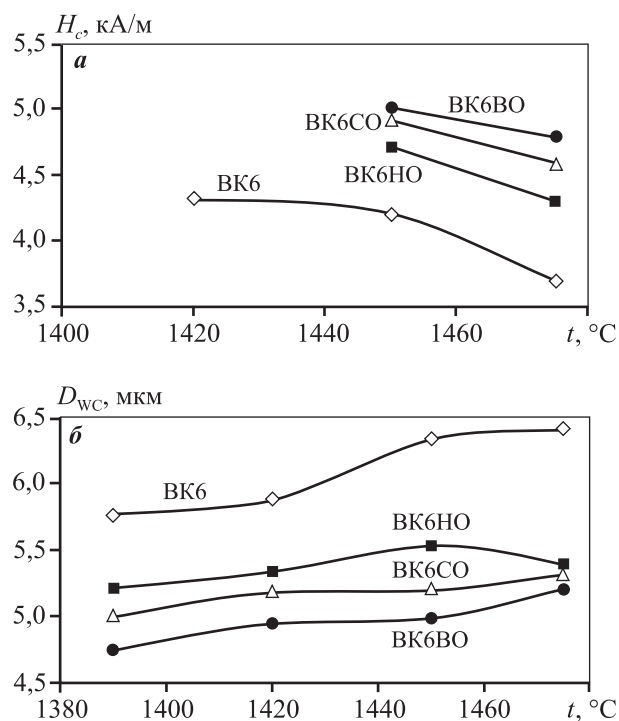


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы (*а*) и размера зерна карбидной фазы (*б*) от температуры спекания для крупнозернистых твердых сплавов с различным содержанием углерода

гие же три образца с пониженным содержанием углерода (BK6HO, BK6CO, BK6VO), спекенные при этой же температуре, характеризуются наличием пористости, что связано с образованием жидкой фазы в соответствии с фазовой диаграммой состояния W—Co—C.

Таким образом, при $t = 1450 \div 1475$ °С вне зависимости от нехватки углерода получены беспористые сплавы (с пористостью меньше A0,02).

На рис. 5 приведены результаты определения коэрцитивной силы (H_c) и металлографического анализа спекенных сплавов. Видно, что с повышением температуры спекания размер зерна карбидной фазы (D_{wc}) увеличивается, а недостаток углерода препятствует росту зерна. Ранее этот эффект был установлен в работе [24]. Коэрцитивная сила с ростом температуры спекания уменьшается, что объясняется укрупнением зерен WC и, как следствие, увеличением средней толщины кобальтовых прослоек в сплаве в соответствии с формулой (1).

Для исследуемых ТС важным с практической точки зрения является установление зависимости концентрации вольфрама, растворенного в связующей кобальтовой γ-фазе, от содержания углерода. Концентрация растворенного вольфрама исследовалась методом МРСА с микрообластью связующей фазы площадью ~1 мкм² (рис. 6). Для ТС с нормальным содержанием углерода количество вольфрама в связке составило 10 мас.%, а в образцах с низким, средним и высоким обезуглероживанием связующая фаза содержала 12, 15 и 19 мас.% W соответственно.

На рис. 7 представлены микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной и стандартной структурами. В первом случае мате-

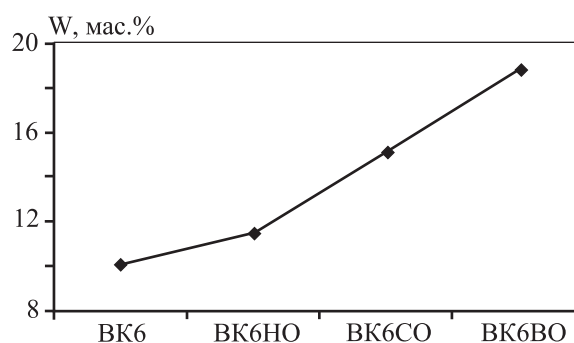


Рис. 6. Зависимость концентрации растворенного вольфрама в η-фазе твердых сплавов от степени обезуглероживания

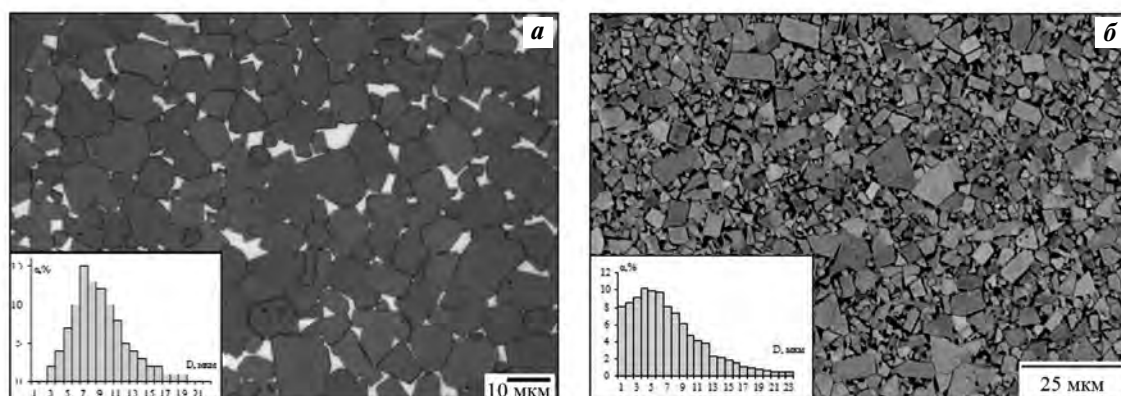


Рис. 7. Характерные микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной (а) и стандартной (б) структурами, а также соответствующие диаграммы зернистости карбидной фазы

Таблица 3
Трещиностойкость и твердость
крупнозернистых твердых сплавов
с особо однородной структурой

Сплав	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	HV_{10} , ГПа
ВК6	15,2	10,1
ВК6НО	15,9	10,8
ВК6СО	16,0	11,1
ВК6ВО	15,1	11,6

риал имеет более узкое распределение по классам зернистости, причем зерна WC размером менее 3 мкм в его структуре практически отсутствуют. Округлость зерен может быть количественно описана фактором формы:

$$F = 4\pi S/P^2, \quad (2)$$

где S — площадь зерна, м²; P — его периметр, м.

По результатам анализа микроструктуры установлено, что у сплава с особо однородной структурой $F = 0,77 \pm 0,07$, а у стандартного — $0,58 \pm 0,08$.

В табл. 3 приведены усредненные значения трещиностойкости (K_{IC}) и твердости (HV_{10}) крупнозернистых ТС с различным содержанием углерода. Для сплава ВК6 с нормальным содержанием углерода значение $K_{IC} = 15,2$ МПа·м^{1/2}, а $HV_{10} = 10,1$ ГПа. С уменьшением концентрации углерода относительно стехиометрического соотношения твердость ТС возрастает, что обусловлено измельчением структуры сплава за счет подавления перекристаллизации зерен WC через жидкую

фазу, а также повышением твердости связующей фазы за счет формирования кобальтового твердого раствора с большей концентрацией растворенного вольфрама.

Абсолютные значения трещиностойкости для исследованных образцов ТС достаточно велики. В то же время для сплавов с низким и средним отклонениями концентрации углерода в сторону снижения от стехиометрического значения, характерного для сплава ВК6, несмотря на меньший размер зерна, наблюдается некоторый рост величины K_{IC} . Сплав с пониженным содержанием углерода (ВК6СО) характеризуется оптимальным сочетанием твердости и трещиностойкости.

Выводы

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать нижеследующие выводы.

1. При нехватке углерода в сплаве относительно стехиометрического соотношения до 0,91 % спеченный сплав содержит только фазы WC и γ , а при нехватке углерода $\geq 1,31$ % структура ТС становится трехфазной (с включениями η -фазы).

2. Температура спекания, позволяющая достичь беспористого состояния, зависит от содержания углерода. Для двухфазных сплавов WC—Co с нехваткой углерода в сплаве относительно стехиометрического соотношения до 0,91 % оптимальная температура спекания составляет 1450 °C.

3. Применение исходных узкофракционных порошков WC позволяет получить ТС с особо однородной микроструктурой и повышенной трещиностойкостью.

4. Использование твердосплавных смесей с пониженным содержанием углерода приводит к подавлению роста крупных зерен WC при жидкофазном спекании по механизму перекристаллизации мелкой фракции, что позволяет получать округлые зерна WC с фактором формы 0,77.

5. Сплав с нехваткой углерода 0,91 % относительно стехиометрического соотношения имеет наилучшее сочетание твердости и трещиностойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 14.575.21.0156, проект RFMEFI57517X0156, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Литература/ References

1. Upadhyaya G.S. Materials science of cemented carbides — An overview. *Mater. Design*. 2001. Vol. 22. No. 6. P. 483–489.
2. José García, Verónica Collado Ciprés, Andreas Blomqvist, Bartek Kaplan. Cemented carbide microstructures: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2019. Vol. 80. No. 1. P. 40–68.
3. Rumman Md Raihanuzzaman, Zonghan Xie, Soon Jik Hong, Reza Ghomashchi. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides — An overview. *Powder Technol*. 2014. Vol. 261. P. 1–13.
4. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *Int. Met. Rev*. 1979. Vol. 24. P. 149–173.
5. Gille G., Szesny B., Dreyer K., van den 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. No. 1. P. 3–22.
6. Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2006. Vol. 24. No. 1-2. P. 101–108.
7. Roebuck B., Gee M.G., Morrell R. Hardmetals — microstructural design, testing and property maps. In: *Proc. of the 15-th Inter. Plansee seminar* (Eds. Kneringer G., Roedhammer P., Wildner H.). 2001. Vol. 4. P. 245–266.
8. Beste U., Jacobson S., Hogmark S. Rock penetration into cemented carbide drill buttons during rock drilling. *Wear*. 2008. Vol. 264. No. 11-12. P. 1142–1151.
9. Konyashin I., Ries B. Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Pt. II: Laboratory performance tests on rock cutting and drilling. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2014. Vol. 45. No. 1-2. P. 230–237.
10. Konyashin I., Schafer F., Cooper R., Ries B., Mayer J., Weirich T. Novel ultra-coarse hardmetal grades with reinforced binder for mining and construction. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2005. Vol. 23. No. 4-6. P. 225–232.
11. Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC—Co hardmetals. *Metal Powder Report*. 2017. Vol. 72. No. 3. P. 188–194.
12. Konyashin I., Ries B., Hlawatschek S., Mazilkin A. Novel industrial hardmetals for mining, construction and wear applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2018. Vol. 71. No. 1. P. 357–365.
13. Wei Su, Yexi Sun, Huifeng Wang, Xianqi Zhang, Jianming Ruan. Preparation and sintering of WC—Co composite powders for coarse grained WC—8Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2014. Vol. 45. No. 3. P. 80–85.
14. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Near-nano WC—Co hardmetals: Will they substitute conventional coarse-grained mining grades? *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2010. Vol. 28. No. 4. P. 489–497.
15. Wei Su, Yexi Sun, Jiao Feng, Jue Liu, Jianming Ruan. Influences of the preparation methods of WC—Co powders on the sintering and microstructure of coarse grained WC—8Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2015. Vol. 48. No. 2. P. 369–375.
16. Wei Su, Ye-xi Sun, Hai-lin Yang, Xian-qi Zhang, Jian-ming Ruan. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC—9Co cemented carbides. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2015. Vol. 25. No. 4. P. 1194–1199.
17. Ивенсен В.А., Гольдберг З.А., Эйдук О.Н., Фальковский В.А. Твердые сплавы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. No. 6. М.: Металлургия, 1965.
Ivensen V.A., Goldberg Z.A., Ehjuduk O.N., Falkovskij V.A. Hardmetals: Collection of scientific papers VNIITS. No. 6. Moscow: Metallurgiya, 1965 (In Russ.).
18. Ивенсен В.А., Эйдук О.Н., Пивоваров Л.Х. О некоторых закономерностях деформации металлокерамических твердых сплавов. *Порошковая металлургия*. 1964. No. 4. С. 43–56.

- Ivensen V.A., Loseva S.S., Pivovarov L.H.* Some regularities deformation sintered hardmetals. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1964. No. 4. P. 43—56 (In Russ.).
19. *Ивенсен В.А., Эйдук О.Н., Артемьева С.И.* Твердые сплавы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. No.8. М.: Металлургия, 1969.
Ivensen V.A., Ehjduk O.N., Artemeva S.I. Hardmetals: Collection of scientific papers VNIITS. No. 8. Moscow: Metallurgiya, 1969 (In Russ.).
20. *Sigl L., Exner H., Fischmeister H.* Characterization of fracture processes and fracture relevant parameters in WC—Co hardmetals. *Sci. Hard Mater.* 1984. Vol. 75. P. 631—644.
21. *Roebuck B., Bennett E.G.* Phase size distribution in WC/Co hardmetal. *Metallography*. 1986. Vol. 19. No. 1. P. 27—47.
22. *Exner H.E.* Methods and significance of particle and grain-size control in cemented carbide technology. *Powder Metallurgy*. 1970. Vol. 13. P. 429—448.
23. *Авдеенко Е.Н., Замулаева Е.И., Зайцев А.А.* Исследование процессов размола и классификации крупнозернистого порошка карбида вольфрама. *Цвет. металлы*. 2018. No. 8. С. 90—96.
Avdeenko E. N., Zamulaeva E. I., Zaitsev A.A. Investigation of ball milling and classification of coarse-grained tungsten carbide powders. *Tsvet. Metally*. 2018. No. 8. P. 90—96.
24. *Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Weirich T., Dorn F., Sologubenko A.* On the mechanism of WC coarsening in WC—Co hardmetals with various carbon contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. No. 2. P. 234—243.