

**ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC-10мас. %Со  
МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ  
МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ**

**Буравлева Анастасия Александровна**

*старший преподаватель*

*Департамента промышленной безопасности*

*Политехнического института (школы),*

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»*

*Владивосток, Россия*

*E-mail: bouy@mail.ru*

**Коростелин Роман Ильич**

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»*

*Владивосток, Россия*

*E-mail: korostelin-ri@students.dvfu.ru*

**Буравлев Игорь Юрьевич**

*кандидат химических наук,*

*доцент Департамента промышленной безопасности*

*Политехнического института (школы),*

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»*

*Владивосток, Россия*

*E-mail: buravlev.i@gmail.ru*

**Чуклинов Сергей Владимирович**

*Директор центра «Научно-образовательный центр*

*развития технологий двигателестроения»,*

*Института №2 «Авиационные, ракетные двигатели*

*и энергетические установки»*

*Московского авиационного института*

*(национального исследовательского центра)*

*Москва, Россия*

*E-mail: chuklinoff@mail.ru*

*Предмет исследования: метод получения твердого сплава по технологии искрового плазменного спекания, реализованный для механически активированных порошков смесевых композиций WC с 10 мас. % Со.*

*Методы и объекты исследования: механическая активация порошков осуществлена в шаровой планетарной мельнице методом мокрого размола / перемешивания в безводной среде изопропанола с использованием размольного контейнера и шаров, выполненных из WC.*

*Основные результаты исследования: в работе представлены экспериментальные данные по динамике уплотнения (кинетика и стадийность спекания) в процессе искрового плазменного спекания при температурах 1000, 1100, 1150 и 1200 °С. Приводятся результаты исследования фазового состава, микроструктурной организации и физико-механических свойств твердого сплава WC-10мас.%Со. Определены оптимальные параметры спекания (1200 °С, 9 мин). Твердость и механическая прочность образцов твердого сплава WC-10мас.%Со увеличиваются по мере роста температуры выдержки с достижением плотно-*

*сти 99,6 % от теоретического значения. Показано, что с повышением температуры от 1000 до 1200 °С средний размер зерна WC незначительно увеличивается от 3,3 мкм до 3,9 мкм с возрастающим вкладом доли более крупных зерен с размером > 4 мкм.*

*Ключевые слова: карбид вольфрама (WC), твердый сплав, WC-Co, искровое плазменное спекание, размер зерна.*

**WC-10wt.%Co HARD ALLOY FABRICATION  
VIA SPARK PLASMA SINTERING OF MECHANICALLY ACTIVATED POWDERS**

**Anastasia A. Buravleva**

*Senior Lecturer of the Department of Industrial Safety  
of the Polytechnic Institute (School),  
Far Eastern Federal University  
Vladivostok, Russia  
E-mail: bouy@mail.ru*

**Roman I. Korostelin**

*Far Eastern Federal University  
Vladivostok, Russia  
E-mail: korostelin-ri@students.dvfu.ru*

**Igor Yu. Buravlev**

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor  
Department of Industrial Safety of the Polytechnic Institute (School),  
Far Eastern Federal University  
Vladivostok, Russia  
E-mail: buravlev.i@gmail.ru*

**Sergey V. Chuklinov**

*Director of the Center "Scientific and Educational Center  
for the Development of Engine Building Technologies",  
Institute No. 2 "Aircraft, Rocket Engines and Power Plants"  
of the Moscow Aviation Institute (National Research Center)  
Moscow, Russia  
E-mail: chuklinoff@mail.ru*

*Subject of research: the paper presents a method of hard alloy fabrication via spark plasma sintering technology performed for mechanically activated powders of mixed WC compositions with 10 wt % Co.*

*Methods and objects of research: mechanical activation of the powders was carried out in a ball planetary mill by wet milling/stirring in anhydrous isopropanol medium using a milling container and balls made of WC.*

*Main results of research: the paper presents experimental data on the densification dynamics (kinetics and sintering stages) during spark plasma sintering at temperatures of 1000, 1100, 1150 and 1200 °C. The results of studies of the phase composition, microstructural organization and physical and mechanical properties of WC-10wt.%Co hard alloy are given. Optimal sintering parameters (1200 °C, 9 min) are determined. Hardness and mechanical strength of WC-10wt.%Co hard alloy samples increase as the sintering temperature increases with reaching the density of 99.6 % of the theoretical value. It is shown that with increasing temperature from 1000 to 1200 °C the average WC grain size slightly increases from 3.3 μm to 3.9 μm with increasing contribution of the share of larger grains with size > 4 μm.*

*Keywords: tungsten carbide (WC), hard alloy, WC-Co, spark plasma sintering, grain size.*

## Введение

Твердые сплавы (ТС) на основе карбида вольфрама (WC) представляют собой важный класс материалов, используемых для различных инженерных приложений [1], в частности, для изготовления инструментов металлообработки [2], а также в композитных покрытиях [3] и покрытиях на высокопрочных сталях [4]. Высокая температура спекания WC обуславливает использование для синтеза ТС на его основе связующих, что придает изделиям прочность на изгиб. Могут использоваться связующие на основе одного [5] или же комбинации нескольких металлов [6, 7]. Известны случаи применения решений на основе связующих с высокой температурой плавления [8], а также упрочненных комбинированных связующих средне- и высокоэнтропийных составов [9]. Однако более 90 % всей номенклатуры ТС из WC изготавливается с использованием связующего на основе кобальта (Co) [10].

Производство WC и продуктов на его основе стремятся к созданию новых и совершенствованию существующих технологий при упрощении и удешевлении процессов изготовления. Одним из способов улучшения свойств ТС по праву считается сочетание процесса спекания с давлением прессования, что возможно с применением термомеханической консолидации порошков по технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [11]. ИПС зарекомендовал себя как эффективный метод для консолидации различных материалов, включая ТС, высокотемпературные материалы, а также покрытия. Значительное уплотнение в процессе ИПС достигается с высокой скоростью нагрева при более низкой температуре выдержки [12]. Как следствие, для ТС, полученных методом ИПС, характерны малый рост зерна, высокая твердость, малая вязкость разрушения [13].

## Результаты и обсуждение

**Целью** настоящей работы являлось изучение кинетики и стадийности спекания при ИПС синтезе ТС на основе WC в составе с 10 масс. % кобальтового связующего, с дальнейшим исследованием структурных особенностей полученного материала, и его физико-механических свойств.

### *Материал и методы исследования*

Для подготовки стартовой порошковой смеси использованы порошки WC и Co с массовой долей 99,9 %.

### *Методика механической активации порошковой смеси*

Подготовка смеси порошковой композиции WC-10мас.%Co проведена методом механической активации (МА) на планетарной мельнице Tencap XQM-0.4A с использованием размольных контейнеров и шаров, выполненных из WC. 50 г порошка (WC – 45 г; Co – 5 г) измельчали в присутствии 15 шаров общей массой 125 г. Измельчение проводили при 700 об/мин в течение 7 циклов; каждый цикл состоял из 15 мин измельчения с последующим 15 мин охлаждением размольного контейнера. Измельчение проводили мокрым методом в среде безводного изопропанола (50 мл). Для предотвращения окисления порошковых материалов изопропанол предварительно обрабатывали аргоном для удаления растворенного кислорода. Аргон дополнительно закачивали в размольный контейнер для вытеснения воздуха. После завершения измельчения контейнер разгерметизировали и помещали в сушильный шкаф (80 °C) для удаления изопропанола.

### *Методика ИПС*

ИПС образцов проводилось на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB™, Япония) при постоянном давлении прессования 57,3 МПа со скоростью нагрева 87 °C/мин до температур выдержки 1000, 1100, 1150 и 1200 °C. Спекание проводили по следующей схеме: 8 г порошка помещали в графитовую форму (диаметр 10,5 мм), затем прессовали (20 МПа) и помещали в камеру спекания, камеру вакуумировали ( $10^{-5}$  атм.), далее порошок спекали. Температуру процесса ИПС контролировали оптическим пирометром Hitachi IR-AHS (Япония).

### Характеристика методов исследования

Гранулометрический состав порошков определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия). Каждый образец измерялся три раза, затем результаты усреднялись.

Образцы ТС исследовались с предварительно отполированной поверхности поперечного сечения. Образцы распиливались алмазным диском при охлаждении водно-эмульсионным раствором на автоматическом высокоскоростном прецизионном отрезном станке Metkon Micracut 201 со скоростью реза 2 мм/мин. Автоматическая полировка образцов в соответствии со стандартами подготовки образцов для исследования микроструктуры проводилась на автоматической шлифовально-полировальной станции PRESI MECATECH 234 (Франция).

Элементный состав исследуемых образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции на приборе Shimadzu EDX 7000 HS (Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных порошков и ТС проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). Микроструктуру изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДС) Bruker (Германия). Гранулометрический состав и средний размер зерен образцов рассчитывали методом линейного перехвата [14]. Для каждого измерения анализировали не менее 300 зерен.

Удельный вес спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer™ OHAUS Corporation (США). Расчет относительной плотности из теоретических образцов сплава проводили по формуле (RD):

$$RD(\%) = 100 / \left( \frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right)$$

где  $\omega$  – массовая доля компонента,  $\rho$  – теоретическая плотность компонента.

Микротвердость полученных образцов измеряли при нагрузке HV0,5 (4,903 Н) на микротвердомере Shimadzu HMV-G-FA-D (Япония).

### Механическая активация стартовой порошковой смеси WC-10масс.%Co

Установлено, что МА смеси порошков WC и 10 масс.% Co приводит к образованию порошка с гранулометрическим составом частиц в размерном диапазоне 0,1–10 мкм. В процессе МА размер частиц WC уменьшается на 30 % от исходного. Более 95 % порошка после МА представлена частицами в размерном диапазоне 1–10 мкм, остальной объем занимают частицы 100–200 нм (рис. 1).

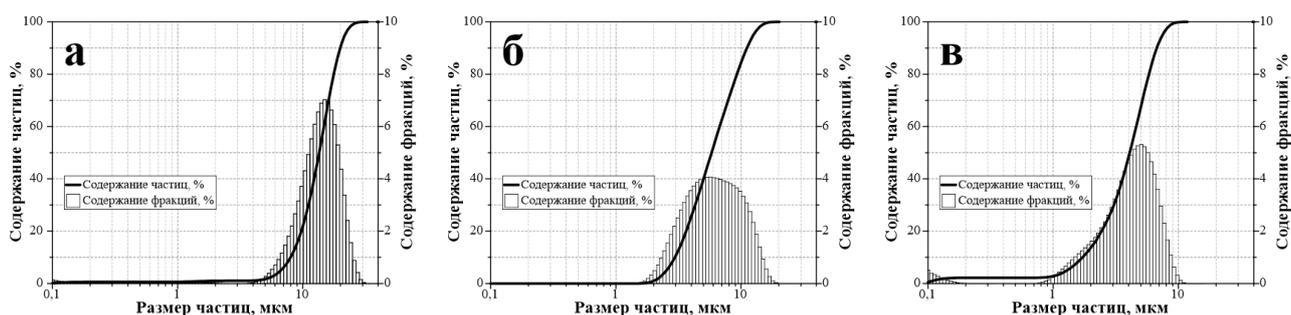


Рисунок 1 – Гранулометрический состав исходных порошков (а) WC и (б) Co до МА и (в) в составе готовой смеси композиции WC-10масс.%Co после МА

### Кинетика и стадийность спекания ИПС порошковой смеси WC–10масс.%Co

Кинетика усадки смеси механоактивированного порошка WC-10масс.%Co при спекании под постоянным давлением прессования 57,3 МПа изучалась по динамике консолидации при нагреве до 1000, 1100, 1150 и 1200 °С. Измерение температуры начиналось со 110 секунды процесса спекания, что связано со спецификой работы лазерного пирометра. Анализ кривых зависимости скорости усадки от времени (рис. 2) позволил установить, что уплотнение порошкового компакта на начальной стадии имело одинаковый характер для всех образцов.

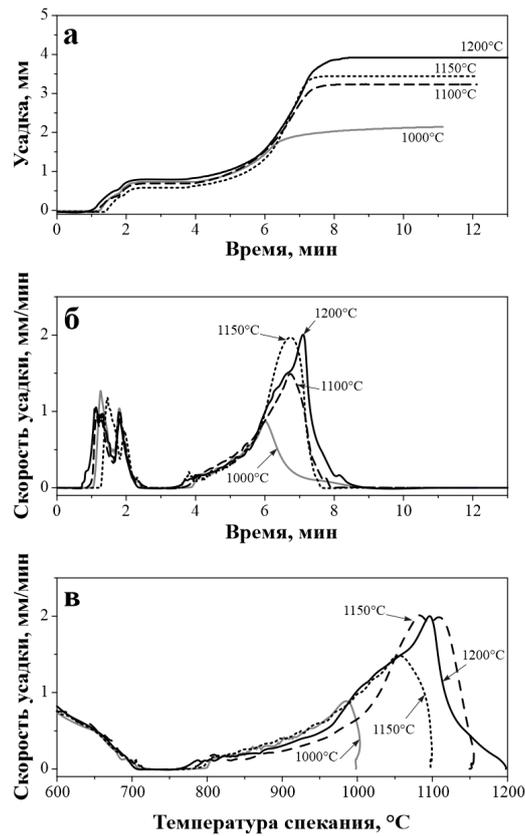


Рисунок 2 – Уплотнение порошка смешевой композиции WC с 10мас. %Co при температурах ИПС 1000, 1100, 1150 и 1200 °С: а – уплотнение (усадка) / время; б – скорость уплотнения / температура; в – скорость уплотнения / время

В течение первых двух минут процесса спекания происходит механическое уплотнение порошка в результате разрушения и перегруппировки частиц WC. Начало интенсивного уплотнения и спекания порошка для всех образцов происходит при температуре  $780 \pm 2$  °С и переходит в активную стадию в диапазоне 900–1060 °С на 5–6,5 минуте процесса. Динамическое уплотнение при нагреве в этом диапазоне связано с интенсификацией пластических и ползучих течений в спекаемом порошке, а начальная температура активной стадии спекания зависит от скорости нагрева. После прекращения нагрева усадка образца замедляется.

Заметное увеличение плотности образцов происходит с повышением температуры спекания в диапазоне значений от 1000 °С до 1150 °С (табл. 1). При этом значительное уплотнение порошковой смеси при спекании происходит в диапазоне 1150–1200 °С с достижением наиболее плотной упаковки при 1200 °С. Неизменность фазового состава консолидированных образцов во всем диапазоне значений температуры подтверждается результатами РФА (рис. 3).

Таблица 1

Плотность образцов ТС композиции WC-10мас.%Co,  
полученных ИПС при 1000, 1100, 1150 и 1200 °С.

Образец, №	Температура выдержки, °С	Относительная плотность, % от теоретической
1	1000	71,73
2	1100	79,97
3	1150	93,32
4	1200	99,81

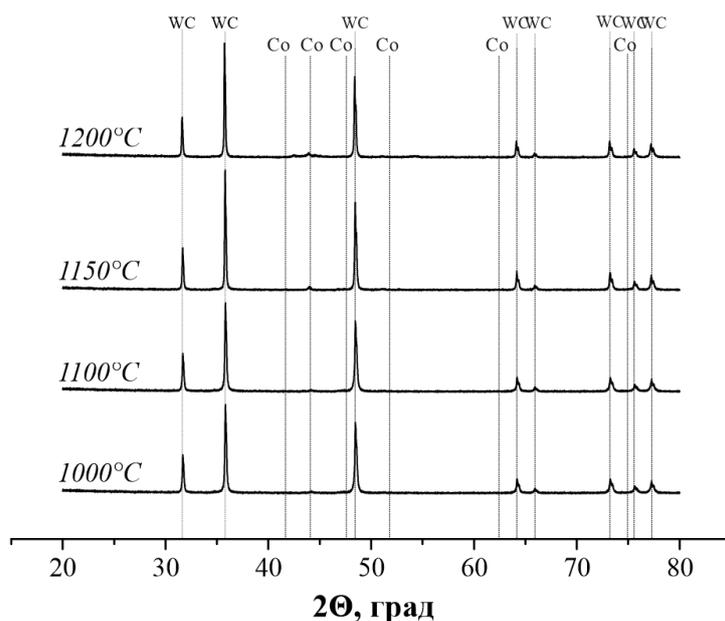


Рисунок 3– Фазовый состав твердых сплавов WC-10мас.%Co, полученных методом ИПС при температурах 1000, 1100, 1150 и 1200 °С и постоянном давлении прессования 57,3 МПа

РЭМ изображения поверхности поперечного среза спеченного образца ТС WC-10мас.%Co свидетельствуют о значительном влиянии температуры спекания в процессе консолидации на плотность упаковки WC и особенно на качество распределения кобальтового связующего (рис. 4). Самая низкая из выбранных температур спекания (1000 °С) приводит к недостаточному уплотнению спеченной смеси, о чем свидетельствуют остаточные дефекты структуры в виде значительных пор и пустот размером до нескольких микрон. Недостаточная способность кобальта растекаться в образце ограничивает ее попадание в тупиковые области межзеренного пространства между частицами WC, одновременно с этим на РЭМ изображениях наблюдаются области повышенной концентрации кобальтового связующего (рис. 4).

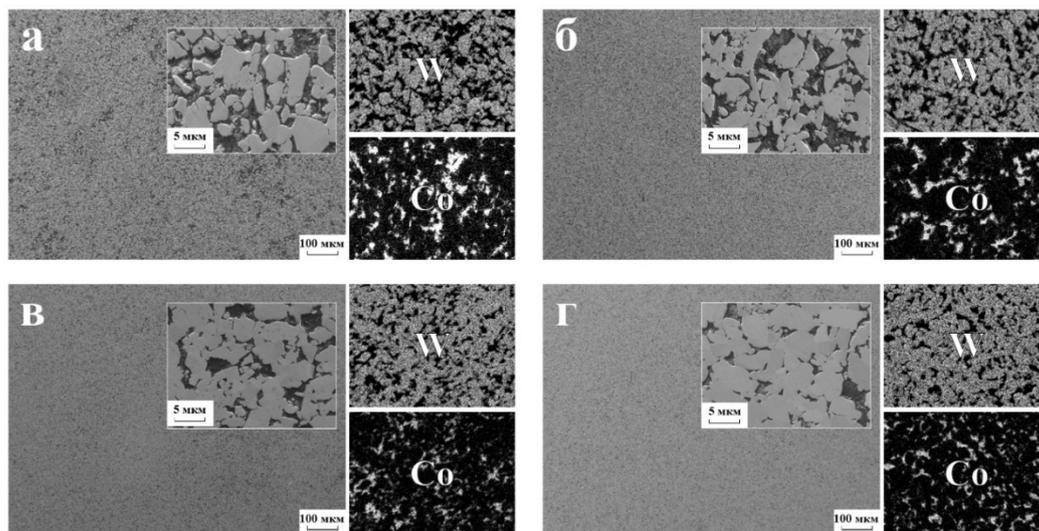


Рисунок 4 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения элементов в ТС композиции WC-10мас.%Co, полученных ИПС при температурах спекания (а) 1000 °С, (б) 1100 °С, (в) 1150 °С и (г) 1200 °С

В интервале температур 1100–1200 °С разогрев связующего интенсифицируется, за счет чего оно приобретает лучшую способность растекаться, заполняя тупиковые области межзеренного пространства WC, а также способствуя перераспределению частиц WC в объеме матрицы под дополнительным эффектом воздействия постоянного внешнего давления пресс-

сования. Как следствие, уменьшается пористость компакта (рис. 4) с достижением наиболее высокой плотности образца при температуре выдержки 1200 °С (рис. 4а,а\*).

Анализ морфологии сплавов WC-10мас.%Со показывает, что при увеличении температуры выдержки с 1000 до 1200 °С средний размер зерен незначительно увеличивается с 3,3 мкм до 3,9 мкм, при этом отмечается вклад более крупной фракции зерен с размером > 4 мкм. Однако максимальный размер не превышает ~ 11 мкм (рис. 5а). Полученный результат связан с тем, что термически активированные процессы массопереноса направлены на снижение энергии системы за счет уменьшения межзеренных границ [15]. В этом случае рост зерен WC будет ограничен количеством и разветвленностью сетей каналов кобальтового связующего в объеме WC (рис. 4). В связи с этим, дополнительное разделение за счет увеличения текучести фазы Со позволило избежать неконтролируемого роста зерен WC даже при относительно высоких температурах ИПС (в контексте системы WC-10мас.%Со).

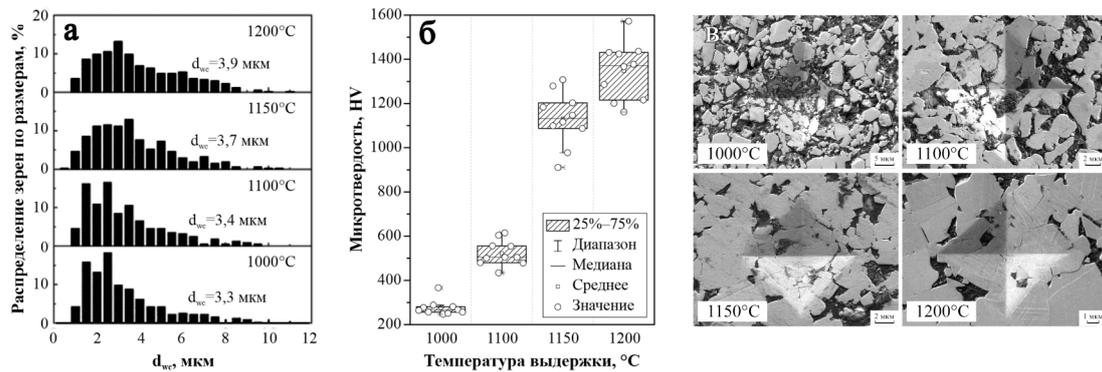


Рисунок 5 – Характеристики ТС WC-10мас.%Со, полученных ИПС при 1000, 1100, 1150 и 1200 °С: (а) гранулометрический состав зерна; (б) дисперсия значений микротвердости по Виккерсу и (в) микрофотографии отпечатков индентора микротвердости при HV0,5 на поверхности исследуемых образцов

Оценка косвенной прочностной гетерогенности ТС WC-10мас.%Со проведена на основе анализа дисперсии значений микротвердости построением диаграммы размаха (рис. 5б). Полученные данные показывают, что твердость материалов растет от 200 до 1585 HV с увеличением температуры спекания. Неравномерный разброс значений твердости можно сравнить с ростом зерна (рис. 5а). Например, до 1100 °С разброс значений уменьшается и соответствует 500 HV, а при повышении температуры до 1200 °С наряду с образованием монофазы WC-Со происходит активный рост агломератов, выявленный РЭМ (рис. 4), что приводит к анизотропии характеристик в локальных областях объема материала. При этом, изображения поверхности с отпечатками индентора микротвердомера при HV0.5 показывают отсутствие у ТС WC-10мас.%Со тенденции к трещинообразованию независимо от температуры выдержки (рис. 5в). Микротвердость WC-10мас.%Со, полученного ИПС при 1200 °С, сравнима с коммерческими среднезернистыми ТС состава WC-Со.

### Заключение и выводы

В работе представлен эффективный метод изготовления сплава WC-10мас.%Со из механоактивированных порошков методом ИПС. Экспериментально доказано, что ИПС обеспечивает получение твердого сплава композиции WC-10мас.%Со при температурах 1000, 1100, 1150 и 1200 °С с коротким временем нагрева и выдержки не более 10 мин. Определены оптимальные параметры ИПС: 1200 °С, 9 мин. Показано, что твердость и механическая прочность образцов сплава WC-10мас.%Со увеличиваются по мере роста температуры выдержки с достижением плотности 99,6 % от теоретического значения. Анализ морфологии твердых сплавов WC-10мас.%Со показывает, что с повышением температуры от 1000 до 1200 °С

средний размер зерна WC незначительно увеличивается от 3,3 мкм до 3,9 мкм с возрастающим вкладом доли более крупных зерен с размером > 4 мкм.

### Литература

1. Ettmayer, P. History of Hardmetals Elsevier, 2014. – P. 3–27.
2. Rizzo, A. The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review / A. Rizzo, S. Goel, M. L. Grilli, R. Iglesias, L. Jaworska, V. Lapkovskis, P. Novak, B. O. Postolnyi, D. Valerini // *Materials* – 2020. – V. 13 – № 6, 1377.
3. Krylova, T. A. Microstructure and properties of WC-Ni<sub>3</sub>Al composite coatings fabricated by non-vacuum electron beam cladding / T. A. Krylova, Y. A. Chumakov, M. P. Vasilyeva // *Materials Letters* – 2022. – V. 308. – 131117.
4. Hasan, M. Effects of Holding Time on the Sintering of Cemented Tungsten Carbide Powder and Bonding with High-Strength Steel Wire / M. Hasan, J. Zhao, Z. Huang, H. Wu, F. Jia, Z. Jiang // *Journal of Materials Engineering and Performance* – 2019. – V. 28 – № 7. – P.4074–4085.
5. Mostajeran, A. Evaluation of the mechanical properties of WC-FeAl composite coating fabricated by laser cladding method / A. Mostajeran, R. Shoja-Razavi, M. Hadi, M. Erfanmanesh, M. Barekat, M. Savaghebi Firouzabadi // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* – 2020. – V. 88 – 105199.
6. Peng, Y. Effect of bimodal WC particle size and binder composition on the morphology of WC grains in WC-Co-Ni<sub>3</sub>Al cemented carbides / Y. Peng, T. Li, J. Long, H. Li, B. Lu, F. Chen, Y. Du // *Journal of Materials Research and Technology* – 2021. – V. 12. – P. 1747–1754.
7. Shichalin, O. O. SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder / O. O. Shichalin, I. Y. Buravlev, A. S. Portnyagin, M. I. Dvornik, E. A. Mikhailenko, A. V. Golub, A. M. Zakharenko, A. E. Sukhorada, K. Y. Talskikh, A. A. Buravleva, A. N. Fedorets, V. O. Glavinskaya, A. D. Nomerovskiy, E. K. Papynov // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020. – V. 816. – 152547.
8. Shichalin, O. O. Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders / Shichalin O.O., I. Y. Buravlev, E. K. Papynov, A. V. Golub, A. A. Belov, A. A. Buravleva, V. N. Sakhnevich, M. I. Dvornik, N. M. Vlasova, A. V. Gerasimenko, V. P. Reva, A. A. Yudakov // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* – 2022. – V. 102. – 105725.
9. Edtmaier, C. Effect of nickel on the formation of  $\gamma/\gamma'$  microstructures in WC/Co-Ni-Al-W / C. Edtmaier, M. Wolf, R. de Oro Calderon, W.-D. Schubert // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* – 2021. – V. 100. – 105652.
10. Fernandes, C. M. Cemented carbide phase diagrams: A review / C. M. Fernandes, A. M. R. Senos // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* – 2011. – V. 29. – № 4. – P. 405–418.
11. Raihanuzzaman, R. M. Microstructure and mechanical properties and of pulse plasma compacted WC – Co / R. M. Raihanuzzaman, M. Rosinski, Z. Xie, R. Ghomashchi // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* – 2016. – V. 60. – P. 58–67.
12. Guillon, O. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments / O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Shierning, J. Räthel, M. Herrmann // *Advanced eng* – 2014. – V. 16. – № 7. – P. 830–849.
13. Panov, V. S. Nanostructured Sintered WC-Co Hard Metals (Review) / V. S. Panov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* – 2015. – V. 53 – P.643–654.
14. Mendelson, M. I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics / M. I. Mendelson // *Journal of the American Ceramic Society* – 1969. – V. 52. – № 8. – P. 443–446.
15. Rahaman, M. N. Ceramic Processing and Sintering / M. N. Rahaman – CRC Press, 2017. – 875 P.