Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2023. – № 5. – Physicochemical Mechanics of Materials

УДК:621.762.53

ІНДУКЦІЙНЕ ЗОННЕ СПІКАННЯ ТВЕРДОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ WC-8Co

С. Ю. ТЕСЛЯ, О. С. КУЧЕР, Ю. І. БОГОМОЛ, П. І. ЛОБОДА, Є. В. СОЛОДКИЙ

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Запропоновано новий метод консолідації твердого сплаву WC–8Co, який полягає у спіканні заздалегідь пресованої поруватої заготовки, що рухається зі заданою швидкістю через зону індукційного нагріву заданої температури. Досліджено вплив температури спікання в діапазоні 1200...1380°C на мікроструктуру, локальний хімічний та фазовий склад твердого сплаву. Встановлено, що індукційне зонне спікання за присутності рідкої фази не призводить до росту розміру карбідних зерен. Виявлено, що розмір зерен карбіду вольфраму, спеченого в діапазоні 1240...1280°C за швидкості переміщення заготовки 3 mm/min, зменшується від 3,9 до 1,9 μ m, а з її збільшенням від 3 до 6 mm/min утворюється η -фаза, імовірно, через великий градієнт температури. Подрібнення структури спричиняє монотонне зростання твердості HV1 з 417 до 664.

Ключові слова: твердий сплав, температурний градієнт, спікання, розмір зерен, твердість.

A new method of the WC–8Co hard alloy sintering is proposed, which consists in sintering a pre-pressed, porous billet moving with a given speed through an induction heating zone of a given temperature. The effect of the sintering temperature in the range of 1200... 1380°C on the microstructure, local chemical and phase composition of the carbide is studied. It is found that induction zone sintering in the presence of a liquid phase does not cause the growth of carbide grains. It is shown that the grain size of tungsten carbide sintered in the temperature range of 1240...1280°C and movement speed of 3 mm/min decreases from 3.9 μ m to 1.9 μ m, and an increase in the workpiece displacement rate from 3 to 6 mm/min promotes the formation of the η -phase, presumably due to a large temperature gradient. The grinding of the structure causes a monotonic increase in the HV1 hardness from 417 to 664.

Keywords: hard alloy, temperature gradient, sintering, grain size hardness.

Вступ. Тверді сплави системи WC–Со найчастіше використовують через їх високу зносо- та тріщиностійкість, а також відмінні різальні властивості [1]. Варіюючи зернистість WC та кількість в'яжучого Co (в межах 2...30 wt%), можна отримувати широкий спектр їх унікальних властивостей та потенційних застосувань [2]. Зберегти субмікронний розмір зерна під час спікання складно через високу активність наночастинок [3]. Запобігти цьому можна, додаючи невелику кількість інгібіторів росту зерна (IP3) ТаС, Cr_3C_2 , VC або інших карбідів перехідних металів [4, 5]. Успіх використання IP3 залежить від рівномірного розподілу невеликої кількості цих карбідів в об'ємі сплаву WC–Co [6]. Однак під час спікання системи WC–Co–IP3 виникає η -фаза [6], яка погіршує різальні та механічні властивості, що суттєво обмежує застосування IP3 у виробництві цих сплавів. Зберегти наддрібний розмір зерна WC можна гарячим пресуванням, іскро-плаз-

Контактна особа: Є. В. СОЛОДКИЙ, e-mail: solodkyi@iff.kpi.ua

мовим (IIIC) [7, 8] та електронно-променевим спіканням [9]. Останнім часом увагу різних дослідницьких груп привертають адитивні технології для підготовки складних конструкцій з твердих сплавів [10, 12]. Однак у цих працях повідомляють про складність отримати контрольовану мікроструктуру під час 3D-друку. Всі описані методи спікання мають низку переваг, але з їх допомогою важко одержати тонку мікроструктуру (з відсутністю великих зерен WC, пор, потрійних карбідів). У праці [13] встановили позитивний вплив температурного градієнта на мікроструктуру, внаслідок чого виникає висока термокапілярна сила, яка сприяє швидкому усуненню пор під час рідкофазного спікання або селективного плавлення. Швидке, локалізоване і контрольоване охолодження евтектичної композиції призводить до зменшення розмірів карбідних зерен, а не до їх зростання, як під час традиційних методів спікання [9].

Мета цього дослідження – вивчити вплив контрольованого температурного градієнта в умовах індукційного зонного спікання поруватої заготовки на структуру та властивості сплаву типу WC-8Co.

Матеріал та методика. Як вихідні матеріали використовували суміш порошків WC-8 wt% Co. Гранулометричний склад аналізували методом лазерної дифракції, використовуючи прилад Bettersizer S3+ (Китай). Слід зазначити, що вихідний порошок WC мав досить широкий розподіл за розміром (рис. 1), через що традиційними методами спікання складно отримати бажану структуру. Розчин 4 wt% каучуку в бензині вживали як допоміжний засіб для пресування. Частину порошку змішували з пресувальним додатком в агатовій ступці і гранулювали крізь сита (розмір комірок 100 µm). Суміш сушили 1 h у вакуумній печі при 60°С. Поруваті зразки (діаметром 10 mm і довжиною 145 mm) готували одновісним пресуванням за тиску 50 MPa. Консолідація зразків відбувалася в два етапи: відпал, видалення пластифікатора при 850°C у потоці водню впродовж 2 h; ущільнення шляхом індукційного зонного спікання (ІЗС) за струму 60; 70; 80 і 90 µА, що забезпечувало, відповідно, температури в зоні спікання 1200...1240, 1240...1280, 1280...1320 і 1320...1360°С. Контрольований градієнт температури створювали, переміщуючи заготовку через зону індукційного нагріву зі швидкістю 3...6 mm/min. Густину спечених зразків вимірювали методом Архімеда згідно з рекомендаціями стандарту ASTM B962-17. Лінійну усадку визначали за зміною розміру зразка до і після спікання. Мікроструктурний аналіз виконували за допомогою сканувального електронного мікроскопа Axia ChemiSEM (ThermoFisher) з енергодисперсійним спектрометром TrueSight X. Середній розмір карбідних зерен вимірювали методом лінійного перехоплення (ISO 4499-2-2008) за РЕМзображеннями. Для забезпечення достовірності аналізу протестували щонайменше 300 зерен.



Рис. 1. Морфологія порошку WC–8Co (*a*) та його гранулометричний склад (*b*). Середній розмір зерен 3,92 µm.

Fig. 1. Morphology of WC–8Co powder (*a*) and its granulometric composition (*b*). Average grain size 3.92 μm.

Результати та їх обговорення. Мікроструктуру досліджували на відстані щонайменше 10 mm від зони інтенсивного ущільнення. Мікроструктура зразка, спеченого за швидкості руху 3 mm/min у діапазоні 1200...1240°С (рис. 2*a*), відповідає структурі твердого сплаву, спеченого за незначної кількості рідкої фази [14], що призводить до формування залишкової поруватості (рис. 2*a*, штрихові стрілки). Зерна карбіду вольфраму неограновані, що також свідчить про короткочасність взаємодії з розплавом. Одержані дані добре узгоджуються з літературними [14].



Рис. 2. СЕМ сплаву WC–8Co, спеченого при 1200...1240 (*a*), 1240...1280 (*b*), 1280...1320 (*c*) та 1320...1360°С (*d*) за швидкості переміщення заготовки 3 mm/min.

Fig. 2. SEM of WC–8Co hard alloy at different sintering temperatures 1200...1240 (*a*), 1240... 1280 (*b*), 1280...1320 (*c*), and 1320...1360°C (*d*) and the billet movement speed 3 mm/min.

Також можна помітити ділянки темно-сірого кольору з вихідними нерозплавленими зернами кобальту. Відсутність значної поруватості в структурі зразка може свідчити про достатню кількість рідкої фази, яка може накопичуватися в зоні інтенсивного ущільнення внаслідок руху поруватим тілом під час ІЗС, що не характерно для традиційних методів статичного спікання. Середній розмір зерен карбіду вольфраму 2,2 µm, що майже вдвічі менше, ніж розмір його порошку у вихідній суміші (див. рис. 1). У діапазоні 1240...1280°С значної зміни мікроструктури не спостерігали. Більшість зерен WC неограновані, що свідчить про початкову стадію рідкофазного спікання. Середній розмір зерен карбіду вольфраму 1,88 µm. Тобто підвищення температурного діапазону спікання до 1240...1280°С не призводить до традиційного його росту. У діапазоні 1280...1320°С зафіксували більшу кількість огранованих зерен WC, середній розмір яких майже не збільшується і становить 2,15 µm. З подальшим підвищенням температури спікання до 1320... 1360°С утворюється традиційна структура твердого сплаву. Всі зерна WC ограновані, інтенсивного огрубіння структури не виявили. Середній їх розмір 2,82 µm. Згідно з діаграмою стану [14] у цьому температурному діапазоні через достатню кількість рідкої фази відбувається рідкофазне спікання та перегруповування карбідних зерен [15]. Формування огранованих зерен забезпечує перекристалізація сплаву [16]. Відсутня також поруватість сплаву. Варто зазначити, що для всіх температур спікання в системі індукційного локального нагріву, коли

локально утворена рідка фаза рухається капілярами поруватого тіла, η-фазу, яка може виникати за швидкого охолодження, не зафіксували.

Наведено (рис. 3) мікроструктуру сплаву WC-8Co, спеченого в діапазоні 1240...1280°С за різних швидкостей переміщення заготовки в полі температурного градієнта. Зі збільшенням швидкості переміщення від 3 до 6 mm/min (рис. 4) у структурі матеріалу утворюється карбід Со₃W₃C (рис. 4b-d). З підвищенням швидкості переміщення скорочується час контакту розплаву кобальту зі зернами карбіду вольфраму, що, ймовірно, впливає на появу цієї фази.



Рис. 3. Еволюція мікроструктури сплаву WC-8Co, спеченого в інтервалі температур 1240...1280°С за різних швидкостей переміщення заготовки: a - 3 mm/min; b - 4; c - 5; d - 6 mm/min.

Fig. 3. Microstructural evolution of WC-8Co hard alloy sintered in the temperature range of 1240...1280°C and at different movement speeds of billets: a - 3 mm/min; b - 4; c - 5; d - 6 mm/min.



Fig. 4. Microstructure evolution of the WC-8Co hard alloy sintered in the temperature range of 1240...1280°C and movement speed of billets 3 mm/min: a – porous specimen; b – dense due to viscous flow; c – liquid state sintering; d – sintered alloy.

Теоретично утворення в мікроструктурі твердих сплавів η-фаз карбідів під час рідкофазного спікання можуть викликати флуктуації концентрації вуглецю [11]. Однак, як згадано раніше [17], мікроструктура твердих сплавів чутлива не лише до його вмісту, але й суттєво залежить від кількості кобальту. За швидкості переміщення заготовки 3 mm/min розплав кобальту рівномірно розподіляється в зоні нагріву та вирівнює концентраційне поле сплаву. За таких умов можливі перекристалізація, огранування та ріст розмірів зерен твердого сплаву. З підвищенням швидкості переміщення заготовки до 6 mm/min тривалість контакту розплаву кобальту та, очевидно, і рівномірність його розподілу зменшуються, що обумовлено короткочасним циклом плавлення/кристалізації. Внаслідок цього в локальному об'ємі знижується концентрація атомів кобальту, а отже, зростає імовірність утворення η-фази за сталого вмісту вуглецю.

Встановили (рис. 4), що залежно від відстані до зони інтенсивного ущільнення мікроструктура сплаву WC–8Co змінюється. Під час руху зразка в температурному полі ці зміни не притаманні традиційному спіканню та спіканню прикладанням тиску. Зокрема, мікроструктура подрібнюється через градієнт температури, який обмежує традиційні механізми перекристалізації, супроводжувані інтенсивним ростом розмірів карбідних зерен. До того ж внаслідок значної кількості рідкої фази в зоні інтенсивного ущільнення зерна перегруповуються та досить щільно упаковуються (рис. 4*d*). Однак через нетривалий контакт з розплавом росту їх розмірів вдається уникнути. До того ж відбувається подрібнення карбідних зерен (рис. 4*a*, *d*) від 3,9 до 1,9 μ m, яке супроводжується збільшенням мікротвердості HV1 з 417 до 664. У таблиці порівняно розміри зерен WC до та після спікання різними методами. Їх збільшення під час ущільнення характерне для всіх традиційних методів спікання. Водночас запропонованим методом можна уникнути росту зерен WC.

Твердий сплав	Метод спікання	Розмір зерен вихідного порошку	Розмір зерен після спікання	Література
		μm		
WC-8Co	Гаряче ізостатичне пресування	2,84	8,9	[18]
WC-8Co	Традиційне спікання без тиску	2,01	3,19	[19]
WC-6Co	Іскроплазмове спікання	0,6	2,9	[20]
WC-17Co	Вибіркове лазерне плавлення	1,4	2	[21]
WC-8Co	Індукційне зонне спікання	3,92	1,9	Наші
				результати

Вплив методу спікання на середній розмір зерен WC

ВИСНОВКИ

Запропоновано новий метод спікання твердого сплаву WC–8Со з використанням індукційного зонного нагріву поруватої заготовки, яка рухається зі заданою швидкістю 3...6 mm/min. Встановлено, що під час спікання за контрольованого температурного градієнта відбувається подрібнення вихідних зерен карбіду вольфраму, чого не вдається досягнути традиційними методами спікання. Подрібнення зерен карбіду вольфраму від 3,9 до 1,9 µm супроводжується збільшення мікротвердості HV1 сплаву з 417 до 664.

- Enhancement of the mechanical properties of ultrafine-grained WC–Co cemented carbides via the in-situ generation of VC / K. F. Wang, X. H. Yang, X. C. Deng, K. C. Chou, and G. H. Zhang // J. Alloys Compd. – 2022. – 903, № 163961. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2022.163961
- Yuan Y., Fu L., and Li J. Annealing effect on the mechanical properties of ultrafine WC-Co materials // J. of Appl. Res. and Technol. – 2017. – 15. – P. 396–401. DOI: 10.1016/J.JART.2017.03.005
- An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders / Z. Fang, P. Maheshwari, X. Wang, H. Y. Sohn, A. Griffo, and R. Riley // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2005. 23. P. 249–257. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2005.04.014
- The enhancement of the microstructure and mechanical performances of ultrafine WC-Co cemented carbides by optimizing Cr2(C,N) addition and WC particle sizes / D. Li, Y. Liu, J. Ye, X. Chen, and L. Wang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2021. – 97. – 105518. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2021.105518

- Effect of rapid cooling on microstructure and properties of nanocrystalline WC–9%Co– Cr3C2–VC cemented carbide / X. Chen, Y. Liu, J. Ye, L. Wang, and D. Li // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2022. – 109. – 105961. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2022.105961
- Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., and Gholamipour R. Sintering of WC-10%Co nano powders containing TaC and VC grain growth inhibitors // Transactions of Nonferrous Met. Soc. of China. - 2011. - 21. - P. 1080-1084. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60825-X
- Spark plasma sintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content / E. A. Lantsev, N. V. Malekhonova, A. V. Nokhrin, V. N. Chuvil'deev, M. S. Boldin, P. V. Andreev, K. E. Smetanina, Y. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Isaeva, and A. A. Murashov // J. Alloys Compd. – 2021. – 857. – 157535. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2020.157535
- Hardmetals prepared from WC–W2C eutectic particles and AlCrFeCoNiV high entropy alloy as a binder / I. Solodkyi, S. Teslia, O. Bezdorozhev, I. Trosnikova, O. Yurkova, B. Bogomol, P. Loboda // Vacuum. – 2022 – 195. – 110630. https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2021.110630
- Solodkyi I., Bogomol I., and Loboda P. High-speed electron beam sintering of WC–8Co under controlled temperature conditions // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2022. – 102. – 105730. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2021.105730
- Correlation between microstructural heterogeneity and mechanical properties of WC–Co composite additively manufactured by selective laser melting / S. Son, J. M. Park, S. H. Park, J. H. Yu, H. Kwon, and H. S. Kim // Mater. Lett. 2021. 293. 129683. DOI: 10.1016/J.MATLET.2021.129683
- Additive manufacturing of WC–Co cemented carbides: Process, microstructure, and mechanical properties / C. Chen, B. Huang, Z. Liu, Y. Li, D. Zou, T. Liu, Y. Chang, and L. Chen // Addit Manuf. 2023. 63. 103410. DOI: 10.1016/J.ADDMA.2023.103410
- Konyashin I. and Ries B. Cemented carbides. Elsevier, 2022. DOI: 10.31399/asm.hb.v16.a0002124
- Pore elimination mechanisms during 3D printing of metals / S. M. H. Hojjatzadeh, N. D. Parab, W. Yan, Q. Guo, L. Xiong, C. Zhao, M. Qu, L. I. Escano, X. Xiao, K. Fezzaa, W. Everhart, T. Sun, and L. Chen // Nature Communications. 2019. 10. P. 1–8. DOI: 10.1038/s41467-019-10973-9
- 14. Upadhyaya G. S. Cemented Tungsten Carbides Production, Properties and Testing. Westwood: Noyes Publications, 1988. P. 25.
- González Olivera C. J. R., Álvareza E. A., and García J. L. Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC–Co composites // Int. J. of Refract. Met. Hard Mater. – 2016. – 59. – P. 121–131. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.05.016
- 16. Sintering behavior and mechanical properties of Cr3C2 doped ultra-fine WC–Co cemented carbides: Experiment guided with thermodynamic calculations / H. Tian, M. Zhang, Y. Peng, Y. Du, and P. Zhou // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. 78. P. 240–246. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2018.09.014
- Effects of liquid-phase composition on its migration during liquid-phase sintering of cemented carbide / P. Fan, J. Guo, Z. Z. Fang, and P. Prichard // Metallurgical and Mater. Transactions A. 2009. 40. P. 1995–2006. DOI: 10.1007/S11661-009-9887-0/METRICS
- Preparation and sintering of WC–Co composite powders for coarse grained WC–8Co hardmetals / W. Su, Y. Sun, H. Wang, X. Zhang, and J. Ruan // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. - 2014 – 45. – P. 80–85. https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2014.04.004
- Effects of WC particle size on sintering behavior and mechanical properties of coarse grained WC-8Co cemented carbides fabricated by unmilled composite powders / Y. Sun, W. Su, H. Yang, and J. Ruan // Ceramics Int. – 2015. – 41. – P. 14482–14491. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.086
- Effects of sintering temperature on the densification of WC–6Co cemented carbides sintered by coupled multi-physical-fields activated technology / Y. Zhou, Y. Yang, G. Yang, D. Yin, Y. Qin, and J. Liu // Manuf. Rev. – 2015. – 2. – Article Number 18. https://doi.org/10.1051/MFREVIEW/2015017
- Laser-based additive manufacturing of WC-Co with high-temperature powder bed preheating / S. Fries, S. Genilke, M. B. Wilms, M. Seimann, A. Weisheit, A. Kaletsch, T. Bergs, J. H. Schleifenbaum, and C. Broeckmann // Steel Res. Int. – 2020. – 91, Is. 5. – Article number 1900511. https://doi.org/10.1002/SRIN.201900511

Одержано 26.07.2023