

11. Pasichnyi, O. O., Lavrinenko, V.I. (2019). The influence of circumferential waviness of the diamond wheel working surface on the machined surface roughness. *Journal of Superhard Materials*, 41(4), 278–280.
12. Dai, L., Chen, G., Li, M., & Yuan, S. (2022). Efficient and precision dressing of arc-shaped diamond grinding wheel by laser dressing and electrical discharge dressing. *Diamond and Related Materials*, 125, 108978.
13. Badge, J., Murphy, S., & O'Donnell, G. E. (2018). Acoustic emission in dressing of grinding wheels: AE intensity, dressing energy, and quantification of dressing sharpness and increase in diamond wear-flat size. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 125, 11–19.

УДК 669.27-935.4

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-219-230

**В. П. Бондаренко**, член-корр. НАН України; **О. О. Матвійчук**, канд. техн. наук;  
**Л. М. Солодова**, мол.наук.співроб.; **О. В. Євдокимова**, канд. техн. наук;  
**І. В. Савчук**, наук. співроб.; **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2,  
04074, м. Київ, e-mail: o.o.matviichuk@gmail.com*

### МІКРОКРИСТАЛИ WC, ВИРОЩЕНІ З WC–Co РОЗПЛАВІВ

*Представлені результати дослідження росту мікрокристалів WC у сплавах WC – 10, 40, 50, 65 % мас.% Co за температури 1800 °C та ізотермічної витримки 10 хвилин, та охолодження в печі зі швидкістю 6 °C /хв. Показано, що найбільші кристали WC, розміром більше 1000 мкм, можна отримати лише з повністю розплавленого сплаву з вмістом атомів W, C і Co близьким до рівноважного. Мікрокристали розміром до 100 мкм можуть бути отримані зі сплавів WC – 40 та 50 % мас. Co за температури дозрівання вище лінії ліквідусу.*

**Ключові слова:** мікрокристали карбіду вольфраму, вирощування, дозрівання, вольфрамо-кобальтові розплави.

#### Вступ

В роботі досліджується ріст крупних мікрокристалів WC з розміром частинок понад 200 мкм у вольфрамо-кобальтових розплавах. Отримання порошку крупних мікрокристалів WC є актуальним, тому що такі порошки використовуються як зносостійкі наповнювачі в алмазному буровому інструменті [1], композитах триботехнічного призначення [2], матеріалах для наплавки [3–5].

Ріст мікрокристалів WC досліджувався під час спікання твердих сплавів з часу їх появи. Мета таких досліджень неодноразово змінювалася: досліджувалася кінетика зростання середнього розміру зерна WC у твердих сплавах з різним вмістом зв'язуючого металу [6–15]; вплив вмісту вуглецю на розмір зерен WC [16–19]; причини та закономірності росту аномально великих зерен WC в спечених твердих сплавах [4–6]; вплив легуючих **добавок** на кінетику росту та граничні розміри мікрокристалів WC [20–22]; утворення особливо дрібних, аж до нанорозмірних зерен WC [23]. Значну увагу було приділено процесам одержання твердих сплавів з крупними (до 10 мкм) зернами [19].

В роботі [24] досліджувався процес синтезу частинок WC з розміром декамікронного діапазону та композитів на їх основі, але вони є полікристалами різного гатунку. Для отримання таких частинок у масовому виробництві в основному використовують метод карбідизації порошків W метано-водневою сумішшю за температури більше 2000°C. У цьому випадку можна отримати порошки з розміром частинок до 200 мкм. Більші за розмірами порошки отримати неможливо, оскільки частинки розміром 315-500 мкм мають значну кількість мікротріщин, а частинки розміром 500 мкм і більше розламуються навпіл виникаючими в них напругами (рис. 1).

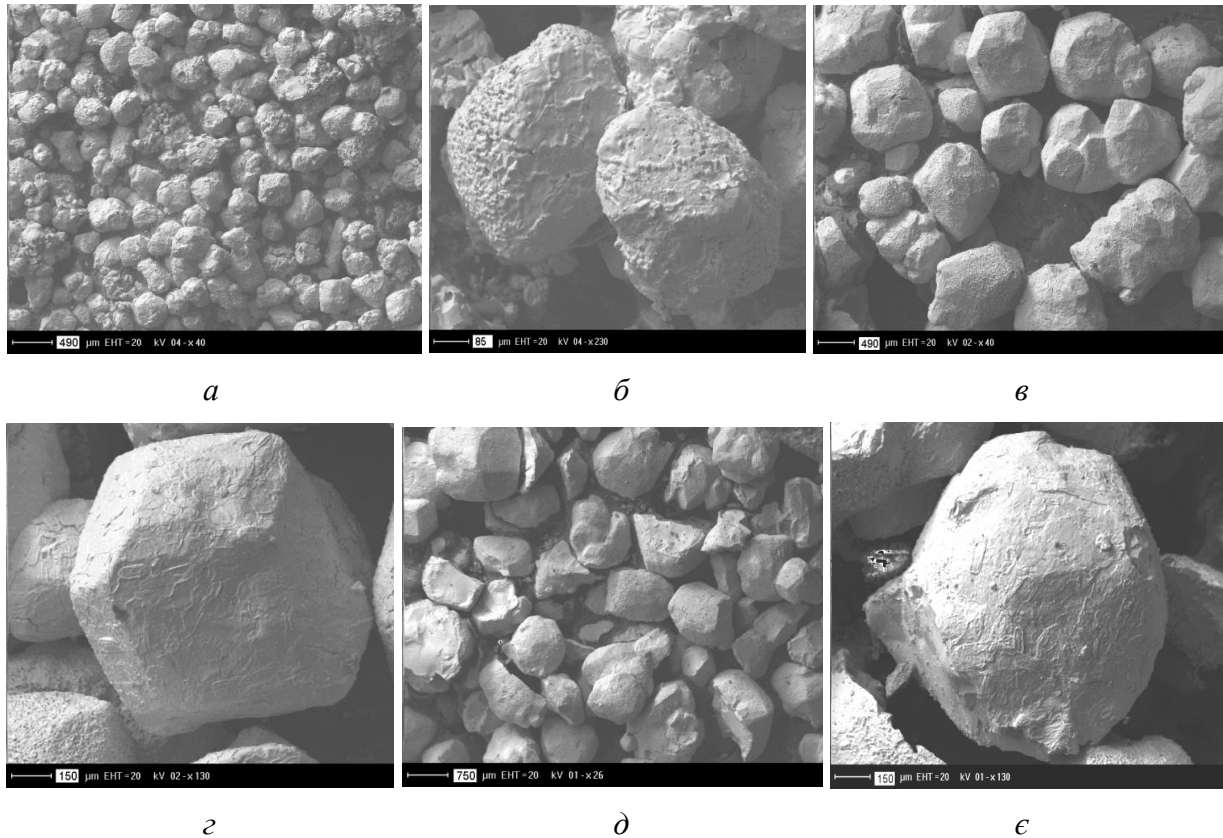


Рис. 1. Частинки карбіду вольфраму, отримані навуглецюванням частинок вольфраму в метано-водневому середовищі, частинки карбіду вольфраму з розміром зерна 125/80 мкм (а, б); 500/300 мкм (в, г); 750/500 мкм (д, е)

Про отримання крупних мікрокристалів частинок WC у промислових умовах вперше було повідомлено в [25–28]. Автори цих робіт у 1968 р. зареєстрували патент на синтез WC безпосередньо з концентратів шеелітової або вольфрамітової руди методом екзотермічної реакції алюмінію з оксидами вольфраму і заліза в присутності карбіду кальцію  $\text{CaC}_2$  [26–28].

За даними авторів [26–28], отримані цим методом частинки порошку WC мали розміри 40 меш і менше. Карбід WC мав стехіометричний склад і не містив вільного вуглецю. Перевагою методу, описаного в [26–28], було те, що окремі кристали WC досягали розміру в кілька міліметрів, маючи форму тригранної плоскої призми зі спотвореннями в місцях обмеження росту кристалів [25–28]. Недоліком способу є складна хімічна переробка продукту реакції, велика витрата карбіду кальцію та значна забрудненість порошків WC (залізом – 0,2%, титаном, танталом, ніобієм – 0,01%).

З вищесказаного випливає, що розробка нових технологій виробництва порошків досконалих мікрокристалів WC з контрольованими домішками залишається актуальною. Одним із перспективних методів отримання надвеликих (декамікронних) кристалів WC є їх масове вирощування з розчинів розплавлених металів. Наукові основи цього методу практично не розроблені.

У зв'язку з цим метою даної роботи було визначення перспективних умов отримання великих мікрокристалів WC з розплавів системи WC – Co, тому що в твердих сплавах системи WC–Co ймовірна домішка кобальту в них не є критичною.

#### Методика проведення експериментальних досліджень

Зі спрощеної псевдобінарної фазової діаграми системи WC–Co (рис. 2) випливає, що кристали WC можна вирощувати лише з розплавів, вміст кобальту в яких не повинен перевищувати його вміст в евтектичному сплаві (65– 67 % мас.).

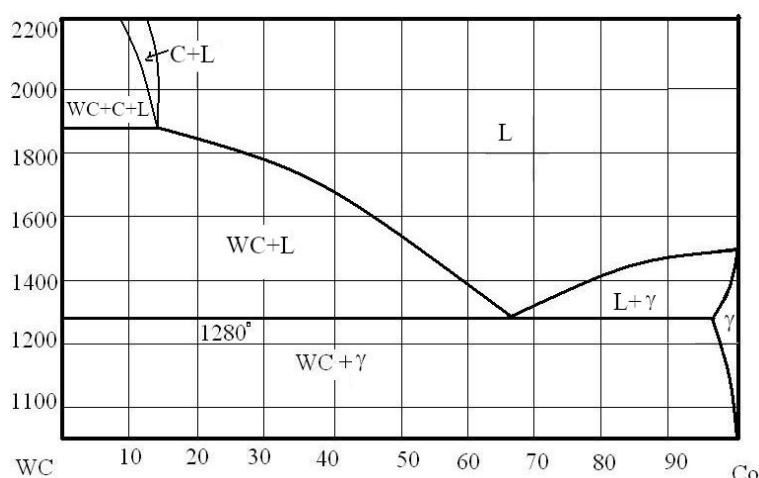


Рис. 2. Спрощена псевдобінарна фазова діаграма системи WC–Co

У цьому випадку є два варіанти: 1) вирощування з напіврозплавленого стану, коли не всі вихідні частинки WC розчинені в розплаві (область WC + L); 2) вирощування з повністю розплавленого стану (область L).

Закономірності росту зерна WC із напіврозплавленого стану досліджувалися для сплавів, що містять до 30 % мас. кобальту [19]. Є лише розрізнені відомості про розмір і форму зерен WC у сплавах, що містять 50 % мас. кобальту [29]. З наведених вище робіт випливає, що в розглянутих випадках крупні зерна WC мають, як правило, розмір до 50 мкм. Дуже рідко при експозиціях до 100 год розміри окремих зерен WC досягали 100 мкм. У зв'язку з цим такі великі зерна найчастіше відносили до аномально зростаючих. Слід підкреслити, що в цих системах росту грубі зерна WC часто мають форму тригранної призми зі зрізаними вершинами. Усічені краї, як це зазвичай буває в деяких моделях, зустрічаються дуже не часто.

Представлені дані показують, що в твердих сплавах, що містять до 30 % мас. Co і спікаються в області (WC+L) при температурах до 1500 °C, зростання зерен WC обмежується меншими зернами, що присутні в сплаві, яких в даному випадку дуже багато. Вийти з цієї ситуації для отримання частинок WC більшої та досконалішої форми можна шляхом підвищення температури та вмісту Co для входу в зону L діаграми стану (рис. 2).

У даній роботі вміст Co в сплавах становив 40, 50 і 65 мас. %. Для порівняння також використовувався сплав WC – 10 мас. % Co. Температура дозрівання зразків становила

1800 °С, що забезпечувало наявність сплавів з 40, 50 і 65 мас. % Со в області L та повне розчинення в кобальті частинок WC, а сплав WC – 10 мас. % Со знаходження в області WC + L. Витримка при температурі 1800 °С становила 10 хвилин.

#### ***Характеристика вихідних матеріалів***

В якості вихідних матеріалів використовували порошки Со та WC з розміром частинок 100 мкм та  $1,5 \pm 0,1$  мкм. Їх використовували для приготування порошкових сумішей карбиду вольфраму з вмістом кобальту 10, 40, 50 і 65 мас. %. Суміші подрібнювали в кульовому млині протягом 36 годин в етиловому спирті. Співвідношення суміші до розмельних куль було 1:3. Кількість доданого спирту: 300 мл на 1 кг суміші. Висушену після розмелу суміш просівали через сито з розміром комірки 0,1 мм.

#### ***Методика приготування дослідних зразків***

Просіяні суміші замішували в 5 % розчині синтетичного каучуку в бензині. З готових сумішей пресували зразки прямокутної форми розміром  $7 \times 7 \times 45$  мм. Тиск пресування сумішей 200 МПа; пористість необробленого зразка становила 50%. Пресовані штапики сушили при температурі 150 °С протягом 24 годин. Потім зразки поміщали на графітові пластини, пластини поміщали в графітові човники і накривали графітовою кришкою. Зразки спікали у високотемпературній печі безперервної дії з графітовим нагрівачем в атмосфері водню при температурі 1800 °С. Час ізотермічної витримки зразків при температурі спікання становив 10 хв. Після спікання зразки очищали від графіту, визначали густину гідростатичним методом і розрізали навпіл перпендикулярно найбільшій осі зразка. Одну половину зразка шліфували та полірували для дослідження за допомогою оптичного мікроскопа, іншу половинку кип'ятили в соляній кислоті протягом 8 год для видалення Со.

#### ***Металграфічний аналіз мікроструктури спечених зразків сплавів***

Поліровану поверхню зразків травили протягом 4 хв при температурі 18–20 °С реактивом Муракамі. Травлену поверхню зразків досліджували при збільшенні  $100 \times$  та  $500 \times$  за допомогою оптичного мікроскопа.

#### ***Методика видалення кобальту із зразків***

Як зазначено вище, кобальт видаляли з однієї половини зразка кип'ятінням у розчині HCl у H<sub>2</sub>O у співвідношенні 1:1 протягом 8 годин. Після травлення кобальту отриманий порошок WC висушували. Дослідження стану мікрочастин WC після травлення кобальту із зразків проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP (Німеччина).

#### **Результати експериментальних досліджень та їх обговорення**

Зображення мікроструктур отриманих сплавів приведено на рис. 3.

Після спікання форму зберегли лише штапики зі сплаву WC – 10 мас. % Со. Штапики зі сплавів WC – 40 wt % Со, WC – 50 wt % Со та WC – 65 wt % Со повністю розплавившись і набули форми витягнутих крапель. Така форма зразків повністю відповідає їх положенню на діаграмі стану: зразок WC – 10 мас. % Со знаходиться в області WC + L, а зразки WC – 40 мас. % Со, WC – 50 мас. % Со та WC – 65 мас. % Со знаходяться в області L. Значення густини зразків наведено в табл. 1.

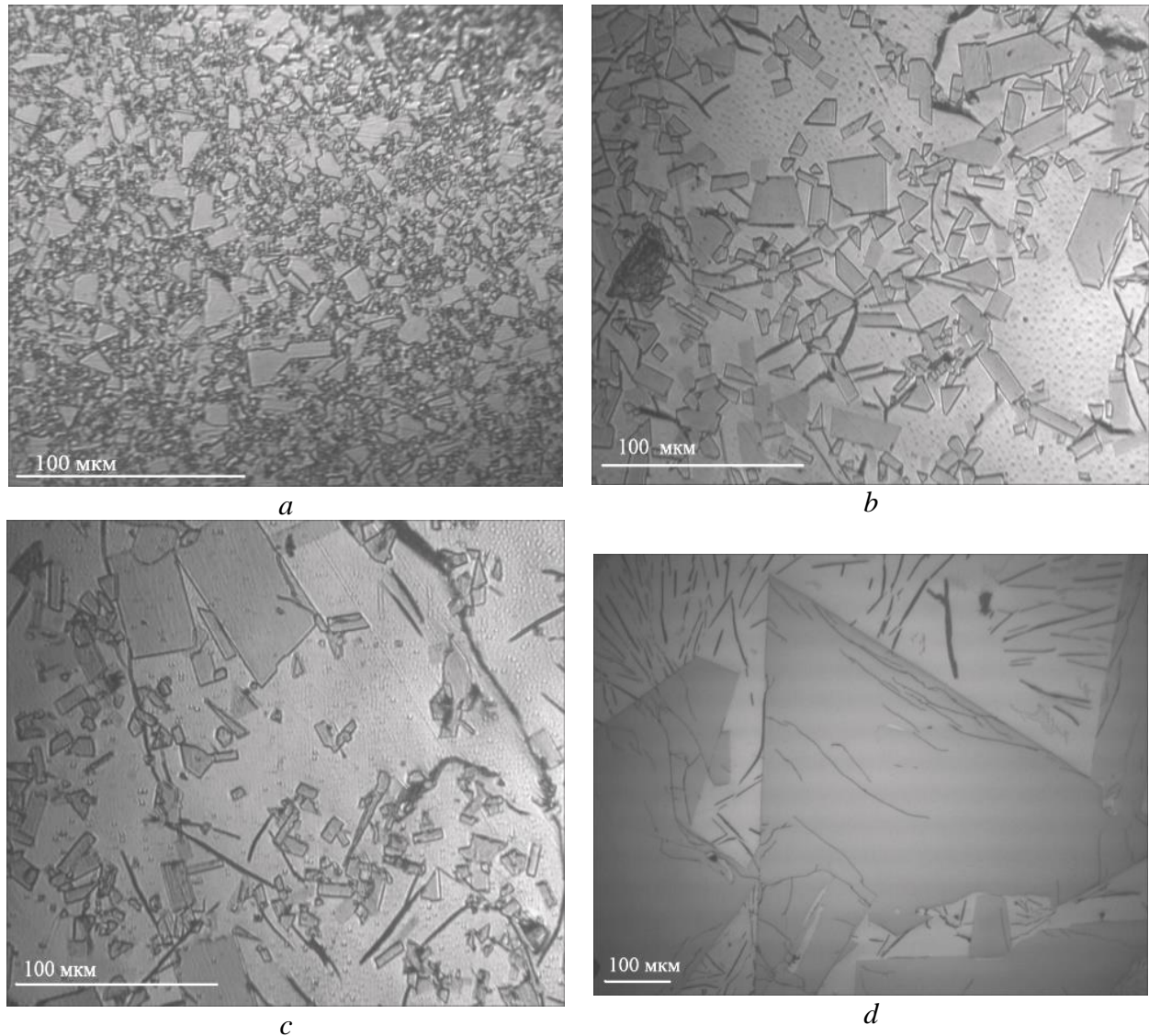


Рис. 3 Мікроструктури сплавів WC–Co, де вміст Co становить (а) 10 мас. %, (б) 40 мас. %, (в) 50 мас. %: 100× та (д) 65 мас. %: 500×, що були спечені при температурі 1800 °С та ізотермічній витримці 10 хв.

Таблиця 1. Щільність зразків зі сплавів WC – 10, 40, 50 і 65 мас. % Co, спечених при температурі 1800 °С з витримкою 10 хв.

Склад сплаву	WC – 10 wt % Co	WC – 40 wt % Co	WC – 50 wt % Co	WC – 65 wt % Co
Густина, $\gamma$ , g/cm <sup>3</sup>				
Розрахована	14,64	12,05	11,38	10,50
Спечених зразків, $\gamma$ , g/cm <sup>3</sup>	13,47	10,83	10,13	8,69

З табл. 1 видно, що густина зразків дещо нижче адитивної. Це пов'язано з тим, що на полірованих поверхнях в структурі спостерігалися окремі пори розміром до 100 мкм. Крім

того, незважаючи на високу температуру спікання, на поверхні зразків бульбашки не спостерігалися, хоча кобальт за даної температури спікання і міг частково випаровуватись. Зниження густини може бути пояснене значною кількістю пластинчастого графіту у структурі зразків WC – 40, 50 та 65 мас. % Co, що дифундував в середину сплаву з графітового оснащення. (рис. 3).

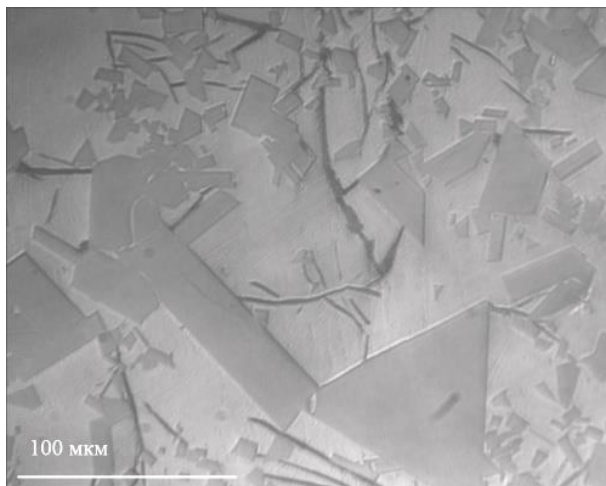


Рис. 4. Мікроструктура сплаву WC – 10 мас. % Co, спеченого при температурі 1800 °C з витримкою 10 хв; травлення 4 хв реактивом Муракамі;  $\times 500$

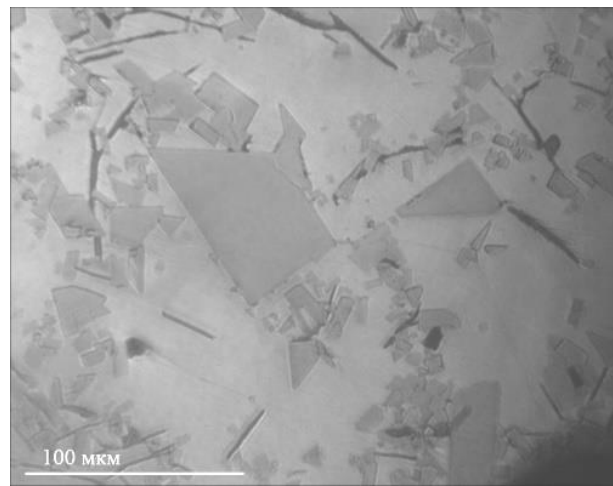
У сплавах WC – 40 мас. % Co та WC – 50 мас. % Co перерізи зерен збільшуються до 100 μm (рис. 5, а, б).

У сплаві WC – 65 мас. % Co розміри перерізу зерен WC збільшуються до 1000 μm і більше (рис. 6, а-в). Мікрокристали WC розміром  $\sim 1000$  μm, вирощені в сплаві WC – 65 мас. % Co після видалення з нього кобальту кип'ятінням у соляній кислоті, наведені на рис. 7.

Зі збільшенням вмісту кобальту в зразку кількість і розміри графітових пластинок збільшувалися, що відповідає наближенню складу зразків до точки потрійної евтектики на діаграмі W–Co–C. Кількість дрібних зерен WC зменшується зі збільшенням вмісту Co у зразку. Особливо багато дрібних зерен у сплаві WC–10 мас. % Co (рис. 3 а). Ймовірно, частина з них залишилася не перекристалізованою через рідку фазу, а частина випала в осад при розкладанні евтектичного розплаву при температурі солідусу. У сплавах WC–40 мас. % Co та WC – 50 мас. % Co дрібних зерен значно менше (рис. 3, б, в), тоді як у сплаві WC – 65 мас. % Co вони практично відсутні (рис. 3, г). Кількість і розмір крупних зерен зростає зі збільшенням вмісту кобальту. У сплаві WC–10 мас. % Co поперечні перерізи крупних зерен мають розміри до 20 μm (рис. 4).

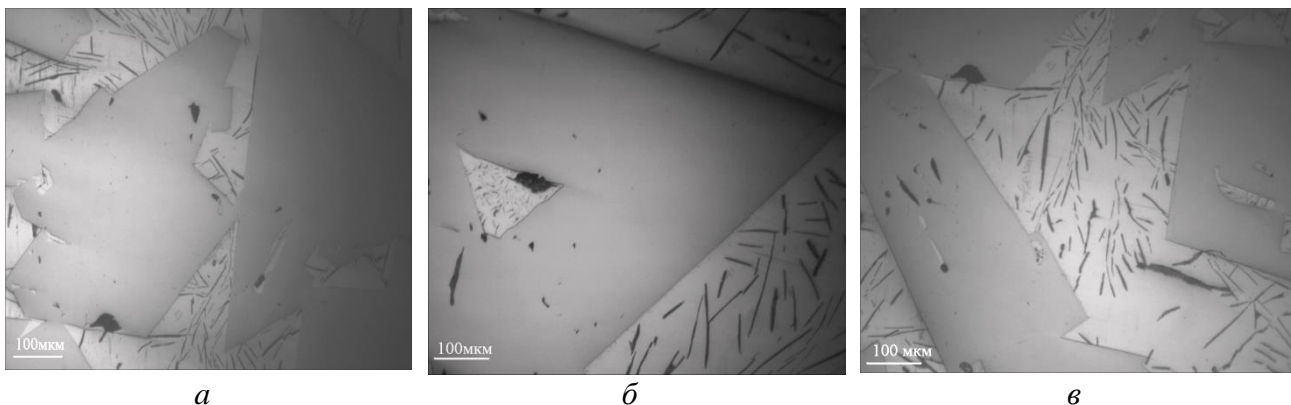


а



б

Рис. 5. Мікроструктури сплавів WC – 40 мас. % Co (а) та WC – 50 мас. % Co (б), спечених при температурі 1800 °C з витримкою 10 хв;  $\times 500$ .



а

б

в

Рис. 6. Мікроструктура сплаву WC – 65 мас. % Co, спеченого при температурі 1800 °C з витримкою 10 хвилин;  $\times 100$

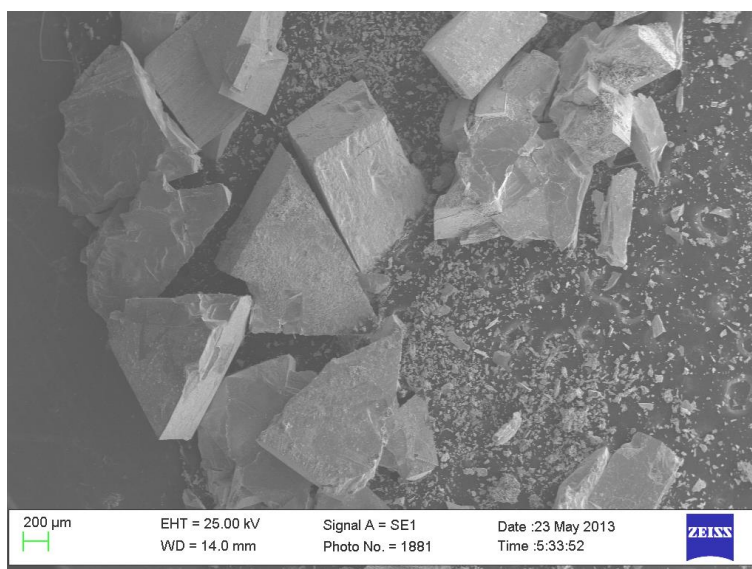


Рис. 7. Мікрокристали WC, вирощені в WC–65 мас. % Co сплаві після видалення кобальту кип'ятінням у соляній кислоті; сплав спікали при температурі 1800 °C з ізотермічної витримкою 10 хвилин)

В усіх сплавах, крім WC – 65 мас. % Co, окремі зерна є монокристалічними. При травленні реактивом Мураками протягом 1 хв в них не виявляється блоків (рис. 3–6), однак при спіканні зразків в області L з'являється підвищена схильність до утворення зростків великих зерен (рис. 6). Це пояснюється тим, що в розплаві зерна WC опускаються на дно зразка (оскільки їх густина майже в 2 рази перевищує густину розплаву) і зростаються. Зразок WC – 10 мас. % Co, який не повністю розплавився і зберіг свою форму, також містить зрощення зерен WC, але вони розкидані по об'єму зразка майже рівномірно (див. рис. 4). Останнє вказує на те, що крупні зерна WC ростуть у тих частинах зразка, де є підвищений вміст кобальту, оскільки кобальт не може мігрувати з дрібнозернистої ділянки сплаву в крупнозернистий розплав.

Зі збільшенням вільного об'єму розплаву WC–Co швидкість росту кристалів зростає до 40 разів (від 0,04 до 1,5 мкм/с), тобто швидкість росту кристалів WC не обмежується дифузійною швидкістю атомів W і C у рідкій фазі. Основними перешкодами в процесі росту кристалів є їх зустріч

один з одним і швидкість зародження центрів кристалізації. Чим більше в сплаві атомів W і C, тим більша ймовірність появи зародків WC при охолодженні, тим більше крупних зерен в одиниці об'єму розплаву і тим менше їх розміри. З встановленої закономірності випливає, що для отримання найбільших зерен WC необхідно використовувати розплави з близьким до евтектики вмістом W і C, а для отримання порошків з розміром частинок  $\sim 50$  мкм необхідно використовувати сплави з вмістом W і C, близьким при  $1800^\circ\text{C}$  до лінії ліквідусу.

### Висновки

На основі проведених досліджень умов швидкого утворення мікрокристалів WC, розміром від 50 до 1000 мкм, шляхом кристалізації з розплаву WC-Co показано, що:

1. Швидкість росту мікрокристалів WC з рівноважного розплаву WC-Co-C не обмежена дифузією атомів W і C: чим більше вільний об'єм розплаву WC-Co-C, тим вище швидкість росту.

2. Для отримання мікрокристалів карбиду вольфраму розміром більше 1000 мкм найбільш перспективним є метод вирощування з повністю розплавленого сплаву, коли вміст атомів W, C і Co близький до рівноважного, наприклад, 65 % Co, 32,8 % W, 2,2 % C, що забезпечується розміщенням сплаву на графітовому оснащенні і нагріванням його до  $1800^\circ\text{C}$ ; це забезпечує перегрів розплаву вище лінії ліквідусу понад  $500^\circ\text{C}$ .

3. Зі сплавів WC – 40 та 50 % мас. Co можна виростити мікрокристали розміром до 100 мкм за тих самих умов спікання.

4. Через те, що великі мікрокристали WC опускаються на дно розплаву, склад розплаву зміщується в заевтектичну область, тому для подальшого вирощування мікрокристалів WC, що осіли на дно, необхідно багаторазово перевертати зразок сплаву догори дном із додаванням щоразу нової порції дрібнодисперсного порошку WC у кількості до 30 % мас. від маси сплаву WC-65 % Co.

5. Для більш точного визначення природи утворення зародків WC у розплаві WC-Co необхідні додаткові спеціальні дослідження.

V. P. Bondarenko, O. O. Matviichuk, L. M. Solodova,  
O. V. Ievdokymova, I. V. Savchuk, V. N. Tkach

*V. M. Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine*

### THE WC MICROCRYSTALS GROWN FROM THE WC-Co MELTS

*The results of the research on the growth of WC microcrystals in WC alloys – 10, 40, 50, 65 % wt. Co at a temperature of  $1800^\circ\text{C}$  and isothermal holding for 10 minutes, and cooling in a furnace at a rate of  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  are presented. It is shown that the largest WC crystals, larger than  $1000\ \mu\text{m}$ , can be obtained only from a completely molten alloy with a content of W, C, and Co atoms close to equilibrium. Microcrystals up to  $100\ \mu\text{m}$  in size can be obtained from WC alloys – 40 and 50 % wt. Co at ripening temperatures above the liquidus line.*

**Key words:** tungsten carbide microcrystals, growing, ripening, tungsten-cobalt melts.

### Література

1. Исонкин А. М., Матвейчук А. А. Использование карбида вольфрама газофазной карбидизации для повышения износостойкости алмазосодержащих материалов породоразрушающего инструмента. *Форум гірників – 2015*: матеріали міжнародної конференції, 30 вересня – 3 жовтня 2015 р., м. Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2015. Т.3. С. 70–76.
2. Матвійчук О. О. Формування мезоструктурних композицій в парах тертя. Огляд.

- Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2024. Том 61, № 3. – С.78–84.
3. Chivavibul P., Watanabe M., Kuroda S., & Shinoda K. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–Co coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, N 3. P. 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.026>
  4. Lee K.-j, Kim D. Effect of Tungsten Carbide Morphology, Quantity, and Microstructure on Wear of a Hardfacing Layer Manufactured by Plasma Transferred Arc Welding. *Metals*. 2021. Vol. 11. N 12. P. 2035. <https://doi.org/10.3390/met11122035>
  5. Zhou Y., Liu R., Liu H., Yan Y., Zhang L., Zhou W., Yu W., & Dong C. F. Influence of tungsten carbide raw materials to microstructure and wear performance on PTA hard-facing materials with its micro-mechanism analysis. // *Surface and Coatings Technology*, 2023, Vol. 454. – p. 129200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129200>
  6. Adelsköld V., Sundelin A., & Westgren A. Carbide in kohlenstoffhaltigen Legierungen von Wolfram und Molybdän mit Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel. // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1933, 212(4). – P. 401–409. <https://doi.org/10.1002/zaac.19332120409>
  7. Kieffer R., Benesovsky F. *Hartstoffe*, Springer-Verlag. Wien. 1963. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-7151-6>
  8. Park Y. J., Hwang N. M., & Yoon D. Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27(9). – P. 2809–2819. <https://doi.org/10.1007/BF02652373>
  9. Kishino J., Nomura H., Shin S.-G., Matsubara H., & Tanase T. Computational study on grain growth in cemented carbides // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20(1). – P. 31–40. [https://doi.org/10.1016/s0263-4368\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/s0263-4368(01)00068-3)
  10. Sommer M., Schubert W.-D., Zobetz E., & Warbichler P. On the formation of very large WC crystals during sintering of ultrafine WC–Co alloys // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20(1). – P. 41–50. [https://doi.org/10.1016/s0263-4368\(01\)00069-5](https://doi.org/10.1016/s0263-4368(01)00069-5)
  11. Adorjan A., Schubert W.-D., Schön A., Bock A., & Zeiler B. WC grain growth during the early stages of sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, 24(5). –P. 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.11>
  12. Sun L., Jia C.-C., & Xian M. A research on the grain growth of WC–Co cemented carbide // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, 25(2). –P. 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.03.0>
  13. Lay S., Allibert C. H., Christensen M., & Wahnström G. Morphology of WC grains in WC–Co alloys // *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 486(1-2). –P. 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.019>
  14. Wang X., Fang Z. Z., & Sohn H. Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26(3). –P. 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.04.0>
  15. Wang X., Fang Z. Z., Sohn H. Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008. Vol. 26, N 3. P. 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.04>
  16. Kim S., Han S.-H., Park J.-K., & Kim H.-E. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering. *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48, N 5. P. 635–639. [https://doi.org/10.1016/s1359-6462\(02\)00464-5](https://doi.org/10.1016/s1359-6462(02)00464-5)
  17. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Dorn F., Sologubenko A., & Weirich

- T. On the mechanism of WC coarsening in WC–Co hardmetals with various carbon contents. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27, N 2. P. 234–243. <https://doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.09.001>
18. Delano A., Lay S. Evolution of the WC grain shape in WC–Co alloys during sintering: Effect of C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, Vol. 27, N 1. P. 140–148. <https://doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.06.00>
19. Borgh I., Hedström P., Borgenstam A., Ågren J., Odqvist J. Effect of carbon activity and powder particle size on WC grain coarsening during sintering of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014, Vol. 42. P.30–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.10.004>
20. Lee, H. R., Kim, D. J., Hwang, N. M., Kim, D.-Y.. Role of Vanadium Carbide Additive during Sintering of WC-Co: Mechanism of Grain Growth Inhibition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86, N 1. P. 152–154. <https://doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03293.x>
21. Yin C., Peng Y., Ruan J., Zhao L., Zhang R., Du Y. Influence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and VC Content on WC Grain Size, WC Shape and Mechanical Properties of WC–6.0 wt. % Co Cemented Carbides. *Materials*. 2021. Vol. 14, N 6. P. 1551. <https://doi:10.3390/ma14061551>
22. Zeng H., Liu W., Wei C. Influence of Ru on the microstructure and performance of WC–Co cemented carbides. *Materials Science and Technology*. 2022. Vol. 38, N 13. P. 940–946. <https://doi:10.1080/02670836.2022.2067677>
23. Schubert, W.-D. Ultrafine- and Nano-Grained Hardmetals: State-of-the-Art – their Properties and Applications. *Modern Hardmetals* / Ed. N.V. Novikov. Kiev: National Academy of Sciences of Ukraine, 2008. P. 199–212.
24. Bondarenko V. P., Andreyev I. V., Savchuk I. V., Matviichuk O. O., Ievdokymova O. V., Galkov A. V. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 39. P. 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.018>.
25. Takahachi T., Freise E. J. Determination of the slip systems in single crystals of tungsten monocarbide. *Philosophical Magazine*. 1965, Vol. 12, N 115. P. 1–8. <https://doi.org/10.1080/14786436508224941>
26. Process for Preparing Tungsten Monocarbide: pat. 3379503 US: 423/53. № 24018795; fill. 12.11.1965; publ. 23.04.1968.
27. Smith E. N. Macro process for direct production of tungsten monocarbide. *Metal Powder Report*. 1980. Vol. 35, N 2. P. 53–54.
28. Smith E. N. Tungsten carbide: Crystals by the ton. *Journal of Crystal Growth*. 1988. Vol. 89, N 1. P. 75–79. [https://doi.org/doi:10.1016/0022-0248\(88\)90074-7](https://doi.org/doi:10.1016/0022-0248(88)90074-7)
29. Sun F., Chen X., Zhao Z. Synthesis of monocrystalline tungsten carbide powder in carbon saturated cobalt melt. *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, N 7. P. 8716–8719. <https://doi:10.1016/j.ceramint.2018.02.05>

Надійшла 24.09.24

## References

1. Isonkin, A., M., Matveichuk, A., A. (2015). Ispolzovanie karbida volframa hazofaznoi karbidizatsii dlia povysheniia iznosostoykostialmazosoderzhashchikh materialov porodorazrushayushcheho instrumenta [Use of has-phase carbidization tungsten carbide to improve wear resistance of diamond-containing materials of rock-cutting tools]. *Forum hirnykiv-2015 – Miners' Forum* (s. 70–76). Natsionalnyi hirnychyi universytet [in Russian].

2. Matviichuk, O. O. (2024). Formuvannya mezostrukturnykh kompozytsiy v parakh tertia (Ohliad) [Formation of mesostructural compositions in friction pairs. Review]. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv – Physical and chemical mechanics of materials*, 61(3), 78–84.
3. Chivavibul, P., Watanabe, M., Kuroda, S., & Shinoda, K. (2007). Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(3), 509–521.
4. Lee, K.-j, & Kim, D. (2021). Effect of Tungsten Carbide Morphology, Quantity, and Microstructure on Wear of a Hardfacing Layer Manufactured by Plasma Transferred Arc Welding. *Metals*, 11(12), 2035.
5. Zhou, Y., Liu, R., Liu, H., et al. (2023). Influence of tungsten carbide raw materials to microstructure and wear performance on PTA hard-facing materials with its micro-mechanism analysis. *Surface and Coatings Technology*, 454, 129200.
6. Adelsköld, V., Sundelin, A., & Westgren, A. (1933). Carbide in kohlenstoffhaltigen Legierungen von Wolfram und Molybdän mit Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 212(4), 401–409.
7. Kieffer, R., & Benesovsky, F. (1963). *Hartstoffe*. Springer-Verlag.
8. Park, Y. J., Hwang, N. M., & Yoon, D. Y. (1996). Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. *Metallurgical and Materials Transactions, A*, 27(9), 2809–2819.
9. Kishino, J., Nomura, H., & Shin, S.-G., (2002). Computational study on grain growth in cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20(1), 31–40.
10. Sommer, M., Schubert, W.-D., Zobetz, E., & Warbichler, P. (2002). On the formation of very large WC crystals during sintering of ultrafine WC–Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20(1), 41–50.
11. Adorjan, A., Schubert, W. D., Schön, et al. (2006). WC grain growth during the early stages of sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(5), 365–373.
12. Sun, L., Jia, C.-C., & Xian, M. (2007). A research on the grain growth of WC–Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(2), 121–124.
13. Lay, S., Allibert, C. H., Christensen, M., & Wahnström, G. (2008). Morphology of WC grains in WC–Co alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 486(1-2), 253–261.
14. Wang, X., Fang, Z. Z., & Sohn, H. Y. (2008). Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(3), 232–241.
15. Wang, X., Fang, Z. Z., & Sohn, H. Y. (2008). Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(3), 232–241.
16. Kim, S., Han, S.-H., Park, J.-K., & Kim, H.-E. (2003). Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering. *Scripta Materialia*, 48(5), 635–639.
17. Konyashin, I., Hlawatschek, S., Ries, B., et al. (2009). On the mechanism of WC coarsening in WC–Co hardmetals with various carbon contents. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2), 234–243.
18. Delano, A., & Lay, S. (2009). Evolution of the WC grain shape in WC–Co alloys during sintering: Effect of C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(1), 140–148.
19. Borgh, I., Hedström, P., Borgenstam, A., et al. (2014). Effect of carbon activity and powder

- particle size on WC grain coarsening during sintering of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 42, 30–35.
20. Lee, H. R., Kim, D. J., Hwang, N. M., & Kim, D.-Y. (2003). Role of Vanadium Carbide Additive during Sintering of WC-Co: Mechanism of Grain Growth Inhibition. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1), 152–154.
  21. Yin, C., Peng, Y., Ruan, J., et al. (2021). Influence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and VC Content on WC Grain Size, WC Shape and Mechanical Properties of WC–6.0 wt. % Co Cemented Carbides. *Materials*, 14(6), 1551.
  22. Zeng H, Liu W, & Wei C. (2022). Influence of Ru on the microstructure and performance of WC-Co cemented carbides. *Materials Science and Technology*. 38(13):940-946.
  23. Schubert, W.-D. (2008). Ultrafine- and Nano-Grained Hardmetals: State-of-the-Art – their Properties and Applications. N. V. Novikov (Ed.), *Modern Hardmetals*. (p. 199–212). National Academy of Sciences of Ukraine.
  24. Bondarenko, V. P., Andreyev, I.V., Savchuk, I.V., et al. (2013). Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC, International. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39, 18–31.
  25. Takahachi, T., & Freise, E. J. (1965). Determination of the slip systems in single crystals of tungsten monocarbide. *Philosophical Magazine*, 12(115), 1–8.
  26. McKenna P.M. (1968). *US Patent 3379503. 423/53. Process for Preparing Tungsten Monocarbide.* (US Patent 3379503)
  27. Smith, E.N. (1980). Macro process for direct production of tungsten monocarbide. *Metal Powder Report*, 35(2), 53–54.
  28. Smith, E. N. (1988). Tungsten carbide: Crystals by the ton. *Journal of Crystal Growth*, 89(1), 75–79.
  29. Sun, F., Chen, X. & Zhao, Z. (2018). Synthesis of monocrystalline tungsten carbide powder in carbon saturated cobalt melt. *Ceramics International*. 44(7), 8716–8719.

УДК 621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-230-235

**Н. В. Литошенко**, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074 м. Київ, Україна, e-mail: lytmat@ukr.net*

### **АПРОКСИМАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОТРИМАНОЇ КІНЕТИКИ УЩІЛЬНЕННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ WC-15%Co, WC-25%Co НА ЗАКЛЮЧНІЙ СТАДІЇ ВІЛЬНОГО СПІКАННЯ**

*Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб отримати аналітичні вирази для апроксимації експериментальної кінетики ущільнення під час спікання твердих сплавів WC–15%Co і WC–25%Co. Параметри аналітичної моделі визначити з умови найкращої відповідності її експериментальній залежності швидкості лінійної усадки від часу.*

*Встановлено, що функцією об'ємного вмісту кобальту і температури рідкофазної стадії є параметр В.*

**Ключові слова:** *тверді сплави WC–15%Co, WC–25%Co, кінетика ущільнення, аналітичний вираз.*