



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-28-39>

Научная статья
Research article



Управление концентрацией углерода и характеристиками твердого сплава WC–6Co с помощью различных пластификаторов и добавок сажи или графита

М. И. Дворник , Е. А. Михайленко

Хабаровский федеральный исследовательский центр
Дальневосточного отделения Российской академии наук
Россия, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

 maxxxx80@mail.ru

Аннотация. С помощью различных пластификаторов и добавок свободного углерода можно не только повышать формуемость и прессуемость заготовок твердосплавных изделий, но и управлять концентрацией углерода. В работе исследовано влияние концентрации (1, 2, 4 %) пластификаторов (каучук, ПЭГ-4000, парафин) и добавок графита и сажи на фазовый состав, плотность, пористость, твердость и вязкость разрушения изделий, полученных из порошковой смеси WC–6%Co, содержащей недостаточное количество углерода. Установлено, что при увеличении концентрации каучука на 1 % содержание углерода повышается на 0,2 %. Добавление сажи и графита приводит к эквивалентному росту доли углерода. Использование графита для увеличения концентрации углерода нецелесообразно, так как он неравномерно распределяется по объему образца, что снижает его характеристики. Применение парафина и полиэтиленгликоля в качестве пластификаторов не вызывает заметных изменений концентрации углерода, фазового и химического составов получаемых твердосплавных изделий. Разработаны эмпирические зависимости, которые позволяют прогнозировать содержание углерода, фазовый состав, плотность, твердость и вязкость разрушения получаемых твердосплавных изделий в зависимости от исходной доли углерода и концентрации пластификаторов или добавляемой сажи. Разработаны закономерности, описывающие рост твердости при увеличении концентрации η-фазы и снижение твердости при повышении содержания свободного углерода. Применение 1 % каучука в роли пластификатора и 0,1 % сажи в качестве добавки восполняет недостаток углерода (0,39 %) в заготовках среднезернистого сплава WC–6Co и повышает вязкость разрушения с 8,4 (сплав без пластификатора) до 12,2 МПа·м^{1/2} (для каучука) и 12,7 МПа·м^{1/2} (при использовании сажи). При этом сохраняется высокая твердость образцов ($HV = 1420$ и 1410 соответственно).

Ключевые слова: твердый сплав, пластификатор, каучук, парафин, концентрация углерода, твердость, вязкость разрушения

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ХФИЦ ДВО РАН (№ 075-00399-26-00).

Для цитирования: Дворник М.И., Михайленко Е.А. Управление концентрацией углерода и характеристиками твердого сплава WC–6Co с помощью различных пластификаторов и добавок сажи или графита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):28–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-28-39>

Control of carbon content and properties of WC–6Co cemented carbide using different plasticizers and carbon black or graphite additives

M. I. Dvornik , E. A. Mikhailenko

Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
153 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680042, Russia

 maxxxx80@mail.ru

Abstract. Different plasticizers and free-carbon additives, can be used not only to improve the formability and compactability of cemented carbide blanks but also to control carbon content. This study examined the effect of plasticizer content of 1, 2, and 4 % for rubber, PEG-4000, and paraffin, as well as graphite and carbon black additives, on the phase composition, density, porosity, hardness, and fracture toughness of products obtained from a WC–6Co powder mixture with insufficient carbon content. An increase in rubber content by 1 % increased the carbon content by 0.2 %. The addition of carbon black and graphite resulted in an equivalent increase in carbon content. Graphite is unsuitable for increasing carbon content because it is distributed unevenly throughout the sample volume, which reduces the material properties. Paraffin and polyethylene glycol used as plasticizers did not cause noticeable changes in carbon content or in the phase and chemical composition of the resulting cemented carbide products. Empirical relationships were developed to predict the carbon content, phase composition, density, hardness, and fracture toughness of the resulting cemented carbide products depending on the initial carbon content and the content of plasticizers or added carbon black. Relationships were also established describing the increase in hardness with increasing η -phase content and the decrease in hardness with increasing free-carbon content. The use of 1 % rubber as a plasticizer and 0.1 % carbon black as an additive compensated for the carbon deficiency of 0.39 % in the medium-grained WC–6Co cemented carbide blanks and increased fracture toughness from 8.4 MPa·m^{1/2} for the alloy without a plasticizer to 12.2 MPa·m^{1/2} with rubber and 12.7 MPa·m^{1/2} with carbon black. High hardness was retained in both cases, with *HV* values of 1420 and 1410, respectively.

Keywords: cemented carbide, plasticizer, rubber, paraffin, carbon content, hardness, fracture toughness

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (No. 075-00399-26-00).

For citation: Dvornik M.I., Mikhailenko E.A Control of carbon content and properties of WC–6Co cemented carbide using different plasticizers and carbon black or graphite additives. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):28–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-28-39>

Введение

Вольфрамкобальтовый (WC–Co) твердый сплав был и остается наиболее широко применяемым инструментальным материалом [1–4]. В промышленности изделия из твердого сплава производят с помощью методов порошковой металлургии [5]. Технология производства включает в себя получение гранулированных порошковых смесей, прессование заготовок и спекание изделий. В качестве исходного сырья используются смеси порошков твердого сплава со специальными текучими или легкоплавкими материалами (пластификаторами). Такой подход позволяет организовать массовое производство изделий. Для обеспечения необходимой текучести и снижения давления прессования приходится увеличивать концентрацию пластификатора. В качестве пластификаторов применяются каучук, парафин, полиэтиленгликоль и другие материалы. Пластификаторы наряду с повышением текучести, формруемости и прессуемости заготовок могут при-

водить к повышению пористости или увеличению концентрации углерода, что обуславливает снижение твердости, вязкости разрушения и прочности изделий. Для того чтобы выбрать оптимальный пластификатор, требуются данные о его влиянии на состав, структуру и свойства получаемых изделий.

Одна из проблем производства современных твердых сплавов заключается в возникновении дефицита углерода в исходных порошках, что приводит к формированию η -фазы ($\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$) при спекании [3–11]. Недостаток углерода выявляется при хранении порошков [12; 13], добавлении в состав оксидов, а также в случае использования высокоэнтропийных сплавов в качестве связки [14–16]. Образование η -фазы приводит к росту пористости, снижению предела прочности, вязкости разрушения, усталостной прочности и износостойкости твердых сплавов [13; 17–19]. Для решения проблемы дефицита углерода спекание можно проводить в атмосфере угарного газа или метана [13; 20–25], однако это требует непрерывного контроля, что затрудняет

получение необходимого результата. Более простой путь повышения содержания углерода – увеличение концентрации пластификатора либо добавление углерода в виде сажи [26; 27] или графита [11] в исходную порошковую смесь. Работ по изучению влияния пластификаторов и добавок сажи и графита на состав и свойства получаемых сплавов авторами не найдено. Это затрудняет применение данных методик для решения указанных проблем.

Для дальнейшего развития технологии производства твердых сплавов проведена работа по исследованию влияния концентрации различных пластификаторов и добавок сажи и графита на содержание углерода, плотность, твердость, вязкость разрушения и прочность изделий из твердого сплава.

Методика исследования

В качестве исходного сырья использовали среднедисперсный порошок WC + 6 % Co (Кировоградский завод твердых сплавов, Россия); три вида пластификатора – каучук синтетический бутадиеновый (марка В, АО «Воронежсинтезкаучук», Россия), пищевой парафин П-2 (ГОСТ 23683-89, ООО ПКФ «ХимАвангард», Россия) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000, АО «РЕАХИМ», Россия); графит (ГСМ-1, ГОСТ 17022-81, «ФерусХимия», Россия) и сажу

Таблица 1. Вид и концентрации пластификатора и добавок углерода в образцах

Table 1. Type and content of plasticizer and carbon additives in the samples

Образец	Пластификатор		Добавляемый углерод	
	Вид	Концентрация, %	Вид	Содержание, %
1	–	0	–	–
2	Каучук	1	–	–
3	Каучук	2	–	–
4	Каучук	4	–	–
5	Парафин	1	–	–
6	Парафин	2	–	–
7	Парафин	4	–	–
8	ПЭГ-4000	1	–	–
9	ПЭГ-4000	2	–	–
10	ПЭГ-4000	4	–	–
11	Каучук	1	Сажа	0,1
12	Каучук	1	Сажа	0,2
13	Каучук	1	Сажа	0,4
14	Каучук	1	Графит	0,1
15	Каучук	1	Графит	0,2
16	Каучук	1	Графит	0,4

(П-804Т, ТУ 38-1154-88, ЗАО «Электроуглинский завод технического углерода», Россия). В табл. 1 представлены все полученные и исследуемые образцы твердого сплава.

Перед добавлением пластификаторов определяли концентрацию углерода в исходных порошках. Каучук и парафин вводили в виде их 10 %-ного раствора в бензине (марки БР-2, АРИКОН, Россия), полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000) – в виде 30 %-ного раствора в изопропиловом спирте (ГОСТ 9805-84, НЕРС+, Россия). Смешивали порошок твердого сплава с растворами пластификаторов с помощью прецизионного электрического миксера модели JJ-1 (Pioway Medical Lab Equipment, Китай). Гранулы получали продавливанием полученной массы через сито с размером ячейки 500 мкм. Прессование гранул проводили в пресс-форме из закаленной стали при давлении 200 МПа на испытательном прессе ИП-250М-авто (ЗАО «ЗИПО», Россия). В итоге получили заготовки образцов со средними размерами 24×8×7 мм.

Спекание образцов осуществляли в два этапа – отгонка пластификатора и окончательное спекание. Сначала нагревали образцы от 20 до 500 °С со скоростью нагрева 1 °С/мин в течение 8,5 ч в вакуумной трубчатой печи (CARBOLITE, Англия), в ходе чего происходило термическое разложение пластификатора с образованием газообразных продуктов. Низкая скорость нагрева обеспечивала постепенное удаление продуктов распада пластификатора без образования крупных пор. Затем при нагреве от 500 до 1000 °С со скоростью 4 °С/мин в течение 2 ч завершали отгонку пластификатора (рис. 1, а). После отгонки и частичного разложения пластификатора измеряли концентрацию углерода в образцах. Далее проводили окончательное спекание образцов при $t = 1450$ °С в течение 1 ч в вакууме в вакуумной трубчатой печи (модель CY-T1700-501-T, CY Scientific Instrument, Китай) (рис. 1, б).

Спеченные образцы шлифовали в размер 20×6,5×5,25 мм. После полирования исследовали

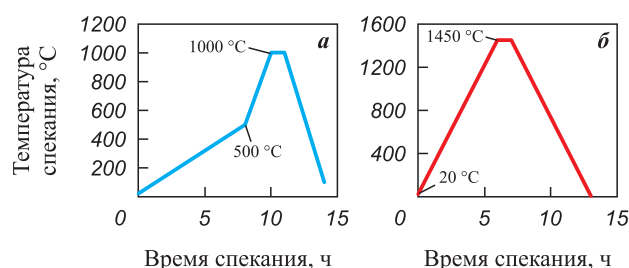


Рис. 1. Температурная программа спекания образцов
а – отгонка пластификатора; б – окончательное спекание образцов

Fig. 1. Temperature program for sample sintering
а – plasticizer removal; б – final sample sintering

их плотность, прочность, твердость и вязкость разрушения. Изучали микроструктуры полученных образцов на оптическом и электронном микроскопах (Альтами MET 3 АПО, Россия и Tescan Vega от компании «Tescan Orsay Holding», Чехия). Гранулометрический состав исходных порошков устанавливали с помощью лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22» (MicroTec Fritsch, Германия). Концентрацию углерода в порошковых смесях и спекаемых образцах определяли на анализаторе EMIA-320V2 (HORIBA, Япония) методом сжигания навесок в высокочастотной печи с последующим выявлением образовавшихся газов на ИК-детекторах. Прочность измеряли по ГОСТ 20019-74 (ИСО 3327-82) с помощью пресса ИП-250М (Россия). Твердость образцов оценивали на твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 30 кгс. Вязкость разрушения рассчитывалась методом Палмквиста (ISO 28079) с использованием уравнения Шетти:

$$K_{1c} = 0,0028 \sqrt{\frac{HV \cdot P}{\Sigma l}}, \quad (1)$$

где K_{1c} – вязкость разрушения, HV – твердость по Виккерсу, P – нагрузка, Σl – длина трещины.

Результаты и их обсуждение

Гранулометрический анализ подтвердил, что используемая в работе порошковая смесь WC + 6 % Co состоит из частиц со средним размером 3,5 мкм (рис. 2, а). Состав сажи включает наноразмерные частицы, собранные в агломераты, средний диаметр которых составляет 9,5 мкм (рис. 2, б). Графит содержит частицы со средним размером 246,9 мкм (рис. 2, в).

В процессе отгонки пластификатора при $t = 20 \div 1000$ °С давление в печи постепенно снижалось с 40 до 10 Па. На этапе окончательного спекания образцов давление в трубке печи не превышало 10 Па, что однозначно указывает на полное удаление и/или разложение пластификаторов.

В полученном без применения пластификатора образце l концентрация углерода составила $\omega_C = 5,37$ %, что заметно меньше минимальной концентрации $\omega_C = 5,68$ %, необходимой для попадания в двухфазную область WC + Co, которая будет показана и рассчитана далее. То есть используемый порошок потерял как минимум 0,31 % углерода при хранении и на начальной стадии спекания в результате восстановления оксидов, образованных при контакте с воздухом.

Анализ на углерод показал, что увеличение концентрации каучука и ПЭГ ведет к повышению доли

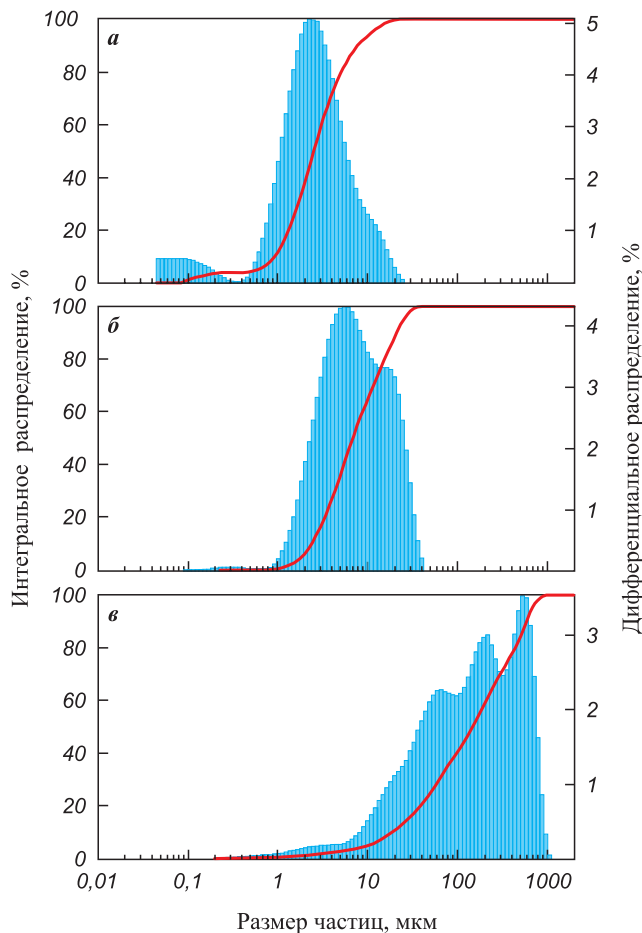


Рис. 2. Гранулометрический состав исходных порошков
 а – смесь WC + 6 % Co, б – сажа, в – графит

Fig. 2. Particle size distribution of the initial powders
 а – WC + 6 % Co mixture, б – carbon black, в – graphite

углерода в образцах (рис. 3, а) из-за того, что некоторая часть пластификатора при отгонке разлагается до свободного углерода, который сохраняется в образце. Особенно сильно растет концентрация углерода при

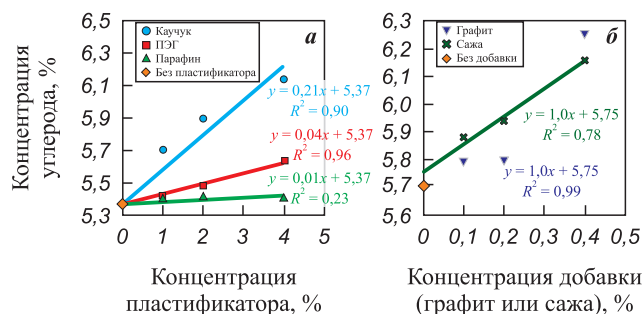


Рис. 3. Зависимость концентрации углерода от концентрации пластификаторов в исходной смеси (а) и от добавок графита или сажи в исходную смесь (б)

Fig. 3. Carbon content as a function of plasticizer content in the initial mixture (а) and graphite or carbon black content in the initial mixture (б)

разложении каучука. В среднем каждый процент каучука добавляет в образец 0,2 % углерода, т.е. в среднем 20 % массы каучука сохраняется в образце в виде углерода. Можно заметить, что при достижении минимального значения концентрации углерода для попадания в двухфазную область ($\omega_c = 5,68\%$) удельный прирост концентрации углерода замедляется примерно до 0,1 % на 1 % каучука.

При использовании ПЭГ в качестве пластификатора содержание углерода возрастает значительно медленнее. Добавление 1 % ПЭГ ведет к увеличению концентрации углерода на 0,04 %. Такой маленький прирост связан с тем, что значительная часть углерода удаляется из ПЭГ в виде CO_2 . Когда в качестве пластификатора применяется парафин, прирост доли углерода не превышает погрешности измерения.

При добавлении графита в образцы наблюдается пропорциональное увеличение концентрации углерода, который распределен не равномерно, в отличие от введения сажи, когда рост содержания углерода хорошо укладывается в закономерность (рис. 3, б). То есть за счет удовлетворительного перемешивания мелкодисперсной сажи она распределена по образцу более равномерно, чем при использовании крупнодисперсного графита.

Из рис. 4 видно, что при $t = 1000^\circ\text{C}$ твердый сплав WC–6Co в пределах области гомогенности при концентрации углерода $\omega_c = 5,68 \div 5,78\%$ состоит только из фаз WC и Co. Согласно диаграмме состояния, при избытке углерода ($\omega_c > 5,78\%$) в твердом сплаве WC–6Co появляются включения графита. Растворимость углерода в кобальте при нормальных условиях мала, поэтому ею можно пренебречь. Поэтому концентрация свободного углерода будет определяться разностью между максимальной кон-

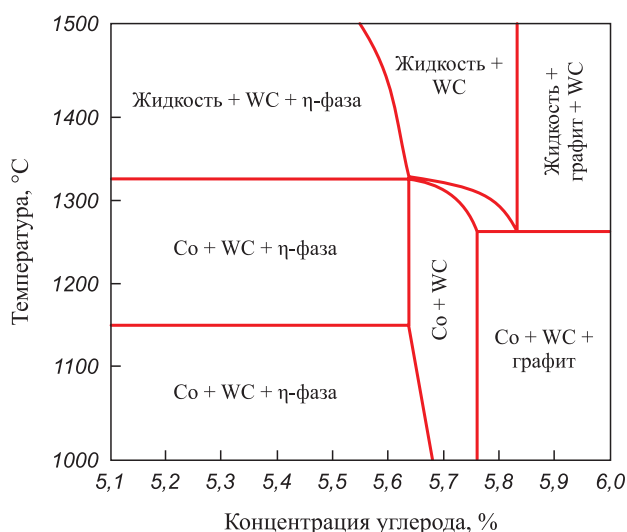
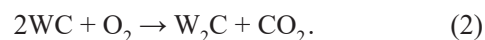


Рис. 4. Диаграмма состояния сплава WC–6Co

Fig. 4. Phase diagram of WC–6Co cemented carbide

центрацией двухфазной области ($\omega_c = 5,78\%$) и экспериментальной концентрацией углерода.

При небольшом снижении доли углерода в результате взаимодействия углерода с кислородом образуется избыточный вольфрам, который растворяется в кобальте. Максимальная растворимость вольфрама в кобальте достигает 22 %. При концентрации кобальта 6 % в нем может раствориться 1,32 % вольфрама, который образовался при снижении содержания углерода с 5,76 до 5,69 %. Растворение вольфрама в кобальте увеличивает двухфазную область пропорционально концентрации кобальта до указанного диапазона концентраций. При дальнейшем снижении доли углерода в результате окисления карбида вольфрама в процессе хранения и на начальной стадии спекания, происходит формирование карбида W_2C на поверхности частиц:



При нагревании в процессе спекания карбид W_2C взаимодействует с кобальтом и формируется η -фаза ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) в результате реакции



Концентрацию η -фазы, кобальта и карбида вольфрама можно вычислить с учетом растворения вольфрама в кобальте с помощью следующих формул:

$$\omega_\eta = \frac{kM_\eta}{1 - 24k}, \quad (4)$$

$$\omega_{\text{Co}} = \frac{\omega_{\text{Co}}^0 - 3kM_{\text{Co}}}{1 - 24k}, \quad (5)$$

$$\omega_{\text{WC}} = \frac{\omega_{\text{WC}}^0 - 3kM_{\text{Co}}}{1 - 24k}, \quad (6)$$

$$k = \frac{\omega_c - (1 - 22\% \omega_{\text{Co}}^0) \omega_{\text{WC}}^0 \frac{M_c}{M_{\text{WC}}}}{24\omega_c - 2M_c}. \quad (7)$$

Здесь $M_c = 12,01$ г/моль, $M_{\text{WC}} = 195,86$ г/моль, $M_\eta = 740,35$ г/моль, $M_{\text{Co}} = 58,93$ г/моль – молярные массы углерода, карбида вольфрама, η -фазы и кобальта; k – параметр, зависящий от концентрации углерода.

Массовые и объемные доли фаз, рассчитанные по формулам (4)–(7), представлены в табл. 2. Определено, что рост концентрации углерода при использовании 1 % каучука позволяет восполнить недостаток углерода. Дальнейшее увеличение концентрации каучука приводит к повышению концентрации свободного углерода. Рост концентрации углерода при добавках ПЭГ и парафина не позволил вос-

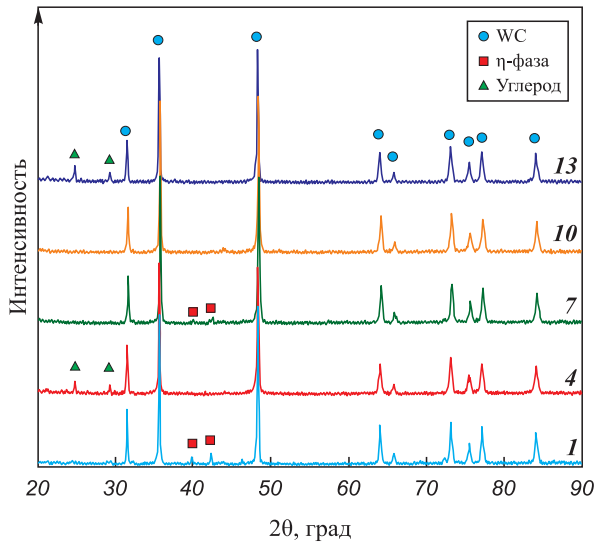


Рис. 5. Фазовый состав спеченных образцов 1, 4, 7, 10, 13
 Fig. 5. Phase composition of sintered samples 1, 4, 7, 10, 13

полнить недостаток углерода и избавиться от η-фазы. Применение сажи и графита способствовало увеличению доли углерода. Однако разброс значений показывает, что углерод распределен по объему образца неравномерно, что особенно заметно при использовании крупнодисперсного графита. Для того чтобы подтвердить результаты анализа и расчетов, был проведен анализ фазового состава и микроструктуры отдельных образцов.

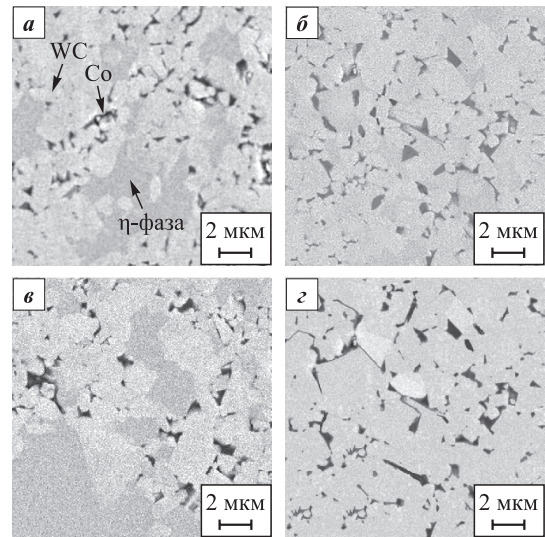


Рис. 6. Микроструктуры спеченных образцов твердого сплава ВК6
 а – образец 1 (без пластификатора), б – 5 (с добавлением 1 % парафина), в – 2 (введение 1 % каучука), г – 11 (0,1 % сажи)

Fig. 6. Microstructures of sintered VK6 cemented carbide samples

а – sample 1 (without plasticizer), б – sample 5 (with 1 % paraffin), в – sample 2 (with 1 % rubber), г – sample 11 (with 0.1 % carbon black)

На микроструктуре образца 1 (рис. 6, а), полученного без применения пластификатора, можно хорошо разглядеть включения η-фазы. Наличие η-фазы подтверждается фазовым анализом (рис. 5).

Таблица 2. Расчет массовых и объемных долей фаз в полученных образцах по уравнениям (4)–(7)

Table 2. Calculation of mass and volume fractions of phases in the obtained samples using equations (4)–(7)

Образец	Концентрация углерода, %	Концентрация фаз							
		Co		WC		η-фаза		Свободный углерод	
		мас. %	об. %	мас. %	об. %	мас. %	об. %	мас. %	об. %
1	5,4	3,6	6,2	86,1	83,2	10,3	10,6	0	0
2	5,7	6,0	10,4	94,0	89,6	0	0	0	0
3	5,9	6,0	10,3	93,9	88,6	0	0	0,1	1,2
4	6,1	6,0	10,0	93,6	86,6	0	0	0,4	3,4
5	5,4	3,7	6,6	86,7	83,7	9,5	9,8	0	0
6	5,4	3,9	6,8	87,2	84,0	8,9	9,2	0	0
7	5,4	3,8	6,7	87,0	83,9	9,2	9,5	0	0
8	5,4	3,9	6,8	87,1	84,0	9,0	9,2	0	0
9	5,5	4,4	7,7	88,8	85,4	6,8	6,9	0	0
10	5,5	4,8	8,4	90,2	86,5	5,0	5,1	0	0
11	5,9	6,0	10,3	93,9	88,6	0	0	0,1	1,1
12	5,9	6,0	10,2	93,8	88,2	0	0	0,2	1,6
13	6,2	6,0	10,0	93,6	86,5	0	0	0,4	3,5
14	5,8	6,0	10,4	94,0	89,4	0	0	0	0,3
15	5,8	6,0	10,4	94,0	89,4	0	0	0	0,3
16	6,3	6,0	9,9	93,5	85,7	0	0	0,5	4,4

Увеличение концентрации углерода в образце 2 при использовании каучука ведет к восстановлению карбида вольфрама и полному исчезновению η-фазы, что хорошо видно на микроструктуре (рис. 6, б). Применение ПЭГ и парафина в качестве пластификаторов не приводит к полному восстановлению WC и устранению η-фазы. На микроструктуре образца 5, при получении которого был использован парафин, видна η-фаза (рис. 6, в). В микроструктуре образца 11, полученного с добавлением сажи, η-фаза не обнаружена, что также соответствует расчетам (см. табл. 2). Изменение состава сплавов проявляется в изменении их плотности.

Плотность твердых сплавов при концентрации углерода в области гомогенности WC + Co ($\omega_C = 5,69 \div 5,78\%$) в общем виде можно рассчитать по правилу смеси:

$$\rho_{WC-Co} = \left(\frac{\omega_{WC}^0}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}^0}{\rho_{Co}} \right)^{-1}, \quad (8)$$

где $\omega_{Co}^0 = 6$ мас. % – концентрация кобальта; ω_{WC}^0 – исходная концентрация карбида вольфрама, мас. %; $\rho_{WC} = 15,65$ г/см³ – плотность WC; $\rho_{Co} = 8,7$ г/см³ – плотность Co.

Считая, что плотность включений графита составляет $\rho_C = 1,8$ г/см³ и концентрация кобальтовой и карбидной фаз уменьшается пропорционально концентрации углерода, можно рассчитать плотность твердого сплава в зависимости от концентрации углерода:

$$\rho_{WC-Co}(\omega_C) = \left[\left(\frac{\omega_{WC}^0}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}^0}{\rho_{Co}} \right) (1 - \omega_C) + \frac{\omega_C}{\rho_C} \right]^{-1}. \quad (9)$$

При небольшой концентрации η-фазы плотность сплава увеличивается, так как плотность η-фазы ($\rho_\eta = 14,685$ г/см³ [28]) больше, чем плотность твердого сплава с эквивалентной концентрацией кобальта (около 11,3 г/см³). Зная объемные доли WC, Co и

η-фазы, можно рассчитать плотность твердого сплава при недостатке углерода по правилу смеси:

$$\rho_{WC-Co}(\omega_C) = \left(\frac{\omega_{WC}}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}}{\rho_{Co}} + \frac{\omega_\eta}{\rho_\eta} \right)^{-1}. \quad (10)$$

На рис. 7 представлена зависимость плотности твердого сплава от концентрации углерода, которая показывает, что реальная плотность находится ниже, чем теоретическая, рассчитанная по теоретическим уравнениям (8)–(10). При отсутствии или малой величине концентрации пластификатора (<1 %) наблюдаемая пористость в микроструктуре образцов 1, 2, 5, 8 (рис. 8, а, б, з, е) не высока. При наличии η-фазы и большей концентрации пластификатора (>1 %) в микроструктуре образцов 7 и 10 (рис. 8, д, ж) наблюдается повышенная пористость, которая возникает из-за нехватки кобальтовой фазы, заполняющей поры при спекании. При избытке углерода плотность снижается в соответствии с предложенными закономерностями (8)–(10) (см. рис. 7). Включения свободного углерода, образованного при разложении каучука (образец 4) и при добавлении сажи (образцы 12 и 13) или графита (образцы 14 и 15), хорошо видны на микроструктуре сплавов (рис. 8, в, з–л).

Механические характеристики твердых сплавов, представленные в табл. 3, определяются их составом и микроструктурой. По результатам анализов микроструктур (см. рис. 6) установлено, что средний диаметр зерен сплава WC–6Co составляет 1,94 мкм. Зная этот параметр, а также концентрацию кобальта, по известной модели твердости для вольфрамокобальтовых твердых сплавов рассчитано, что твердость данного сплава должна составлять 1430 HV [1; 29; 30].

Измерения показали, что рост концентрации углерода ведет к снижению твердости получаемых образцов (рис. 9, а). При увеличении недостатка углерода твердость растет из-за повышения доли

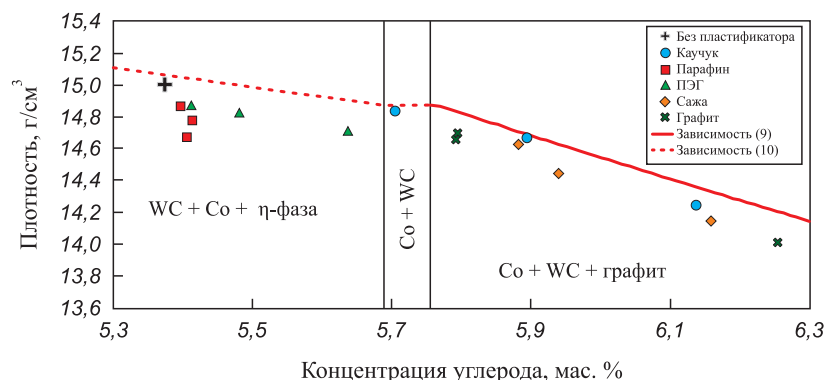


Рис. 7. Зависимость плотности твердого сплава от концентрации углерода (ω_C)

Fig. 7. Density as a function of carbon content (ω_C)

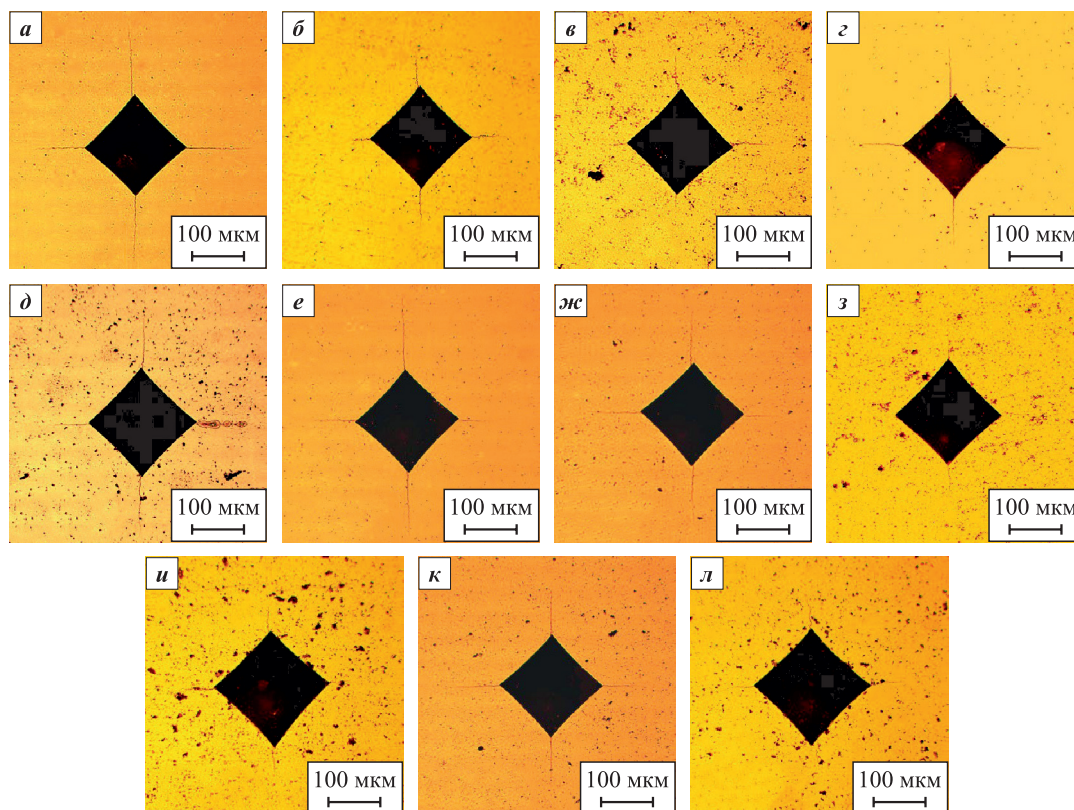


Рис. 8. Фотографии отпечатков и микроструктуры образцов
 а – образец 1, б – 2, в – 4, г – 5, д – 7, е – 8, ж – 10, з – 12, и – 13, к – 14, л – 15

Fig. 8. Indentation imprints and microstructure of samples
 а – sample 1, б – 2, в – 4, г – 5, д – 7, е – 8, ж – 10, з – 12, и – 13, к – 14, л – 15

Таблица 3. Твердость (HV) и вязкость разрушения (K_{1c}) полученных образцов твердых сплавов

Table 3. Hardness (HV) and fracture toughness (K_{1c}) of the obtained cemented carbide

Образец	HV, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
1	1470	8,4
2	1420	12,2
3	1390	12,8
4	1340	13,1
5	1440	9,8
6	1420	8,4
7	1400	9,5
8	1470	9,4
9	1450	10,0
10	1430	10,6
11	1410	12,7
12	1310	14,0
13	1170	14,0
14	1410	10,4
15	1260	12,8
16	1130	13,1

η-фазы, твердость которой (~15÷25 ГПа [31]) выше, чем у твердого сплава WC–6Co двухфазного состава (~15 ГПа). При увеличении объемной концентрации свободного углерода (V_C) твердость быстро снижается, так как включения углерода играют роль пор. На рис. 9, б хорошо видно, что при повышении объемной концентрации η-фазы ($V_η$) твердость линейно растет, а при увеличении доли свободного углерода она линейно снижается.

Согласно рис. 9, в, с повышением концентрации углерода наблюдается рост трещиностойкости сплава. На рис. 9, г хорошо видно, что вязкость разрушения линейно увеличивается при снижении объемной концентрации η-фазы при недостатке углерода и повышении объемной концентрации свободного углерода при избытке углерода. С уменьшением $V_η$ и ростом V_C увеличивается среднее расстояние между зернами WC и/или включениями η-фазы. Рост трещиностойкости происходит в соответствии с современными представлениями, согласно которым вязкость разрушения повышается при увеличении среднего пути между зернами WC и/или включениями η-фазы.

Эксплуатационные характеристики твердых сплавов определяются комбинацией твердости и трещиностойкости. На рис. 10 для исследуемых

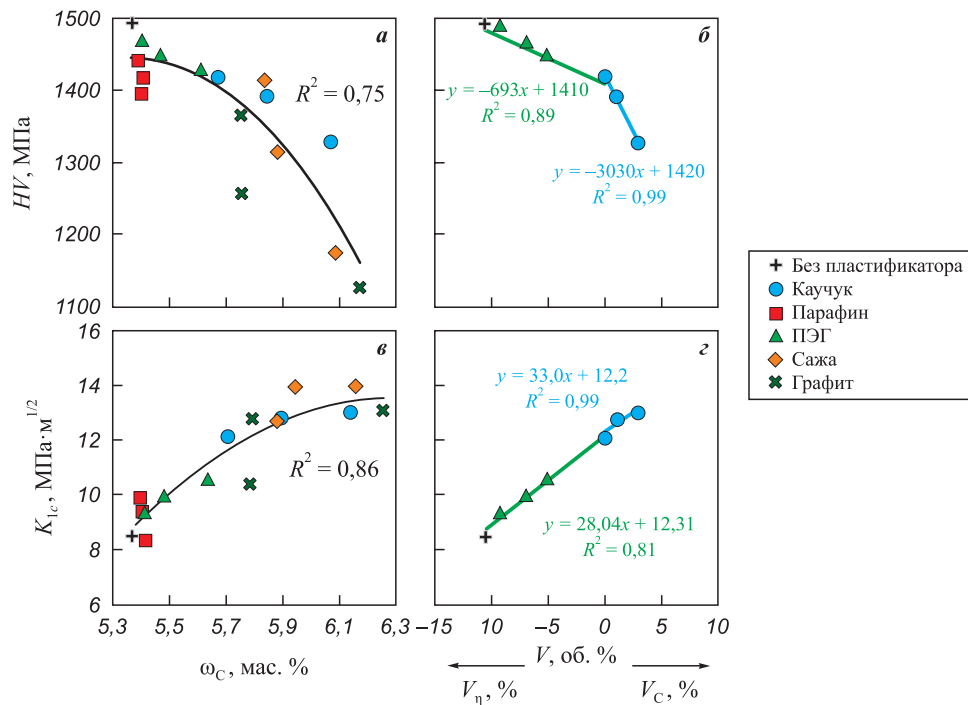


Рис. 9. Зависимости твердости (а, б) и трещиностойкости (в, г) от концентрации углерода (а, в) и от объемной концентрации свободного углерода (V_C) или η -фазы (V_η) (б, г)

Fig. 9. Hardness (а, б) and fracture toughness (в, г) as functions of carbon content (а, в) and the volume fraction of free carbon (V_C) or η -phase (V_η) (б, г)

образцов построена зависимость K_{1c} (HV). Твердый сплав 1, полученный без использования пластификатора, обладает наименьшей вязкостью разрушения ($K_{1c} = 8,5$ МПа·м^{1/2}) из-за наибольшей концентрации η -фазы. Несмотря на повышенную твердость (1470 HV), данное сочетание свойств можно считать неудовлетворительным из-за значительного снижения трещиностойкости. Это же касается всех образцов, содержащих η -фазу. Сочетание характеристик образцов 4, 12–15, содержащих свободный углерод, также нельзя назвать удовлетворительным ввиду существенного уменьшения твердости.

Наилучшим сочетанием твердости и трещиностойкости обладают два образца: образец 2 (1420 HV, $K_{1c} = 12,2$ МПа·м^{1/2}), полученный с применением 1 % каучука в качестве пластификатора, и образец 11 (1410 HV, $K_{1c} = 12,7$ МПа·м^{1/2}) с добавкой 0,1 % сажи. Эти образцы находятся внутри либо вблизи области гомогенности WC + Co (см. рис. 4).

Результаты показывают, что с помощью пластификаторов можно не только повышать уплотняемость и формуемость заготовок, но и управлять концентрацией углерода в образцах твердого сплава.

Заключение

Разработанные эмпирические зависимости позволяют прогнозировать концентрацию углерода, фазовый состав, плотность, твердость и вязкость разрушения получаемых твердосплавных изделий в зависимости от исходного содержания углерода и концентрации пластификаторов или сажи.

Использование каучука в качестве пластификатора дает возможность восполнять углерод при его недостатке в образцах. Увеличение концентрации каучука на 1 % ведет к росту доли углерода на 0,2 %. Добавление сажи к пластификатору также повышает концентрацию углерода. Применение графита для увеличения концентрации углерода нецелесообразно, так как он неравномерно распределяется по объему

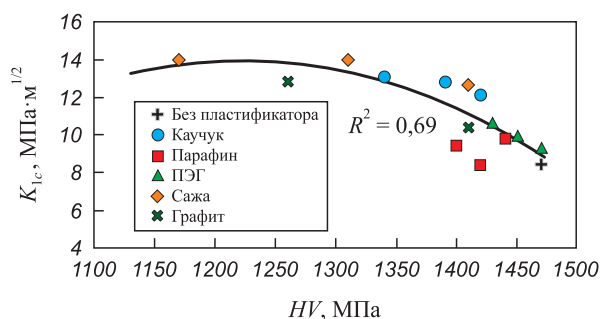


Рис. 10. Зависимость трещиностойкости (K_{1c}) от твердости (HV) полученных образцов твердых сплавов

Fig. 10. Fracture toughness (K_{1c}) as a function of hardness (HV) for the obtained cemented carbide samples

образца. Введение парафина и полиэтиленгликоля в качестве пластификаторов не вызывает заметных изменений доли углерода, фазового и химического составов получаемых твердосплавных изделий.

Использование 1 % каучука в качестве пластификатора и 0,1 % сажи в качестве добавки позволило восполнить недостаток углерода в заготовках среднезернистого сплава WC–6Co и повысить вязкость разрушения с 8,4 до 12,2 МПа·м^{1/2} (для каучука) и до 12,7 МПа·м^{1/2} (в случае сажи) и сохранить высокую твердость (1420 и 1410 HV соответственно).

Список литературы / References

1. Дворник М.И., Михайленко Е.А., Шичалин О.О., Буравлев И.Ю., Бурков А.А., Власова Н.М., Черняков Е.В., Хе В.К., Чигрин П.Г. Смежность зерен карбида вольфрама и твердость наноструктурных и ультрамелкозернистых твердых сплавов WC–(Co)–VC–Cr₃C₂, полученных искровым плазменным и жидкофазным спеканием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):51–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>
Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Burkov A.A., Vlasova N.M., Chernyakov E.V., Khe V.K., Chigrin P.G. Grain contiguity of tungsten carbide and hardness of nanostructured and ultrafine-grained WC–(Co)–VC–Cr₃C₂ cemented carbides fabricated by spark plasma and liquid phase sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):51–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>
2. Дворник М.И., Михайленко Е.А., Бурков А.А., Черняков Е.В. Исследование характеристик режущих пластин из твердого сплава WC–5TiC–10Co, полученных с применением пластиковой формы, изготовленной методом 3D-печати. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(5):55–65. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>
Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Burkov A.A., Chernyakov E.V. Investigation of the properties of WC–5TiC–10Co cutting inserts produced using a 3D-printed plastic mold. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):55–65. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>
3. Панов В., Шуменко В. Технология и свойства печенных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2013. 144 с.
4. Nie H., Zhang T. Development of manufacturing technology on WC–Co hardmetals. *Tungsten*. 2019;1(3):198–212. <https://doi.org/10.1007/s42864-019-00025-6>
5. Жадяев А.А., Новиков В.А., Хакимов А.М., Амосов А.П. Определение причины возникновения дефектов микроструктуры твердосплавных изделий WC–Co на производстве. *Современные материалы, техника и технологии*. 2020;6(33):21–28.
Zhadyaev A.A., Novikov V.A., Khakimov A.M., Amosov A.P. Determining the cause of microstructure defects of WC–Co carbon alloy products in production. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*. 2020;6(33):21–28. (In Russ.).
6. Shi X., Yang H., Wang S., Shao G., Duan X. Influences of carbon content on the properties and microstructure of ultrafine WC–10Co cemented carbide. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*. 2007;22(3):473–477. <https://doi.org/10.1007/s11595-006-3473-8>
7. Delanoë 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;27(1):140–148. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.06.001>
8. Gu L., Huang J., Xie C. Effects of carbon content on microstructure and properties of WC–20Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;(42):228–232. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.09.010>
9. Wang H., Song X., Liu X., Gao Y., Wei C., Wang Y., Guo G. Effect of carbon content of WC–Co composite powder on properties of cermet coating. *Powder Technology*. 2013;246:492–498. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.012>
10. 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;48(5):635–639. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00464-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00464-5)
11. Ланцев Е.А., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Андреев П.В., Сметанина К.Е. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC–10%Co. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;(6):36–51. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-6-36-51>
Lantsev E.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Tsvetkov Yu.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Isaeva N.V., Andreev P.V., Smetanina K.E. Kinetics of spark plasma sintering of WC–10%Co ultrafine-grained hard alloy. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2019;(6):36–51 (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-6-36-51>
12. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы W–C–Co. *Неорганические материалы*. 2008;44(9):1074–1079.
Krasovskii P.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Grigovich K.V. Determination of oxygen in W–C–Co nanopowders. *Inorganic Materials*. 2008;44(9):954–959. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0020168508090100>
13. Зайцев А.В. Физико-химический анализ процессов получения нанодисперсных WC–Co порошков и совершенствование технологии их спекания: Дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2016.
14. Yang Y., Luo L. M., Zan X., Zhu X. Y., Zhu L., Wu Y.C. Study on preparation and properties of WC–8Co cemented carbide doped with rare earth oxide. *Internat-*

- tional Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;98:105536. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105536>
15. Qian C., Liu Y., Cheng H., Li K., Liu B., Zhang X. The effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of cemented carbides with a CoNiFeCr high entropy alloy binder. *Materials*. 2022;15(16):5780. <https://doi.org/10.3390/ma15165780>
 16. Straumal B., Konyashin I. WC-based cemented carbides with high entropy alloyed binders: A review. *Metals*. 2023;13(1):171. <https://doi.org/10.3390/met13010171>
 17. Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Болдин М.С., Попов А.А. Влияние содержания углерода в твердых сплавах на электроимпульсное плазменное спекание WC–Co. В сб.: *III Международная конференция молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций* (24–28 авг. 2019 г.). Улан-Удэ: Бурятский гос. университет им. Доржи Банзарова, 2019. С. 82–86.
 18. Fries S., Burkamp K., Broeckmann C., Richter S., Westermann H., Süess B. Influence of carbon content on fatigue strength of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;105:105823. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105823>
 19. Tang Y., Wang S., Xu F., Hong Y., Luo X., He S., Chen L., Zhong Z., Chen H., Xu G., Yang Q. Effect of carbon content on the properties of inhomogeneous cemented carbides with fine-grained structures produced via one-step transformation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;882:160638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160638>
 20. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава VK15 в воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;15(3):4–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>
 Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2020;15(3):4–16. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>
 21. Dvornik M.I., Zaitsev A.V., Mikhailenko E.A. The distribution of carbon in a tungsten–cobalt alloy during heat treatment in a gaseous medium of carbon oxides. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019;53(5):916–920. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050081>
 22. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Control of carbon content in ultrafine cemented carbide by heat treatment in reducing atmospheres containing carbon oxides. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018;27(7):3610–3618. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3460-1>
 23. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Fry A. A novel sintering technique for fabrication of functionally gradient WC–Co cemented carbides. *Journal of Materials Science*. 2012;47(20):7072–7084. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6516-x>
 24. Parker S.R., Whiting M.J., Yeomans J.A. Control of carbon content in WC–Co hardmetal by heat treatment in reducing atmospheres containing methane. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017;66:204–210. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.02.009>
 25. Kanerva U., Karhu M., Lagerbom J., Kronlöf A., Honkanen M., Turunen E., Laitinen T. Chemical synthesis of WC–Co from water-soluble precursors: The effect of carbon and cobalt additions to WC synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;56:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.014>
 26. Wei C., Song X., Fu J., Lv X., Wang H., Gao Y., Zhao S., Liu X. Effect of carbon addition on microstructure and properties of WC–Co cemented carbides. *Journal of Materials Science & Technology*. 2012;28(9):837–843. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60140-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60140-6)
 27. Li X., Zhang X., Zhang J., Zhang Q., Ji V., Liu J. Effect of Mo and C additions on eta phase evolution of WC–13Co cemented carbides. *Coatings*. 2022;12(12):1993. <https://doi.org/10.3390/coatings12121993>
 28. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic and magnetic properties of η carbides (Fe₃W₃C, Fe₆W₆C, Co₃W₃C and Co₆W₆C) from first principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*. 2009;404(20):3544–3549. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.05.051>
 29. Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering*. 1978;33(1):125–133. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90163-5)
 30. Дворник М.И., Зайцев А.В. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;11(2):39–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46>
 Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Variation in strength, hardness, and fracture toughness in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):563–569. <https://doi.org/10.3103/S1067821218050024>
 31. Bonache V., Rayón E., Salvador M.D., Busquets D. Nano-indentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(12):2935–2941. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.026>

Сведения об авторах

Максим Иванович Дворник – к.т.н., ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией порошковой металлургии Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ДВО РАН)

ORCID: 0000-0002-1216-4438

E-mail: maxxxx80@mail.ru

Елена Альбертовна Михайленко – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории порошковой металлургии ХФИЦ ДВО РАН

ORCID: 0000-0002-4515-9109

E-mail: mea80@list.ru

Information about the Authors

Maksim I. Dvornik – Cand. Sci. (Eng.), Senior Reserch Scientist, Head of the Laboratory of Powder Metallurgy, Khabarovsk Federal Research Center, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences (KhFRC FEB RAS)

ORCID: 0000-0002-1216-4438

E-mail: maxxxx80@mail.ru

Elena A. Mikhailenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher Scientist, Laboratory of Powder Metallurgy, KhFRC FEB RAS

ORCID: 0000-0002-4515-9109

E-mail: mea80@list.ru

Вклад авторов

М. И. Дворник – определение цели и задач исследования, проведение экспериментов, анализ результатов, подготовка текста статьи.

Е. А. Михайленко – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, подготовка текста статьи.

M. I. Dvornik – defined the reserch objective and task, conducted the xperiments, analyzed the results, and wrote the manuscript.

E. A. Mikhailenko – conducted the experiments, participated in the discussion of the results, and prepared the manuscript.

Статья поступила 06.10.2025 г.
Доработана 12.12.2025 г.
Принята к публикации 15.12.2025 г.

Received 06.10.2025
Revised 12.12.2025
Accepted 15.12.2025