Посвящается светлой памяти профессора Г.А. Меерсона — выдающегося ученого с мировым именем, стоявшего у истоков редкометалльной и твердосплавной промышленности

УДК: 621.762.5

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58

# СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ WC-50%CO, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ ТаС

### © 2018 г. А.А. Зайцев, И.Ю. Коняшин, Е.Н. Авдеенко, Н.В. Швындина, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 13.03.18 г., доработана 04.04.18 г., подписана в печать 06.04.18 г.

Изучены структура и магнитные свойства модельных высококобальтовых сплавов WC–50%Co с различным содержанием углерода и добавками TaC в количестве 1,6–5,6 мас.%. Модельные сплавы получены жидкофазным спеканием порошковых смесей при температуре 1420 °C, а их состав описывается формулой (мас.%): 50Co + 50WC + xTaC + yC, где x = 0; 1,6; 2,6; 3,6; 4,6; 5,6 мас.%, а y = 0; 0,2; 0,5 мас.%. Показано, что во всех исследованных сплавах присутствуют выделения фазы (Ta,W)C, причем при концентрации TaC до 3,6 мас.% выделения (Ta,W)C имеют игольчатую форму, а при  $\geq$ 3,6 мас.% TaC форма зерен (Ta,W)C становится сферической. Выделения (Ta,W)C расположены как в связующей фазе, так и по границам зерен WC. Период решетки фазы (Ta,W)C в сплавах с пониженным содержанием углерода лежит в интервале от 0,4438 нм для сплава с 1,6 % TaC до 0,4451 нм для сплава с 4,6 % TaC. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что концентрация растворенного вольфрама в кобальтовой фазе сильно зависит от общего содержания углерода 7, 12 и 17 мас.% соответственно. В сплавах с пониженным и повышенным и пониженным содержаниями углерода добавка TaC приводит росту коэрцитивной силы на 875 А/м и снижению магнитного насыщения на 5–10 Гс·м<sup>3</sup>/г. Проведенные исследования позволили выдвинуть гипотезу о возможности формирования в связующей фазе дисперсных танталсодержащих выделений.

Ключевые слова: ТаС, ингибитор роста зерна, твердые сплавы, магнитные свойства, структура.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Е-mail: aazaitsev@bk.ru.

Коняшин И.Ю. – канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: konyashini@gmail.com.

Авдеенко Е.Н. – аспирант, инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Швындина Н.В. – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru

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

Для цитирования: Зайцев А.А., Коняшин И.Ю., Авдеенко Е.Н., Швындина Н.В., Левашов Е.А. Структура и магнитные свойства модельных сплавов WC–50%Co, содержащих добавки ТаС // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. C. 49–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58.

### Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Avdeenko E.N., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Structure and magnetic properties of WC-50%Co model alloys containing TaC additives

The structure and magnetic properties of model high-cobalt WC-50%Co alloys with different carbon content and 1,6-5,6 wt.% TaC additives are studied. Model alloys are obtained by liquid-phase sintering of powder mixtures at 1420 °C, and their composition is described by the formula: 50%Co + 50%WC + xTaC + yC, where x = 0; 1,6; 2,6; 3,6; 4,6; 5,6 wt.%, y = 0; 0,2; 0,5 wt.%. It is shown that (Ta,W)C phase precipitates are present in all the investigated alloys, whereby at up to 3,6 wt.% TaC concentration the (Ta,W)C grains have a needle shape, and at  $\geq$ 3,6 wt.% TaC concentration the shape of the (Ta,W)C grains becomes spherical. (Ta,W)C phase precipitates are located both in the Co-binder and along the WC grain boundaries. The (Ta,W)C phase lattice parameter in low-carbon alloys lies in the range from 0,4438 nm for the 1,6 % TaC alloy up to 0,4451 nm for the 4,6 % TaC alloy. According to EDX analysis, the concentration of dissolved tungsten in the cobalt phase is independent of the TaC content and strongly depends on the total carbon content, and for alloys with high, elevated and low carbon content it is 7, 12 and 17 wt.%, respectively. TaC addition in alloys with a low and elevated carbon content leads to an increase in coercive force by 875 A/m and a decrease in magnetic saturation

by  $5-10 \text{ Gs} \cdot \text{m}^3/\text{g}$ . The experimental results allowed putting forward a hypothesis about the possibility of forming dispersed tantalumcontaining precipitates in the binder phase.

Keywords: TaC, grain growth inhibitor, hardmetals, magnetic properties, structure.

Zaitsev A.A. – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: aazaitsev@bk.ru.

**Konyashin I.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), leading expert of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: konyashini@gmail.com.

**Avdeenko E.N.** – postgraduate student, engineer of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Shyndina N.V. – engineer of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: natali19-03@list.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-educational Centre SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Citation:** Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Avdeenko E.N., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Struktura i magnitnye svoistva model'nykh splavov WC–50%Co, soderzhashchikh dobavki TaC. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 3. P. 49–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58.

### Введение

Основной промышленной технологией получения твердых сплавов является жидкофазное спекание предварительно сформованных гомогенных смесей карбида вольфрама с кобальтом, что неизбежно приводит к росту карбидных зерен изза термодинамически выгодных процессов перекристаллизации на стадиях твердофазного [1-3] и жидкофазного [4, 5] спекания. Известно, что механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов в значительной степени определяются размером зерна карбидной фазы [6, 7]. Эффективным способом подавления процесса перекристаллизации через жидкую фазу является введение в состав сплава ингибиторов роста карбидного зерна (ИРКЗ), среди которых наиболее сильным ингибирующим эффектом обладают карбиды переходных металлов VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC, NbC, ZrC и др. [8-13]. Суммарное содержание ИРКЗ в твердых сплавах обычно меньше их предела растворимости в связующей фазе, что позволяет избежать выделения избыточных карбидных фаз на основе ИРКЗ, негативно влияющих на механические свойства твердых сплавов, в частности предел прочности при изгибе. Примечательно, что ИРКЗ применяются в производстве как мелкозернистых, так и крупнозернистых [14] твердых сплавов. Для крупнозернистых твердых сплавов использование ИРКЗ позволяет получать сплавы с узким распределением по размеру карбидного зерна, а также подавить так называемый аномальный рост зерна [15, 16].

Карбид тантала (TaC) является фактически единственным ИРКЗ, вводимым в состав крупнозер-

нистых твердых сплавов, работающих в условиях высоких ударных нагрузок, поскольку его добавки практически не влияют на прочностные характеристики твердых сплавов. При этом известно, что ТаС относится к эффективным ИРКЗ [17—19]. Очевидно, что высокие прочностные характеристики твердых сплавов, содержащих легирующие добавки ТаС, объясняются отсутствием сегрегации тантала по межзеренным границам WC/WC, что было установлено в [20] методом атомно-зондовой томографии. В этой работе также было показано, что в сплавах WC-10%Со с добавками ТаС на границах WC/Co присутствует слой толщиной около 4 нм, обогащенный атомами Та. Примечательно, что ТаС имеет практически нулевую растворимость в WC, а растворимость Та в кобальте весьма незначительна и сильно зависит от содержания углерода в сплаве, увеличиваясь с ростом температуры [21]. Растворимость ТаС в кобальте качественно подобна растворимости WC в Со, что позволяет выдвинуть гипотезу о возможности формирования дисперсных танталсодержащих выделений (например, фазы Со<sub>3</sub>Та или Со<sub>3</sub>(W,Ta)) в связующей фазе по аналогии с образованием нановыделений в подвергнутых термообработке сплавах WC-Со с пониженным содержанием углерода, связка которых содержит значительные количества растворенного вольфрама [22-26]. Хотя до настоящего времени наличие дисперсных выделений в сплавах WC—TaC—Co экспериментально не подтверждено, выдвинутая гипотеза отчасти подтверждается результатами расчетов методом функционала электронной плотности для сплавов Со-Та [27].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавок TaC на структуру и магнитные свойства модельных высококобальтовых сплавов WC—50%Co, содержащих различные количества TaC.

### Методика исследований

Объектом исследования являлись модельные высококобальтовые сплавы системы Co—W—C с различными содержаниями углерода и TaC, составы которых представлены в табл. 1. Получение сплавов с различным содержанием общего углерода осуществлялось за счет введения в исходные смеси либо металлического вольфрама, либо углерода (сажи).

#### Таблица 1

# Состав и маркировка модельных высококобальтовых сплавов

Марки- ровка	Состав сплава, мас.%	Содержание углерода
0	50WC + 50Co	Нормальное
T1,6+	48,2WC + 0,2C + 50Co + 1,6TaC	Повышенное
T2,6+	47,2WC + 0,2C + 50Co + 2,6TaC	Повышенное
T3,6+	47,2WC + 0,2C + 50Co + 3,6TaC	Повышенное
T4,6+	45,2WC + 0,2C + 50Co + 4,6TaC	Повышенное
T5,6+	44,2WC + 0,2C + 50Co + 5,6TaC	Повышенное
T1,6++	47,9WC + 50Co + 0,5C + 1,6TaC	Высокое
0—	45WC + 5W + 50Co	Пониженное
T1,6–	43,4WC + 5W + 50Co + 1,6TaC	Пониженное
T2,6-	42,4WC + 5W + 50Co + 2,6TaC	Пониженное
Т3,6-	41,4WC + 5W + 50Co + 3,6TaC	Пониженное
T4,6-	40,4WC + 5W + 50Co + 4,6TaC	Пониженное
T5,6–	39,4WC + 5W + 50Co + 5,6TaC	Пониженное

# Таблица 2 Свойства исходных порошков

Для изготовления модельных высококобальтовых сплавов использовались порошки WC, Co, W, TaC, C со свойствами, обобщенными в табл. 2.

Смешивание исходных порошков проводилось в шаровой вращающейся мельнице в течение 8 ч при соотношении шаров и материалов 3 : 1 в среде гексана. Формование смесей осуществлялось в стальных пресс-формах при осевом давлении 150 МПа, затем полученные формовки спекались в алундовых тиглях при температуре 1420 °С в течение 60 мин в вакууме.

Подготовку металлографических шлифов проводили на установке «Rotopol-1» (фирма «Struers», Дания) по стандартной методике с использованием шлифовальных алмазных дисков и алмазных суспензий с размером зерна 9, 6, 3 и 1 мкм. Микроструктуру полученных сплавов и их химический состав исследовали методом растровой электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, позволяющим проводить микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) структурных составляющих. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием Си $K_{\alpha}$ -излучения при углах  $2\theta = 10 \div 110^{\circ}$  с шагом  $0,1^{\circ}$ .

Коэрцитивную силу образцов измеряли на приборе «Koerzimat Förster 1.097 HCJ» (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326. Магнитное насыщение определяли на приборе «Setaram D6025» (Франция) в соответствии со стандартом DIN EN 60404-14.

# Результаты и их обсуждение

Типичные микроструктуры, карты и профили распределения элементов модельных сплавов

Вещество	Марка	Производитель	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
WC	WC3	АО «Компания «Вольфрам», Россия	3,1 (FSS)	WC > 99,9 С <sub>общ</sub> = 6,12
Co	Extrafine	Umicore, Бельгия	1,5 (FSS)	Co > 99, 99
W	W0.8	АО «Компания «Вольфрам», Россия	0,8 (FSS)	W>99,6
TaC	HGS	H.C. Starck, Германия	<2	TaC > 99,8
С (сажа)	П804Т	ТУ 38-1154-88, Россия	0,2	-

представлены на рис. 1—3. У контрольного модельного образца 0 с нормальным содержанием углерода, не содержащего TaC (рис. 1, a), была двухфазная структура, состоящая из зерен WC и связки на основе  $\gamma$ -фазы (твердый раствор на основе кобальта), причем зерна карбида вольфрама имели призматический габитус. Округлые зерна WC в микроструктуре отсутствуют, что характерно для промышленных твердых сплавов с нормальным содержанием углерода.

Микроструктура сплава T1,6+ (рис. 1,  $\delta$ ) с повышенным содержанием углерода, содержащего 1,6 % TaC, включала зерна WC, связку на основе Co ( $\gamma$ -фаза) и вторую карбидную фазу (Ta,W)C. Фаза (Ta,W)C на основе карбида тантала имела игольчатую форму и кристаллизовалась как в объеме связки, так и на границе раздела «карбид вольфрама — кобальт» (рис. 3,  $\delta$ ). Морфология и характер распределения зерен второй карбидной фазы позволяют предположить, что она кристаллизуется из жидкой фазы в процессе охлаждения от температуры спекания, т.е. в данном случае содержание ТаС было ниже предела его растворимости в жидкой фазе при температуре спекания.

Микроструктура сплава T2,6+ с повышенным содержанием углерода, содержащего 2,6 % TaC, качественно подобна микроструктуре образца T1,6+, но с увеличенным содержанием второй карбидной фазы (Ta,W)C (рис. 1, *в*), т.е. данное содержание TaC соответствует значению, лежащему



**Рис. 1.** Микроструктуры сплавов 0 (*a*), T1,6+ (*б*), T2,6+ (*в*), T3,6+ (*г*), T4,6+ (*д*), T1,6++ (*e*)



**Рис. 2.** Микроструктуры сплавов 0– (*a*), T1,6– (*б*), T2,6– (*в*), T3,6– (*г*), T4,6– (*д*), T5,6– (*e*)

ниже предела его растворимости в расплаве при температуре спекания.

В отличие от образцов сплавов с повышенным содержанием углерода, содержащих 1,6 и 2,6 % ТаС, микроструктура которых включает игольчатые включения второй карбидной фазы на основе (Та,W)С (рис. 1,  $\delta$ ,  $\theta$ ), микроструктура сплавов с повышенной долей углерода и содержанием 3,6 и 4,6 % ТаС (рис. 1, e и d) характеризуется преимущественно округлыми зернами (Та,W)С. Можно предположить, что зерна (Та,W)С присутствовали в структуре сплава при жидкофазном спекании, поскольку содержание ТаС превышает предел его растворимости в жидкой фазе при температуре спекания. Сплав T1,6++ с сильным избытком углерода (рис. 1, e), содержащий 1,6 % ТаС, помимо

фазы (Ta,W)C в виде игольчатых выделений, зерен WC и матричной γ-фазы содержал включения графита. В сплавах с повышенным содержанием углерода (сплавы T1,6+ ... T5,6+) выделения графита не наблюдались, что связано с некоторым обезуглероживанием сплава в процессе спекания по причине присутствия в исходной шихте адсорбированного или химически связанного кислорода.

Контрольный модельный образец 0— с пониженным содержанием углерода, не содержащий ТаС, состоял из двух структурных составляющих — WC и  $\gamma$  (рис. 2, *a*) и по составу находился вблизи границы образования  $\eta$ -фазы, согласно диаграмме фазового состояния W—Co—C.

В сплавах с пониженным содержанием углерода, содержащих 1,6 и 2,6 % ТаС (Т1,6– и Т2,6–),



помимо WC и  $\gamma$ -фазы присутствуют выделения (Ta,W)C, которые располагаются в объеме  $\gamma$ -фазы и по границам зерен WC (рис. 2, *б*, *в*). Как и в случае сплавов с повышенной долей углерода (T1,6+ и T2,6+), морфология и характер выделения зерен (Ta,W)C в образцах с низким содержанием углерода позволяют предположить, что они кристаллизуются из расплава на основе Co, в состав которого входят тантал, вольфрам и углерод, при охлаждении от температуры спекания, т.е. в данном случае содержание TaC при температуре спекания было ниже предела его растворимости в расплаве.

В сплавах с пониженной концентрацией углерода, содержащих 3,6 % ТаС и более, микроструктура также трехфазная (WC, γ-фаза и (Ta,W)C), но морфология зерен (Ta,W)C изменилась с игольчатой на округлую.

Результаты исследования элементного состава структурных составляющих модельных сплавов методом МРСА приведены в табл. 3. Состав γ-фазы сильно зависит от содержания углерода. Сплавы с

Таблица 3	
Состав, %, структурных	составляющих
по данным МРСА	

Стар	γ-фаза			(Ta,W)C				
Сплав	Co	W	С	Та	Co	W	C	Та
0	84,2	11,9	3,9	_	_	_	_	_
T1,6+	82,8	12,2	4,0	1	5,1	2,1	8,5	84,3
T2,6+	83,4	12,4	3,5	0,7	4,6	2	8,3	85,1
T3,6+	83,5	12,2	3,6	0,7	1,8	1,1	8,7	88,4
T4,6+	84,1	11,8	3,5	0,6	1,7	0,9	9,6	87,8
T5,6+	83,2	12,6	3,9	0,3	2,7	0,5	8,3	88,5
T1,6++	88,5	6,9	4,2	0,4	2,2	1,1	10,1	86,6
0—	80,3	16,9	2,8	—	-	_	_	-
T1,6-	80,1	16,3	2,9	0,7	5,1	3,2	7,6	84,1
T2,6-	78,3	18,2	3,0	0,5	4,8	2,4	8,8	84,0
T3,6-	78,6	17,5	3,3	0,6	1,8	0,9	8,5	88,8
T4,6-	78,6	17,6	3,2	0,6	1,8	0,4	9,4	88,4
T5,6–	77,2	18,1	3,5	1,2	2,2	0,2	8,7	88,9

низкой концентрацией углерода (0-, T1,6-, T2,6-, T3,6-, T4,6-, T5,6-) имели содержание растворенного в γ-фазе вольфрама 17,4±0,8 мас.%, которое слабо зависело от концентрации TaC в сплаве. Для сплава с избытком углерода (T1,6++) содержание вольфрама в связке составило 6,9 %, а в сплавах с нормальным содержанием углерода в связке растворялось около 12 % вольфрама.

По данным MPCA, в зернах (Ta,W)C присутствует Со в количестве 1,7—5,1 %, что, вероятнее всего, является артефактом и связано с недостаточной локальностью области анализа, из-за чего вторичное рентгеновское излучение частично формируется за счет взаимодействия электронного пучка с  $\gamma$ -фазой на основе Со. Кривые, характеризующие распределение элементов в зернах (Ta,W)C и представленные на рис. 4, полностью подтверждают это предположение. Примечательно, что в сплавах с пониженным содержанием углерода зерна WC имеют округлую форму, что обусловлено подавлением процесса рекристалли-



**Рис. 4.** Графики распределения элементов (слева) и профили распределения элементов (справа), наложенные на фотографии микроструктуры, для сплавов T1,6– (*a*) и T5,6+ (*б*)



**Рис. 5.** Рентгеновские спектры сплавов с пониженным содержанием углерода Сплавы: 0– (*1*), T1,6– (*2*), T2,6– (*3*), T3,6– (*4*), T4,6– (*5*)

зации через жидкую фазу и подробно описано в работах [22, 28].

По результатам РФА, сплавы с пониженным содержанием углерода имели 4 фазы: WC, двойной карбид на основе карбида тантала (Ta,W)C, а также высокотемпературную кубическую (α-Co) и низ-котемпературную гексагональную (ε-Co) модифи-кации кобальта (рис. 5).

Увеличение содержание TaC в сплавах слабо влияет на соотношение кубической и гексагональной модификаций в связующей фазе. Период решетки фазы (Ta,W)C в сплавах с пониженной долей углерода лежит в интервале от 0,4438 нм для сплава T1,6— до 0,4451 нм для сплава T4,6—. После достижения концентрации TaC в 3,6 мас.% период решетки образующейся фазы (Ta,W)C остается неизменным при дальнейшем росте содержания карбида тантала (см. рис. 6).

Результаты измерения коэрцитивной силы модельных образцов с пониженным содержанием



**Рис. 6.** Зависимость периода решетки фазы (Ta,W)С от концентрации TaC в высококобальтовых сплавах с пониженным содержанием углерода (T1,6-, T2,6-, T3,6-, T4,6-)

углерода (0-, T1,6-, T2,6-, T3,6-, T4,6-, T5,6-), приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что данная характеристика заметно возрастает в результате введения TaC. Это явление наблюдается для всех образцов, содержащих карбид тантала, в сравнении с низкоуглеродистым образцом без карбида тантала (сплав 0-). Повышение коэрцитивной силы при введении TaC в сплав с пониженным содержанием углерода может быть связано как с выделением дисперсных танталсодержащих выделений в связующей фазе, так и с измельчением микроструктуры сплава за счет проявления эффекта ингибирования роста зерен WC.

Результаты измерения магнитного насыщения образцов с низким содержанием углерода показывают, что величина магнитного насыщения снижается в результате введения TaC. Это свидетельствует о том, что часть Со связывается в немагнитную фазу (например, η-фазу или интерметаллидную фазу систем Ta—W—Co или Ta—Co). Можно предположить, что образование немагнитной фазы происходит путем выпадения наночастиц в кобальтовой связке, поскольку макровключений немагнитных фаз, содержащих кобальт, в структуре не наблюдалось.

У сплавов с повышенным содержанием углерода максимальной коэрцитивной силой обладает сплав с 1,6 % ТаС. Данный образец также имеет минимальные значения магнитного насыщения. В данном случае представляется возможным выделение наночастиц в связке. Повышение коэрцитивной силы в сплаве с наименьшим содержанием ТаС по причине измельчения зерна WC представляется маловероятным, поскольку коэрцитивная сила должна была бы увеличиваться с ростом кар-

Таблица 4		
Магнитные свойства	высококобальтовых	сплавов

Маркировка сплава	Коэрцитивная сила, А/м	Магнитное насыщение, Гс·м <sup>3</sup> /г
0	$1750 \pm 85$	$72,5 \pm 1,1$
T1,6+	$2630\pm82$	$61,8\pm1,0$
T2,6+	$1670\pm81$	$70,9\pm0,9$
T3,6+	$1750\pm79$	$66,5 \pm 1,1$
T4,6+	$1750\pm88$	$71,0 \pm 1,2$
T5,6+	$1910\pm81$	$70,9\pm0,8$
T1,6++	$2550\pm86$	$74,6 \pm 1,2$
0-	$1590\pm77$	$66,6\pm0,8$
T1,6-	$1910\pm88$	$62,8\pm1,1$
T2,6–	$1990\pm86$	$65,1\pm1,0$
Т3,6-	$1990\pm94$	$61,5\pm0,8$
T4,6-	$1990\pm91$	$62,2\pm1,2$
T5,6-	$1750\pm90$	$61,5\pm1,3$

бида тантала в сплаве. Так же как и для сплавов с пониженным содержанием углерода, значительное уменьшение магнитного насыщения в результате добавления TaC свидетельствует об образовании немагнитной Co-содержащей фазы, которая с большой вероятностью выпадает в виде наночастиц в объеме связки модельных образцов.

# Выводы

1. Изучена микроструктура высококобальтовых сплавов с добавками 1,5—5,6 мас.% ТаС, обладающих различным содержанием углерода. Показано, что во всех этих сплавах присутствуют выделения фазы (Ta,W)C.

2. При концентрации TaC до 3,6 мас.% выделения (Ta,W)C имеют игольчатую форму, что свидетельствует о полном растворении TaC в расплаве при температуре спекания с последующей кристаллизацией из жидкой фазы игольчатых зерен (Ta,W)C.

3. При концентрации TaC ≥ 3,6 мас.% форма зерен (Ta,W)C становится сферической, что свидетельствует о достижении при температуре спекания предела растворимости TaC в кобальтовом расплаве. В результате избыточный тантал перекристаллизовывается на зернах (Ta,W)C, не растворившихся в жидкой фазе, и форма зерен изменяется.

**4.** По результатам исследования элементного состава γ-фазы установлено, что концентрация растворенного вольфрама в кобальтовой фазе сильно зависит от общего содержания углерода в сплаве, не зависит от содержания ТаС и составляет для сплавов с высоким, повышенным и пониженным содержаниями углерода 7, 12 и 17 мас.% соответственно.

5. В сплавах с пониженным и повышенным содержаниями углерода добавка ТаС приводит к значительному росту коэрцитивной силы и уменьшению магнитного насыщения. Сделано предположение, что добавки ТаС, помимо ингибирующего эффекта, способствуют формированию в связующей фазе дисперсных Со- и Та-содержащих наночастиц.

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

# Литература/References

- Fang Z., Eason J.W. Study of nanostructured WC—Co composites. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 1995. Vol. 13. P. 297—303.
- Fang Z., Maheshwari P., Wang X., Sohn H.Y., Griffo A., Riley R. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC—Co powders. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2005. Vol. 23. P. 249–57.
- Xu Wang, Zhigang Zak Fang, Hong Yong Sohn. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2008. Vol. 26. P. 232-241.
- 4. *Sun L., Jia C.-C., Xian M.* A research on the grain growth of WC—Co cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2007. Vol. 25. P. 121–124.
- Petersson A., Ågren J. Sintering shrinkage of WC—Co materials with different compositions. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2005. Vol. 23. Iss. 4–6. P. 258–266.
- 6. *Exner H.E.* Physical and chemical nature of cemented carbides. *Int. Met. Rev.* 1979. Vol. 24. P. 149–173.
- Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2006. Vol. 24. Iss. 1–2. P. 101–108.
- Peng Y., Buchegger C., Lengauer W., Du Y., Zhou P. Solubilities of grain-growth inhibitors in WC—Co-based cemented carbides: Thermodynamic calculations compared to experimental data. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 61. P. 121–127.

- Pötschke J., Gestrich T., Richter V. Grain growth inhibition of hardmetals during initial heat-up. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. Vol. 72. P. 117–125.
- Lukas L., Roman H., Christoph B., Marcel B., Walter L. Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC— Co and WC—MC—Co hardmetals. J. Alloys Compd. 2016. Vol. 675. P. 407—415.
- Buchegger C., Lengauer W., Bernardi J., Gruber J., Ntaflos T., Kiraly F., Langlade J. Diffusion parameters of grain-growth inhibitors in WC based hardmetals with Co, Fe/Ni and Fe/Co/Ni binder alloys. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. Vol. 49. P. 67–74.
- Huang S.G., Liu R.L., Li L., Van der Biest O., Vleugels J. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC—Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. Iss. 5. P. 389–395,
- Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC-Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 52. P. 229–234.
- Wei Su, Ye-xi Sun, Hai-lin Yang, Xian-qi Zhang, Jian-ming Ruan. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC—9Co cemented carbides. Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1194–1199.
- Park Y.J., Hwang N.M., Yoon D.Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. Iss. 9. P. 2809–2819.
- Wang Y, Heusch M., Lay S., Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC—Co. I. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. *Phys. Status Solidi A.* 2002. Vol 193. Iss. 2. P. 271–283.
- Панов В.С., Зайцев А.А. Твердые сплавы WC—Со, легированные карбидом тантала. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 2. C. 44—48; Panov V.S., Zaitsev A.A. Tverdye splavy WC—Co, legirovannye karbidom tantala [WC—Co hard alloys alloyed with tantalum carbide]. Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2015. No. 2. P. 44—48.
- Меерсон Г.А., Панов В.С Улучшенные марки твердых сплавов. М.: ГОСИНТИ, 1969; Meerson G.A., Panov V.S. Uluchshennye marki tverdykh splavov [Improved grades of hardmetals]. Moscow: GOSINTI, 1969.

- Фальковский В.А. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008; Fal'kovskii V.A. Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov: nano- i ul'tradispersnye struktury [Innovations in the technology of hardmetals: nano- and ultradisperse structures]. Moscow: MITKhT im. M.V. Lomonosova, 2008.
- Weidow X.J., Andrén H.O. Grain and phase boundary segregation in WC—Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. Vol. 29. P. 38–43.
- Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976; Tret'yakov V.I. Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov [The bases of metallurgical science and the technology of production of sintered hard alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
- Suzuki H., Kubota H. The influence of binder phase composition on the properties of WC—Co cemented carbides. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*. 1966. Vol. 14. P. 96–109.
- Jonsson H. Studies of the binder phase in WC-Co cemented carbides heat-treated at 650 °C. Powder Metall. 1972. Vol. 15. P. 1–10.
- Jonsson H. Studies of the binder phase in WC-Co cemented carbides heat-treated at 950 °C. Planseeberichte für Pulvermetallurgie. 1975. Vol. 23 P. 37-55.
- Konyashin I., Lachmann F., Ries B., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kübel Chr., Llanes L., Baretzky B. Strengthening zones in the Co matrix of WC—Co cemented carbides. Scr. Mater. 2014. Vol. 83. P. 17–20.
- Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B., Aretz A., Babaev V. Hardmetals with nanograin reinforced binder: Binder fine structure and hardness. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2008. Vol. 26. Iss. 6. P. 583–588.
- Kirklin S., Saal J. E., Hegde V. I., Wolverton C. Highthroughput computational search for strengthening precipitates in alloys. *Acta Mater.* 2016. Vol. 102. P. 125– 135.
- Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Weirich T., Dorn F., Sologubenko A. On the mechanism of WC coarsening in WC—Co hardmetals with various carbon contents. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 234—243.