

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-45-49>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТВЕРДОСТИ СПЛАВОВ WC – Co ОТ ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗЕРЕН WC ПО РАЗМЕРАМ

© Мария Владимировна Васильева<sup>1\*</sup>, Вадим Абрамович Песин<sup>1</sup>, Андрей Сергеевич Осмаков<sup>1</sup>, Алексей Игоревич Шамшурин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Вириал», Россия, 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27; \*e-mail: VasilyevaMV@virial.ru

<sup>2</sup> СПбПУ имени Петра Великого, Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

*Статья поступила 13 мая 2022 г. Поступила после доработки 4 октября 2022 г.  
Принята к публикации 14 ноября 2022 г.*

В работе представлены результаты исследования зависимости твердости сплава WC – Co с 10 % масс. Co от характера распределения зерен WC по размерам. За размер зерна карбидной фазы был выбран эквивалентный диаметр окружности с площадью, эквивалентной площади сечения зерна. Усреднение размеров зерен WC проводили по их числу, площади и объему. Установлено, что для сплавов с узкими распределениями зерен WC по размерам зависимость твердости сплавов от среднего размера зерна имеет вид соотношения Холла – Петча. В случае широкого распределения наблюдается отклонение от этой зависимости. Показано, что использование усредненного по площади размера зерен WC позволяет описывать зависимость твердости от размера зерна единым уравнением Холла – Петча независимо от характера распределения зерен по размерам. При этом средний разброс значений твердости от линии тренда не превышает 12 HV. Использование усредненного по объему размера зерна для описания зависимости твердости на практике дает большой разброс от линии регрессии, который связан с погрешностью в определении содержания крупных и очень крупных зерен и требует значительного увеличения количества измеренных зерен по сравнению с усреднением по площади. Полученные результаты могут быть использованы при анализе одно- и двухфазных материалов с различными по ширине распределениями зерен по размерам.

**Ключевые слова:** твердый сплав WC – Co; твердость; микроструктура; распределение зерен по размерам; средний размер зерна.

## DEPENDENCE OF THE HARDNESS OF WC – Co ALLOYS ON THE CHARACTER OF THE DISTRIBUTION OF WC GRAINS IN SIZE

© Maria V. Vasilyeva<sup>1\*</sup>, Vadim A. Pesin<sup>1</sup>, Andrey S. Osmakov<sup>1</sup>, Alexey I. Shamshurin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Virial Ltd., 27, prosp. Engelsa, St. Petersburg, 194156, Russia; \*e-mail: VasilyevaMV@virial.ru

<sup>2</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya ul., St. Petersburg, 195251, Russia.

*Received May 13, 2022. Revised October 4, 2022. Accepted November 14, 2022.*

The paper presents the results of studying the dependence of the hardness of WC – Co alloy with a Co content of 10 wt.% on the character of the size distribution of WC grains. An equivalent diameter of the circle with an area matching the cross-section area of the grain was chosen as a grain size of the carbide phase. The WC grain sizes were averaged over their number, area and volume. It is shown that for the alloys with a narrow WC grain size distribution the hardness of the alloys as function of the average grain size follows the Hall – Petch relation. As for a wide distribution, a deviation from this function is observed. It is shown that the use of the area-averaged WC grain size enables description of the hardness as a function of the grain size via a unified Hall – Petch equation, regardless of the nature of the grain size distribution. In this case, the average scatter of hardness values around the trend line does not exceed 12 HV. The use of the volume-averaged grain size in description of the hardness dependence results in practice in a large scatter from the regression line, which is attributed to the error in determination of the content of coarse and very coarse grains, when one needs to measure significantly larger number of grains, as compared to averaging over the area. The results obtained may be used in analysis of single-phase and two-phase materials with grain size distributions with a varying width.

**Keywords:** WC – Co hardmetal; hardness; microstructure; grain size distribution; average grain size.

## Введение

Широкое применение WC – Co сплавов требует исследования связи их микроструктуры с механическими и теплофизическими свойствами. В связи с этим разработаны соответствующие модели и предложены эмпирические выражения, описывающие зависимость твердости сплавов от среднего размера зерна WC и содержания Co [1 – 5].

В настоящее время за размер зерна WC принимают в основном следующие величины [4 – 8]:

- размер хорды, измеренной методом секущих;
- эквивалентный диаметр круга с площадью, эквивалентной площади сечения зерна;
- максимальный диаметр Ферета;
- средняя хорда.

Усреднение проводят по числу зерен.

Зависимости твердости от размера зерна WC были получены, главным образом, на сплавах с достаточно узкими распределениями зерен карбидной фазы по размерам. Для сплавов с широким или бимодальным распределением эти эмпирические соотношения не выполняются [9, 10]. Так, в сплавах с широким или бимодальным распределением твердость заметно ниже, чем в сплавах с узким распределением [11]. Таким образом, среднеарифметический размер зерна — не универсальная характеристика, позволяющая связать размер зерна карбидной фазы с твердостью независимо от распределения зерен по размерам.

Предположили, что усреднение по объему может дать лучшее описание зависимости между твердостью и размером зерна для твердых сплавов с широким распределением зерен [12]. Использовали следующие усреднения размеров зерен [13]:

$$\text{по числу зерен} \quad d_{1,0} = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i}; \quad (1)$$

$$\text{по площади} \quad d_{3,2} = \frac{\sum d_i^3 n_i}{\sum d_i^2 n_i}; \quad (2)$$

$$\text{по объему} \quad d_{4,3} = \frac{\sum d_i^4 n_i}{\sum d_i^3 n_i}. \quad (3)$$

Отметим, что величина  $d_{1,0}$  слабо чувствительна к присутствию крупных зерен в распределении. При переходе к объемному распределению зерен по размерам ошибки в определении доли крупных зерен приводят к большим погрешностям в  $d_{4,3}$ . Для уменьшения этой погрешности необходимо значительно увеличивать количество измеренных зерен. По сравнению с  $d_{4,3}$  значение размера зерна  $d_{3,2}$  менее чувствительно

к ошибке в определении доли крупных зерен и, вероятно, может обеспечить необходимое различие в значениях средних размеров зерна для узкого и широкого распределений.

Цель работы — исследование зависимости твердости сплавов с узкими и широкими распределениями зерен WC по размерам от среднего размера зерна карбидной фазы.

## Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы (всего 17) WC – Co сплавов с 10 % масс. Co с узким и широким распределением зерен по размерам (диапазон размеров зерна WC — 0,3 – 5,0 мкм). Сплавы с широким распределением зерен WC получали введением в состав шихты определенного количества крупной фракции порошка WC.

Твердость определяли на твердомере Виккерса (INNOVATEST, FALCON 500) при нагрузке 294 Н ( $HV 30$ ). Погрешность измерения  $HV 30$  не превышала 10 единиц твердости.

Для выявления границ зерен карбидной фазы проводили травление образцов в растворе Мураками (20 %-ных водных растворах  $K_3Fe(CN)_6$  и  $K(OH)$ ).

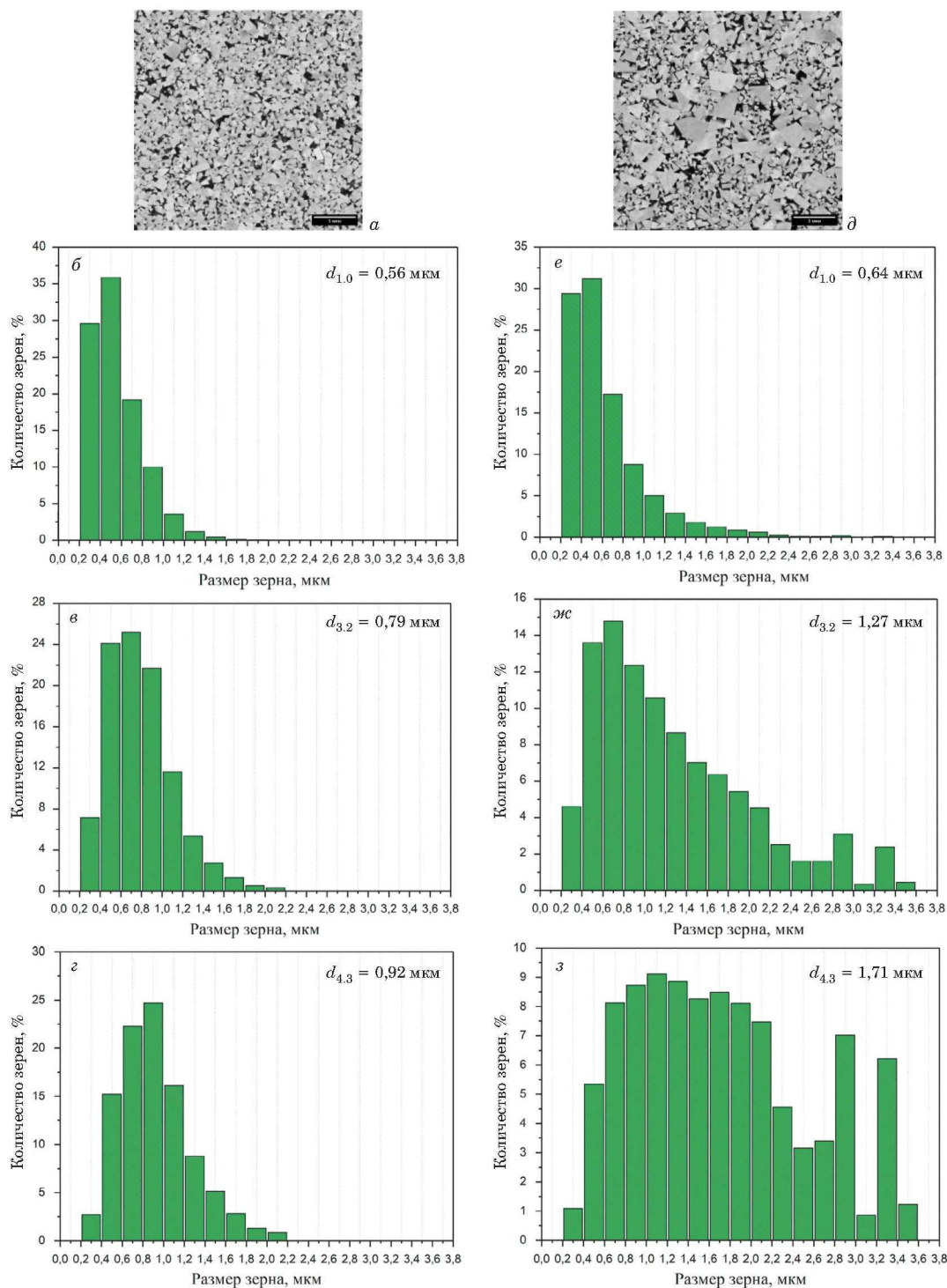
Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) MIRA3 TESCAN.

Для анализа микрофотографий РЭМ использовали программное обеспечение по обработке графических изображений Fiji [14 – 18]. Встроенные модули программного комплекса позволяли переходить от необработанного РЭМ-изображения к карте границ зерен, известной как сегментация зерен. Кроме того, программное обеспечение давало возможность вычислять площади, статистические показатели пиксельных значений различных выделенных областей.

Для минимизации погрешности определения  $d_{3,2}$  общее количество зерен при узком распределении составляло 2000 – 2500, при широком — 4500 – 5000. За размер зерна принимали диаметр эквивалентной окружности, который рассчитывали из площади зерна  $S$  ( $d_{\text{экв}} = (4S/\pi)^{1/2}$ ). Расчет среднего размера зерна  $d_{1,0}$ ,  $d_{3,2}$  и  $d_{4,3}$  проводили согласно формулам (1) – (3).

## Обсуждение результатов

Полученные значения твердости и размерные характеристики зерна исследованных сплавов WC – Co приведены в таблице. Распределение зерен по размерам считалось узким, если коэффициент вариации  $c_v$  не превышал 0,50. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры и гистограммы распределения зерен по размерам для образцов 7 (узкое распределение) и 17 (широкое распределение).



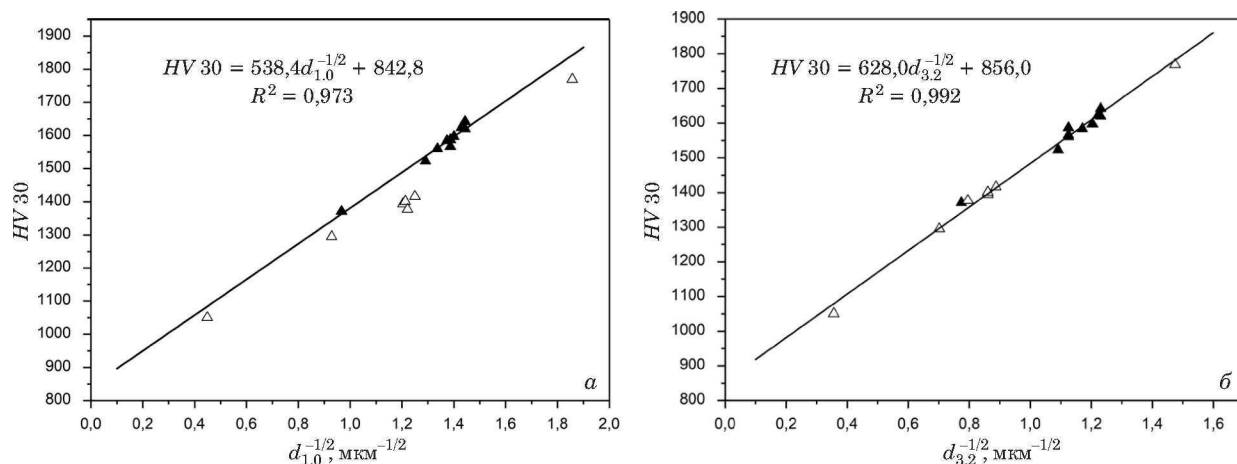
**Рис. 1.** РЭМ-изображения микроструктуры и гистограммы распределений по числу зерен, площади и объему для сплавов 7 (*a – г*) и 17 (*д – ж*) соответственно

**Fig. 1.** SEM images of the microstructure and histograms of distributions in the grain number, area and volume for alloys 7 (*a – d*) and 17 (*e – h*), respectively

Зависимости твердости  $HV_{30}$  от  $d_{1,0}^{-1/2}$  и  $d_{3,2}^{-1/2}$  приведены на рис. 2.

Видно, что зависимости имеют вид типа Холла – Петча. Свободный член в уравнении ( $842,8 HV$ ) для  $d_{1,0}^{-1/2}$  в пределах погрешности сов-

падает с соответствующей величиной ( $850 HV$ ), полученной для твердых сплавов с 10 % масс. Со [4]. При этом образцы, характеризующиеся широким распределением, выпадают из линейной зависимости.



**Рис. 2.** Зависимости твердости  $HV\ 30$  от  $d_{1,0}^{-1/2}$  (а) и  $d_{3,2}^{-1/2}$  (б) для образцов с узким ( $\blacktriangle$ , образцы 1 – 10) и широким ( $\triangle$ , образцы 11 – 17) распределениями

**Fig. 2.** The dependences of  $HV\ 30$  hardness on  $d_{1,0}^{-1/2}$  (a) and  $d_{3,2}^{-1/2}$  (b) for the samples with narrow ( $\blacktriangle$ , samples 1 – 10) and wide ( $\triangle$ , samples 11 – 17) distributions

В случае  $d_{3,2}^{-1/2}$  зависимость выполняется для всех образцов независимо от характера распределения зерен по размерам. Средний разброс от линии регрессии составил  $12\ HV$ , а величина свободного члена ( $856\ HV$ ) в пределах погрешности близка к  $850\ HV$ . Отметим, что для сплавов с 16 % масс. Со и узкими распределениями зерен WC по размерам величины свободных членов в зависимостях твердости от  $d_{1,0}^{-1/2}$  и  $d_{3,2}^{-1/2}$  также близки между собой [19].

На рис. 3 для исследуемых образцов показана зависимость твердости  $HV\ 30$  от усредненного по

объему размера зерна WC  $d_{4,3}^{-1/2}$ . Несмотря на то, что зависимость имеет вид уравнения Холла – Петча, величина свободного члена значительно отличается от  $850\ HV$ , а средний разброс от линии регрессии вырос в два раза по сравнению с усреднением по площади и составил  $23\ HV$ . Это связано с тем, что величина  $d_{4,3}$  очень чувствительна к присутствию крупных зерен.

Чтобы минимизировать погрешность определения усредненного по объему размера зерна WC, необходимо как минимум в два раза увеличивать количество рассматриваемых зерен, что

Твердость по шкале Виккерса  $HV\ 30$  и размерные параметры твердых сплавов WC – Co

Vickers hardness  $HV\ 30$  and size parameters of WC – Co hardmetals

| Образец | $d_{1,0}$ , мкм | $c_v$ | $d_{3,2}$ , мкм | $d_{4,3}$ , мкм | $HV\ 30$ |
|---------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|----------|
| 1       | 0,52            | 0,46  | 0,79            | 0,95            | 1587     |
| 2       | 0,52            | 0,46  | 0,79            | 1,01            | 1566     |
| 3       | 0,48            | 0,40  | 0,66            | 0,77            | 1642     |
| 4       | 0,48            | 0,40  | 0,66            | 0,78            | 1620     |
| 5       | 0,51            | 0,39  | 0,69            | 0,79            | 1597     |
| 6       | 0,53            | 0,40  | 0,73            | 0,85            | 1584     |
| 7       | 0,56            | 0,43  | 0,79            | 0,92            | 1560     |
| 8       | 1,07            | 0,49  | 1,67            | 2,03            | 1371     |
| 9       | 0,60            | 0,43  | 0,84            | 0,97            | 1523     |
| 10      | 0,49            | 0,39  | 0,67            | 0,78            | 1623     |
| 11      | 4,96            | 0,52  | 7,90            | 9,86            | 1050     |
| 12      | 1,16            | 0,55  | 2,03            | 2,87            | 1295     |
| 13      | 0,29            | 0,52  | 0,46            | 0,56            | 1769     |
| 14      | 0,69            | 0,59  | 1,35            | 1,94            | 1394     |
| 15      | 0,68            | 0,65  | 1,35            | 1,77            | 1401     |
| 16      | 0,67            | 0,69  | 1,58            | 2,49            | 1377     |
| 17      | 0,64            | 0,63  | 1,27            | 1,71            | 1416     |

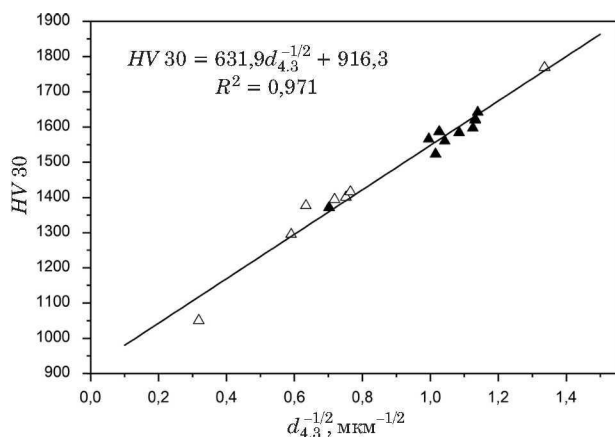


Рис. 3. Зависимость твердости  $HV\ 30$  от  $d_{4.3}^{-1/2}$

Fig. 3. Dependence of  $HV\ 30$  hardness on  $d_{4.3}^{-1/2}$

значительно повышает трудоемкость анализа. Поэтому в качестве наиболее приемлемого размерного параметра, связывающего твердость со средним размером зерна WC для узких и широких распределений зерен сплава по размерам, предпочтительнее использовать усредненный по площади размер зерна  $d_{3.2}$ . Приблизительно,  $d_{3.2} \approx d_{1.0} (3c_v^2 - 0,3c_v + 1)$  для  $c_v \geq 0,2$ .

Заметим, что аналогичные результаты будут получены и в случаях, когда за размер зерна принималась средняя хорда или максимальный диаметр Ферета. К сожалению, метод секущих, который все еще широко используют, не позволяет получить распределение зерен по размерам и, соответственно, не может быть использован для расчетов величины  $d_{3.2}$  или  $d_{4.3}$ .

## Заключение

Проведенные исследования показали, что при анализе зависимости твердости от размера зерна карбидной фазы предпочтительнее использовать средний по площади размер зерна по сравнению со средним по числу зерен или объему. Вероятно, такой подход может быть применен при рассмотрении других одно- и двухфазных материалов с узкими и широкими распределениями зерен по размерам.

## Благодарности

Авторы благодарят главного технолога по инструментальным твердым сплавам ООО «Вириал» Д. В. Федорова за предоставленные образцы.

## ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Vornberger A., Picker T., Pötschke J., et al. Influence of cemented carbide composition on cutting temperatures and corresponding hot hardnesses / *Mater.* 2020. Vol. 13. N 20. P. 4571. DOI: 10.3390/ma13204571

- Vornberger A., Pötschke J., Gestrich T., et al. Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 88. P. 105170. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2019.105170
- Lee H., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide / *Mater. Sci. Eng.* 1978. Vol. 33. N 1. P. 125 – 133. DOI: 10.1016/0025-5416(78)90163-5
- Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. N 1 – 2. P. 101 – 108. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2005.04.021
- Kresse T., Meinhard D., Bernthaler T., Schneider G. Hardness of WC-Co hard metals: preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 75. P. 287 – 293. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2018.05.003
- Lu Z., Du J., Sun Y., et al. Effect of ultrafine WC contents on the microstructures, mechanical properties and wear resistances of regenerated coarse grained WC-10Co cemented carbides / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 97. P. 105516. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2021.105516
- Müller D., Konyashin I., Farag S., et al. WC coarsening in cemented carbides during sintering. Part I: The influence of WC grain size and grain size distribution / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2022. Vol. 102. P. 105714. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2021.105714
- Pötschke J., Säuberlich T., Vornberger A., Meese-Marktscheffel J. Solid state sintered nanoscaled hardmetals and their properties / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 72. P. 45 – 50. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2017.12.008
- Cao R., Lin C., Xie X., Lin Z. Microstructure and mechanical properties of WC-Co-based cemented carbide with bimodal WC grain size distribution / *Rare Met.* 2018. Vol. 37. P. 1 – 7. DOI: 10.1007/S12598-018-1025-Y
- García J., Collado Ciprés V., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: A review / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. P. 40 – 68. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2018.12.004
- Roebuck B., Gee M., Bennett E. Modeling hardness variations in WC/Co hardmetals with a wide grain size distribution / *In: Proc. Europ. Conf. Advan. Hard. Mater. Product.* — Turin: Plenum Press, 1999. P. 221 – 228.
- Engqvist H., Uhrenius B. Determination of the average grain size of cemented carbides / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2003. Vol. 21. N 1 – 2. P. 31 – 35. DOI: 10.1016/S0263-4368(03)00005-2
- Allen T. Particle size measurement. — Chapman and Hall, 1990. — 832 p. DOI: 10.1007/978-94-009-0417-0
- Bashkov O. V., Kim V. A., Popkova A. A. Technique for digital image processing of the microstructure of aluminum alloys in the MATLAB / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 10. P. 34 – 39 [in Russian].
- Kim V. A., Belova N. V., Zolotareva S. V. Quantitative indicators of the structural organization of polycrystalline materials / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 4. P. 43 – 46 [in Russian].
- Tarrago J. M., Coureaux D., Torres Y., et al. Implementation of an effective time-saving two-stage methodology for microstructural characterization of cemented carbides / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 55. P. 80 – 86. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2015.10.006
- Podor R., Le Goff X., Lautru J., et al. SERA Mic: a semi-automatic method for the segmentation of grain boundaries / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. N 10. P. 5349 – 5358. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.062
- Bankole S., Buckman J., Stow D., Lever H. Grain-size analysis of mudrocks: a new semi-automated method from SEM images / *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. Vol. 174. P. 244 – 256. DOI: 10.1016/j.petro.2018.11.027
- Liu J., Dai Q., Chen J., et al. The two dimensional microstructure characterization of cemented carbides with an automatic image analysis process / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 17. P. 14865 – 14872. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.002