

Обработка металлов (технология  $\bullet$  оборудование  $\bullet$  инструменты). 2021 Том 23 № 1 с. 68–78 ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online) DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-68-78



# Обработка металлов

# (технология • оборудование • инструменты)





# Влияние механической активации порошка ВК-8 на свойства спеченных твердых сплавов

Екатерина Абдульменова <sup>1, а, \*</sup>, Сергей Кульков <sup>1, 2, b</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, г. Томск, 634050, Россия

<sup>a</sup> © https://orcid.org/0000-0002-9594-5706, © Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru, <sup>b</sup> © https://orcid.org/0000-0002-4635-6569, © kulkov@ispms.ru.

### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 66.022.51:621.762.5:669.018.25

История статьи: Поступила: 09 октября 2020 Рецензирование: 23 октября 2020 Принята к печати: 14 декабря 2020 Доступно онлайн: 15 марта 2021

Ключевые слова:
Карбид вольфрама
Механическая активация
Фазовый состав
Рентгеноаморфное состояние
Область когерентного рассеяния
Микродисторсия
Параметр решетки
Пористость
Твердость

### Финансирование:

Результаты получены при выполнении комплексного проекта «Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства полного цикла металлорежущих сложнопрофильных многогранных твердосплавных пластин для приоритетных отраслей промышленности» (соглашение о предоставлении субсидии от 27.11.2019 № 075-11-2019-036), реализуемого ИФПМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках постановления Правительства РФ от 09.04.2010 № 218.

### Благодарности:

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов (ЛФНФМ) за помощь в приготовлении твердосплавных образцов и подготовку спеченных образцов к дальнейшим исследованиям.

#### **АННОТАЦИЯ**

Введение. Для изготовления инструментов и деталей, подвергаемых значительному износу, широко используется метод порошковой металлургии. Улучшить структуру и свойства сплава, полученного методом порошковой металлургии, можно реализовав предварительную высокоинтенсивную механическую активацию порошка. В процессе такой обработки возможно формирование наноструктур, могут происходить аморфизация материала и фазовые превращения, что, безусловно, может отразиться на свойствах материала. Подобным исследованиям посвящено ряд работ, однако не всегда механическая обработка приводит к положительному результату. Поэтому исследование влияния высокоинтенсивной механической активацией на структуру и свойства сплавов на основе карбида вольфрама важны и актуальны. Цель работы: изучить влияние высокоинтенсивной механической активации порошка ВК-8 на структуру и свойства спеченных образцов. В работе исследованы сплавы, полученные методом порошковой металлургии, при использовании механически активированных порошков в течение от 10 до 300 с в планетарно шаровой мельнице. Материалы и методы. Сплавы получены методом холодного одностороннего прессования с последующим спеканием при температуре 1400 °C в вакуумной печи. Морфология частиц порошков и структура сплавов изучались методом сканирующей электронной микроскопии. Металлографический анализ сплавов проводился на оптическом микроскопе. Структура и фазовый состав образцов исследованы методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Твердость спеченных образцов измеряли на твердомере. Результаты и их обсуждение. Показано, что при спекании порошков формируются сплавы с WC- и Софазами, с параметром решетки WC-фазы, хорошо согласующимися с литературными данными. В образцах при механической активации более 100 с формируется вторая карбидная фаза Со, W, С. Установлена минимальная пористость 7,8 ± 1 % в спеченном образце при 30 с механической обработки. Твердость зависит от времени механической активации, размера зерна, пористости и содержания второго карбида. Таким образом, механическая активация может быть эффективна для увеличения физико-механических свойств и подавления роста зерна, однако в этом случае необходимо проводить механическую обработку в интервале времен 60...100 с.

**Для цитирования:** Aбдульменова Е.В., *Кульков С.Н.* Влияние механической активации порошка ВК-8 на свойства спеченных твердых сплавов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). -2021. - T. 23, № 1. - C. 68-78. - DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-68-78.

Абдульменова Екатерина Владимировна, аспирант Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, 634055, г. Томск, Россия Тел.: 8 (3822) 28-69-88, e-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

60

<sup>\*</sup>Адрес для переписки



### Введение

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама и кобальта (WC-Co) широко используются при изготовлении режущих, буровых инструментов, износостойких деталей благодаря их высокой твердости, прочности, износостойкости и хорошей вязкости разрушения [1–3]. Как правило, изменяя строение твердых сплавов WC-Co, например состав сплава, размер карбидных зерен, объемное содержание связующего компонента, можно регулировать твердость, ударную вязкость, прочность [4]. Известно, что на процесс спекания и на механические свойства таких материалов значительно влияют состав и микроструктура, особенно размер зерна карбидной фазы [5], содержание и распределение кобальтовой связки [6-8]. При этом существенное влияние на свойства оказывает наличие η фазы  $(W_3Co_3C)$  [3], а многостадийное спекание приводит к уменьшению размера зерна карбидной фазы, уменьшению пористости образца. В [9] при использовании метода быстрого спекания при активации импульсным током удалось эффективно подавить рост зерна.

Известно, что улучшить физико-механические свойства позволяет использование нанокристаллических материалов. Так, в [10] показано, что при уменьшении размера частиц порошка ТіС с 380 до 60 нм увеличивается твердость спеченных образцов с  $\sim$  28 (HV) до 32 ГПа. Уменьшить размер частиц порошка можно с помощью высокоинтенсивной механической обработки в планетарно-шаровой мельнице [11]. Этот метод является относительно недорогим и простым в реализации [12]. В процессе высокоинтенсивной механической обработки порошков может формироваться состояние с очень малым размером области когерентного рассеяния [13, 14], а в [15, 16] показано, что механическая обработка позволяет активировать спекание с достижением более высокой плотности и меньшего размера зерна [11, 17]. В процессе такой обработки может также меняться форма частиц, что, как правило, отразится на физико-механических свойствах. Так, например, в [18, 19] сообщается, что пластинчатая форма частиц позволяет повысить как твердость материала, так и увеличить вязкость.

В [20] показано, что твердые сплавы с пластинчатыми зернами WC имеют более высо-

кую вязкость разрушения, чем твердые сплавы WC-Co с призматическим зернами WC. Однако известно, что механическая обработка не всегда приводит к положительному результату, поскольку при такой обработке возможно загрязнение порошков, их окисление и др. [21, 22].

Таким образом, несмотря на большое количество научных и практических публикаций, посвященных влиянию высокоинтенсивной механической обработки на свойства сплавов, данных о влиянии высокоинтенсивной механической обработки порошков WC-Co на морфологию частиц, структуру, фазовый состав и физико-механические свойства спеченных твердых сплавов недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение влияния высокоинтенсивной механической активации порошка ВК-8 на структуру и свойства порошков и спеченных образцов. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: 1) изучить морфологию частиц и их размер методом сканирующей электронной микроскопией до и после механической обработки; 2) изучить изменение фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа после механической обработки; 3) изучить микроструктуру спеченных образцов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии; 4) изучить изменение фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа спеченных образцов; 5) изучить твердость спеченных образцов.

### Методика исследований

Изучен промышленный порошок карбида вольфрама марки ВК-8 производства ООО «Вириал». Порошок обрабатывали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (Россия), диаметр стальных шаров составлял 0,7 см, соотношение порошка к шарам составило 1:10, скорость вращения планетарного диска 1820 об/мин, что обеспечивает ускорение 60g. Время механической активации составляло 10...300 с.

Прессование образцов проводили на гидравлическом прессе методом холодного одностороннего прессования при давлении 200 МПа с выдержкой при давлении 15 с, спекание образ-



цов проводили в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 (Россия) по следующему режиму:

- а) нагрев от комнатной температуры до 800 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 30 мин;
- б) нагрев от 800 °C до температуры спекания 1400 °С со скоростью 5 °С/мин;
- в) выдержка при температуре спекания в течение 60 мин;
- г) охлаждение с печью от температуры спекания до комнатной температуры.

Спеченные образцы подвергали полировке на алмазных пастах разной дисперсности. Металлографический анализ проводили с помощью микроскопа Лабомет-И (Россия). Морфология частиц порошка, микроструктура спеченных образцов изучались методом сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) при использовании микроскопа TESCAN VEGA3 SBH.

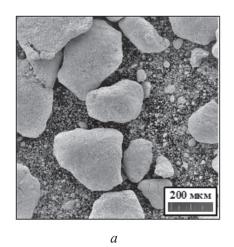
Для определения структуры и фазового состава исследуемых образцов использовали методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (Россия) с СиК<sub>а</sub>-излучением, экспозиция на каждую точку обеспечивает статистическую точность не хуже 0,5 %. Параметры кристаллической решетки определяли с использованием программы для рентгеноструктурных расчетов. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера [23] по первой линии рентгеновских спектров, величину микродисторсии [24] рассчитывали по формуле Стока – Уилсона по последней различимой линии рентгеновских спектров. Для расчета определялась полная ширина на половине максимума (FWHM) для каждой фазы. Дифракционные профили аппроксимировались с помощью спектров функции Лоренца.

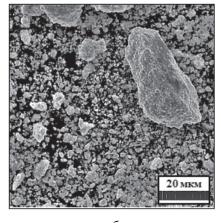
Твердость спеченных образцов измеряли на твердомере Duramin 5 (Дания) при нагрузке 2 кг.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения порошков в исходном состоянии (а) и после механической активации 30 с (б) и 300 с (в). В исходном состоянии порошка присутствуют агломераты размером 350 ± 45 мкм, которые состоят из мелких частиц размером 7 мкм. Механическая активация приводит к уменьшению размера частиц и агломератов. Так, механически активированный в течение 30 с порошок состоит из единичных агломератов размером  $40 \pm 10$  мкм, имеющих в своем составе мелкие частицы размером 2 мкм, а порошок после механической обработки в течение 300 с состоит из агломератов со средним размером  $15 \pm 5$  мкм, содержащих мелкие частицы размером 1,4 мкм. Форма частиц в процессе механической активации не изменяется и близка к сферической.

На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков при разном времени механической





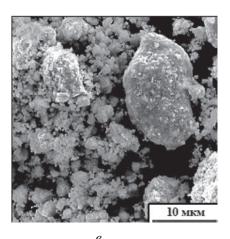


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков:

исходное состояние (a); после механической активации 30 (б) и 300 с (в)

Fig. 1. SEM images of the powders:

the initial state (a); after ball milling for 30 ( $\delta$ ) and 300 s ( $\epsilon$ )

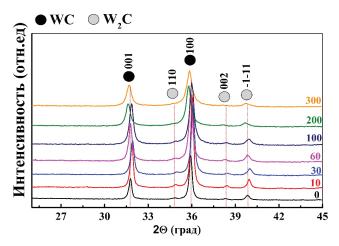


Рис. 2. Рентгенограммы порошков ВК-8 в исходном состоянии и после механической активации

Fig. 2. XRD patterns of VK-8 powders in the initial state and after milling

активации. Видно, что на всех рентгенограммах присутствуют отражения WC и W<sub>2</sub>C фаз. С увеличением времени механической активации все дифракционные пики фаз уширяются. При этом при обработке более 100 с на рентгенограммах наблюдается широкая компонента, которая свидетельствует о формировании рентгеноаморфной фазы с относительным содержанием до 15 ± 5 % при обработке порошка в течение 300 с. Эти результаты согласуются с [17], где в порошке WC-10Co-0.8VC-0.2Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> после обработки также формируется рентгеноаморфная фаза. Относительное содержание W2C до 60 с механической активации не изменяется и составляет не более 10±5 %, а при более продолжи-

тельной обработке ее содержание уменьшается до 3±5 %. Возможно формирование рентгеноаморфной фазы связано с присутствием в исходных порошках фазы W<sub>2</sub>C.

На рис. 3 представлена зависимость полной ширины на половине максимума WC и рентгеноаморфной фаз от времени механической активации. Видно, что значительное изменение полуширин начинается после 10 с механической активации.

На рис. 4 представлены зависимости размера OKP(a) и микродисторсии  $(\delta)$ , рассчитанные для фазы WC, от времени механической активации.

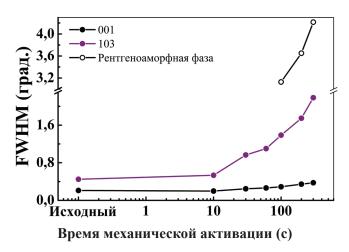
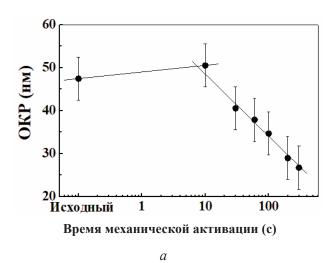
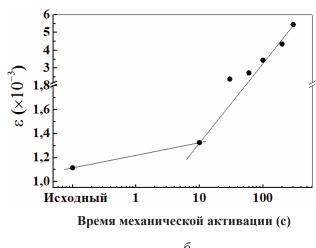


Рис. 3. Зависимость полной ширины на половине максимума WC и рентгеноаморфной фазы от времени механической активации

Fig. 3. The dependence of the full width at half maximum of WC and X-ray amorphous phases on the time of mechanical activation





Puc. 4. Размер ОКР (a) и микродисторсия  $(\delta)$ , рассчитанные для фазы WC, в зависимости от времени механической активации

Fig. 4. CDD size (a) and microdistortion ( $\delta$ ) calculated for WC phase depending on the milling time



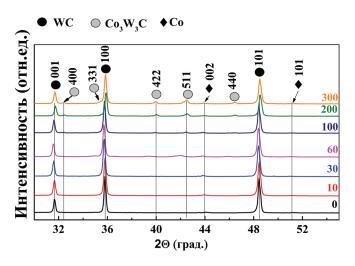
Видно, что в процессе обработки размер ОКР уменьшается с  $47 \pm 5$  нм до  $27 \pm 5$  нм, а микродисторсия увеличивается с  $1.1 \pm 0.03 \cdot 10^{-3}$  до  $5.5 \pm 0.03 \cdot 10^{-3}$ . При этом 10 с — это время, после которого начинают меняться размеры ОКР и микродисторсия решетки.

На рис. 5 представлены рентгенограммы спеченных образцов. Видно, что во всех сплавах присутствуют отражения WC и Co, а, кроме того, наличие фазы  $W_2$ C в исходном порошке обусловило формирование карбида  $Co_3W_3C$ , относительное содержание которого не превышает  $16 \pm 5$  %.

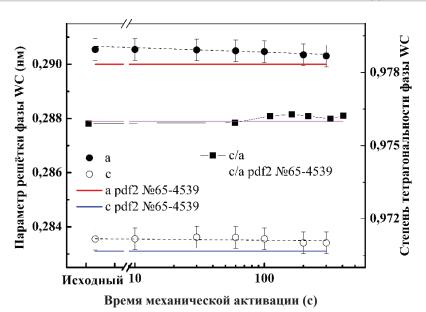
На рис. 6 представлена зависимость параметра решетки и степени
тетрагональности фазы WC от времени механической активации порошка,
видно, что они изменяются незначительно и в пределах ошибки хорошо согласуются с литературными данными (ICDDPDF2

65-4539) [25].

На рис. 7 показаны СЭМ-изображения структуры спеченных образцов и распределения зерен по размерам. В структурах видны поры, зерна WC-фазы имеют неправильную геометрическую форму (светлые области), фаза  $W_2$ С (серые области) распределена в основном вокруг зерен WC-фазы. Зерна WC и фаза  $W_2$ С однородно распределены во всем объеме спе-



Puc. 5. Рентгенограммы спеченных образцов при разном времени механической активации порошкаFig. 5. XRD patterns of sintered samples depending on the milling time of powder



Puc. 6. Зависимость параметра решетки фазы WC и степени тетрагональности от времени механической активации

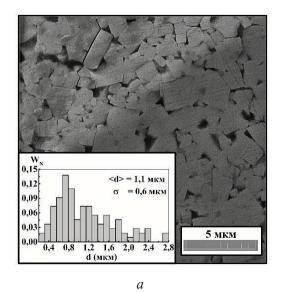
Fig. 6. Lattice parameters and degree of tetragonality for WC phase on the milling time of powder

ченного образца. Средний размер зерен WC-фазы уменьшается с увеличением времени механической обработки с 1,1 мкм ( $\sigma$  = 0,6 мкм) до 0,8 мкм ( $\sigma$  = 0,3 мкм) (при 300 с механической обработки порошка).

На рис. 8 представлена пористость спеченных образцов в зависимости от времени механической активации порошков. Видно, что при 10 с обработки пористость составляет  $11,6\pm0,2$ %, при 30 с активации пористость имеет минимальное значение  $7,8\pm1$ % вследствие разрушения агломератов, а затем начинает возрастать до  $13,6\pm1,5$ % при более длительной обработке.

На рис. 9 представлена зависимость твердости спеченных материалов от времени механической обработки порошков, здесь же представлены литературные данные [3]. Известно, что твердость сплавов зависит от ряда параметров: размера зерна карбидной фазы, содержания связки, пористости и др. [5, 26–29]. Поэтому однозначного сравнения с полученными данными провести затруднительно, однако можно видеть, что механическая обработка первоначально приводит к уменьшению твердости, а затем она вновь растет и при 60...100 с обработки *b* приближается к спеченному материалу из необработанного порошка [3]. По-видимому, уменьшение твердости в образце при 10 с обработки





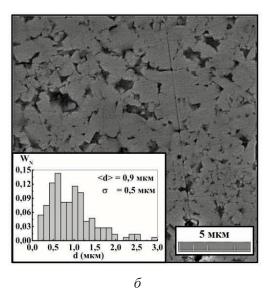


Рис. 7. СЭМ-изображения и распределение зерен по размерам: исходное состояние порошка (a); после механической активации порошка  $60 c (\delta)$ 

Fig. 7. SEM images and grain size distribution: the initial state (a); after ball milling for 60 seconds ( $\delta$ )

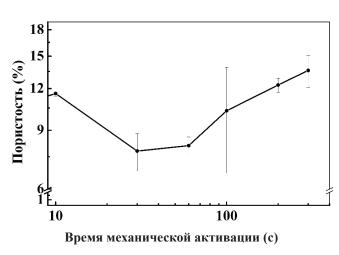


Рис. 8. Зависимость пористости спеченных образцов от времени механической активации порошков

Fig. 8. Porosity of sintered samples depending on the milling time of powder

связано с большим размером зерна (1,2 мкм  $\sigma = 0.6$  мкм) и значительной пористостью  $(11,6 \pm 0,2 \%)$ . В образце спеченного из механически активированного порошка в течение 60 с увеличение твердости связано, напротив, с уменьшением как размера зерна (0,9 мкм,  $\sigma = 0.5$  мкм), так и пористости (8.1 ± 0.5 %), тем не менее при более интенсивной механической активации твердость незначительно падает на фоне небольшого уменьшения размера зерна и увеличения пористости.

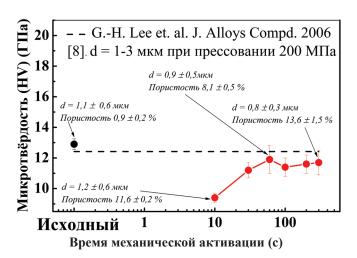


Рис. 9. Зависимость твердости спеченных образцов от времени механической активации порошка

Fig. 9. Hardness of sintered samples depending on the milling time of powder

### Заключение

Проведенные исследования показали, что механическая активация порошка приводит к уменьшению размера частиц и агломератов: в результате механической активировации порошка в течение 300 с размер агрегатов уменьшился с  $350 \pm 45$  до  $15 \pm 5$  мкм, а средний размер мелких частиц уменьшился от 7 до 1,4 мкм. Установлено, что при механической обработке более 100 с кроме кристаллических фаз



WC- и W<sub>2</sub>C-фаз формируется рентгенофазная фаза, относительное содержание которой не превышает 15 ±5 %. Параметр кристаллической решетки WC-фазы в процессе обработки не изменяется и соответсвует литературным данным. Показано, что ширина всех пиков значительно после 10 с механической увеличивается обработки, а при обработке в течение 300 с размер ОКР фазы WC уменьшается с  $47 \pm 5$  нм до 27 ± 5 нм, а микродисторсия увеличивается  $c 1.1 \pm 0.03 \cdot 10^{-3}$  до  $5.5 \pm 0.03 \cdot 10^{-3}$ .

При спекании порошков при различном времени механической активации формируются WC- и Co-фазы, с параметром решетки WC-фазы, который соответствует табличтному значению. В обрзцах при механической активации более 100 с формируется карбидная фаза Со<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Средний размер зерен WC-фазы уменьшается с 1,1 мкм ( $\sigma = 0.6$  мкм) до 0,8 ( $\sigma = 0.3$  мкм) с увеличением времени механической обработки. Минимальная пористость соответствует  $7.8 \pm 1 \%$ при 30 с обработки порошка. Показано, что твердость зависит как от времени механической активации, так и от размера зерна, пористости и содержания карбида Со<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C.

Таким образом, механическая активация может быть эффективна для подавления роста зерна, однако ее необходимо проводить в интервале времени 60...100 с.

### Список литературы

- 1. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder / T. Ryu, H.Y. Sohn, K.S. Hwang, Z.Z. Fang // Journal of Alloys and Compounds. -2009. – Vol. 481 (1–2). – P. 274–277. – DOI: 10.1016/j. jallcom.2009.03.134.
- 2. Properties and rapid consolidation of ultrahard tungsten carbide / I.-J. Shon, B.-R. Kim, J.-M. Doh, J.-K. Yoon, K.-D. Woo // Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - Vol. 489 (1). - P. L4-L8. -DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.040.
- 3. Lee G.-H., Kang S. Sintering of nano-sized WC-Co powders produced by a gas reduction-carburization process // Journal of Alloys and Compounds. - 2006. -Vol. 419 (1-2). - P. 281-289. - DOI: 10.1016/j. jallcom.2005.09.060.
- 4. Kim J.Y., Kang S.H. WC platelet formation via high-energy ball mill // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. - 2014. - Vol. 47. - P. 108-112. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.06.024.
- 5. Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W. Sintering and microstructure of nanophase WC/Co hardmetals//Journal

- of Materials Processing Technology. 1997. Vol. 63. P. 317–321. – DOI: 10.1016/s0924-0136(96)02748-3.
- 6. Achieving combination of high hardness and toughness for WC-8Co hardmetals by creating dual scale structured plate-like WC / W. Wang, Z. Lu, M. Zeng, M. Zhu // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44 (3). – P. 2668–2675. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.190.
- 7. Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders // Acta Materialia. -2000. – Vol. 48 (7). – P. 1593–1604. – DOI: 10.1016/ s1359-6454(99)00440-1.
- 8. Fabijanić T.A., Alar Ž., Ćorić D. Influence of consolidation process and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of near nano- and nanostructured WC-Co cemented carbides // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. - 2016. - Vol. 54. - P. 82-89. - DOI: 10.1016/j. ijrmhm.2015.07.017.
- 9. Consolidation of ultrafine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties / H.-C. Kim, I.-J. Shon, J.-K. Yoon, J.-M. Doh // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. - 2007. - Vol. 25 (1). - P. 46-52. -DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2005.11.004.
- 10. El-Eskandarany M.S. Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders // Journal of Alloys and Compounds. - 2000. - Vol. 305. - P. 225-238. -DOI: 10.1016/s0925-8388(00)00692-7.
- 11. Raihanuzzaman R.M., Xie Z.H., Hong S.J. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides - an overview // Powder Technology. - 2014. - Vol. 261. - P. 1-13. -DOI: 10.1016/j.powtec.2014.04.024.
- 12. Koch C.C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities // Nanostructured Materials. – 1997. – Vol. 9. – P. 13–22. – DOI: 10.1016/s0965-9773(97)00014-7.
- 13. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere / L.E.R. Vega, D.R. Leiva, R.M. Leal Neto, W.B. Silva, R.A. Silva, T.T. Ishikawa, W.J. Botta // International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. - Vol. 43 (5). -P. 2913–2918. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.054.
- 14. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball-milling / L. Zaluski, P. Tessier, D.H. Ryan, C.B. Doner, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, M.L. Trudeau, R. Schulz // Journal of Materials Research. - 1993. -Vol. 8 (12). – P. 3059–3068. – DOI: 10.1557/ jmr.1993.3059.
- 15. Mushnikov N.V., Ermakov A.E., Uimin M.A. Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen // The Physics of Metals and



Metallography. – 2006. – Vol. 102 (4). – P. 421–431. – DOI: 10.1134/s0031918x06100097.

- 16. *Stepanov A., Ivanov E., Konstanchuk I.* Hydriding properties of mechanical alloys Mg-Ni // Journal of the Less-Common Metals. 1987. Vol. 131. P. 89–97. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90504-2.
- 17. Sun J.F., Zhang F.M., Shen J. Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets // Materials Letters. 2003. Vol. 57. P. 3140–3148. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00011-9.
- 18. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering / K. Liu, Z.H. Wang, Z.B. Yin, L.Y. Cao, J.T. Yuan // Ceramics International. 2018. Vol. 44. P. 18711–18718. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.100.
- 19. Zhao Z.W. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC-8Co cemented carbides // Scripta Materialia. 2016. Vol. 120. P. 103–106. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.04.024.
- 20. Microstructure and mechanical properties of new WC-Co base cemented carbide having highly oriented plate-like triangular prismatic WC grains / S. Kinoshita, T. Saito, M. Kobayashi, K. Hayashi // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2000. Vol. 47 (5). P. 526–533. DOI: 10.2497/jjspm.47.526.
- 21. *Nobuki T., Crivello J-C., Cuevas F.* Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. P. 10770–10776. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2019.02.203.
- 22. He M., Wang J.Y., He R.G., Yang H.L. Effect of cobalt content on the microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-Co cemented carbides fabricated from chemically coated composite powder //

- Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 766. P. 556–563. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.366.
- 23. *Scherrer P.* Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Kolloidchemie Ein Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 1912. P. 387–409. DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2 7.
- 24. Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates // Proceedings of the Physical Society. 1944. Vol. 56. P. 174–181. DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
- 25. Phase transformations and change in TiNi intermetallic compound structure during destructive hydrogenation and recombination / T. Bratanich, O. Get'man, V. Dobrovol'skii, L. Kopylova, N. Krapivka, T. Permyakova, V. Skorokhod // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2006. Vol. 45. P. 582–587. DOI: 10.1007/s11106-006-0122-x.
- 26. *Ban Z.G.*, *Shaw L.L.* Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials // Journal of Materials Science. 2002. Vol. 37. P. 3397–3403.
- 27. Berger S., Porat R., Rosen R. Nanocrystalline materials: a study of WC-based hard metals // Progress in Materials Science. 1997. Vol. 42 (1–4). P. 311–320. DOI: 10.1016/s0079-6425(97)00021-2.
- 28. Zhang F.L., Wang C.Y., Zhu M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling // Scripta Materialia. 2003. Vol. 49. P. 1123–1128. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.009.
- 29. Effects of fine WC particle size on the microstructure and mechanical properties of WC-8Co cemented carbides with dual-scale and dualmorphology WC grains / Q. Ding, Y. Zhenga, Z. Ke, G. Zhang, H. Wu, X. Xu, X. Lu, X. Zhu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2020. Vol. 87. P. 105166-1–105166-7. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105166.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

OBRABOTKA METALLOV MATERIAL SCIENCE

Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2021 vol. 23 no. 1 pp. 68–78 ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online) DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-68-78



### Obrabotka metallov -

# **Metal Working and Material Science**





### Effect of mechanical activation of WC-based powder on the properties of sintered alloys

Ekaterina Abdulmenova 1, a, \*, Sergey Kulkov 1, 2, b

- <sup>1</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/4 pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation
- <sup>2</sup> National Research Tomsk State University, 36 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation

### ARTICLE INFO

Article history: Received: 09 October 2020 Revised: 23 October 2020 Accepted: 14 December 2020 Available online: 15 March 2021

#### Kevwords

Wolfram carbide
Mechanical activation
Phase composition
Quasi-amorphous state
Coherently diffracting domain
Microdistortion
Lattice parameter
Porosity
Hardness

### Funding

The results were obtained in the framework of the Integrated Project "Establishment of import-substituting high-tech full-cycle production of complex-shaped indexable carbide cutting inserts for priority industries" (Agreement No. 075-11-2019-036 dated November 27, 2019) implemented by the ISPMS SB RAS at the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of Decree of the Government of the Russian Federation No. 218 dated April 09, 2010.

### Acknowledgements

The authors express their gratitude to the staff of the Laboratory of Physics of Nanostructured Functional Materials (LPNFM) for their help in preparing hard-alloy samples and help in preparation of sintered samples for further research.

#### ABSTRACT

**Introduction.** For the manufacture of wearproof tools and machine elements, the method of powder metallurgy is widely used. The preliminary high-

intensity mechanical activation of the powder is used to improve the structure and properties of the alloy obtained by the method of powder metallurgy. The mechanical activation can result in formation of nanostructures with subsequent amorphization of the material, can bring phase transformations, it can certainly affect the properties of the material. However, mechanical treatment does not always lead to a positive result. Therefore, the study of the effect of mechanical activation of WC-based powder on the properties of sintered alloys is important. **Purpose of the work:** to study the effect of high-intensity mechanical activation of WC-based powder on the structure and properties of sintered samples. The work investigates alloys obtained by the method of powder metallurgy, using mechanically activated powders for 10 to 300 seconds in a planetary ball mill. Materials and methods. The alloys are obtained by cold one-sided pressing followed by sintering at a temperature of 1400 °C in a vacuum furnace. Particle morphology of powder and structure of alloys is analyzed by scanning electron microscopy method. The metallographic analysis of the alloys is carried out by optical microscopy. Phase analysis and the parameters of the crystal structure are performed by X-ray diffraction. The hardness of the sintered samples is measured by hardness tester. Results and its discussion. It is shown that after sintering of powders alloys with WC and Co phases are formed. The lattice parameter of the WC-phase correlates well with values in literature. A second carbide phase, Co<sub>2</sub>W<sub>2</sub>C, is formed in the samples upon mechanical activation for more than 100 sec. The minimum porosity of sintered sample is  $7.8 \pm$ 1 % that corresponds of sample with preliminary mechanical treatment for 30 seconds. It is shown that the hardness depends on grain size, porosity and second carbide content. Thus, mechanical activation can be effective for increasing the physical and mechanical properties and inhibiting grain growth, but in this case, it is necessary to carry out mechanical processing in the mechanical treatment time range 60-100 sec.

**For citation:** Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. Effect of mechanical activation of WC-based powder on the properties of sintered alloys. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 1, pp. 68–78. DOI:10.17212/1994-6309-2021-23.1-68-78. (In Russian).

### \* Corresponding author

Abdulmenova Ekaterina V., Postgraduate student Institute of Strength Physics and Materials, Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/4 pr. Akademicheskii, 634055, Tomsk, Russian Federation

Tel.: 8 (3822) 286-988, e-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@ispms.ru



#### References

- 1. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder. Journal of Alloys and Compounds, 2009, vol. 481 (1-2), pp. 274-277. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.03.134.
- 2. Shon I.-J., Kim B.-R., Doh J.-M., Yoon J.-K., Woo K.-D. Properties and rapid consolidation of ultra-hard tungsten carbide. Journal of Alloys and Compounds, 2010, vol. 489 (1), pp. L4–L8. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.040.
- 3. Lee G.-H., Kang S. Sintering of nano-sized WC-Co powders produced by a gas reduction-carburization process. Journal of Alloys and Compounds, 2006, vol. 419 (1–2), pp. 281–289. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.09.060.
- 4. Kim J.Y., Kang S.H. WC platelet formation via high-energy ball mill. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, vol. 47, pp. 108-112. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2014.06.024.
- 5. Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W. Sintering and microstructure of nanophase WC/Co hardmetals. *Journal of Ma*terials Processing Technology, 1997, vol. 63, pp. 317–321. DOI: 10.1016/s0924-0136(96)02748-3.
- 6. Wang W., Lu Z., Zeng M., Zhu M. Achieving combination of high hardness and toughness for WC-8Co hardmetals by creating dual scale structured plate-like WC. Ceramics International, 2018, vol. 44 (3), pp. 2668–2675. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.190.
- 7. Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders. Acta Materialia, 2000, vol. 48 (7), pp. 1593–1604. DOI: 10.1016/s1359-6454(99)00440-1.
- 8. Fabijanić T.A., Alar Ž., Ćorić D. Influence of consolidation process and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of near nano- and nanostructured WC-Co cemented carbides. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, vol. 54, pp. 82–89. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.07.017.
- 9. Kim H.-C., Shon I.-J., Yoon J.-K., Doh J.-M. Consolidation of ultrafine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, vol. 25 (1), pp. 46–52. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2005.11.004.
- 10. El-Eskandarany M.S. Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders. Journal of Alloys and Compounds, 2000, vol. 305, pp. 225–238. DOI: 10.1016/ s0925-8388(00)00692-7.
- 11. Raihanuzzaman R.M., Xie Z.H., Hong S.J. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides – an overview. Powder Technology, 2014, vol. 261, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.04.024.
- 12. Koch C.C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. Nanostructured Materials, 1997, vol. 9, pp. 13–22. DOI: 10.1016/s0965-9773(97)00014-7.
- 13. Vega L.E.R., Leiva D.R., Leal Neto R.M., Silva W.B., Silva R.A., Ishikawa T.T., Botta W.J. Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, vol. 43 (5), pp. 2913–2918. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.054.
- 14. Zaluski L., Tessier P., Ryan D.H., Doner C.B., Zaluska A., Ström-Olsen J.O., Trudeau M.L., Schulz R. Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball-milling. Journal of Materials Research, 1993, vol. 8 (12), pp. 3059-3068. DOI: 10.1557/jmr.1993.3059.
- 15. Mushnikov N.V., Ermakov A.E., Uimin M.A. Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen. The Physics of Metals and Metallography, 2006, vol. 102 (4), pp. 421–431. DOI: 10.1134/ s0031918x06100097.
- 16. Stepanov A., Ivanov E., Konstanchuk I. Hydriding properties of mechanical alloys Mg-Ni. Journal of the Less-Common Metals, 1987, vol. 131, pp. 89–97. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90504-2.
- 17. Sun J.F., Zhang F.M., Shen J. Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets. Materials Letters, 2003, vol. 57, pp. 3140–3148. DOI: 10.1016/ S0167-577X(03)00011-9.
- 18. Liu K., Wang Z.H., Yin Z.B., Cao L.Y., Yuan J.T. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. Ceramics International, 2018, vol. 44, pp. 18711–18718. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.100.
- 19. Zhao Z.W. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC-8Co cemented carbides. Scripta Materialia, 2016, vol. 120, pp. 103–106. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.04.024.
- 20. Kinoshita S., Saito T., Kobayashi M., Hayashi K. Microstructure and mechanical properties of new WC-Co base cemented carbide having highly oriented plate-like triangular prismatic WC grains. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000, vol. 47 (5), pp. 526–533. DOI: 10.2497/jjspm.47.526.



- 21. Nobuki T., Crivello J-C., Cuevas F. Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 10770–10776. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2019.02.203.
- 22. He M., Wang J.Y., He R.G., Yang H.L. Effect of cobalt content on the microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-Co cemented carbides fabricated from chemically coated composite powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 766, pp. 556–563. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.366.
- 23. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg, Springer, 1912, pp. 387–409. DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2 7.
- 24. Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates. *Proceedings of the Physical Society*, 1944, vol. 56, pp. 174–181. DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
- 25. Bratanich T., Get'man O., Dobrovol'skii V., Kopylova L., Krapivka N., Permyakova T., Skorokhod V. Phase transformations and change in TiNi intermetallic compound structure during destructive hydrogenation and recombination. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, vol. 45, pp. 582–587. DOI: 10.1007/s11106-006-0122-x.
- 26. Ban Z.G., Shaw L.L. Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials. *Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, pp. 3397–3403.
- 27. Berger S., Porat R., Rosen R. Nanocrystalline materials: a study of WC-based hard metals. *Progress in Materials Science*, 1997, vol. 42 (1–4), pp. 311–320. DOI: 10.1016/s0079-6425(97)00021-2.
- 28. Zhang F.L., Wang C.Y., Zhu M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 49, pp. 1123–1128. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.009.
- 29. Ding Q., Zhenga Y., Ke Z., Zhang G., Wu H., Xu X., Lu X., Zhu X. Effects of fine WC particle size on the microstructure and mechanical properties of WC-8Co cemented carbides with dual-scale and dual morphology WC grains. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, vol. 87, pp. 105166-1–105166-7. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105166.

### **Conflicts of Interest**

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).