



Обработка металлов

(технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Влияние механической активации порошка вольфрама на структуру и свойства спеченного материала Sn-Cu-Co-W

Александр Озолин ^{a, *}, Евгений Соколов ^b

Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, г. Краснодар, 350072, Россия

^a <https://orcid.org/0000-0002-0173-1716>, ozolinml@yandex.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0002-7229-228X>, e_sokolov.07@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762.04

История статьи:

Поступила: 14 октября 2021
 Рецензирование: 02 ноября 2021
 Принята к печати: 07 декабря 2021
 Доступно онлайн: 15 марта 2022

Ключевые слова:

Механическая активация
 Наночастицы
 Вольфрам
 Жидкофазное спекание
 Металлическая связь
 Алмазно-абразивный инструмент

Финансирование:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации, № СП-5863.2021.1.

АННОТАЦИЯ

Введение. Одним из методов повышения свойств спеченных материалов является механоактивация порошков, обеспечивающая измельчение порошков, изменение их энергетического состояния, интенсификацию спекания порошковых материалов и формирование в них мелкозернистой структуры. При механоактивации вольфрамовых порошков в центробежных шаровых мельницах возможно образование наночастиц, обладающих высокой реакционной способностью. **Цель работы** – изучение влияния механоактивации частиц вольфрама на структуру и свойства спеченного порошкового материала Sn-Cu-Co-W. **Методика исследования.** Механическую активацию порошка вольфрама марки W16,5 осуществляли на центробежной шаровой мельнице АГО-2У в течение 5...120 мин с частотами вращения водила 400...1000 об/мин. Смесь порошков вольфрама, олова, меди и кобальта уплотняли статическим пресованием в пресс-формах и спекали в вакууме при 820 °С. Морфологию и размеры частиц порошков, а также структуру спеченных образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа и оптической металлографии. Пористость спеченных образцов определяли весовым методом. Измеряли микротвердость структурных составляющих и макротвердость спеченных материалов. **Результаты и обсуждения.** При исследованных режимах механоактивация сопровождается образованием наночастиц вольфрама с минимальным размером 25 нм. Вместе с этим порошок подвергается наклепу, что затрудняет дальнейшее измельчение. Наночастицы вольфрама, обладающие высокой поверхностной энергией, оказывают заметное влияние на растворение-осаждение кобальта при жидкофазном спекании порошкового материала Sn-Cu-Co-W. Введение в материал нанодисперсного вольфрама замедляет рост частиц кобальта при спекании и способствует получению мелкозернистой структуры. Спеченный материал Sn-Cu-Co-W, содержащий механоактивированный вольфрам, обладает повышенной твердостью 105...107 HRB, что объясняется наклепом частиц вольфрама и дисперсионным упрочнением. Результаты могут быть использованы для повышения механических свойств сплавов Sn-Cu-Co-W, применяемых в качестве металлических связок алмазно-абразивных инструментов.

Для цитирования: Озолин А.В., Соколов Е.Г. Влияние механической активации порошка вольфрама на структуру и свойства спеченного материала Sn-Cu-Co-W // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 48–60. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.1-48-60.

*Адрес для переписки

Озолин Александр Витальевич, м.н.с.
 Кубанский государственный технологический университет,
 ул. Московская, 2,
 350072, г. Краснодар, Россия
 Тел.: 8 (918) 058-56-54, e-mail: ozolinml@yandex.ru

Введение

Сплавы Sn-Cu-Co и Sn-Cu-Co-W применяются в качестве металлических связок алмазно-абразивных инструментов, изготавливаемых методом порошковой металлургии [1–3]. Связка спеченного алмазного инструмента должна обладать физико-химической совместимостью

с алмазом, прочностью, высокой стойкостью к абразивному износу.

Одним из методов повышения свойств спеченных материалов является механоактивация порошков. Она обеспечивает измельчение порошков, изменение их энергетического состояния, интенсификацию спекания порошковых материалов и формирование в них мелкозернистой структуры [4–7]. При механоактивации некоторых порошков в центробежных шаровых мельницах возможно образование наночастиц, обладающих высокой реакционной способностью [8].

В работах [9–13] показано, что введением в металлические связи наночастиц осуществляется дисперсионное упрочнение связей, что способствует значительному повышению эксплуатационных свойств алмазных инструментов. С этой целью используют нанопорошки углеродных материалов, нитрида бора, а также тугоплавких оксидов и карбидов (ZrO_2 , WC). Известно, что наночастицы обладают более низкой температурой плавления, чем микропорошки [14]. Поэтому для дисперсионного упрочнения необходимо, чтобы наночастицы сохранялись в структуре материала после спекания.

Важной характеристикой металлической связи является ее адгезионная активность к алмазу, что создает условия для прочного удержания в связке алмазных зерен. Известно, что наночастицы, находящиеся на границе между матрицей и наполнителем, могут существенно влиять на механические свойства композиционного материала [15–17]. В связи с этим можно предположить, что введение в связку нанодисперсных частиц карбидообразующих металлов позволит существенно повысить адгезию связи к алмазу. Дополнительным фактором, влияющим на адгезионную активность связи, может послужить изменение энергетического состояния порошков после механоактивации и повышение их реакционной способности.

Вольфрам является одним из наиболее тугоплавких металлов. Отожженный вольфрам высокой чистоты имеет твердость 225...300 НВ, предел прочности 800...1200 МПа и относительное удлинение, близкое к нулю [18]. Такие свойства позволяют механически измельчать вольфрам до наноразмерных частиц [8, 19]. Авторами настоящей работы были проведены предварительные

эксперименты [20], которые показали возможность получения частиц вольфрама размером 25...90 нм при измельчении порошков марок ПВТ и W16,5 в центробежной шаровой мельнице.

Вольфрам – карбидообразующий элемент, следовательно, его добавка в порошковый материал повышает адгезионную активность связи к алмазу. Однако при некоторых условиях добавка вольфрама может препятствовать спеканию связи, что приводит к увеличению пористости, снижению твердости и прочности [21].

Цель данной работы – изучение влияния механоактивации частиц вольфрама на структуру и свойства спеченного порошкового материала Sn-Cu-Co-W.

Методика исследований

Для исследований использовали следующие порошки: оловянный марки ПО1 (ГОСТ 9723–73), медный ПМС-1 (ГОСТ 4960–75) и кобальтовый порошок Diacob-1600 с размером частиц 1...2 мкм (Dr. Fritsch Kg., Германия). Механической активации подвергали порошок вольфрамовый специальный W16,5 производства АО «Победит», содержащий не менее 99,9 % W, с размером частиц 19...24 мкм (технические условия ТУ 48-19-417-8). Механоактивацию проводили на центробежной шаровой мельнице АГО-2У в течение 5, 15, 60 и 120 мин с частотами вращения водила 400, 800 и 1000 об/мин.

Из указанных порошков были приготовлены смеси, содержащие порошки вольфрама, подвергавшиеся и не подвергавшиеся механоактивации, при следующем соотношении компонентов (% масс.): 20 Sn; 43 Cu; 30 Co; 7 W.

Порошковые навески массой 20 г уплотняли односторонним статическим прессованием в стальной пресс-форме с усилием в 12 т/см². Полученные цилиндрические образцы диаметром 21 мм спекали в вакууме при температуре 820 °С в течение 20 мин.

Спеченные образцы взвешивали на аналитических весах Adventurer AR2140 (OHAUS) и определяли их плотность как отношение массы к объему.

Структуру спеченных материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии и оптической металлографии. С этой целью использовали сканирующий электрон-

ный микроскоп сверхвысокого разрешения JSM-7500F (JEOL), электронный микроскоп EVO HD 15 (ZEISS) и металлографический микроскоп AxioObserver.A1m (ZEISS).

Распределение элементов в образцах исследовали посредством микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе EVO HD 15. Микротвердость структурных составляющих измеряли путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамидки под нагрузкой 10 г ($HV_{0,01}$) с помощью твердомера DuraScan80 (EmcoTest). Твердость материалов определяли по методу Роквелла (шкала В) на твердомере ТК-2М.

Результаты и их обсуждение

Влияние механоактивации на форму и размеры частиц вольфрама

На рис. 1 показано изменение формы частиц порошка вольфрама после механоактивации. До механоактивации частицы вольфрама представляли собой равноосные многогранники. После механоактивации в течение 60 мин при частоте вращения водила 800 об/мин большая часть частиц имела равноосную форму и шероховатую поверхность, небольшое количество частиц – осколочную форму. С увеличением длительности механоактивации количество осколочных частиц уменьшалось.

Размеры частиц были измерены на изображениях, полученных на электронном микроскопе. После указанного режима механоактивации они находятся в интервале 0,025...12 мкм. Распределение частиц по размерам следующее: $d_{10} = 67$ нм; $d_{50} = 220$ нм; $d_{90} = 750$ нм. При этом в механоактивированном порошке доля наночастиц с размером до 100 нм превышает 20 % (рис. 2).

Минимальный размер частиц, составляющий 25 нм, получен при частоте вращения водила 800 об/мин и длительности механоактивации 60...120 мин (табл. 1).

Значительная часть порошка после механоактивации слипается в рыхлые агрегаты размером до 80 мкм. Агрегирование наночастиц объясняется наличием на их поверхности большого количества некомпенсированных межатомных связей. Объединение таких частиц в агрегаты способствует уменьшению их свободной энергии [13].

Форма и размер полученных порошков указывают на то, что при механоактивации протекают следующие процессы: раскалывание крупных частиц; окатывание осколков, приобретающих при этом округлую форму; агрегация мелких частиц. Вместе с этим материал подвергается наклепу, что затрудняет дальнейшее измельчение. Из табл. 1 видно, что увеличение продолжительности измельчения от 30 до 60 мин практически не приводит к уменьшению раз-

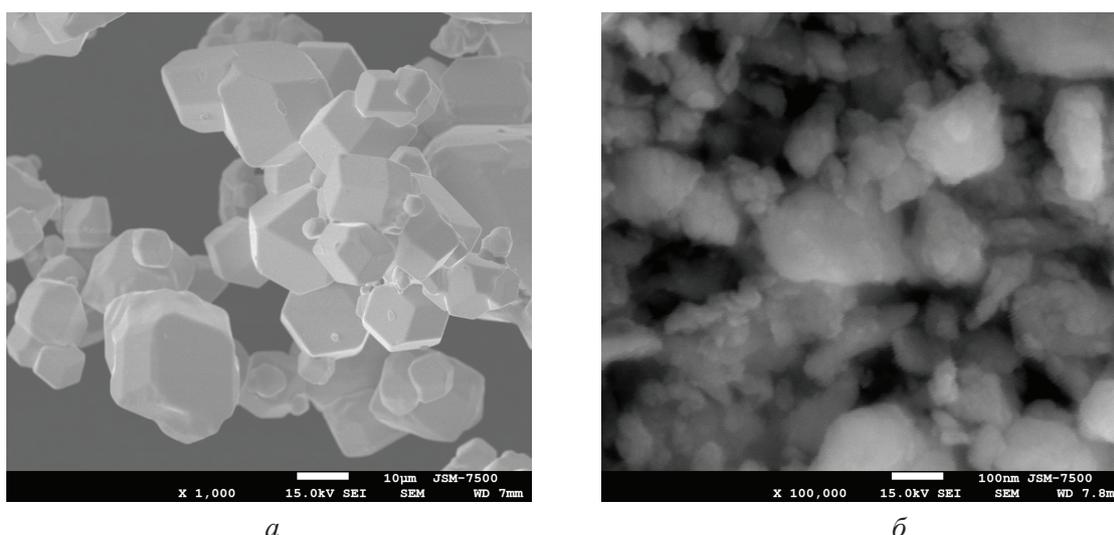


Рис. 1. Форма частиц вольфрама:

a – до механоактивации; *б* – после механоактивации

Fig. 1. Shape of tungsten particles:

a – before mechanical activation; *б* – after mechanical activation

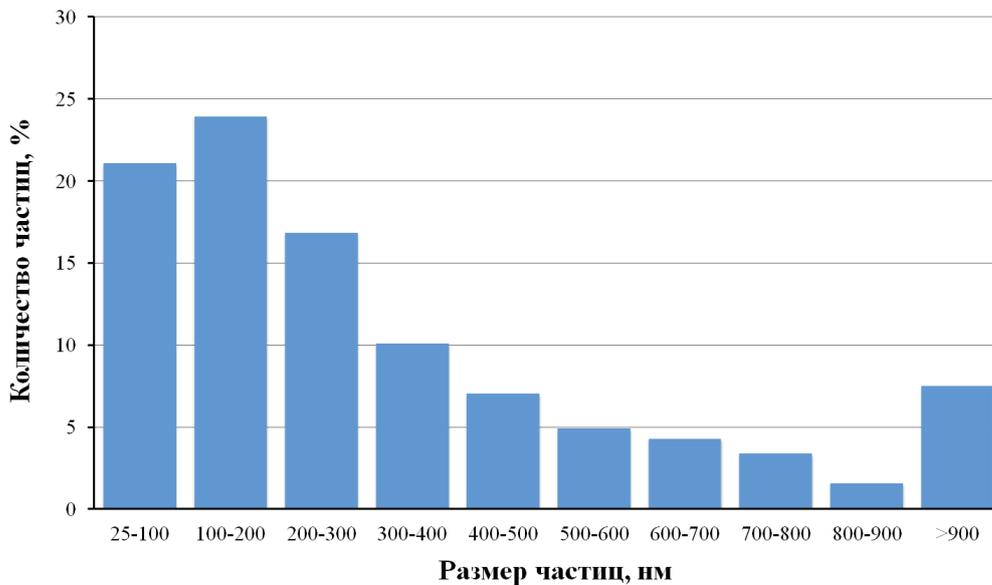


Рис. 2. Распределение частиц вольфрама по размерам после механоактивации

Fig. 2. Size distribution of tungsten particles after mechanical activation

Таблица 1

Table 1

Минимальные размеры (нм) частиц вольфрама W16,5 в зависимости от режима механоактивации

Minimum size (nm) of tungsten W16,5 particles depending on mechanical activation mode

Частота вращения водила, об/мин / Rotation speed, rpm	Длительность механоактивации, мин / Duration of mechanical activation, min			
	5	15	60	120
400	160	132	90	83
800	137	116	25	25
1000	128	85	90	102

мера частиц. По-видимому, это объясняется наклепом частиц. Увеличение частоты вращения приводит к увеличению центробежных сил и кинетической энергии мелющих тел. В результате перечисленные выше процессы измельчения интенсифицируются, в том числе усиливается агрегация, приводящая к увеличению размеров частиц. В связи с этим увеличение частоты вращения водила от 800 до 1000 об/мин не дает положительного эффекта.

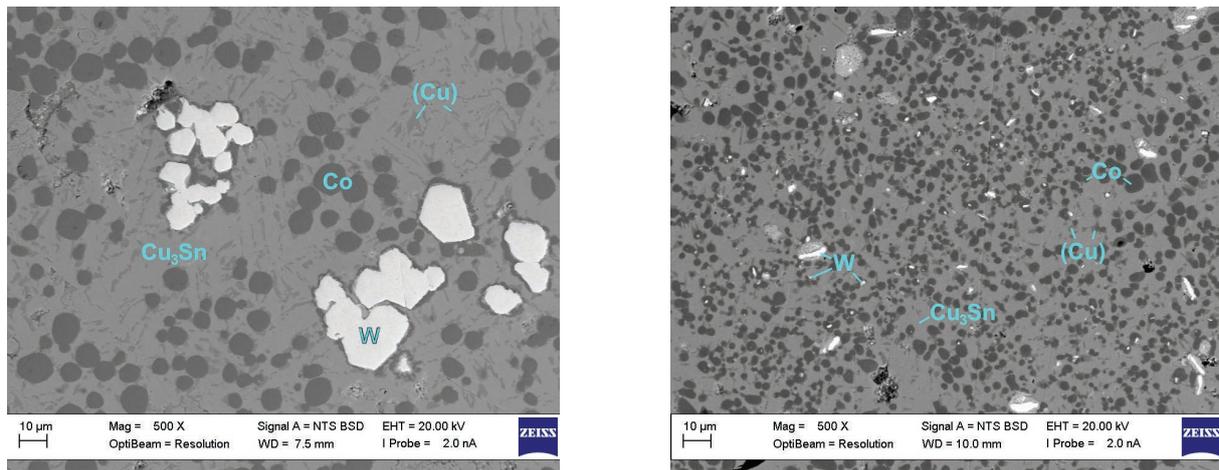
Влияние механоактивации вольфрама на структуру спеченных материалов Sn-Cu-Co-W

На рис. 3 представлена микроструктура спеченных материалов с вольфрамом, не подвергавшимся механоактивации, и с механоактивированным вольфрамом. Фазовый состав материалов с неактивированным вольфрамом и

механизм их кристаллизации описаны в работах [3, 21]. После спекания материалы состоят из следующих фаз: твердый раствор олова и кобальта в меди (Cu), интерметаллидное соединение Cu_3Sn , частицы кобальта и частицы вольфрама.

Спекание материалов при 820 °C происходило с образованием большого количества жидкой фазы. При охлаждении после спекания из жидкой фазы образовалось соединение Cu_3Sn , имеющее температуру плавления 755...798 °C [22]. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в исследованных материалах интерметаллидная фаза Cu_3Sn имеет практически одинаковый состав, % масс.: 63,2 Cu; 33,5 Sn; 3,3 Co.

Механоактивированный вольфрам находится в материале в виде отдельных частиц с размерами от 25 нм и спекшихся агломератов с поперечным размером до 0,4 мм. На рис. 4, б видны на-

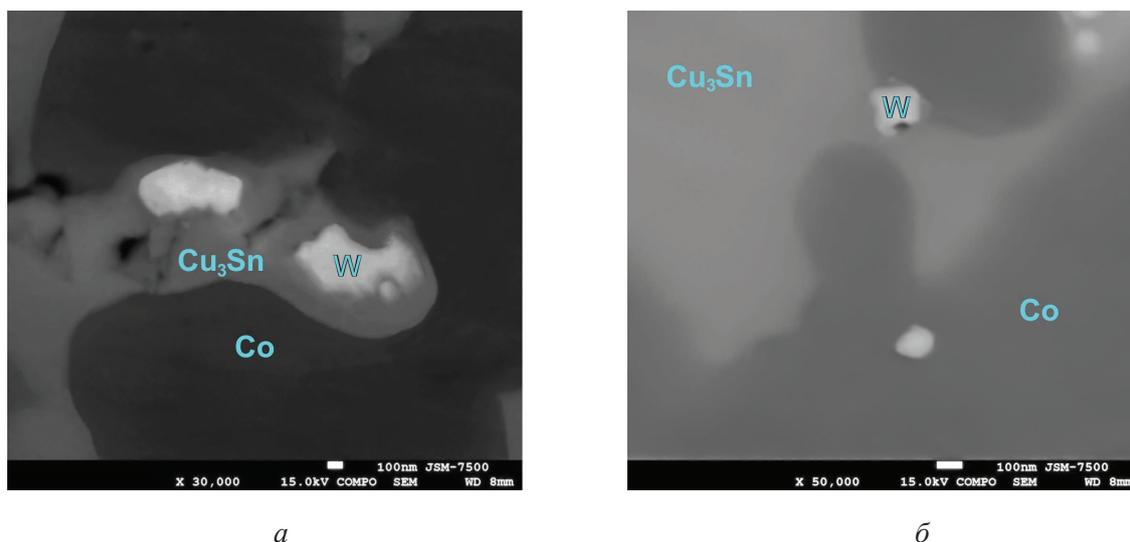


a *б*
 Рис. 3. Структура спеченного материала Sn-Cu-Co-W:

a – без механоактивации вольфрама; *б* – с механоактивированным вольфрамом

Fig. 3. Structure of the sintered Sn-Cu-Co-W material:

a – without mechanical activation of tungsten; *б* – with mechanically activated tungsten



a *б*
 Рис. 4. Частицы механоактивированного вольфрама в структуре спеченного материала:

a – субмикронные, *б* – наноразмерные

Fig. 4. Particles of mechanically activated tungsten in the sintered material structure:

a – submicron, *б* – nanosized

ночастицы вольфрама с поперечным размером около 100 нм, находящиеся внутри спекшегося агломерата кобальта и на границе между кобальтом и интерметаллидной фазой Cu_3Sn . Таким образом, несмотря на повышенную реакционную способность и пониженную температуру плавления наночастицы вольфрама при спекании не растворились ни в кобальте, ни в жидкой фазе.

На рис. 5 показано, что механоактивация вольфрама способствует более равномерному его распределению в спеченном материале. Оче-

видно, что равномерное распределение мелкодисперсных частиц карбидообразующего вольфрама должно положительно влиять на адгезию связи к поверхности алмаза и способствовать более прочному закреплению в связке алмазных зерен [23].

На рис. 3 видно влияние механоактивации вольфрама на размер частиц кобальта. При жидкофазном спекании систем с ограниченной растворимостью компонентов в них, как правило, протекает процесс растворения-осажде-

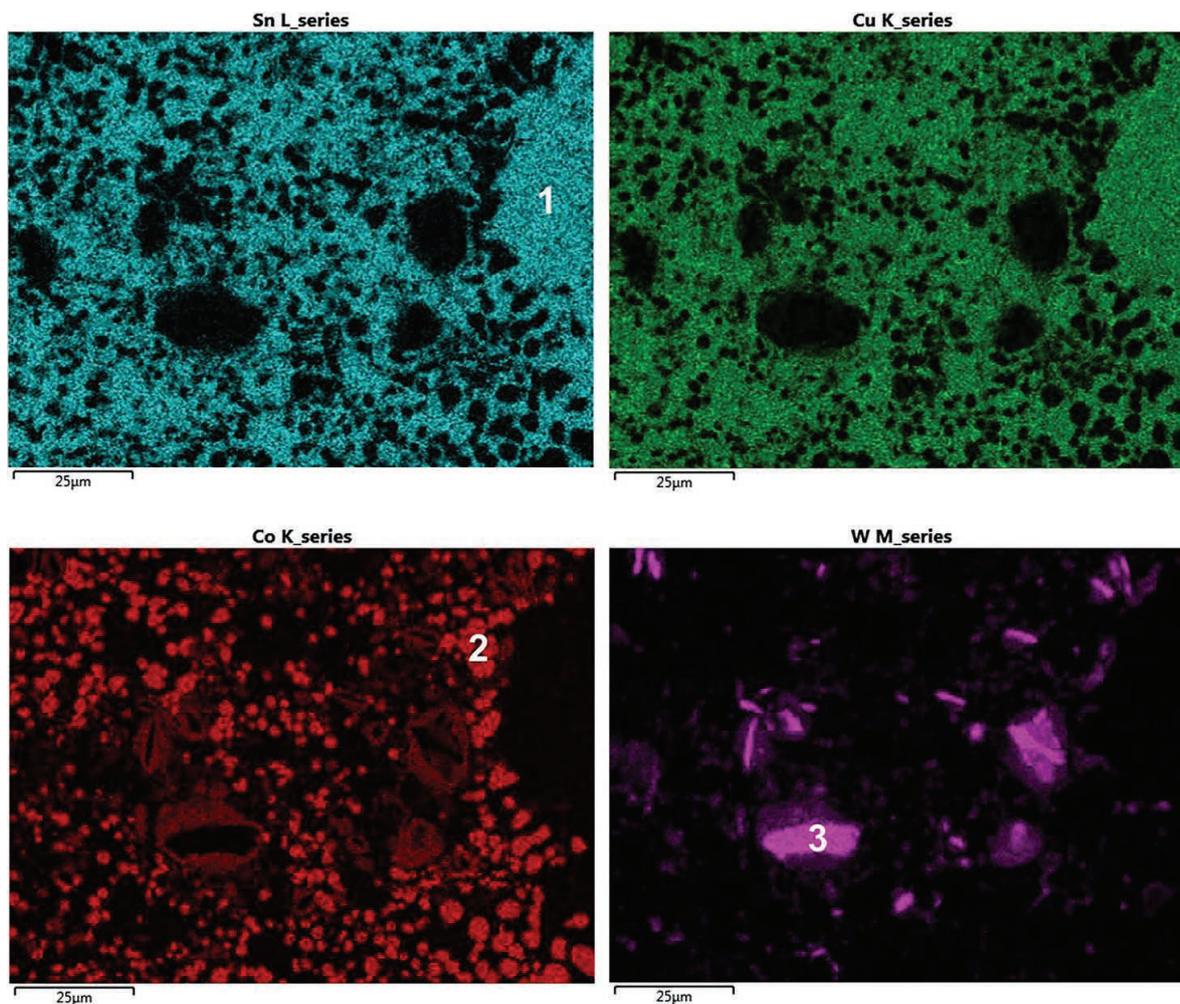


Рис. 5. Карты распределения элементов в материале с механоактивированным вольфрамом:

1 – интерметаллид Cu_3Sn ; 2 – частицы кобальта; 3 – частицы вольфрама

Fig. 5. Element distribution maps for the material with mechanically activated tungsten:

1 – intermetallic compound Cu_3Sn ; 2 – cobalt particles; 3 – tungsten particles

ния, заключающийся в том, что мелкие частицы твердой фазы растворяются в жидкой фазе, и их вещество осаждается на поверхности более крупных частиц [24, 25]. В материале с вольфрамом, не подвергнутому механоактивации, размер частиц кобальта увеличился за счет растворения-осаждения с 1,6 мкм до 9...15 мкм (рис. 3, а). В спеченном материале с механоактивированным вольфрамом частицы кобальта более мелкие, с размером 3...10 мкм (рис. 3, б).

Влияние механоактивации вольфрама на растворение-осаждение кобальта объясняется следующим. В системах, состоящих из двух твердых металлов и жидкой фазы, массоперенос направлен к металлу, имеющему наибольшую поверхностную энергию [26]. В порядке возрастания удельной поверхностной энергии компоненты системы располагаются следующим образом:

Sn , Cu , Co , W [27]. В таких условиях энергетически наиболее выгоден перенос кобальта через жидкую фазу к частицам вольфрама.

Массоперенос кобальта к вольфраму через жидкую фазу подтверждают карты распределения компонентов, показанные на рис. 5. На картах видны спекшиеся агломераты частиц вольфрама, причем промежутки между этими частицами заполнены преимущественно кобальтом. Очевидно, что кобальт проникал в глубь вольфрамовых агломератов вместе с жидкой фазой. Осаждение кобальта привело к закупорке пор агломератов. После этого проникновение кобальта в глубь агломератов могло происходить за счет диффузии по поверхности вольфрамовых частиц. Массоперенос кобальта к вольфраму через жидкую фазу происходит также и без механоактивации вольфрама. На рис. 4, а видно,

что частицы вольфрама, не подвергнутые механоактивации, окружены «оболочками», сформировавшимися за счет осаждения кобальта из жидкой фазы.

Как показано выше, механоактивация привела к увеличению дисперсности вольфрамового порошка, следовательно, возросла площадь его свободной поверхности. В результате осаждение кобальта из жидкой фазы на частицах вольфрама стало более интенсивным. Таким образом, механоактивация вольфрама уменьшила массоперенос от мелких частиц кобальта к крупным и способствовала формированию более дисперсной мелкозернистой структуры в спеченном материале.

Влияние тугоплавких наночастиц на растворение-осаждение другой твердой фазы при жидкофазном спекании требует дальнейшего изучения. Это явление открывает новые возможности воздействия на структурообразование при спекании и получения материалов с заданной структурой и свойствами.

Влияние механоактивации вольфрама на пористость спеченных материалов Sn-Cu-Co-W

В спеченных материалах Sn-Cu-Co-W присутствует небольшое количество изолированных закрытых пор. Плотность материала с неактивированным вольфрамом составляет $8,16 \text{ г/см}^3$ (пористость 8 %). Материал с механоактивированным вольфрамом имеет плотность $7,72 \text{ г/см}^3$ (пористость 13 %). Мелкодисперсный вольфрам, обладающий повышенной химической активностью, склонен к адсорбции атмосферных газов и

окислению. Оксид вольфрама WO_2 разлагается при нагреве в вакууме до температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [28]. По-видимому, при температуре спекания происходит разложение оксидов с последующим выделением газов в закрытых порах. Давление газов в закрытых порах препятствует их усадке, что приводит к повышению пористости спеченного материала.

Влияние механоактивации вольфрама на твердость спеченных материалов Sn-Cu-Co-W

Из табл. 2 видно, что наиболее твердой структурной составляющей материалов Sn-Cu-Co-W являются частицы вольфрама. Механоактивированный вольфрам имеет повышенную в 1,8...2,2 раза твердость. Измерение твердости наночастиц при нагрузке на индентор 10 г технически невозможно. Более крупные вольфрамовые частицы с поперечным размером 10...12 мкм имеют микротвердость $823...1162 \text{ HV}_{0,01}$. Повышенная твердость механоактивированного вольфрама обусловлена наклепом частиц. Известно, что температура рекристаллизации вольфрама значительно выше $820 \text{ }^\circ\text{C}$, поэтому при спекании материала наклеп вольфрамовых частиц сохранился.

Часть механоактивированного вольфрама находится в материале в виде спекшихся агломератов, структура которых показана на рис. 6 (световое изображение; образец протравлен раствором, содержащим 5 г хлорного железа FeCl_3 , 15 мл соляной кислоты HCl и 100 мл воды). Видно, что при спекании между контактирующими частицами вольфрама образовались шейки.

Таблица 2

Table 2

Микротвердость $\text{HV}_{0,01}$ структурных составляющих спеченных материалов Sn-Cu-Co-W
Microhardness $\text{HV}_{0,01}$ of the structural constituents of the sintered Sn-Cu-Co-W material

Спеченный материал / Sintered material	Микротвердость $\text{HV}_{0,01}$ структурных составляющих / Microhardness $\text{HV}_{0,01}$ of the structural constituents			
	(Cu)	Cu_3Sn	Co	W
Без механоактивации вольфрама / Without mechanical activation of tungsten	245±12	367±7	137±16	496±29
С механоактивацией вольфрама / With mechanical activation of tungsten	259±22	384±14	140±16	992±169

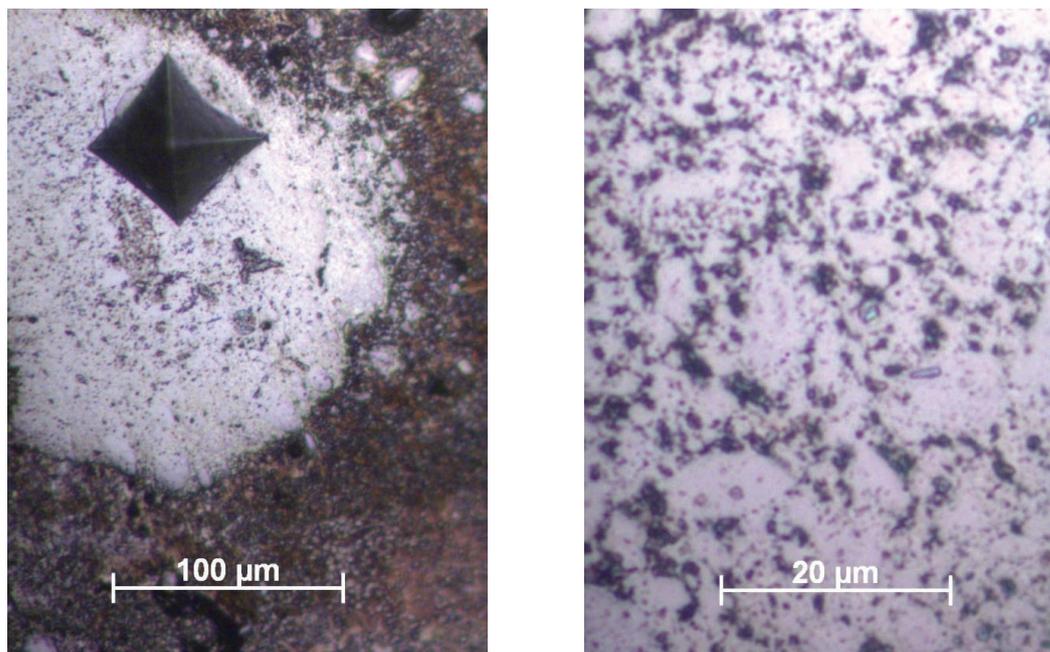


Рис. 6. Микроструктура спекшихся агломератов вольфрама

Fig. 6. Microstructure of the sintered tungsten agglomerates

Микротвердость агломератов была измерена при нагрузке на индентор 100...500 г, при этом получены отпечатки с длиной диагонали, превышающей размер отдельных вольфрамовых частиц (рис. 6). При вдавливании индентора вольфрамовые частицы не разобшались и не выкрашивались. Несмотря на пористую структуру, агломераты имеют высокую микротвердость 582...1223 HV.

В структуре исследуемых материалов частицы вольфрама занимают небольшой объем (менее 5%), поэтому их твердость мало влияет на общую твердость материала. На рис. 5 видно, что наибольший объем в структуре материалов занимает интерметаллидная фаза Cu_3Sn . В материале с механоактивированным вольфрамом твердость интерметаллида Cu_3Sn значительно повышена (табл. 2). Очевидно, это связано с упрочнением интерметаллида мелкодисперсными частицами вольфрама.

Спеченный материал с вольфрамом, не подвергнутым механоактивации, имеет макротвердость 101...102 HRB. Материал с механоактивированным вольфрамом имеет повышенную твердость 105...107 HRB, что обусловлено наклепом частиц вольфрама и дисперсионным упрочнением других структурных составляющих.

Выводы

1. Изучено влияние механоактивации на морфологию частиц и дисперсность порошка вольфрама марки W16,5. При исследованных режимах механоактивация сопровождается образованием наночастиц вольфрама с минимальным размером 25 нм. Вместе с тем порошок подвергается наклепу, что затрудняет дальнейшее его измельчение.

2. Наночастицы вольфрама, обладающие высокой поверхностной энергией, оказывают заметное влияние на растворение-осаждение кобальта при жидкофазном спекании порошкового материала Sn-Cu-Co-W. Введение в материал нанодисперсного вольфрама замедляет рост частиц кобальта и способствует получению мелкозернистой структуры.

3. Спеченный материал Sn-Cu-Co-W, содержащий механоактивированный вольфрам, обладает повышенной твердостью 105...107 HRB, что объясняется наклепом частиц вольфрама и дисперсионным упрочнением других структурных составляющих.

Список литературы

1. *Konstanty J.* Powder metallurgy diamond tools. – Oxford: Elsevier, 2005. – 152 p. – ISBN 978-1-85617-440-4. – DOI: 10.1016/B978-1-85617-440-4.X5077-9.

2. Composite materials of diamond–(Co–Cu–Sn) system with improved mechanical characteristics. Pt. 1. The influence of hot re-pressing on the structure and properties of diamond–(Co–Cu–Sn) composite / M.V. Novikov, V.A. Mechnyk, M.O. Bondarenko, B.A. Lyashenko, M.O. Kuzin // *Journal of Superhard Materials*. – 2015. – Vol. 37. – P. 402–416. – DOI: 10.3103/S1063457615060052.
3. *Sokolov E.G.* Structure formation during liquid-phase sintering of the diamond-containing composites with Sn-Cu-Co-W binders // *Solid State Phenomena*. – 2018. – Vol. 284. – P. 127–132. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.127.
4. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Г.В. Баранов, А.В. Москвичева, Ю.Г. Лопатин, Д.Н. Котков, Ю.В. Благовещенский, Н.А. Козлова, С.В. Шотин, Д.А. Коньчев, А.В. Пискунов // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. – 2010. – № 2 (1). – С. 47–59.
5. Исследование процессов спекания нано- и ультрадисперсных механоактивированных порошков системы W-Ni-Fe и получение сверхпрочных тяжелых вольфрамовых сплавов / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Г.В. Баранов, М.С. Болдин, А.В. Москвичева, Н.В. Сахаров, Д.Н. Котков, Ю.Г. Лопатин, В.Ю. Белов, Ю.В. Благовещенский, Н.А. Козлова, Д.А. Коньчев, Н.В. Исаева // *Металлы*. – 2014. – № 2. – С. 51–66.
6. Fabrication of W-Cu functionally graded composites using high energy ball milling and spark plasma sintering for plasma facing components / L.K. Pillari, S.R. Bakshi, P. Chaudhuri, B.S. Murty // *Advanced Powder Technology*. – 2020 – Vol. 31 (8). – P. 3657–3666. – DOI: 10.1016/j.apt.2020.07.015.
7. Effects of sintering temperature on fine-grained tungsten heavy alloy produced by high-energy ball milling assisted spark plasma sintering / L. Ding, D.P. Xiang, Y.Y. Li, C. Li, J.B. Li // *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – Vol. 33. – P. 65–69. – DOI: 10.1016/j.jrhm.2012.02.017.
8. Refinement process and mechanisms of tungsten powder by high energy ball milling / Y.X. Liang, Z.M. Wu, E.G. Fu, J.L. Du, P.P. Wang, Y.B. Zhao, Y.H. Qiu, Z.Y. Hu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Vol. 67. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.jrhm.2017.04.006.
9. Dispersed strengthening of a diamond composite electrochemical coating with nanoparticles / N.I. Polushin, A.V. Kudinov, V.V. Zhuravlev, N.N. Stepareva, A.L. Maslov // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2013. – Vol. 54. – P. 412–416. – DOI: 10.3103/S1067821213050088.
10. Variation in the structure and properties of sintered alloys under the effect of nanodimensional carbon additives / P.A. Vityaz', V.I. Zhornik, S.A. Kovaleva, V.A. Kukareko // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2016. – Vol. 57. – P. 135–140. – DOI: 10.3103/S1067821216020115.
11. Performance of diamond drill bits with hybrid nanoreinforced Fe-Ni-Mo binder / P.A. Loginov, D.A. Sidorenko, M.Y. Bychkova, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2019. – Vol. 102. – P. 2041–2047. – DOI: 10.1007/s00170-018-03262-0.
12. The effect of ZrO₂ nanoparticles on the microstructure and properties of sintered WC-bronze-based diamond composites / Y. Sun, H. Wu, M. Li, Q. Meng, K. Gao, X. Lü, B. Liu // *Materials*. – 2016. – Vol. 9, N 343. – DOI: 10.3390/ma9050343.
13. *Шарин П.П.* Новый метод приготовления твердосплавной шихты с упрочняющими наночастицами для изготовления матриц алмазных инструментов // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. – 2016. – № 1 (51). – С. 78–87.
14. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
15. Основы теории межфазного слоя / И.Ф. Образцов, С.А. Лурье, П.А. Белов, Д.Б. Волков-Богородский, Ю.Г. Яновский, Е.И. Кочемасова, А.А. Дудченко, Е.М. Потупчик, Н.П. Шумова // *Механика композиционных материалов и конструкций*. – 2004. – Т. 10, № 4. – С. 596–612.
16. Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions / S. Lurie, D. Volkov-Bogorodskiy, Y. Solyaev, R. Rizahanov, L. Agureev // *Computational Materials Science*. – 2016. – Vol. 116. – P. 62–73. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.12.034.
17. *Kostikov V.I., Agureev L.E., Ereemeeva Z.V.* Development of nanoparticle-reinforced alumocomposites for rocket-space engineering // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2015. – Vol. 56 (3). – P. 325–328. – DOI: 10.3103/S1067821215030104.
18. *Зеликман А.Н.* Металлургия тугоплавких редких металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
19. *Predescu C., Nicolicescu C., Nicoara V.H.* Studies regarding the elaboration of tungsten nanopowders by mechanical milling process // *Metalurgia International*. – 2013. – Vol. 18, iss. 2. – P. 65–68.
20. *Озолин А.В., Соколов Е.Г., Гапоненко С.А.* Получение нанодисперсных порошков вольфрама механическим измельчением // *Материалы и технологии XXI века: XVI Международная научно-техническая конференция / под ред. О.Е. Чуфистова*. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2019. – С. 46–50.

21. Соколов Е.Г., Артемьев В.П. Влияние вольфрама на свойства металлических связок алмазных инструментов, полученных композиционной пайкой // Технология металлов. – 2015. – № 2. – С. 19–22.

22. Диаграммы двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с. – ISBN 5-217-01569-1.

23. Ozolin A.V., Sokolov E.G., Golius D.A. Effect of tungsten nanoparticles on interaction of Sn-Cu-Co metallic matrices with diamond // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1155. – P. 012016. – DOI: 10.1088/1757-899X/1155/1/012016.

24. Ивсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – М.: Metallurgy, 1985. – 247 с.

25. German R.M. Sintering: From empirical observations to scientific principles. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014. – 544 p. – ISBN 978-0-12-401682-8. – DOI: 10.1016/C2012-0-00717-X.

26. Шатинский В.Ф., Збожняя О.М., Максимович Г.Г. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов. – Киев: Наукова думка, 1976. – 203 с.

27. The surface energy of metals / L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár // Surface Science. – 1998. – Vol. 411. – P. 186–202. – DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00363-X.

28. Есенберлин Р.Е. Пайка и термическая обработка деталей в газовой среде и вакууме. – Л.: Машиностроение, 1972. – 184 с.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2022 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 - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Effect of mechanical activation of tungsten powder on the structure and properties of the sintered Sn-Cu-Co-W material

Alexander Ozolin ^{a, *}, Evgeny Sokolov ^b

Kuban State Technological University, 2 Moskovskaya St., Krasnodar, 350072, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-0173-1716>, ozolinml@yandex.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0002-7229-228X>, e_sokolov.07@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14 October 2021
 Revised: 02 November 2021
 Accepted: 07 December 2021
 Available online: 15 March 2022

Keywords:

Mechanical activation
 Nanoparticles
 Tungsten
 Liquid phase sintering
 Metallic binders
 Diamond abrasive tools

Funding

The research was carried out with the financial support of the Council for Grants of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists and for state support of leading scientific schools of the Russian Federation, No. SP-5863.2021.1.

ABSTRACT

Introduction. One of the methods for improving the properties of sintered materials is mechanical activation of powders. It ensures milling the powders, changing its energy state, intensifying the sintering of powder materials, and forming a fine-grained structure in it. When tungsten powders are mechanically activated in planetary centrifugal mills, nanoparticles can be formed, which have a high reactive power. **The objective of the paper** is to study the effect of mechanical activation of tungsten particles on the structure and properties of the sintered *Sn-Cu-Co-W* powder material. **Research technique:** Mechanical activation of *W16,5* grade tungsten powder is carried out in a planetary centrifugal ball mill *AGO-2U* for 5...120 minutes with carrier speeds of 400...1,000 rpm. The mixture of tungsten, tin, copper, and cobalt powders are compacted by static pressing in molds and then sintered in vacuum at 820 °C. The morphology and size of powder particles, as well as the structure of the sintered samples, are studied by scanning electronic microscopy, X-ray microanalysis, and optical metallography. Porosity of the sintered samples is identified by the gravimetric method. Microhardness of the structural constituents and macrohardness of the sintered materials are measured, too. **Results:** in the modes under study, mechanical activation is accompanied by the formation of tungsten nanoparticles with the minimum size of 25 nm. Alongside this, the powder is exposed to cold working, which hinders further milling. Tungsten nanoparticles, characterized by high surface energy, have a significant effect on the dissolution-precipitation of cobalt during liquid-phase sintering of *Sn-Cu-Co-W* powder material. Addition of nanodispersed tungsten into the material slows down the growth of cobalt particles during sintering and contributes to the formation of a fine-grained structure. The sintered *Sn-Cu-Co-W* material, containing mechanically activated tungsten, features higher hardness of 105...107 HRB, which is explained by cold working of tungsten particles and dispersion hardening. The results can be applied for improving mechanical properties of *Sn-Cu-Co-W* alloys used as metallic binders in diamond abrasive tools.

For citation: Ozolin A.V., Sokolov E.G. Effect of mechanical activation of tungsten powder on the structure and properties of the sintered Sn-Cu-Co-W material. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 1, pp. 48–60. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.1-48-60. (In Russian).

References

1. Konstanty J. *Powder metallurgy diamond tools*. Oxford, Elsevier, 2005. 152 p. ISBN 978-1-85617-440-4. DOI: 10.1016/B978-1-85617-440-4.X5077-9.
2. Novikov M.V., Mechnyk V.A., Bondarenko M.O., Lyashenko B.A., Kuzin M.O. Composite materials of diamond-(Co-Cu-Sn) system with improved mechanical characteristics. Part 1. The influence of hot re-pressing

* Corresponding author

Ozolin Alexander V., junior researcher
 Kuban State Technological University
 2 Moskovskaya St.,
 350072, Krasnodar, Russian Federation
 Tel.: 8 (918) 058-56-54, e-mail: ozolinml@yandex.ru

on the structure and properties of diamond-(Co-Cu-Sn) composite. *Journal of Superhard Materials*, 2015, vol. 37, pp. 402–416. DOI: 10.3103/S1063457615060052.

3. Sokolov E.G. Structure formation during liquid-phase sintering of the diamond-containing composites with Sn-Cu-Co-W binders. *Solid State Phenomena*, 2018, vol. 284, pp. 127–132. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.127.

4. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Baranov G.V., Moskvicheva A.V., Lopatin Yu.G., Kotkov D.N., Blagoveshhensky Yu.V., Kozlova N.A., Shotin S.V., Konychev D.A., Piskunov A.V. Issledovanie struktury i mekhanicheskikh svoystv nano- i ul'tradispersnykh mekhanoaktivirovannykh vol'framovykh psevdosplavov [Investigations of structure and mechanical properties of nano and superdispersed mechanically activated tungsten pseudoalloys]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo = Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod*, 2010, no. 2 (1), pp. 47–59.

5. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Baranov G.V., Boldin M.S., Moskvicheva A.V., Sakharov N.V., Kotkov D.N., Lopatin Yu.G., Belov V.Yu., Blagoveshhenskii Yu.V., Kozlova N.A., Konychev D.A., Isaeva N.V. Issledovanie protsessov spekaniya nano- i ul'tradispersnykh mekhanoaktivirovannykh poroshkov sistemy W-Ni-Fe i poluchenie sverkhprochnykh tyazhelykh vol'framovykh splavov [Sintering of nano- and ultradispersed mechanically activated W-Ni-Fe powders and the manufacture of ultrahigh-strength heavy tungsten alloys]. *Metally = Metals*, 2014, no. 2, pp. 51–66. (In Russian).

6. Pillari L.K., Bakshi S.R., Chaudhuri P., Murty B.S. Fabrication of W-Cu functionally graded composites using high energy ball milling and spark plasma sintering for plasma facing components. *Advanced Powder Technology*, 2020, vol. 31 (8), pp. 3657–3666. DOI: 10.1016/j.appt.2020.07.015.

7. Ding L., Xiang D.P., Li Y.Y., Li C., Li J.B. Effects of sintering temperature on fine-grained tungsten heavy alloy produced by high-energy ball milling assisted spark plasma sintering. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 33, pp. 65–69. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2012.02.017.

8. Liang Y.X., Wu Z.M., Fu E.G., Du J.L., Wang P.P., Zhao Y.B., Qiu Y.H., Hu Z.Y. Refinement process and mechanisms of tungsten powder by high energy ball milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, vol. 67, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2017.04.006.

9. Polushin N.I., Kudinov A.V., Zhuravlev V.V., Stepareva N.N., Maslov A.L. Dispersed strengthening of a diamond composite electrochemical coating with nanoparticles. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2013, vol. 54, pp. 412–416. DOI: 10.3103/S1067821213050088.

10. Vityaz' P.A., Zhornik V.I., Kovaleva S.A., Kukareko V.A. Variation in the structure and properties of sintered alloys under the effect of nanodimensional carbon additives. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2016, vol. 57, pp. 135–140. DOI: 10.3103/S1067821216020115.

11. Loginov P.A., Sidorenko D.A., Bychkova M.Y., Zaitsev A.A., Levashov E.A. Performance of diamond drill bits with hybrid nanoreinforced Fe-Ni-Mo binder. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, vol. 102, pp. 2041–2047. DOI: 10.1007/s00170-018-03262-0.

12. Sun Y., Wu H., Li M., Meng Q., Gao K., Lü X., Liu B. The effect of ZrO₂ nanoparticles on the microstructure and properties of sintered WC-bronze-based diamond composites. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 343. DOI: 10.3390/ma9050343.

13. Sharin P.P. Novyi metod prigotovleniya tverdosplavnoi shikhty s uprochnyayushchimi nanochastitsami dlya izgotovleniya matrits almaznykh instrumentov [New method of preparation of carbide mixture with a reinforcing nanoparticles for making of the matrix of diamond tools]. *Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. M.K. Ammosova = Vestnik of North-Eastern Federal University*, 2016, no. 1 (51), pp. 78–87.

14. Geguzin Ya.E. *Fizika spekaniya* [Physics of sintering]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 360 p.

15. Obratsov I.F., Lur'e S.A., Belov P.A., Volkov-Bogorodskii D.B., Janovskii Yu.G., Kochemasova E.I., Dudchenko A.A., Potupchik E.M., Shumova N.P. Osnovy teorii mezhfaznogo sloya [Fundamentals theory of the interfacial layer]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktzii = Journal on Composite Mechanics and Design*, 2004, vol. 10, no. 4, pp. 596–612. (In Russian).

16. Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D., Solyaev Y., Rizahanov R., Agureev L. Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nanoinclusions. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 116, pp. 62–73. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.12.034.

17. Kostikov V.I., Agureev L.E., Ereemeeva Z.V. Development of nanoparticle-reinforced alumocomposites for rocket-space engineering. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2015, vol. 56 (3), pp. 325–328. DOI: 10.3103/S1067821215030104.

18. Zelikman A.N. *Metallurgiya tugoplavkikh redkikh metallov* [Metallurgy of refractory rare metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 440 p.

19. Predescu C., Nicolicescu C., Nicoara V.H. Studies regarding the elaboration of tungsten nanopowders by mechanical milling process. *Metallurgia International*, 2013, vol. 18, iss. 2, pp. 65–68.
20. Ozolin A.V., Sokolov E.G., Gaponenko S.A. [Obtaining nanodispersed tungsten powders by mechanical grinding]. *Materialy i tekhnologii XXI veka: XVI Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya* [Materials and technologies of the XXI century]. Penza, Privolzhskii dom znaniy Publ., 2019, pp. 46–50. (In Russian).
21. Sokolov E.G., Artemyev V.P. Vliyanie vol'frama na svoystva metallicheskih svyazok almaznykh instrumentov, poluchennykh kompozitsionnoi paikoi [Influence of tungsten on properties of metal joints of diamond tools, made by composite soldering]. *Tekhnologiya metallov = Metal Technology*, 2015, no. 2, pp. 19–22. (In Russian).
22. Lyakishev N.P., ed. *Diagrammy dvoynykh metallicheskih system: spravochnik. V 3 t. T. 2* [Diagrams of dual metal systems: guide. In 3 vol. Vol. 2]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997. 1024 p. ISBN 5-217-01569-1.
23. Ozolin A.V., Sokolov E.G., Golius D.A. Effect of tungsten nanoparticles on interaction of Sn-Cu-Co metallic matrices with diamond. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1155, p. 012016. DOI: 10.1088/1757-899X/1155/1/012016.
24. Ivensen V.A. *Fenomenologiya spevaniya i nekotorye voprosy teorii* [The phenomenology of sintering and some questions of the theory]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 247 p. (In Russian).
25. German R.M. *Sintering: From empirical observations to scientific principles*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2014. 544 p. ISBN 978-0-12-401682-8. DOI: 10.1016/C2012-0-00717-X.
26. Shatinskii V.F., Zbozhnaya O.M., Maksimovich G.G. *Poluchenie diffuzionnykh pokrytii v srede legkoplavkikh metallov* [Production of diffusion coatings in the environment of low-melting metals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1976. 203 p.
27. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollár J. The surface energy of metals. *Surface Science*, 1998, vol. 411, pp. 186–202. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00363-X.
28. Esenberlin R.E. *Paika i termicheskaya obrabotka detalei v gazovoi srede i vakuume* [Soldering and heat treatment of parts in a gas environment and in a vacuum]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1972. 184 p.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 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/>).