

8. Ogihara N., Usui Y., Aoki K., Shimizu M., Narita N., Hara K., Nakamura K., Ishigaki N., Takanashi S., Okamoto M., Kato H., Haniu H., Ogiwara N., Nakayama N., Taruta S., Saito N. Biocompatibility and bone tissue compatibility of alumina ceramics reinforced with carbon nanotubes // *Nanomedicine*. – 2012. – V. 7. № 7. – P. 981-993.
9. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y. Q. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations // *Composites Science and Technology*. – 2010. – V. 70. № 8. – P. 1199-1206.
10. Zhang S. C., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Yadlowsky E. J. Pressureless sintering of carbon nanotube–Al₂O₃ composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. № 6. – P. 1373-1380.
11. Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A. I., Ishchenko A. V., Romanenko A. I., Tkachev E. N., Anikeeva O. B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. № 17. – P. 6272-6280.
12. Karagedov G. R., Myz A. L. Preparation and sintering pure nanocrystalline α -alumina powder // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. № 1. – P. 219-225.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА WC-ZrO₂-Al₂O₃-Fe

*Н.Л. САВЧЕНКО¹, И.Н. СЕВОСТЬЯНОВА¹, Т.Ю. САБЛИНА¹, М.В. ГРИГОРЬЕВ^{1,2},
С.Н. КУЛЬКОВ^{1,2,3}*

¹Институт физики прочности и материаловедения

²Томский государственный университет

³Томский политехнический университет

E-mail: sevir@ispms.tsc.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTIPHASE COMPOSITE MATERIAL WC-ZrO₂-Al₂O₃-Fe

*N.L. SAVCHENKO¹, I.N. SEVOSTYANOVA¹, T.YU. SABLINA¹, M.V. GRIGORIEV^{1,2},
S.N. KULKOV^{1,2,3}*

¹Institute of Strength Physics and Materials Science

²Tomsk State University

³Tomsk Polytechnic University

E-mail: sevir@ispms.tsc.ru

Annotation. High density (> 98% of theoretical density) composites ZrO₂-Al₂O₃-WC-Fe with high fracture toughness (> 9 MPa × m^{1/2}) and high Vickers hardness (> 14 GPa) were made of ZrO₂ nanopowders and of WC and Fe micron powders by «sinter-forging».

Введение.

В литературе известен подход, при котором в твердом сплаве WC-Co кобальтовую матрицу заменяют на керамическую с получением композита WC – ZrO₂ [1 - 4]. Карбид вольфрама - уникальное химическое соединение с точки зрения совме-

стимости с диоксидом циркония. WC и ZrO₂ не взаимодействуют друг с другом в отличие, например, от карбида титана, образуя прочные связи по границам [1 - 4]. Обычно композиты WC-ZrO₂ получают методом горячего прессования в графитовых пресс-формах при температурах выше 1500 °С. При этом, в образцах сохраняется остаточная пористость, присутствие которой приводит к снижению физико-механических свойств. В то же время известен метод «спекание – ковка», для которого характерно эффективное уплотнение образцов керамики за счет вытеснения пористости из центра образца на периферию [5, 6].

Уменьшение пористости в композитах WC – ZrO₂ возможно так же за счет введения в их состав стали, которая с карбидом вольфрама образует эвтектику [7]. Появление жидкой фазы будет способствовать снижению температуры получения композиционного материала и уплотнению образцов за более короткое время. В [8] проведены исследования карбидосталей (композитов) WC-110Г13 и показано, что при температуре 1350 °С образуется эвтектика, которая позволяет реализовать в системе жидкофазное спекание.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств композиционных материалов ZrO₂-Al₂O₃-WC–сталь 110Г13 полученных методом «спекание-ковка».

Материалы и методы исследования

Для получения композиционного материала в системе ZrO₂-Al₂O₃-WC–сталь Гадфильда были использованы следующие компоненты: (1) Порошок карбид вольфрама в состоянии поставки (ТУ 48-19-265-77) с размером частиц не более 40 мкм; (2) наноразмерный плазмохимический керамический порошок состава: 76вес.%ZrO₂–20вес.% Al₂O₃–4вес.%Y₂O₃ (условное обозначение 20А), полученный разложением водных растворов солей металлов в плазме высокочастотного разряда»; (3) порошок стали Гадфильда (сталь 110Г13) с размером частиц не более 40 мкм (условно - Fe).

Смешивание порошков проводили в керамической барабанной мельнице с керамическими мелющими телами в этиловом спирте в течение 24 часов. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 1:1. После сушки смесей проводили прессование брикетов при давлении 100 МПа в стальной пресс-форме прямоугольного или круглого сечения. Получение плотных композиционных материалов осуществляли на установке горячего прессования в инертной атмосфере аргона. Прессовку помещали между двумя графитовыми пуансонами в индуктор установки горячего прессования. После создания в камере установки предварительного вакуума, в нее напускали инертный газ аргон (0.5 атм.) Осуществляли нагрев до 1350 °С, затем к прессовке прикладывали давление и выдерживали в течение 7-15 минут, после чего образец разгружали и охлаждали до комнатной температуры.

Исследование фазового состава проводили с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН - УМ1 с фильтрованным CuK_α излучением. Аппроксимация рентгеновских максимумов осуществлялась с помощью компьютерной программы на основе оптимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального.

Структуру гибридного композиционного материала изучали на растровом электронном микроскопе «LEO EVO 50» (Научно-исследовательское оборудование ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ») и на оптическом металлографическом микроскопе с видео-приставкой «Альтами МЕТ 1М». Размер областей когерентного рас-

сеяния (ОКР) рассчитывали по рентгеновским дифракционным максимумам методом Селякова-Шеррера [8].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены составы смесей, используемых при получении гибридных композиционных материалов методом «спекание-ковка», фазовый состав и пористость полученных композитов.

Рентгеноструктурный анализ композитов всех изученных составов показал (таблица 1), что после «спекания-ковки» диоксид циркония находится в тетрагональной фазе, фиксируется фаза карбида вольфрама, при этом в композитах всех составов отсутствует хрупкая фаза W_2C . Сталь 110Г13 находится в композите в виде фаз α -Fe и γ -Fe или образует двойной карбид Fe_3W_3C . Также на рентгенограмме композита, содержащего 30 об.% Fe, присутствуют пики принадлежащие карбиду циркония.

Таблица 1 – Составы порошковых смесей для последующего приготовления композитов в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - WC$ – сталь 110Г13, а также фазовый состав и металлографическая пористость композитов после «спекания-ковки»

№ Состав	Состав образца перед спеканием	Фазовый состав	Пористость, %
1	50 об.% 20А – 50 об.% WC	WC, t - ZrO_2 , W_2C , Al_2O_3	20 ± 2
2	35 об. % 20А – 35 об. % WC -30 об.% Fe	WC, t - ZrO_2 , ZrC, Al_2O_3 , γ -Fe, α -Fe	7 ± 1
3	25 об.% 20А – 65 об.% WC -10 об.% Fe	WC, t - ZrO_2 , Al_2O_3 , γ -Fe,	$0,5 \pm 0,2$
4	45 об. % 20А – 45 об. % WC -10 об.% Fe	WC, t - ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_3W_3C	$0,5 \pm 0,2$
5	65 об. % 20А – 25 об. % WC -10 об.% Fe	WC, t - ZrO_2 , Al_2O_3 , γ -Fe,	$0,5 \pm 0,2$

После «спекания-ковки» размер кристаллитов диоксида циркония и карбида вольфрама практически не меняется по сравнению с исходным порошком (таблица 2).

Таблица 2 – Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) карбида вольфрама и диоксида циркония в исходных порошках и в составе композиционного материала

Состав	ZrO_2 / WC ОКР, нм
Исходный порошок 20А	32
Исходный порошок WC	57
25 об.% 20А – 65 об.% WC -10 об.% Fe	35/53
45 об. % 20А – 45 об. % WC -10 об.% Fe	34/51
65 об. % 20А – 25 об. % WC -10 об.% Fe	33/57

На рисунке 1, а показана структура образца 50 об.% 20А – 50 об. % WC (таблица 1, состав 1). Видно, что большая часть зерен WC (светлые области) агломерирована в частицы размерами 10...30 мкм, при этом наблюдаются и отдельные зерна, заключенные в матрицу из диоксида циркония (серые области). В структуре компо-

зита наблюдается значительная остаточная пористость (около 20%) со средним размером пор 6 ± 2 мкм. Образцы за счет высокой пористости имеют относительно невысокие значения твердости и вязкости разрушения. Для получения беспористых образцов такого состава требуются более высокие температуры и выдержки [1-4].

На рисунке 1, б-г представлена структура композитов с разным содержанием карбида вольфрама при добавлении в состав исходной шихты 10 об. % стали 110Г13. Пористость таких образцов, определенная по металлографическому шлифу, не превышает 0,5 % (таблица 1). Структура светлых областей во всех исследованных композитах представляет собой скопления карбидных зерен со средним размером 4.5 мкм, разделенных прослойками связующего вещества из стали 110Г13, рисунок 1, д. Подобная структура формируется в твердых сплавах WC – Co, WC – (Fe-Mn-C).

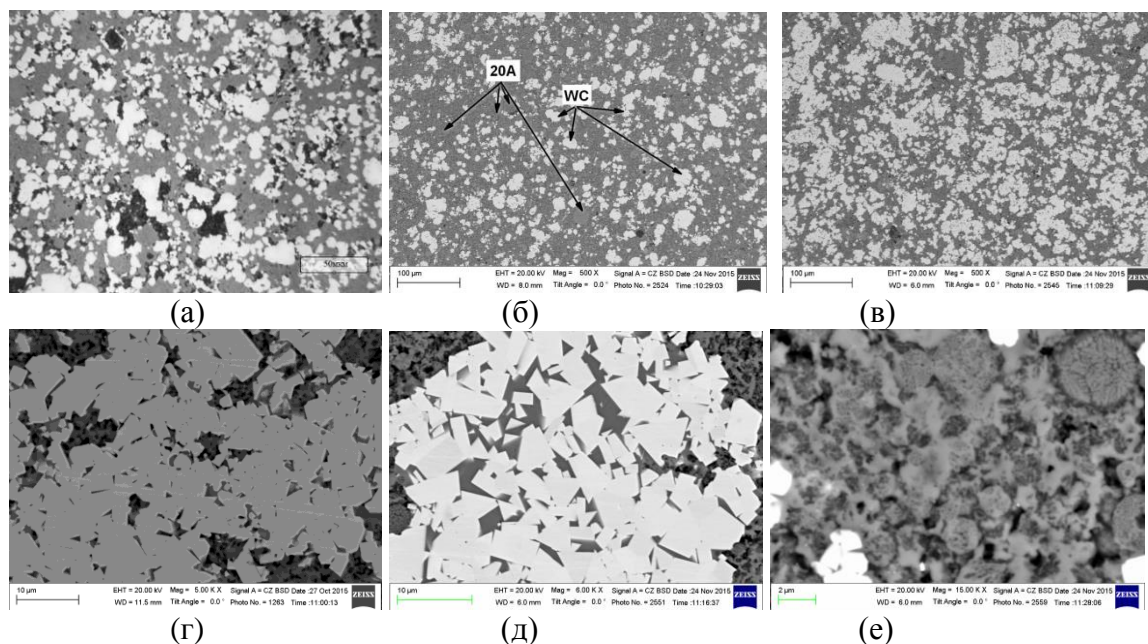


Рисунок 1 – Структура композиционных материалов после спекания под давлением: (а) – 50 об.% 20А – 50 об.% WC; (б) – 65 об. % 20А – 25 об. % WC -10 об.% Fe (в) – 45 об. % 20А – 45 об. % WC -10 об.% Fe; (г) – 25 об. % 20А – 65 об. % WC -10 об.% Fe, (д) – структура светлых областей; (е) – структура темных областей

Из рисунка 1, е видно, в композите сохраняется мелкодисперсная структура, характерная для исходного порошка 76вес.%ZrO₂–20вес.%Al₂O₃–4вес.%Y₂O₃. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа диоксид циркония – это зерна серого цвета, а более темные зерна – оксид алюминия. Анализ распределения зерен диоксида циркония и оксида алюминия по размерам (рисунок 2) показал, что около 50 % зерен ZrO₂ и 80 % зерен Al₂O₃ имеют размер менее 1 микрона.

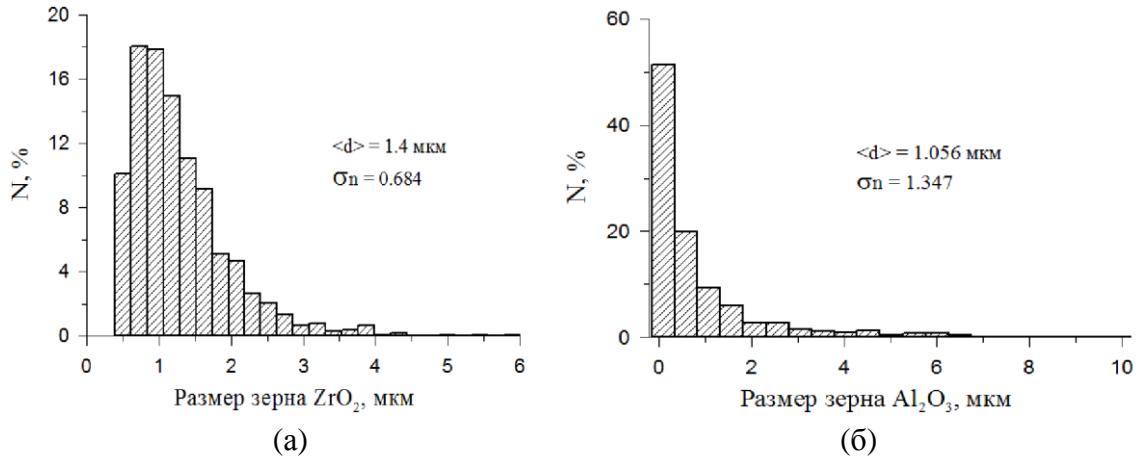


Рисунок 2 – Распределение зерен ZrO_2 (а) и Al_2O_3 (б) по размерам в композите, содержащем 25 % карбида вольфрама

Из рисунка 3, а, б видно, что значения твердости, вязкости разрушения и микротвердости композитов увеличиваются с ростом доли карбида вольфрама в материале. Для состава 25 об.% 20А – 65 об.% WC -10 об.% Fe, их сочетание становится особенно высоким (значения вязкости разрушения около $10 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ при значениях твердости по Виккерсу около 15 ГПа и микротвердости около 17 ГПа). Для известных композитов в системе WC-ZrO₂ при сравнимых значениях твердости значения вязкости разрушения не превышают $7 \dots 8 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$. [1-2].

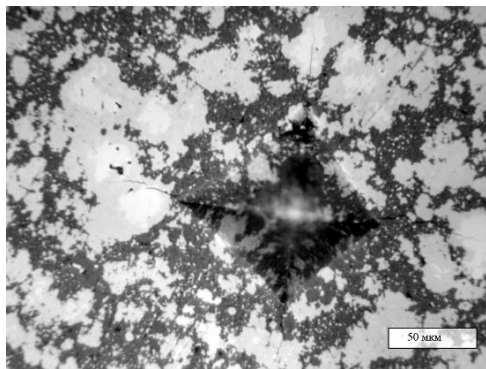
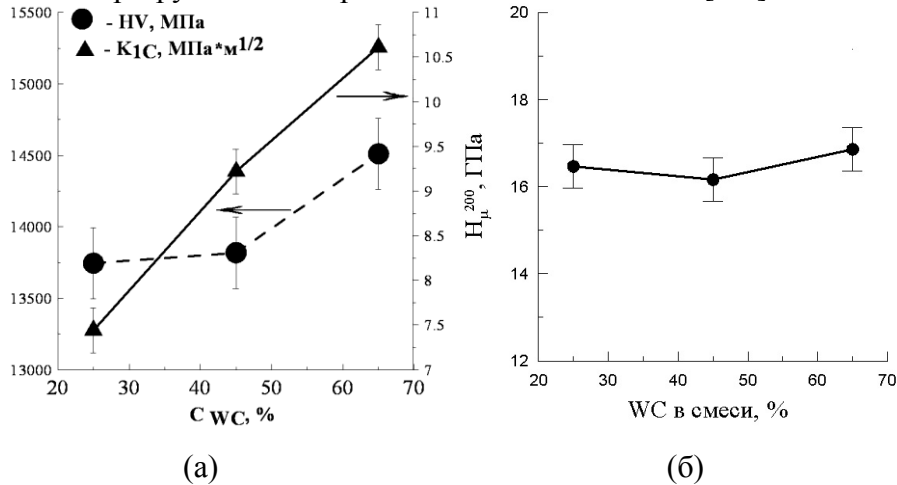


Рисунок 3 –Зависимость значений твердости по Виккерсу и вязкости разрушения (а) и микротвердости (б) от содержания карбида вольфрама в композитах, содержащих, кроме WC и 20А, 10 об.%Fe; Распространение в структуре материала 45 об.% 20А – 45 об.% WC -10 об.% Fe одиночных трещин от угла отпечатка пирамидки Виккерса после нагрузки 10 кг (в).

(в)

По-видимому, сочетание высоких механических свойств в полученных композитах достигается за счет торможения трещин в карбиде вольфрама при их распространении в гетерофазной структуре вследствие формирования внутренних напряжений из-за разницы коэффициентов термического напряжения карбида вольфрама ($\alpha_1 = 3.9 \text{ 1/K} \cdot 10^{-6}$) и диоксида циркония ($\alpha_2 = 8.9 \text{ 1/K} \cdot 10^{-6}$). При этом, карбид вольфрама испытывает напряжение сжатия по отношению к керамике 20А. Оценка термических напряжений сжатия (σ_1) в карбиде вольфрама за счет разницы коэффициентов термического расширения карбида вольфрама и диоксида циркония рассчитанная по [9] составляет $\sim 170 \text{ кг/мм}^2$.

Заключение

1. Показано, что композиты с плотностью более 99 % от теоретической полученные методом «спекание-ковка» имеют высокие значения вязкости разрушения ($>9 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$), твердости по Виккерсу ($>15 \text{ ГПа}$) и микротвердости (до 20 ГПа).
2. Относительно низкая температура получения материала методом «спекание-ковка» за счет образования жидкофазной эвтектики WC – сталь Гадфильда и короткое время выдержки при температуре 1350 °С и давлении 20-30 МПа позволяют сохранить дисперсную структуру, характерную для исходного порошка 76вес.%ZrO₂–20вес.% Al₂O₃–4вес.%Y₂O₃.
3. Сочетание высоких механических свойств в полученных композитах «WC-ZrO₂-Al₂O₃ – сталь 110Г13» достигается за счет торможения трещин в карбиде вольфрама.

Список литературы

1. Huang S. Sintering, thermal stability and mechanical properties of ZrO₂-WC composites obtained by pulsed electric current sintering / S. Huang, V. Kim [et. al] // J. Front. Mater. Sci. - DOI 10.1007/s11706-011-0119-3.
2. Ünal N. Influence of WC particles on the microstructural and mechanical properties of 3 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ matrix composites produced by hot pressing / N. Ünal, F. Kern, M.L. Övec, o~glu, R. Gadowa // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. - Vol. 31. - P. 2267–2275.
3. Venkateswaran T. WC–ZrO₂ composites: processing and unlubricated tribological properties / T. Venkateswaran, D. Sarkar, B. Basu // J. Wear. – 2006. – Vol. 260. - P. 1–9.
4. Anné G. Hard, tough and strong ZrO₂–WC composites from nanosized powders / G. Anné, S. Put [et. al] // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25. – P. 55–63.
5. Uchic M. Sinterforging of nanophase TiO₂ / M. Uchic, H.J. Hoffler [et. al] // Scripta Met. Mater. – 1992. – 26. – P. 791–796.
6. Hague D.C. Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: i, experimental / D.C. Hague, M.J. Mayo // J. Am. Ceram. Soc. -.1997. -.80. -.P. 149–156.
7. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спечённых твёрдых сплавов - М.: Металлургия. - 1976. - 528 с.
8. Севостьянова И. Н., Гнусов С.Ф., Гармс А.П., Кульков С.Н. Влияние термической обработки и состава матрицы на формирование физико-механических свойств твердых сплавов WC- (Fe–Mn–C). // Перспективные материалы, - 1998. - № 4. с. 37-41.

9. Андриевский А.Р., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Metallurgia, 1989. – 368 с.

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО ГРАНУЛЯТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА И ПОРОШКА ТЯЖЕЛОГО СПЛАВА ТИПА ВОЛЬФРАМ-НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

Д.В. КОСТИН¹, А.В. ПАРХОМЕНКО¹, А.П. АМОСОВ¹, А.Р. САМБОРУК¹, А.В. ЧЕМАШКИН².

¹Самарский государственный технический университет

²ФГУП федеральный научно-производственный центр «Производственное объединение «Старт» имени М.В. Проценко»

E-mail: deman777_91@mail.ru

DEVELOPMENT OF METAL-POLYMER FEEDSTOCK BASED ON POLYACETAL AND POWDER OF HEAVY METALS SUCH AS TUNGSTEN- NICKEL-IRON

D.V. KOSTIN¹, A.V. PARKHOMENKO¹, A.P. AMOSOV¹, A.R. SAMBORUK¹, A.V. CHEMAHKIN².

¹Samara State Technical University

²Federal Research and Production Center «Production Association «Start»
named after M.V. Protsenko»

E-mail: deman777_91@mail.ru

***Abstract.** This article describes the possibility of producing the feedstock with heavy alloy metallic part and polyacetal binder for MIM technology and its further use in the manufacture of components of complex shapes. Results of the studies allow determining the optimal compositions, modes of manufacture and application of MIM feedstock of (90 wt. % tungsten - 7% nickel - 3% iron) heavy alloy.*

Введение. Псевдосплавы – материалы с ограниченной взаимной растворимостью, представляют большой интерес и с точки зрения их приложений, и в качестве уникальных объектов для исследования физико-химических и деформационных процессов, происходящих на межфазных и межзеренных границах [1]. Псевдосплавы системы W-Ni-Fe (ВНЖ) с повышенными механическими свойствами могут быть использованы как материалы для изготовления изделий и конструкций со специальными свойствами и силовых конструкций повышенной надежности [2, 3]. Использование тяжелых вольфрамовых сплавов (ТВС) для боеприпасов, прежде всего для сердечников бронебойных подкалиберных снарядов (БПС), является наиболее массовым видом применения ТВС. А также, псевдосплавы ВНЖ могут использоваться при изготовлении контейнеров защиты от радиоактивного и рентгеновского излучений, в устройствах для утилизации ядерных отходов, гамма-дефектоскопов, электродов контактных сварочных машин и др. [4].

До настоящего времени единственной технологией, позволяющей получать объемные изделия из ВНЖ, была технология жидкофазного спекания. Материалы, полученные по этой технологии, отличаются, как правило, существенной неоднородностью структуры и, как следствие, недостаточным уровнем механических свойств [5]. В этой связи представляет большой интерес создание технологии твердофазного спекания тугоплавких псевдосплавов на основе вольфрама и повышение их механических свойств за счет формирования нанодисперсной структуры [5].