

УДК 666.3/7(075.8)

ИЗНОСОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

© Канд. техн. наук *О.А. Сергиевич*, канд. техн. наук *Т.В. Колонтаева*, канд. техн. наук *Е.М. Дятлова*, *Е.А. Супрунчук*

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Республика Беларусь



Дятлова Е.М.

В статье разработаны составы масс для получения износостойких керамических материалов на основе TiO_2 с использованием пластифицирующих, модифицирующих и флюсующих добавок традиционным методом полусухого прессования. У опытных образцов разработанных составов титансодержащих материалов исследованы физико-химические свойства, а также структурно-фазовые характеристики. Средние значения микротвердости образцов оптимального состава, синтезированных при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, составили $8109,33\text{ МПа}$, твердости по шкале Мооса — 7, коэффициента трения — $0,29\text{—}0,35$.

Разработаны импортозамещающие износостойкие титансодержащие керамические материалы, обладающие высокой механической прочностью и микротвердостью, которые могут быть использованы для применения на предприятиях машиностроительной, легкой и других отраслях промышленности.

Ключевые слова: износостойкие керамические материалы, титановая керамика, диоксид циркония, фазовый состав, структура, микротвердость, коэффициент трения, шероховатость поверхности.

The article develops compositions of masses for obtaining wear-resistant ceramic materials based on TiO_2 using plasticizing, modifying and fluxing additives by the traditional method of semi-dry pressing. For prototypes of the developed compositions of titanium-containing materials, the physicochemical properties, as well as the structural-phase characteristics, were investigated. The average values of microhardness of samples of optimal composition, synthesized at $1400\text{ }^\circ\text{C}$, were 8109.33 МПа , hardness on the Mohs scale — 7, coefficient of friction — $0.29\text{—}0.35$. Developed import-substituting wear-resistant titanium-containing ceramic materials with high mechanical strength and microhardness, which can be used for use at enterprises engineering, light and other industries.

Keywords: wear-resistant ceramic materials, titanium ceramics, zirconium dioxide, phase composition, structure, microhardness, coefficient of friction, surface roughness.

Введение. Последние десятилетия характеризуются усилением внимания к проблемам трения и изнашивания материалов. Применяемые в производстве узлы трения зачастую имеют короткий срок службы из-за интенсивного изнашивания, что может привести к сбою в работе машины. В связи с этой важной научной и технической проблемой актуальным является разработка новых износостойких материалов.

Износостойкость — это свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной

скорости изнашивания или интенсивности изнашивания. Эта комплексная характеристика, которая определяется физическими свойствами материала — твердостью, механической прочностью, модулем упругости [1].

В настоящее время известно много видов износостойких материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, среди которых наиболее востребованным материалом является техническая керамика [2].

Перспективность износостойкой керамики обусловлена исключительным многообразием ее свойств по сравне-

нию с другими типами материалов, доступностью сырья, долговечностью керамических конструкций в агрессивных средах, стабильным коэффициентом трения при высокой износостойкости.

Особый интерес представляет износостойкая керамика, изделия из которой работают в условиях длительных истирающих нагрузок. Нередко износостойкие детали работают при высоких температурах, резких перепадах температуры и других осложняющих факторах. В качестве примера использования износостойкой керамики можно привести нитеводители в производстве волокон.

Важнейшими компонентами современной конструкционной и инструментальной керамики являются оксиды алюминия, циркония, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты [2—4].

В последние годы наблюдается повышенный интерес к износостойким титаносодержащим керамическим материалам [5].

Титановая керамика — это керамика на основе соединений титана. Наиболее широко используется керамика на основе рутила (TiO_2), перовскита (CaTiO_3), титаната стронция (SrTiO_3) и титаната бария (BaTiO_3).

В процессе эксплуатации деталей агрегатов и инструмента наиболее интенсивным внешним воздействиям подвергаются их поверхностные слои, поэтому трение и изнашивание можно рассматривать как поверхностные явления, протекающие в достаточно тонких слоях контактирующих поверхностей.

Нередко структура и свойства именно поверхностных слоев оказывают определяющее влияние на работоспособность изделий в целом. Поэтому особый интерес представляет разработка новых высокоэффективных методов упрочнения поверхности деталей агрегатов и инструмента. К перспективным направлениям решения задачи повышения износостойкости поверхностей трения деталей машин относится модификация поверхностных слоев кон-

тактирующих материалов, одним из которых является глазурирование. В этом случае можно получить сочетание объемных свойств подложки и поверхностных слоев глазури. Такие или другие специфические поверхностные структуры должны обеспечить низкий и стабильный коэффициент трения при высокой износостойкости [6].

Таким образом, синтез новых износостойких керамических материалов следует проводить на основе сочетания высокопрочных и твердых кристаллических фаз, с использованием модификаторов, позволяющих регулировать фазо- и структурообразование в спекаемой системе как по объему, так в ее поверхностных слоях.

В связи с этим целью данной исследовательской работы является разработка составов и технологических параметров получения титаносодержащих керамических материалов с самоглазурирующейся поверхностью, обладающих высокой прочностью, износостойкостью, способностью работать длительное время в условиях истирающих нагрузок.

Методология работы. Опытные составы смесей для производства керамических износостойких материалов выбраны на основе диоксида титана с использованием глиносодержащих пластификаторов и модифицирующих добавок, способствующих спеканию материалов и повышению прочностных характеристик. В качестве сырьевых материалов использовались: диоксид титана (ТУ 2321—001—17547702—2014); диоксид циркония (ТУ 95 2782—2001); фторид кальция (ТУ 6—09—5335—88); карбонат бария (ГОСТ 2149—75); глина огнеупорная «Керамик-Веско» Веселовского месторождения (ГОСТ 3226—93); бентонит Огланлыкского месторождения (ГОСТ 28177—89); тальк онотский (ГОСТ 21234—75).

Диоксид титана встречается в природе в виде трех основных кристаллических форм: анатаз, рутил и брукит [7].

Анатаз — минерал, одна из трех природных полиморфных модификаций TiO_2 . Кристаллизуется в тетрагональной системе. Твердость по минерало-

гической шкале 5,5—6,0; плотность 3820—3950 кг/м³. Химический состав: титан (Ti) 60 %, кислород (O) 40 %.

Брукит по химическому составу идентичен рутилу и анатазу. Содержит 59,94 % титана и 40,06 % кислорода. При температуре 750 °С переходит в рутил. Рутил — аллотропная модификация диоксида титана. В виде примеси содержит оксид железа, обладает алмазно-металлическим блеском, прозрачен, цвет красно-коричневый, иногда желтоватый, синеватый, фиолетовый или черный; плотность минерала составляет 4180—4280 кг/м³.

Коэффициент преломления у рутила больше, чем у анатаза — 2,73 и 2,56 соответственно.

Благодаря более плотной упаковке ионов в кристаллах, рутил превосходит анатаз по стабильности, плотности, твердости, показателю преломления, диэлектрической постоянной и обладает пониженной фотохимической активностью. При температуре 915 °С анатаз переходит в рутил. Полностью этот процесс заканчивается при 950 °С, но полученный при этом рутил отличается высокой абразивностью и низкой дисперсностью.

Для производства износостойких керамических изделий целесообразно использовать кристаллическую форму рутила, так как она является устойчивой высокотемпературной формой, имеет более плотную упаковку ионов в кристалле и высокую твердость [7].

Количество диоксида титана в опытных образцах составляло 87—92 %¹. Для повышения термомеханических характеристик рутиловой керамики использовалась модифицирующая добавка ZrO₂ в количестве 2,5—5 %.

Диоксид циркония (ZrO₂) — по внешнему виду представляет собой бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 2715$ °С. Один из наиболее тугоплавких оксидов металлов.

Оксид циркония проявляет амфотерные свойства, нерастворим в воде и

водных растворах большинства кислот и щелочей, однако растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, расплавах щелочей и стеклах.

При нагревании диоксид циркония проводит ток, что иногда используется для получения нагревательных элементов, устойчивых на воздухе при очень высокой температуре. Нагретый диоксид циркония способен проводить ионы кислорода как твердый электролит. Это свойство используется в промышленных анализаторах кислорода.

Для снижения температуры спекания рутиловой керамики использован эффективный флюсующий компонент — фтористый кальций (1 %) в сочетании с природными пластификаторами — огнеупорной глиной (3 %) и бентонитом (2 %). Было исследовано влияние комплексной модифицирующей добавки — природного талька (2—6 %), который активно участвует в спекании системы и способствует снижению керамического расширения материала.

Образцы износостойкой керамики изготавливались по технологии полусухого прессования. Предварительно подготовленные и отдозированные весовым способом (согласно рецепту) компоненты подвергались совместному сухому помолу в микромельнице «SPEEDY-1» в течение 20 мин до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве не более 1—2 %. Затем смесь увлажнялась до 7 % и вылеживалась в течении суток в закрытой таре с целью усреднения влажности. Образцы в виде дисков диаметром 20 мм, высотой 3 мм формовались методом полусухого прессования на лабораторном прессе при давлении 20 МПа. Сушка полуфабриката проводилась в сушильном шкафу при температуре (100 ± 5) °С. Обжиг образцов производился в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 в интервале температур 1350—1450 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Скорость подъема температуры составляла 250 °С в час.

После обжига оценивался внешний вид образцов, определялись по стандартным методикам основные физико-хи-

¹Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, содержание приведено в массовых процентах.

мические характеристики (усадка, плотность, пористость, водопоглощение, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность при сжатии).

Поверхностные свойства синтезированных износостойких материалов оценивались путем определения твердости по шкале Мооса, измерения микротвердости на приборе Wolpert Wilson Instruments (Гермния) и расчета коэффициента трения при испытании образцов согласно ГОСТ 27492—87. Фазовые переходы в опытных керамических массах изучены с помощью сканирующей калориметрии, выполненной на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур от 25 до 1200 °С в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 °С/мин. Для определения фазового состава материалов проводился рентгенофазовый анализ на установке «Brucker» (Германия) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей. Микроструктура образцов изучена с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия) при увеличении в 2000 раз.

Экспериментальная часть. На опытных образцах синтезированных материалов были определены основные физико-химические свойства, исследованы фазовый состав и структура.

Показатели усадки, плотности, пористости и водопоглощения образцов, определяющие степень спекания материала, изменяются в довольно узком

интервале, хорошо коррелируют между собой и зависят в большей степени от температуры обжига, чем от вводимых модифицирующих добавок.

С увеличением температуры обжига до 1450 °С усадка образцов увеличивается вследствие более полного спекания, нарастания количества жидкой фазы и сближения частиц под действием капиллярных сил и сил поверхностного натяжения. В первую очередь растворяются мелкие кристаллы и выпуклые участки других кристаллов, т.е. осуществляется перенос веществ через расплав, при этом укрупняются кристаллы, сглаживаются их поверхности, что обеспечивает уплотнение системы и увеличение усадки с ростом температуры обжига. Жидкая фаза заполняет поры, что приводит к уменьшению пористости и водопоглощения [8].

Введение добавок ZrO_2 в состав рутиловой керамики практически не влияет на усадку, водопоглощение и пористость образцов, но несколько увеличивает их кажущуюся плотность (с 3510 до 3580 $кг/м^3$ при температуре обжига 1400 °С), что обусловлено более высокой молекулярной массой ZrO_2 (129,2) по сравнению с TiO_2 (79,8).

Добавление талька оказывает более сильное флюсующее действие при спекании рутиловой керамики вследствие образования более легкоплавких эвтектик. Как видно на рис. 1, образцы с 4 и 6 % талька имеют практически нулевое водопоглощение, но при этом наблюдается снижение их плотности, поскольку образуются менее плотные

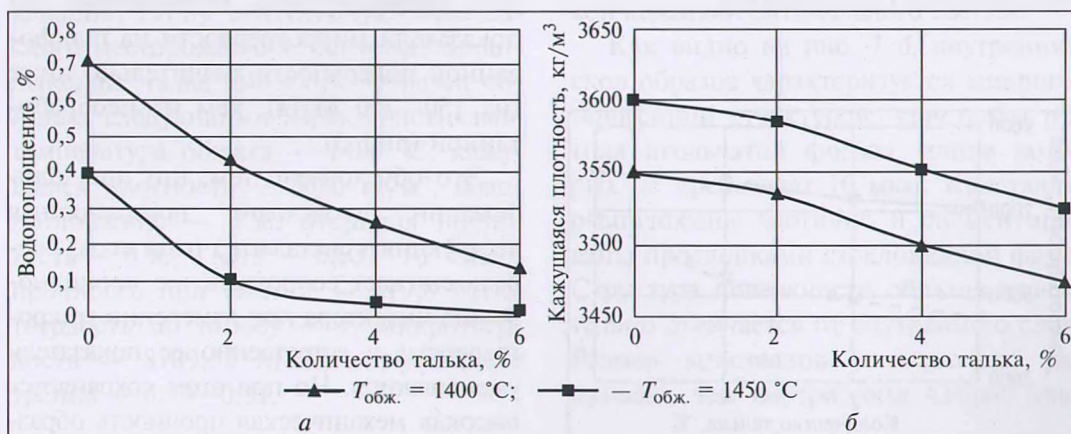
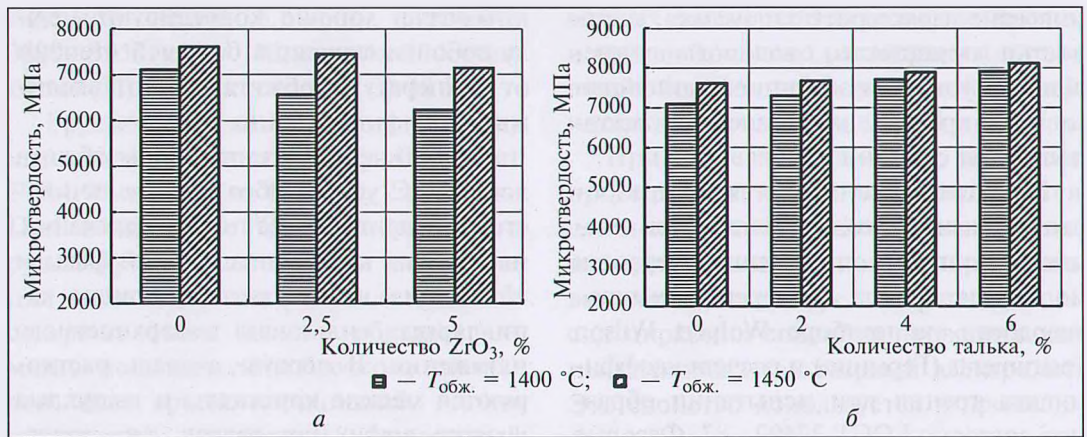


Рис. 1. Зависимость водопоглощения (а) и кажущейся плотности (б) образцов от температуры обжига и количества добавки талька

Рис. 2. Микротвердость опытных образцов в зависимости от температуры обжига и количества модифицирующих добавок



структурные составляющие в спекаемой системе.

Следует отметить высокую механическую прочность при сжатии всех образцов, которая составляла 616,5–627,1 МПа (температура обжига 1400 °С) и 620,0–631,5 МПа (температура обжига 1450 °С) и практически не зависела от шихтового состава исходных смесей.

Для износостойких материалов большее значение имеет твердость поверхности, которая оценивалась по шкале Мооса и показателям микротвердости.

Твердость керамики зависит от вида кристаллической фазы, а также от количества и состава образовавшейся при спекании стеклофазы. Все образцы, обожженные при температуре 1400 °С, имели твердость по Моосу 7, а при 1450 °С — 8. Высокая твердость синтезированных материалов обусловлена наличием высокопрочной фазы — рутила и совершенствованием его структуры при повышении температуры обжига. При шлифовании и полировании поверхности образцов их твердость снижается на 1–2 единицы.

Рис. 3. Микротвердость образцов с необработанной (■) и шлифованной (x) поверхностью



Показатели микротвердости синтезированных материалов изменяются в более широком интервале и зависят от температуры обжига, состава и, в значительной степени, от состояния поверхностного слоя.

Микротвердость образцов исходного состава, синтезированных при 1400 °С, составляла 6220–7863 МПа, с повышением температуры обжига несколько увеличивается до 7140–8100 МПа, по выше указанной причине.

С введением ZrO₂ в состав керамики микротвердость снижается на 200–400 МПа, а при использовании добавок талька наоборот повышается на 300–500 МПа, что обусловлено формированием при спекании более однородной и бездефектной поверхности образцов (рис. 2).

Для износостойких материалов большее значение имеет коэффициент трения. С целью снижения коэффициента трения образцы подвергались шлифованию для удаления шероховатости поверхности, на которой затем определялась микротвердость. Установлено, что показатели микротвердости на шлифованной поверхности значительно ниже (на 150–200 МПа), чем на необработанной (рис. 3).

Это обусловлено тем, что при шлифовании происходит поверхностная деструкция кристаллов, что в свою очередь снижает сопротивление проникновению индикатора при измерении микротвердости и естественно ее показатели уменьшаются. Но при этом сохраняется высокая механическая прочность образ-

цов (прочность при сжатии — свыше 620 МПа), от которой зависит износостойкость и срок службы изделий.

Фазовые превращения при спекании материалов изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Кривая ДСК исходного состава смеси без добавок представлена на рис. 4.

Эндотермический эффект при температуре 204,3 °С обусловлен удалением адсорбированной, межпакетной и сольватационной воды глинистой составляющей.

В температурном интервале 400—550 °С происходит дегидратация глинистых минералов в бентоните и глине.

При нагревании анатаз необратимо начинает переходить в рутил (температура начала перехода — около 750 °С). При температуре 810 °С, при которой наблюдается экзотермический эффект, происходит окончательное формирование кристаллической фазы рутила.

Согласно данным рентгенофазового анализа, фазовый состав опытного образца керамики без добавок представлен в основном рутилом и небольшим количеством анатаза, о чем свидетельствует различная интенсивность максимумов на дифрактограмме (рис. 5).

При введении в состав керамических масс добавок ZrO_2 и талька качественный фазовый состав не изменяется, можно лишь отметить повышение интенсивности выделения рутила и образование незначительного количества титаната магния в образце с добавкой талька (рис. 6).

Анализируя полученные данные, в качестве оптимального выбран состав, содержащий диоксид титана, фторид кальция, глину огнеупорную Веселовского месторождения, бентонит огланлыкский, тальк онотский. Образец обладает следующими характеристиками: температура обжига — 1400 °С, кажущаяся плотность — 3630 кг/м³, водопоглощение — 0 %, открытая пористость — 0 %, ТКЛР — $6,631 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, прочность при сжатии — 619,8 МПа, твердость по Моосу — 7, микротвердость — 8109,33 МПа, коэффициент трения — 0,29—0,35.

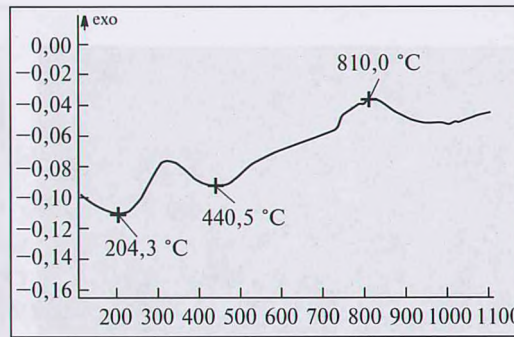


Рис. 4. Кривая ДСК исходного состава смеси

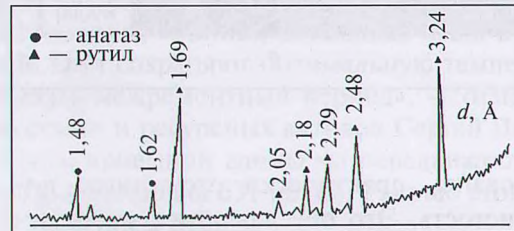


Рис. 5. Дифрактограмма образца керамики исходного состава

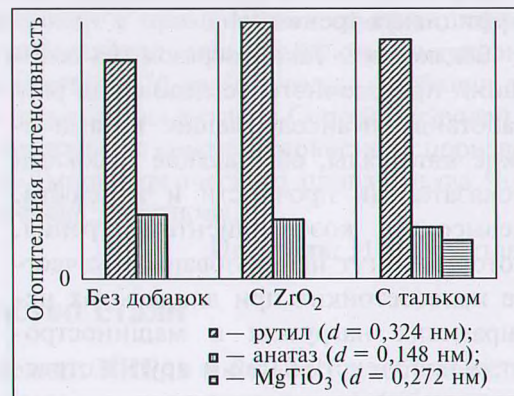


Рис. 6. Относительная интенсивность дифракционных максимумов образующихся кристаллических фаз в опытных образцах

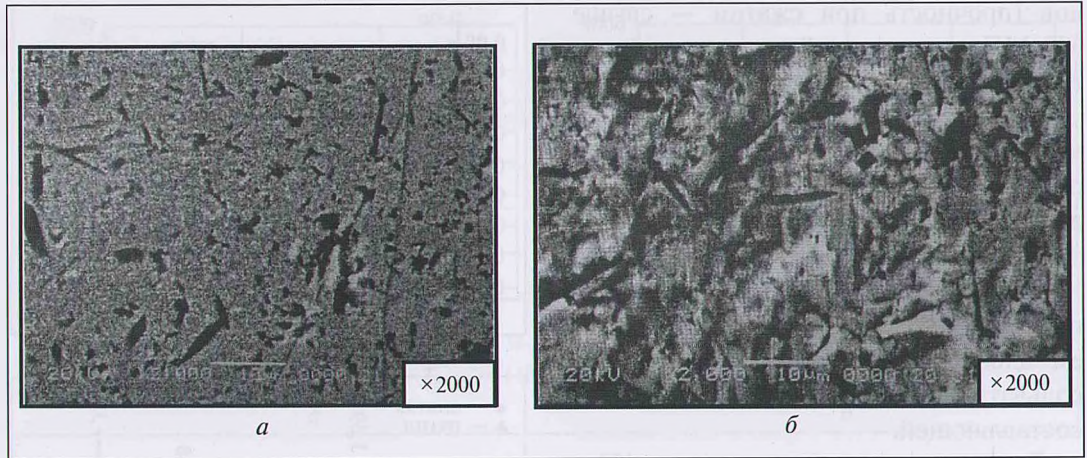
Материал характеризуется высокой степенью спекания, мелкозернистостью и равномерной структурой, особенно на поверхности образца, что подтверждается результатами оптической микроскопии.

На рис. 7 представлены микроскопические снимки структуры поверхности и внутреннего скола образца износостойкой керамики оптимального состава.

Как видно на рис. 7 б, внутренний скол образца характеризуется микрогетерогенной структурой, кристаллы рутила игольчатой формы, длина которых не превышает 10 мкм. Кристаллы расположены хаотично и сцементированы прослойками стекловидной фазы. Структура поверхности образца значительно отличается от внутреннего слоя. Размер кристаллов в несколько раз меньше, чем внутри, они плотно упа-

Рис. 7.

Оптическое-микроскопическое изображение поверхности (а) и скола (б) синтезированных образцов оптимального состава



кованы, практически отсутствует пористость. Это обуславливает уменьшение шероховатости поверхности и коэффициента трения.

Заключение. Таким образом, на основании проведенного исследования разработаны титансодержащие керамические материалы, обладающие высокими показателями прочности и твердости, невысоким коэффициентом трения, которые могут использоваться в качестве износостойких при длительных истирающих нагрузках в машиностроительной, текстильной и других отраслях промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Мышкин Н.К., Петроковец М.И.* Трение, смазка, износ: физические основы и технические приложения трибологии. М.: ФИЗМАТ ЛИТ, 2007. 368 с.
2. *Триботехническое материаловедение и триботехнология / Н.Е. Денисова [и др.];*

под ред. Н.Е. Денисовой. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. 246 с.

3. *Балкевич Л.В.* Техническая керамика. Л.: Стройиздат, 1984. 254 с.
4. *Современная* безоксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 3–13.
5. *Керамическая* масса для получения рутиловой керамики: пат. 1470719 СССР, С 04 В 33/30 / Х.Х. Хашкулов; заявитель Х.Х. Хашкулов — № 4237919/29–33; заяв. 26.03.97; опубл. 07.04.99 // [Электронный ресурс.] — Режим доступа: <http://allpatents.ru>. — Дата доступа: 02.10.2017.
6. *Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К.* Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991. 208 с.
7. *Оксид титана* // Библиотека ГОСТов [Электронный ресурс]. — 2015.— Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/20/20691.shtml>. — Дата доступа: 15.12.2017.
8. *Порошки* на основе диоксида титана // Керамическая продукция [Электронный ресурс]. — 2008. — Режим доступа: <http://www.chmz.net/keramika.ru>. — Дата доступа: 15.12.2017.