

таллических материалов” и 02.00.01 “Неорганическая химия” (инициатива профессора Бобковой Н.М.). Сотрудниками кафедры за последние 5 лет защищено 3 кандидатских (Н.И.Заяц, Т.В.Колонтаева, В.А.Бирюк) и 1 докторская диссертации (И.А.Левицкий). Активно ведется подготовка специалистов высшей квалификации в области технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

УДК 666.263.2:539: 538.004.14

Н. М. Бобкова, профессор;
С. Е. Баранцева, ст.н.сотр.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

The results of synthesis investigations of new wear-resistant glassceramics materials kinds, and composites on their basis with using bulk kind agents - technical oxides, and of stone casting on basis of mineral raw material of Belarus Republic have been performed.

Современное материаловедение – это поиск новых материалов, обладающих высокими физико-механическими, химическими, термическими свойствами, износоустойчивостью. В ряду таких материалов достаточно прочное место занимают стеклокристаллические, получаемые путем направленной кристаллизации и регулирования процессов фазообразования [1].

Интенсивное развитие легкой промышленности, индустриального текстиля, машиностроения, химии в Республике Беларусь связано с применением высокоизносоустойчивых материалов, работающих в условиях повышенного трения различной природы, а также в условиях комбинированного воздействия нескольких видов нагрузок и агрессивных сред.

Поскольку в большинстве случаев требуются детали сложной конфигурации и малых габаритов, особое значение имеет создание таких технологий, которые позволили бы обеспечить выполнение вышеприведенных требований.

На кафедре технологии стекла и керамики в течение ряда лет проводились научно-исследовательские работы по синтезу новых видов износостойких стеклокристаллических материалов.

Исследования проводились нами в следующих направлениях:
- синтез износостойкого материала на основе ситаллов бесщелочной

системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-B}_2\text{O}_3$ с использованием термопластической технологии [2, 3];

- разработка новых составов износостойких композиционных материалов с использованием бесщелочного ситалла в качестве матрицы и наполнителей - технических оксидов титана, циркония, алюминия и хрома [4-12];

- синтез износостойкого материала на основе природного минерального сырья республики - диабазов по технологии получения каменного литья [13].

В последние годы активизировались работы по усовершенствованию технологий получения традиционных материалов различными способами: изостатическим прессованием, виброуплотнением, различными вариантами прессования с использованием энергии взрыва, горячего прессования, инжекционного прессования и др. [14-18]. Однако при производстве деталей из стеклокристаллических материалов, композитов на их основе, технической и оксидной керамики часто необходимы изделия сложной конфигурации, что особенно касается деталей нитепроводящей гарнитуры с огромным разнообразием сложных поверхностей, отверстий и резьб. В этом случае незаменимым является метод термопластического прессования.

Специфика этого метода освещена авторами в работе [19]. Установлено, что необходимыми условиями являются подбор тонины помола порошков ситалла ($6000\text{-}6500 \text{ см}^2/\text{г}$), оптимального количества связки для получения шликерной массы и температурно-временных параметров термической обработки.

При спекании, обеспечивающем упрочнение и уплотнение изделий, происходит заполнение свободного пространства жидкой фазой внутри зерен материала и между ними, а также между элементами кристаллической решетки вещества, т.е. происходит дементирование системы жидкой фазой.

В качестве термопластической связки в основном используется парафин, обладающий способностью переходить из твердого состояния в жидкое при $\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ и наоборот, не оказывая заметного влияния на структуру и свойства изделий. Поверхностно-активным веществом является олеиновая кислота.

Из ситаллообразующего стекла 3В бесщелочной системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-B}_2\text{O}_3$ [8, 20] (состав литейной массы представлен 8,75 масс.% порошка стекла; 12,5 % парафина; 0,5 мас.% олеиновой кислоты) по вышеуказанной технологии нами были изготовлены детали нитепроводящей гарнитуры различных наименований, которые

были апробированы и внедрены на Могилевском АП «Моготекс». Нитепроводящая гарнитура из этого ситалла работает в условиях сухого трения скольжения в течение ряда лет без признаков износа и обладает свойством самополироваться.

Температура термообработки, обеспечивающая процессы спекания и кристаллизации, составляла 960-980 °С. Фазовый состав ситалла представлен анортитом ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$), β -цельзианом ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), рутилом (TiO_2). Определенное сочетание этих кристаллических фаз обеспечивает достаточную износостойчивость стеклокристаллического материала.

Класс износостойких материалов, применяемых в настоящее время для работы в условиях повышенных механических нагрузок и трения, представлен в основном материалами на основе спеченной керамики [21-22]. Их получение связано с большими энергетическими затратами из-за высоких температур спекания (1500-1700 °С) [14] и большой стоимостью.

Нами проведены исследования по получению композиционных материалов с повышенными термомеханическими свойствами на основе стеклокристаллической матрицы из бесщелочного стекла и наполнителей - кристаллических порошкообразных оксидов алюминия, хрома, циркония и титана.

Матрица - бесщелочное стекло 3В, выделяет при термообработке кристаллические фазы - цельзиан, анортит и рутил. Образование цельзиана с коэффициентом термического расширения $\sim 27 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ приводит к значительному повышению термостойкости (у исходного стекла коэффициент термического расширения составляет $46 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Были синтезированы четыре серии экспериментальных композиций с различным соотношением стеклокерамики и кристаллических оксидов (табл. 1).

Таблица 1

Состав экспериментальных композиций

Серия	Стекло 3В, масс. %	Вид и количество наполнителя, масс. %			
		Al_2O_3	TiO_2	Cr_2O_3	ZrO_2
А	95-70	5-30	-	-	-
Т	95-70	-	5-30	-	-
С	95-70	-	-	5-30	-
З	95-70	-	-	-	5-30

Стеклокристаллическая матрица - стекло 3В, имеет достаточно высокие показатели свойств, вносит основной вклад в свойства будущего композиционного материала. Добавки технических оксидов, благодаря своим индивидуальным характеристикам - твердости корунда, влиянию оксида титана на увеличение поверхностной проводимости за счет наличия ионов Ti^{4+} и Ti^{3+} , износостойкости оксида хрома и диоксида циркония, позволяют регулировать свойства композиционного материала в определенном направлении [2].

Изготовление образцов проводилось термопластическим пресованием. Для их получения использовались порошки стекла и технических оксидов с удельной поверхностью 6000-6500 cm^2/g . Добавки порошков оксидов к стеклу вводились непосредственно при приготовлении термопластического шликера, из которого методом горячего литья под давлением формовались изделия и подвергались термообработке при различных температурах.

В результате эксперимента установлены зависимости температур полного спекания от вида и количества вводимых наполнителей. Общим является тенденция к повышению температуры спекания от 940 до 1150°C по мере увеличения количества добавок от 5 до 30 масс.%, однако даже максимальные температуры спекания исследованных композиций на 500-600 °C ниже, чем у оксидной керамики и других композиционных материалов [21].

Таблица 2
Фазовый состав композиций при полном спекании

Серии композиций	Фазовый состав	Температура спекания
Исходная стеклокерамика 3В матрица	рутил, анортит, β -цельзиан	940
Серия А	рутил, анортит, β -цельзиан, α -корунд	960-1160
Серия Т	рутил, анортит, β -цельзиан	950-1100
Серия С	анортит, α -цельзиан, β -цельзиан, оксид хрома	930-1050
Серия Z	анортит, β -цельзиан, α -цельзиан, бадделейт	940-1065

Установлено, что каждая композиция требует индивидуальных параметров термической обработки, обеспечивающих полное спекание, а введение оксидов хрома и циркония подавляет выделение рутила из стеклокерамической матрицы (серия С и Z). Кристаллические фазы композиций и оптимальные температуры спекания приведены в табл. 2.

Распределение элементов на границе между кристаллическим наполнителем и стеклокерамической матрицей, определенное с помощью растрового электронного микроскопа, показало, что активного химического взаимодействия между ними в процессе кристаллизации и спекания не происходит. Однако появление дополнительной границы раздела между составляющими компонентами вносит существенный вклад в активизацию процесса кристаллизации стеклокерамики.

Данные по определению износостойкости методом обработки образцов твердосплавным контртелом показали, что износостойкость синтезированных композитов в 5-9 раз выше, чем у стали 22Х13Н, и сравнима с износостойкостью алюмо- и титанооксидной керамики. Можно предположить, что упрочнение полученных материалов связано с взаимной диффузией частиц порошков оксидов в остаточную стеклофазу и наоборот.

В результате проведенного исследования по технологичности, параметрам спекания, характеру структуры и износостойкости выбраны оптимальные количества наполнителей (масс.%): TiO_2 - 20; Al_2O_3 - 15; ZrO_2 - 15; Cr_2O_3 - 15. Установлено, что по степени влияния на технологические и термомеханические свойства полученных стеклокерамических композитов применяемые оксиды располагаются в следующем порядке: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Материалы прошли апробацию в условиях эксплуатации и рекомендованы к изготовлению из них деталей нитепроводящей гарнитуры. Новизна вышеуказанных разработок подтверждена патентами РБ на изобретения [23, 24].

Проведение исследований по синтезу износостойких материалов по камнелитейной технологии связано с актуальной проблемой вовлечения в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых из-за рубежа, а также со снижением стоимости износостойких материалов. Кроме этого, нехватка традиционного сырья вынуждает исследователей и производителей ориентироваться на недефицитное, доступное и нетрадиционное сырье, добываемое в уже разрабатываемых месторождениях республики. Среди них одним из наи-

более перспективных является Микашевичское месторождение гранитов, гранодиоритов, диоритов и диабазов.

Камнелитые изделия из плавленных горных пород характеризуются достаточной прочностью, высокой плотностью, хорошей стойкостью к различным видам абразивного и коррозионного воздействия, благодаря чему широко применяются как защитные и огнеупорные футеровки или как конструкционные материалы, работающие в условиях воздействия коррозионных сред и абразивного износа.

В качестве основного компонента применялся диабаз усредненного состава, стимуляторами кристаллизации являлись хронитовая руда и магнезитовый порошок, добавка мела применялась для улучшения технологических свойств и снижения температуры плавления шихты.

Состав диабазов может быть представлен следующими оксидами (масс.%): SiO_2 45,5-52,39; TiO_2 0,96-1,36; Al_2O_3 13,69-16,7; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 9,2-12,4; MgO 4,32-9,73; CaO 7,45-8,5; R_2O 2,9-5,66. Проектируемыми фазами в получаемом стеклокристаллическом материале являются пероксеновые твердые растворы на основе диопсида, изоморфно включающие ряд элементов и представленные общей формулой $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ или $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$. Известно [26], что пероксеновые фазы обеспечивают высокие механические и химические свойства получаемым на их основе материалам.

Технологическая схема, по которой проводился синтез стеклокристаллического материала по камнелитовой технологии, включает следующие стадии: приготовление шихты и плавление ее, кристаллизация сформованных изделий «сверху», регулируемое охлаждение.

Синтезирована и изучена серия составов на основе диабаза с различными количествами добавок, в которой содержание диабаза варьировалось от 60 до 85 масс.%. В качестве перспективных выбрано шесть составов расплавов, образующих после формования в процессе кристаллизации плотную однородную кристаллическую структуру с размерами кристаллических агрегатов 5-15 мкм, сцементированных остаточной стеклофазой при степени кристалличности, достигающей 85-90 %.

Из этих расплавов изготавливались цельные тела высотой 30 мм и диаметром 20 мм, которые кристаллизовались «сверху» при температуре 810-830 °С, выбранной на основании данных ДТА и градиентной кристаллизации. Образцы хорошо закристаллизовались без проявления признаков деформации.

Фазовый состав материалов представлен твердыми растворами диопсида ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), геденберггита ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$), эгирина ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Диагностируется также и некоторое небольшое количество шпинели, типа $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$, являющейся классическим стимулятором кристаллизации пироксенов [26, 27].

Износоустойчивость полученных материалов составляет 0,04-0,06 %/час, что превосходит этот показатель у применяемого в настоящее время уралита в 1,7-2 раза.

С целью снижения температуры плавления и температуры кристаллизации «сверху» без ущерба для остальных свойств использовалась добавка содового «плава» - отхода химического производства ПО «Азот», содержащего 94-95 % Na_2CO_3 . Желаемые результаты были достигнуты, оптимальный состав 7-4П прошел полную промышленную апробацию на ГПП «Березастройматериалы» и рекомендован для внедрения в производство. Из него изготовлена крупномасштабная партия цельпесков для помола глин, глазурных фритт и других материалов.

Таким образом, в результате комплекса проведенных исследований нами синтезированы новые виды износоустойчивых материалов, которые в соответствии с поставленными задачами обеспечивают высокие эксплуатационные свойства. Они могут пополнить класс известных износоустойчивых материалов и удовлетворить потребность ряда отраслей промышленности в необходимых деталях, запчастях, нитепроводящей гарнитуре, тем более, что имеются все предпосылки для организации их производства в Республике Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла - основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. - М., 1997. - 218 с.
2. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. - Мн.: Наука и техника, 1992. - 288 с.
3. Силич Л.М., Бобкова Н.М. Структурная дефектность и механическая прочность стеклокристаллических материалов // Сб. XV. Конференция силикатной промышленности и науки о силикатах. - Будапешт, 1989. - С.64-65.
4. Залыгина О.С., Бобкова Н.М., Силич Л.М. Прочные износостойкие композиционные стеклокерамические материалы: разработка составов и режим спекания // Проблемы прочности стекла и стек-

- локристаллических материалов. - Константиновка, 1991. - С. 85-86.
5. Зальгина О.С., Бобкова Н.М., Силич Л.М. Получение износостойких стеклокерамических материалов // Весці АН БССР, сер. хім. навук, - Мн., 1991, № 3. - С.111-114.
 6. Зальгина О.С., Бобкова Н.М. Процессы истирания стеклокристаллических материалов // Стекло и керамика. - № 5-6, 1994. - С.37-39.
 7. Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Гайлевич С.А., Вьяль О.Н. Композиционные материалы на основе ситаллообразующего стекла и технических оксидов алюминия и титана // Стекло и керамика. - №11-12, 1994. - С.3-6.
 8. Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Гайлевич С.А., Вьяль О.Н. Стеклокерамические износостойкие композиционные материалы // Тр. БГТУ, сер. Хим.технология неорг.веществ. - Мн., Вып.1, 1994. - С.40-44.
 9. Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Зальгина О.С. Композиционные износостойкие стеклокерамические материалы с различными наполнителями // Стекло и керамика. - № 3, 1995. - С.14-15.
 10. Bobkova N., Barantzeva S., Gailevich S. Composites on glassceramic matrix basis. Proceeding of XVII International Congress on Glass. - Pekin, 1995. Vol.5 - P.338.
 11. Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Зальгина О.С. Ситаллокерамика и ее свойства // Стекло и керамика. - № 11, 1995. - С.16-18.
 12. Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Зальгина О.С. Композиционные материалы повышенной износостойкости // Материалы международной конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе». - Мн., 1997. - С.103-105.
 13. Баранцева С.Е., Александрович И.М., Бобкова Н.М. Износостойкие стеклокристаллические материалы на основе природного сырья // Сб. Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе РБ. - Мн., 1994. - С. 94.
 14. Попильский Р.Я., Ливинский Э.Ю. Прессование порошковых керамических масс. - М.: Металлургия, 1983. - 173 с.
 15. Оказики К. Технология керамических диэлектриков. - М.: Энергия, 1976. - 336 с.
 16. Перельман В.Е. Формование порошковых материалов. - М.: Металлургия, 1979. - 232 с.

17. Попильский Р.Я., Кондрашев В.Ф. Прессование керамических порошков. - М.: Металлургия, 1968. - 272 с.
18. Богородицкий М.П., Кальмс Н.В., Нейман М.И. и др. Радиокерамика. - Л.: Госэнергоиздат, 1963. - 554 с.
19. Качан И.С., Силич Л.М. Влияние температуры спекания на некоторые физико-химические свойства материала // Стекло, ситаллы и силикатные материалы. - Мн.: Вышэйшая школа, 1970. - Вып. 1. - С.162-166.
20. А.с. 1264531 СССР, МКИ С 03 С 10/06. Стекло для стеклокристаллического материала / Бобкова Н.М., Силич Л.М., Баранцева С.Е., Бескараева О.Н. № 38354845; Заяв. 4.01.85; Опубл. 15.06.86, Бюл. № 38. Открытия. Изобретения.
21. Черепанов А.М., Соловьева Т.В. и др. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания // Стекло и керамика. - № 10, 1982. - С.19-20.
22. Власов А.С. Керамические композиционные материалы // Всесоюз. хим.общества. - 1982. - Т.27.- № 5. - С.530-536.
23. Пат. № 2810 РБ, МКИ С 03 С 10/00. Литьевая масса для стеклокерамического композиционного материала / Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Вьяль О.Н., Захаревич Г.Б., Зальгина О.С. № 1832; Заявл. 28.03.94; Официальный бюллетень «Открытия, промышленные образцы, товарные знаки». - № 2. - 1999.
24. Пат. № 2758 РБ, МКИ С 03 С 10/00. Стеклокерамический композиционный материал / Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Гайлевич С.А., Вьяль О.Н. № 2026; Заявл. 4.07.94; Официальный бюллетень «Открытия, промышленные образцы, товарные знаки». - № 2. - 1999.
25. Хан Б.Х., Быков И.И. Производство и применение каменного литья. - Киев, 1998. - 41 с.
26. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пероксеновые ситаллы. - Мн.: Изд.БГУ, 1974.- 222 с.
27. Баранцева С.Е. Синтез и исследование пероксенового шлакоситалла на основе доменного шлака: Дисс....канд.техн.наук: 05.17.11. - Мн., 1972. - 187 с.