

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИТАЛЛИЗИРУЮЩЕГОСЯ СТЕКЛА И ТЕХНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

Н. М. Бобкова, С. Е. Баранцева, С. А. Гайлевич, О. Н. Вьяль

Белорусский государственный технологический университет

Композиционные материалы на основе оксидной керамики, нитридов, карбидов и боридов алюминия, титана, кремния, циркония и их смесей находят широкое применение в различных областях техники и промышленности [1, 2]. Они выгодно отличаются значительной прочностью при повышенных температурах, однако чувствительны к механическому и термическому ударам.

С целью повышения ударопрочности, трещиностойкости и упрочнения материалов в последнее время исследуется возможность дополнительного введения стеклообразующих связок в керамику, а также керамических оксидных, нитридных и других кристаллических порошков в стекла.

Специфические свойства и упрочнение композиционных материалов, модифицированных стеклофазой, обусловлены уменьшением размеров и, следовательно, снижением дефектности частиц порошков  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и др., рост которых задерживается диффузией вещества через расплав, цементирующим влиянием стекловидной фазы [3]. Стекло, распределенное между частицами порошка в виде тонких пленок, приобретает высокие физико-механические показатели за счет более ориентированного структурообразования и диффузии частиц в стеклофазу [3].

Состав стеклообразующей композиции и способ введения образующих ее веществ оказывают существенное влияние на структуру и свойства композиционного материала и качество получаемых изделий.

В настоящее время получены композиционные материалы с различным количеством стеклообразующих добавок в алюмооксидную керамику, нитридкремниевую, клиноэнстатиную, анортитовую и др. (заявка Японии 62 – 278158) [4 – 9].

Цель настоящего исследования — изучить возможность синтеза стеклокерамических композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами на основе ситаллообразующей матрицы — бесщелочного стекла системы  $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - CaO - BaO - B_2O_3$  (а. с. СССР 1264531) и кристаллических порошкообразных оксидов —  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ . Как показано в работе [10], бесщелочные ситаллы обладают уникальными возможностями варьирования их свойствами, в частности ТКЛР, диэлектрической проницаемостью, механической прочностью и химической стойкостью.

Выбор добавки  $Al_2O_3$  обусловлен возможностью стимулирования более полной кристаллизации исходного стекла, а также результатами работ по исследованию композиционных материалов на основе корундовой керамики с добавками бесщелочного стекла [11, 12].

Второй добавкой к ситаллообразующей матрице выбран технический диоксид титана. Возможность направленного фазообразования [13], стимулирование кристаллизационного процесса [14, 15] обуславливают не только упрочнение материала, но и создание поверхностного проводящего слоя за счет частичного восстановления ионов  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$ , который позволяет снизить накопление статического электричества на поверхности материала в условиях сухого трения скольжения [16].

Образцы из экспериментальных композиций готовили методом термопластического прессования по порошковой технологии. Удельная поверхность порошков стекла и технических оксидов составляла  $6000 - 6500 \text{ см}^2/\text{г}$ , пластифицирующей добавкой служил парафин (до 12,5%; здесь и далее массовое содержание), в качестве поверхностно-активного вещества для улучшения реологии литейного шликера использовали олеиновую кислоту (0,5%).

Составы шихт для экспериментальных композиций приведены в табл. 1. Шаг варьирования количества стекла и добавки составлял 5%, поэтому в сериях А и Т было синтезировано по шесть составов.

Установлено, что введение технических оксидов алюминия и титана не оказывало заметного влияния на дозировку пластификатора и ПАВ, литейная масса хорошо заваривалась, быстро приобретая необходимую консистенцию.

По результатам нагрева в интервале температур  $600 - 1200^\circ\text{C}$  сделано заключение о формировании плотной однородной структуры в значительном

Таблица 1

Серия	Массовое содержание стекла, %	Массовое содержание добавки, %	
		оксид алюминия	диоксид титана
А	95 – 70	5 – 30	—
Т	95 – 70	—	5 – 30

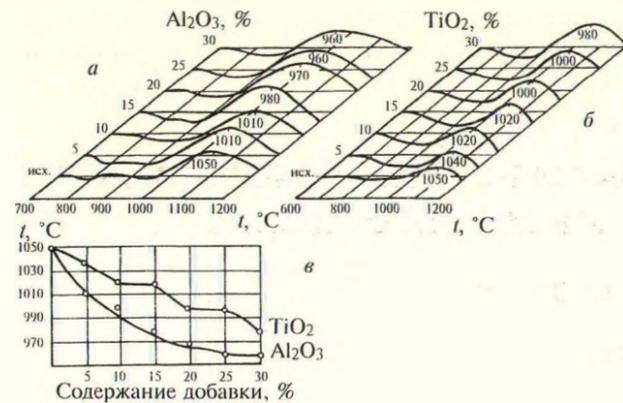


Рис. 1. Термограммы экспериментальных композиций серии А (а) и серии Т (б) и зависимость температуры максимумов экзоэффектов от количества добавок (в)

(~ 200°C) интервале кристаллизации и спекания для всех экспериментальных композиций.

Данные дифференциально-термического анализа (рис. 1, а) показали, что начало кристаллизации ситаллизирующегося стекла по мере увеличения количества  $Al_2O_3$  сдвигается в более низкотемпературную область, что подтверждается температурами экзоэффектов на кривых ДТА. Увеличение площади экзопика в интервале температур 850 – 1100°C свидетельствует не только о снижении энергии активации процесса кристаллизации, но и об увеличении количества выделяющихся из ситаллообразующей матрицы фаз.

Аналогичное явление отмечено и у композиций с добавкой оксида титана (рис. 1, б).

Кривые зависимости температуры максимума экзоэффектов от количества вводимых добавок порошкообразных технических оксидов (рис. 1, в) наглядно подтверждают приведенные данные.

Для синтезируемых стеклокерамических композиций, получаемых порошковым методом, важным фактором является подбор режимов спекания и кристаллизации, так как пористость непосредственно влияет на физико-механические характеристики. С этой целью проведено определение водопоглощения (рис. 2). Критерием предварительной оценки параметров спекания являлся близкий к нулевому процент водопоглощения. Из рис. 2 видно, что увеличение количества добавок и соответственно уменьшение количества стекла вызывает рост температур

Таблица 2

Массовое содержание добавки технических оксидов, %	Температура спекания, °С	
	серия А	серия Т
5	940	970
10	970	1000
15	1060	1000
20	1100	1030
25	1130	1100
30	1130	1100

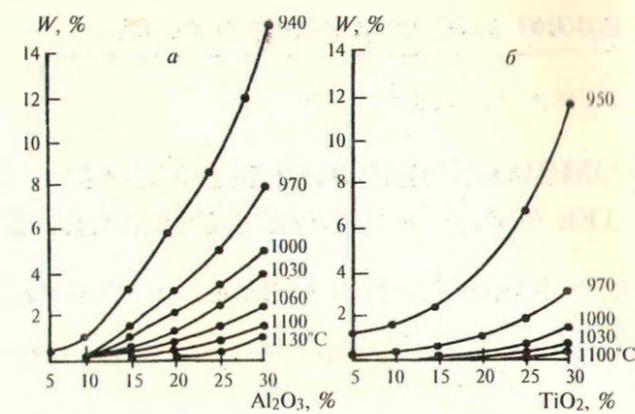


Рис. 2. Зависимость водопоглощения  $W$  образцов серии А (а) и серии Т (б) от температуры термообработки и содержания наполнителя

спекания. Поэтому для каждого состава температура полного спекания индивидуальна (табл. 2).

Фазовый состав и характер структуры ситаллообразующей матрицы существенно влияют на свойства конечного продукта. На рис. 3 показано изменение интенсивности основных максимумов кристаллических фаз в зависимости от состава композиций, термообработанных по режимам, приведенным в табл. 2.

Добавка  $Al_2O_3$  подавляет формирование анортита при кристаллизации стекла (см. рис. 3, а), а  $TiO_2$ ,

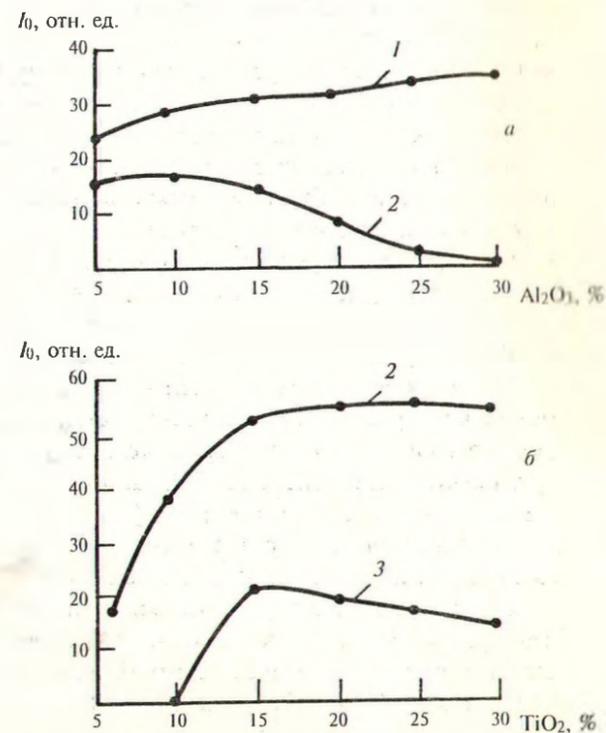


Рис. 3. Изменение интенсивности  $I_0$  максимумов кристаллических фаз, формирующихся в экспериментальных композициях серии А (а) и серии Т (б)  
1 — рутил (3,24 Å); 2 — анортит (3,18 Å); 3 — β-цельзиан (3,35 Å)

наоборот, стимулирует этот процесс. Одновременно идентифицируется небольшое количество β-цельзиана.

У полученных композиционных материалов была подробно изучена износостойкость. Износ поверхностей трения является главной причиной выхода из строя деталей и рабочих органов машин. Процессы, связанные с трением и износом сопряженных поверхностей, еще не полностью исследованы. До настоящего момента нет полной оценки износостойкости керамики, основанной только на ее механических свойствах. Поэтому большое значение имеет изучение механизма истирания полученных стеклокерамических композитов, влияние на износ различных факторов.

Факторы, влияющие на трение, можно классифицировать следующим образом [17]:

физико-механические свойства материалов и геометрия контактирующих поверхностей, определяющие фрикционное поведение пары трения;

эксплуатационные факторы, влияющие на физико-механические свойства материалов и геометрию контакта: температура, нагрузка, скорость скольжения;

конструкционные особенности узла трения: условия теплоотдачи, распределение нагрузок, зазоры, наличие смазки;

окружающая среда — температура, влажность и т. д.

Нами изучена износостойкость разработанных экспериментальных композиций по показателям внешнего трения. Сравнительный анализ износостойкости проводили по данным, полученным на машине трения МТ-1 по измерению длины лунки, образующейся при истирании неподвижно закрепленных образцов вращающимся диском из сплава Р18 при прижимающем усилии 50 Н и частоте вращения шпинделя 9600 мин<sup>-1</sup>.

По данным определения износостойкости в сочетании с ранее полученными данными по прочности, параметрами термической обработки (см. рис. 2 и табл. 2) нами в качестве оптимальных выбраны составы стеклокерамических композиций, содержащих (%): 85 стекла 3В, 15  $Al_2O_3$  и 80 стекла 3В, 20  $TiO_2$ , которым присвоены индексы ВА<sub>3</sub> и ВТ<sub>4</sub> соответственно. Можно предположить, что упрочнение полученных материалов связано с взаимной диффузией частиц порошков  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в остаточную стеклофазу и наоборот, что подтверждено данными растровой электронной микроскопии и локальным микрозондовым РФА.

Из полученных материалов были изготовлены образцы нитепроводников, которые после 72-часовой виброшлифовки имели 9 – 11-й классы шероховатости поверхности, определенные по профилограммам на профилометре-профилографе “Калибр-232”.

Эксплуатационные испытания показали, что разработанные стеклокерамические композиционные материалы по своим параметрам пригодны для работы в качестве нитепроводящей гарнитуры ткацкого оборудования. Сделан вывод о конкурентоспособности их с изделиями из спеченной керамики, поставляемыми по импорту.

Таким образом, показана эффективность создания стеклокерамических композиционных материалов на основе ситаллизирующегося стекла бесщелочной системы — основы и технических оксидов — наполнителя. Процессы ситаллизации в присутствии добавок начинаются при более низких температурах (примерно на 100°C), чем в исходном стекле, что препятствует деформации в процессе спекания и создает условия для сокращения режимов термообработки.

Синтезированные стеклокерамические композиции имеют хорошие технологические свойства, относительно невысокие температуры спекания и достаточно высокие показатели физико-механических свойств и износостойкости. Целесообразность их использования в качестве нитепроводящей гарнитуры подтверждена опытно-промышленными испытаниями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mackenzie I. D. Ceramic cutting tools challenge hard-metals // Int. Refract. and Hard-Metals. — 1988. — V. 7. — № 1. — P. 8 – 12.
- Unis Cotto D. Les outils de coup en ceramique aux Etats // Int. ceram. — 1986. — № 5. — P. 294 – 295.
- Otto W. Evaluation of engineering ceramics for wear application // Ceram. Soc. — 1955. — V. 38. — № 3. — P. 473 – 474.
- Дайн Э. П., Быстриков А. С. Исследование композиционного материала на основе микросфер из оксида алюминия и ситалла // Исследование процессов механизированного формования стеклоизделий. — М., 1989. — С. 83 – 88.
- Rachman C., Laura B. Mechanical properties and microstructure of whisker-reinforced alumina — 30 vol. % glass matrix composite // Amer. Ceram. Soc. — 1989. — V. 79. — № 9. — P. 1636 – 1642.
- Бобкова И. М., Залыгина О. С., Силич Л. М. Получение износостойких стеклокристаллических материалов // Вестн АН БССР. — 1991. — № 3. — С. 111 – 114.
- Белый Л. И., Коледя В. В. Об упрочнении конструкционной керамики на основе нитрида кремния // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. “Реахимтехника-3” — Черкассы, 1989. — С. 38 – 41.
- Buda M. I., Portridge G. Investigation of the structure benari our of silicon carbide (glass-ceramic composited) // Sci. Ceram. Proc. 14-th Int. Canter.-bure. — 1987.
- Cheng I., Tompson D. ZrO<sub>2</sub> toughern glass-ceramic composited prepared by a hotresing ront // Silicat. Ind. — 1991. — V. 56. — № 11 – 12. — P. 210 – 222.
- Бобкова И. М., Силич Л. М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. — Минск: Наука и техника, 1992. — 278 с.
- Манаров И. А., Булавин И. А. О синтезе корундовой керамики с заданным объемным сопротивлением // Тр. ин-та / МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1969. — Вып. 63. — С. 141 – 145.

12. *Рязанова М. О., Булавин Н. А., Манаров Н. А.* Выбор стекловидной фазы для синтеза корундовой керамики с повышенной теплопроводностью // *Тр. ин-та / МХТИ им. Д. И. Менделеева.* — 1973. — Вып. 72. — С. 85 — 88.
13. *Филиппович В. П.* Особенности кристаллизации стекол при образовании ситаллов // *Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах.* — М.; Л., 1975. — С. 30 — 43.

14. *Ходаковская Р. Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов. — М.: Химия, 1978. — 285 с.
15. *Стрнад З.* Стеклокристаллические материалы. — М.: Стройиздат, 1988. — 255 с.
16. *Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин.* — Киев, 1979. — 198 с.
17. *Крагельский Н. В., Добычин М. А., Каталов В. С.* Основы расчета на трение и износ. — М., 1968. — 115 с.

УДК 666.058.6:535.65

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕКОРИРОВАННОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Р. Д. Сытник, И. Г. Киуила, О. А. Игнатюк

Харьковский политехнический университет. Мереханский стекольный завод

Ранее была показана возможность получения декорированного стекла на основе отходов органических производств синтетических жирных кислот и высших жирных спиртов [1].

Цель данной работы — исследовать колориметрические характеристики стекла, декорированного указанными ранее пленкообразующими растворами (ПОР). Анализ цветовых характеристик — определение цветового тона и чистоты (насыщенности) тона — осуществляли на стекле, изготовленном методом вертикального вытягивания, толщиной 2 мм. Стекло натрийкальцийсиликатного состава с декоративными пленочными покрытиями.

Для оценки спектральных свойств декорированных стекол были использованы автоматический спектрофотометр СФ-18 с режимом работы в диапазоне длин волн 400 — 750 нм и автоматический спектроколориметр "Пульсар" с режимом работы в диапазоне длин волн 380 — 720 нм. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Оценка спектральных свойств декорированных стекол показывает, что тона покрытий, полученных на основе ПОР составов 1 — 5 и 6 — 10, относятся к ахроматическим. Они ненасыщенны и отличаются по светлоте. Колориметрические характеристики ахроматических тонов в равноконтрастной системе координат  $L_{ab}$  представлены на рис. 1. Наблюдается тенденция снижения показателей яркости и светлоты покрытий с увеличением концентрации ПОР.

Дальнейший анализ результатов, приведенных в табл. 1, указывает на присутствие явления метамеризма

у покрытий, полученных на основе ПОР составов 11 — 15 и 18 — 21. Для оценки разнооттеночности  $\Delta E(L_{ab})$  и составляющих цветовых различий по светлоте  $\Delta L$ , насыщенности тона  $\Delta S$  и цветовому тону  $\Delta T$  (табл. 2) приводятся колориметрические характеристики в равноконтрастной системе координат  $L_{ab}$ : светлота  $L$ , координаты  $A$  и  $B$ , яркость  $\gamma$ , насыщенность тона  $S$ , цветовой тон  $T$  (табл. 3).

Установлено, что у метамерных покрытий различия по цветовому тону незначительны, основное различие наблюдается по светлоте и насыщенности. Полученные результаты согласуются с данными работы [2].

Влияние продолжительности обработки стекла ПОР на колориметрические характеристики в равноконтрастной системе цветовых координат  $L_{ab}$  отражено на рис. 2. Как видно, увеличение продолжи-

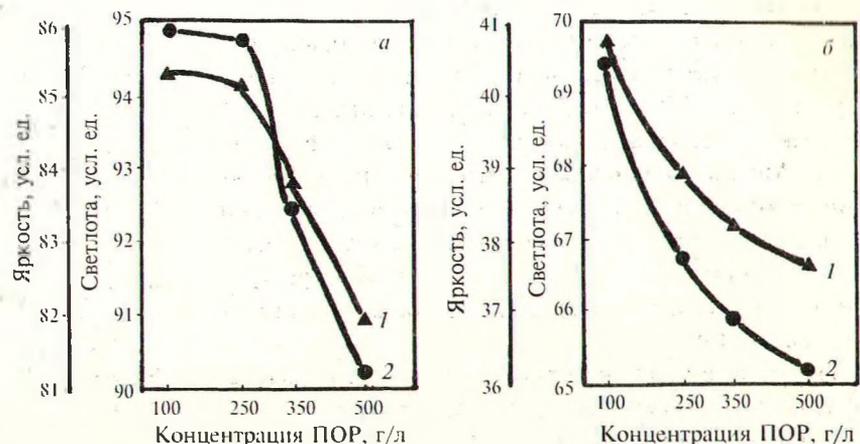


Рис. 1. Колориметрические характеристики покрытий ахроматических тонов в равноконтрастной системе координат  $L_{ab}$   
 а — составы ПОР 1 — 5; б — составы ПОР 6 — 10; 1 — светлота; 2 — яркость