

**Довгаль А.Г.**

Национальный авиационный университет,  
г. Киев, Украина

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ РАЗМОЛА НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ПАРЕ С КЕРАМИЧЕСКИМ КОНТРТЕЛОМ

### Введение

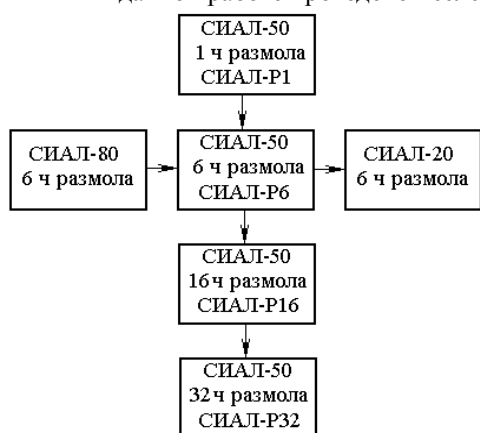
Получение керамических материалов методами горячего прессования и спекания невозможно без технологической операции размола исходных ингредиентов шихты для тщательного их перемешивания, а также для изменения размера зерна. Это вносит такие особенности в технологический процесс как применение специальных футерованных барабанов и размольных тел или же применение стальных барабанов и размольных тел с последующей необходимостью удаления стального намола и всех остальных примесных компонентов. Использование футерованных барабанов существенно удорожает производственный цикл, а керамические размольные тела значительно легче стальных, поэтому увеличивается время размола, и даже эти мероприятия не гарантируют достаточной чистоты шихты от примесных компонентов. Использование стальных барабанов и стальных размольных тел приводит к неизбежному образованию стального намола, удаление которого также усложняет технологический процесс получения шихты. Серийное производство керамических изделий может быть значительно удешевлено и упрощено за счет применения стальных барабанов большого размера и стальных размольных тел, но при этом практический интерес представляет влияние присутствия частиц намола железа на свойства полученного методом горячего прессования композита из шихты, размолотой в стальных барабанах и стальными размольными телами.

Керамические материалы системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают высокими физико-механическими свойствами [1] и технологичностью, так как позволяют получать в графитовых пресс-формах горячепрессованные изделия в форме колец, так как коэффициент термического расширения композита больше чем графитового сердечника, и при остывании разрушения кольца не происходит. Это свойство позволило применять карбидокремниевые композиционные материалы для кольцевых деталей торцевых уплотнительных элементов насосных агрегатов. Обладая высокой износостойкостью, композиционный материал системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> незначительно изнашивает стальные поверхности [2], что позволяет использовать различные компоновки уплотнительных узлов по материалам (керамика-сталь, керамика-керамика) [3]. Также, следует отметить, что компоненты шихты сравнительно дешевые, что предоставляет существенные экономические преимущества по сравнению с известными ранее применяемыми материалами для этих узлов [2].

Исходя из выше изложенного, автором было исследовано влияние времени размола, намола железа и соотношения компонентов шихты, полученной в стальных барабанах на структуру и износостойкость керамических материалов системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в паре с керамическим контртелом из керамики состава SiC-50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Методика исследования

В данной работе проведено исследование влияния состава шихты и времени размола в стальных



**Рис. 1** – Схема исследования влияния состава шихты и времени размола на структуру и свойства карбидокремниевых композитов

барабанах на размер зерна карбидокремниевой керамики полученной горячим прессованием, количественное содержание железного намола системы (SiC-50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), на структуру и износостойкость карбидокремниевой керамики. Предварительно порошки оксида алюминия (ТУ 6-09-2486-77) средний размер которых составлял 40-45 мкм и карбида кремния средним размером 45 - 50 мкм марки 64С (ГОСТ 26 327 – 84) в соответствующей концентрации перемешивали в стальных барабанах со стальными размольными телами в планетарной мельнице «Санд-1» в среде ацетона. Полученную шихту сушили и просеивали через сито. Исследовали гранулометрический анализ шихты на приборе SK Laser Micron Sizer PRO 7000. В каждом образце шихты определяли методами химического и спектрального анализа содержание в % масс. железа введенного в результате намола. Исследования проводили по схеме представленной на рис. 1. Вначале получали образцы в различных концентрационных соотношениях: в карбид кремния прибавляли 20,

50 и 80 % оксида алюминия материалы СИАЛ-20, СИАЛ-50, СИАЛ-80 соответственно (рис. 1), все с

одинаковым временем размола 6 часов, так как 6 часов размола средний размер частицы шихты не превышает 5 мкм, но существенно изменяется наличие намола железа (табл. 1.) Далее исследовали влияние времени размола композицию состава (SiC-50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в течении 1, 2, 4, 8, 16, и 32 часов (табл. 2).

Горячее прессование производили на установке СПД-120 с индукционным нагревом без защитной атмосферы. Температуру контролировали с помощью пирометра. Нагрузку прикладывали при температуре 800 °С. Разогрев продолжали до начала усадки и прекращали для избегания рекристаллизационных процессов.

Полученные образцы испытывали на машине трения по схеме плоскость-плоскость в паре с контртелом из керамики состава SiC – 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, без смазочных материалов (по методике описанной в [3]) в диапазоне скоростей скольжения 2 - 7 м/с и нагрузок 2 - 7 МПа. Эти режимы соответствуют реальным условиям работы контактной зоны торцевых уплотнительных элементов центробежных насосов топливонасоса агрегатов технологического оборудования аэропортов.

Рентгенофазовый анализ образцов производили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 в Si<sub>ka</sub>-излучении. Полированные поверхности образцов, а также поверхности трения образцов исследованы на электронном микроскопе «САМЕВАХ SX 50».

### Результаты исследований

Результаты гранулометрического и рентгенофазового анализов, а также процесса горячего прессования в зависимости от концентрации шихты и времени размола приведены в табл. 1. и 2.

Изучение влияния намола железа с разной концентрацией карбидной и оксидной фаз системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при постоянном времени размола 6 часов показало, что с увеличением в материале содержания карбида кремния с 20 % до 80 %, содержание железного намола изменяется от 5,4 % до 12,5 %, при этом интенсивнее протекал процесс размола для материала СИАЛ-20 (средний размер частицы 4,4 мкм), а медленнее для материала СИАЛ-50 (средний размер частицы 4,9 мкм). Температура прессования также была снижена по сравнению с такими же составами, но полученными в футерованных барабанах [2] на 150 - 200 °С (табл. 1).

Таблица 1

#### Характеристики получения карбидокремниевых материалов в зависимости от состава компонентов керамики

Материал*	СИАЛ-20	СИАЛ-50	СИАЛ-80
Время размола, ч	6		
Средний размер частицы шихты, мкм	4,4	4,9	4,5
Содержание железного намола, % масс.	5,4	7,7	12,5
Оптимальная температура прессования, °С	1550	1700	2050
Фазовый состав	SiC, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , SiO <sup>2</sup> , Fe	SiC, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , SiO <sup>2</sup> , Fe, FeSi	SiC, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , SiO <sup>2</sup> , Fe, FeSi

\*Примечание. Приняты следующие обозначения материалов: СИАЛ-20 – 20 % SiC-80 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; СИАЛ-50 – 50 % SiC-50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; СИАЛ-80 – 80 % SiC-20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Затем была исследована структура полученных образцов (рис. 2). Материал СИАЛ-20 представляет собой матрицу из оксида алюминия с включениями карбида кремния размером 5-10 мкм и частиц намола железа (рис. 2, а). Микроструктура материала СИАЛ-50 также матричная, но включения карбида кремния значительно больше по размеру 20 - 25 мкм, а оксидоалюминиевая матрица изобилует частицами намола железа (рис. 2, б). Материал СИАЛ-80 имеет каркасную структуру из-за недостатка в нем оксидоалюминиевой связки (этим и объясняется достаточно мелкий размер зерна 10 - 15 мкм, так как пластифицированная связка эффективнее сближает их передавая давление и интенсифицирует теплообмен который способствует протеканию рекристаллизационных процессов), структура содержит еще больше частиц намола железа (рис. 2, в), который в месте контакта с карбидом кремния образует силициды железа. Следует отметить и о существенной пористости образца (более 5 %) этого состава (материал не уплотняется даже после полной усадки, и ни повышение температуры, ни приложение большего давления не снижает пористости образца этого состава).

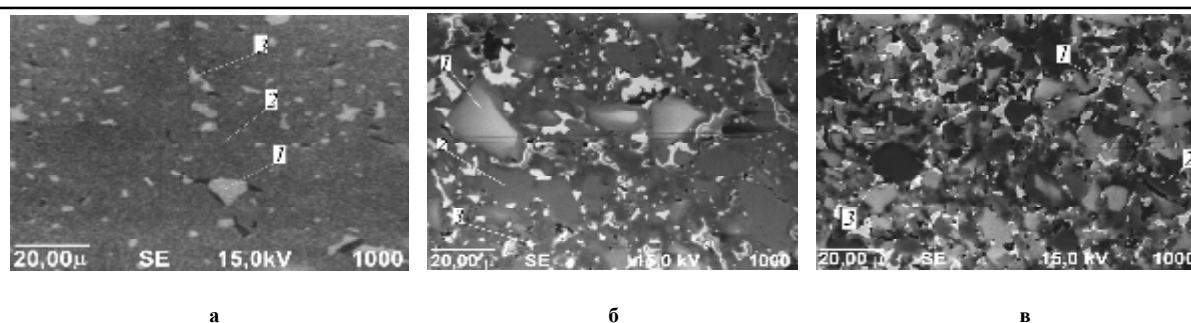


Рис. 2 – Микроструктура керамических материалов  $\times 1000$ :  
 а – СИАЛ-20; б – СИАЛ-50; в – СИАЛ-80;  
 1 – SiC; 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – частицы намола железа

Таким образом, в результате исследования влияния состава шихты на структуру керамики системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно сделать выводы: повышение в композите концентрации карбида кремния интенсифицирует процесс намола железа, но обеднение композита по связке (СИАЛ-80) приводит к повышению пористости композита. Поэтому в дальнейшем исследовалась шихта состава СИАЛ-50 (SiC-50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

В результате исследования влияния времени размола на состав и структуру керамики СВФК-50 (табл. 2) было установлено, что средний размер частиц шихты после 16 часов размола стабилизировался на 2 мкм., а наличие железного намола при времени размола 32 часа составило 19,3 %. Свыше 32 часов размола параметры шихты уже стабилизировались на полученных значениях для 32 часов.

Таблица 2

**Характеристики получения карбидокремниевых материалов  
 в зависимости от времени размола**

Материал*	СИАЛ-Р1	СИАЛ-Р2	СИАЛ-Р4	СИАЛ-Р8	СИАЛ-Р16	СИАЛ-Р32
Время размола, ч	1	2	4	8	16	32
Средний размер частицы шихты, мкм	28,7	14,9	6,8	4,8	2,2	2,1
Содержание железного намола, % масс.	1,5	3,4	6,8	10,9	16,3	19,3
Оптимальная температура прессования, °С	1870	1830	1770	1630	1560	1540
Фазовый состав	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe, FeSi	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe, FeSi	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe, FeSi

\*Примечание. Приняты следующие обозначения материалов: СИАЛ-Р1 – 50 % SiC-50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> время размола 1 час, и т. д.

После этого определяли оптимальную температуру прессования, исходя из известного значения температуры прессования керамики SiC – 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без намола в футерованных барабанах до полной усадки, которая составляет 1870 °С [2]. При этом, там же было отмечено, что уже при этой температуре был замечен рекристаллизационный рост зерен карбида кремния и появления заметных участков фазовой неравномерности, что негативно повлияло на физико-механические свойства композита [2], а именно износостойкость и прочность на изгиб. Поэтому применялись технологические мероприятия, позволяющие снизить температуру прессования, а именно разогрев прекращали сразу же после начала усадки. Таким образом, было установлено, что состав СИАЛ-Р32 начал уплотняться уже при температуре 1100 °С, но образцы полученные при такой температуре все же обладали высокой пористостью 9,6 %. Поэтому оптимальная температура при которой удалось получить беспористый образец из шихты состава СИАЛ-Р32 составляет 1540 °С. Также было установлено, что с повышением в шихте содержания намола железа, температура прессования до полной усадки и получения беспористых образцов снижалась с 1870 °С для образца СИАЛ-Р1 до 1540 °С для СИАЛ-Р32. Зависимость оптимальной температуры прессования до полной усадки и получения беспористых образцов для каждого из составов также приведена в табл. 1. Из

этой таблицы следует, что введение стального намола существенно снижает температуру прессования – для образцов СИАЛ-Р16 и СИАЛ-Р32 она стабилизируется до значения 1540 °С.

Затем была исследована микроструктура полученных компактных образцов на электронном микроскопе «САМЕВАХ SX 50» и на дифракционном рентгеновском анализаторе был определен их фазовый состав.

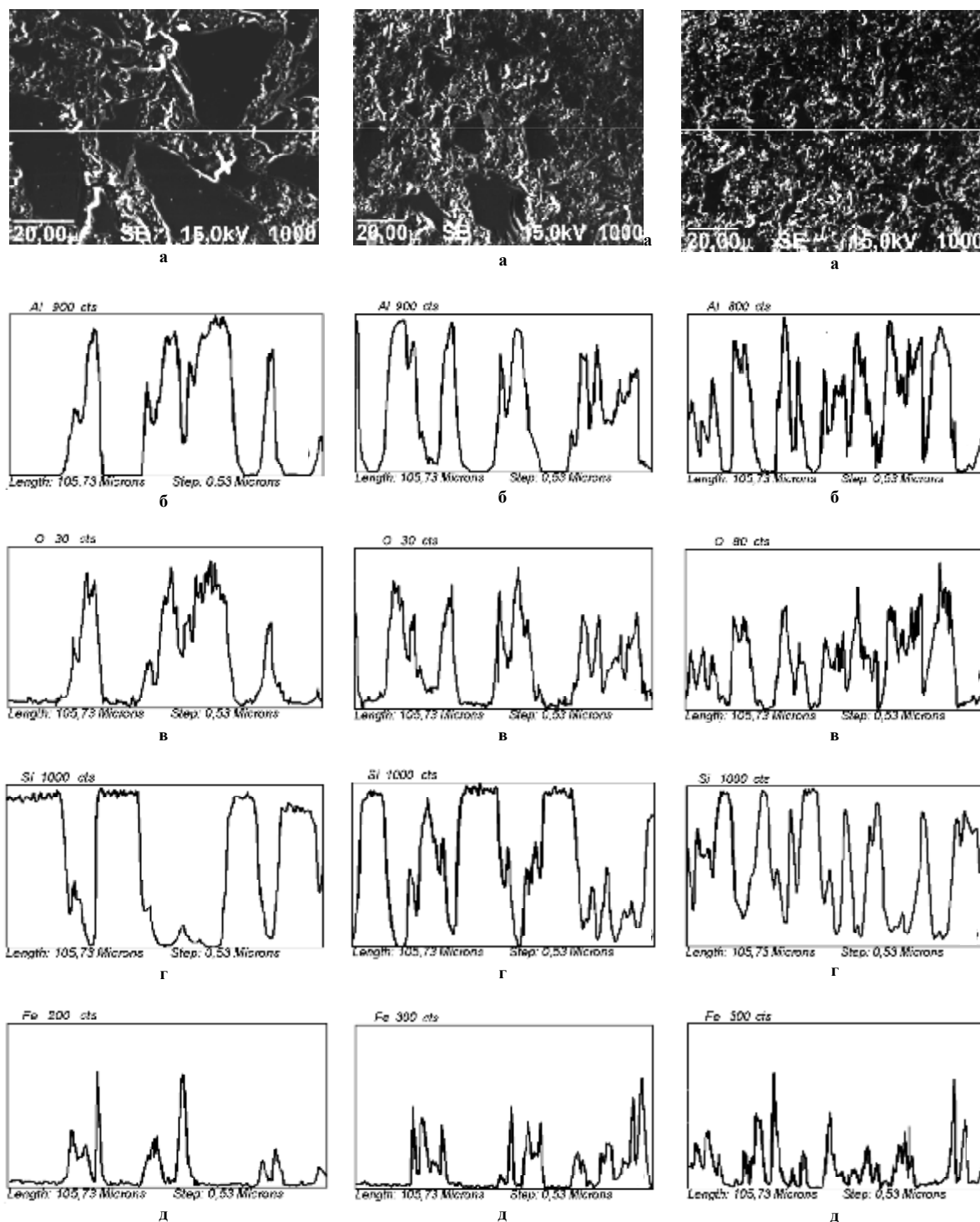


Рис. 3 – Микроструктура (а) материала СИАЛ-Р1 ув. 1000 и распределение в ней алюминия (б), кислорода (в), кремния (г) и железа (д)

Рис. 4 – Микроструктура (а) материала СИАЛ-Р8 ув. 1000 и распределение в ней алюминия (б), кислорода (в), кремния (г) и железа (д)

Рис. 5 – Микроструктура (а) материала СИАЛ-Р32 ув. 1000 и распределение в ней алюминия (б), кислорода (в), кремния (г) и железа (д)

Результаты этого анализа для образцов СИАЛ-Р1, СИАЛ-Р8 и СИАЛ-Р32 приведены на рис. 3 - 5. Из этих результатов можно сделать следующие выводы, о том, что были получены компактные бес-

пористые образцы с различным размером включений карбидной фазы в матрице из оксида алюминия с включениями железного намола. Так, образец СИАЛ-Р1 (1 час размола и температура прессования 1870 °С) содержит зерна карбида кремния размером 20 - 40 мкм со следами заметного укрупнения в матрице из оксида алюминия, в которой обнаружены мелкие включения частиц железного намола (рис. 3.). Образец СИАЛ-Р8 (8 часов размола и температура прессования 1550 °С) содержит зерна размером 10 - 20 мкм в матрице из оксида алюминия, в которой обнаружены частицы железного намола в свободном виде, так и в составе силицидов вблизи зерен карбида кремния (рис. 4, а, г, д). Образец СИАЛ-Р32 (32 часа размола и температура прессования 1510 °С) содержит зерна карбида кремния размером 5 - 7 мкм, в матрице из оксида алюминия, в которой обнаружены частицы железного намола также как в свободном виде, так и в составе силицидов вблизи зерен карбида кремния (рис. 5, а, г, д). Наличие фаз силицида железа также показал и рентгенофазовый анализ компактных образцов.

Данные микрорентгеноспектрального анализа дают основания сделать очень важный вывод о том, что наличие железного намола позволяет существенно снизить температуру прессования 200 - 250 °С и избежать нежелательного эффекта роста зерен (а если он и есть то незначителен) с образованием структурных неоднородностей.

Далее было исследовано влияние структуры полученных образцов на износостойкость в паре с керамическим контртелом. Результаты этих исследований приведены на рис. 6.

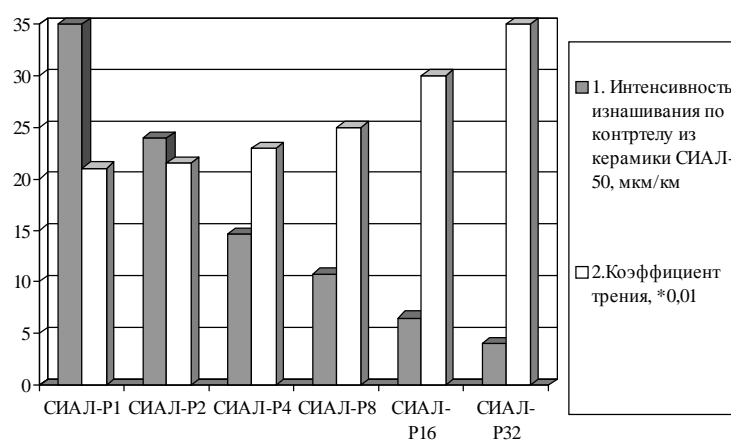


Рис. 6 – Интенсивность изнашивания (1) и коэффициент трения (2) материалов СИАЛ-Р1-32 по керамическому контртелу состава СИАЛ-50 в зависимости от времени размола при скорости 7 м/с и давлении 7 МПа

Из этого рисунка следует, что при увеличении времени размола и содержания железного намола в шихте, при получении образцов с минимальной пористостью при оптимальной температуре до окончательной усадки, интенсивность изнашивания керамических материалов по керамическому контртелу монотонно снижается с 35,0 до 4,1 мкм/км. Это значение определялось по результатам долгосрочных испытаний, при которых путь трения составлял 10 км, а окончательное значение определялось как деление суммарного износа на 10 км, условно допуская, что на протяжении всего пути образец изнашивался равномерно. Коэффициенты трения при этом варьировались в пределах 0,21 - 0,35. Износ керамического контртела из материала СИАЛ-50 не превышал 15 мкм/км.

Для объяснения полученных результатов и выяснения механизмов изнашивания были исследованы поверхности трения для образцов СИАЛ-Р1, СИАЛ-Р8 и СИАЛ-Р32 часов размола. Результаты этих исследований приведены на рис. 7 - 10.

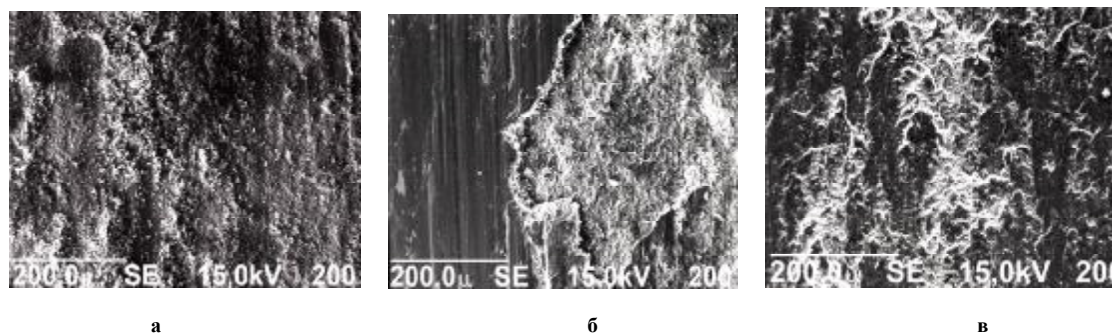


Рис. 7 – Микроструктура поверхностей трения образцов СИАЛ-Р1, СИАЛ-Р8 и СИАЛ-Р32 часов размола ув. 200 по керамическому контртелу

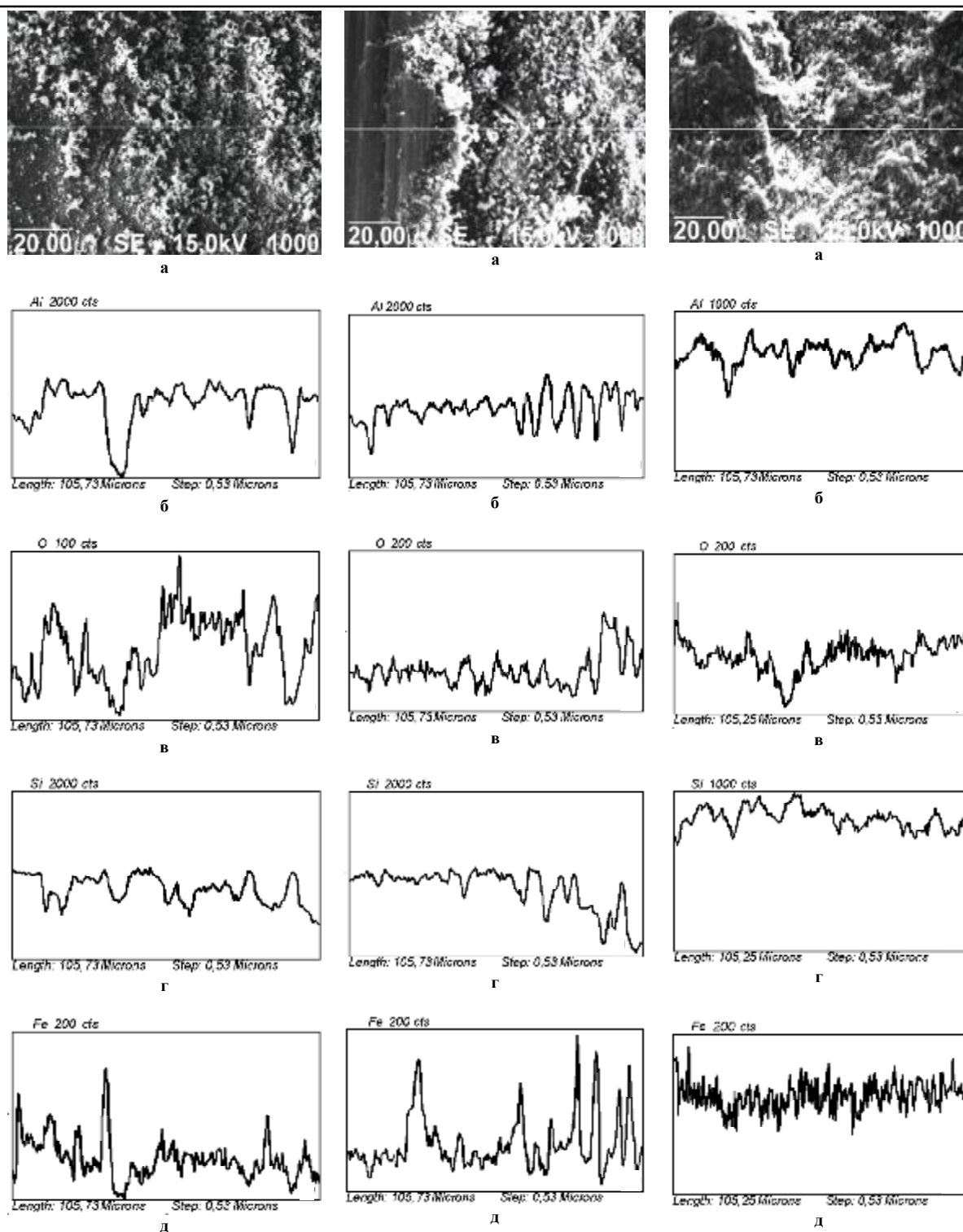


Рис. 8 – Поверхность трения образца СИАЛ-Р1 (а) ув. 1000 и распределение в ней алюминия (б); кислорода (в); кремния (г); железа (д)

Рис. 9 – Поверхность трения образца СИАЛ-Р8 (а) ув. 1000 и распределение в ней алюминия (б); кислорода (в); кремния (г); железа (д)

Рис. 10 – Поверхность трения образца СИАЛ-Р32 (а) ув. 1000 и распределение в ней алюминия (б); кислорода (в); кремния (г); железа (д)

Общая морфология поверхностей трения при увеличении 200 показана на рис. 7 и позволяет констатировать, что при увеличении концентрации железного намола в образцах происходит переход от абразивной формы повреждаемости с обширными сколами (для СИАЛ-Р1, рис. 7, а) до зарождения на поверхности пленок, очень тонких и неустойчивых (для СИАЛ-Р8, рис. 7, б), и до сплошных, толстых с хорошим адгезионным взаимодействием (для СИАЛ-Р32, рис. 7, в). Для более детального изучения состава поверхностей трения и установления механизма изнашивания был произведен их микроанализ, результаты которого представлены на рис. 8 - 10.

Поверхность трения образца СИАЛ-Р1 (рис. 8) характеризуется развитием абразивной формы повреждаемости. На ней наблюдаются обширные сколы довольно крупных зерен и, по видимому, механизм изнашивания заключается в усталостном многократном нагружении выступов зерен карбида кремния, и окончательного их выкрашивания.

Поверхность трения образца СИАЛ-Р8 (рис. 9) демонстрирует переходный процесс от абразивной повреждаемости до окислительного изнашивания. Свою роль играет при этом повышение концентрации железа и уменьшение размера зерна. В местах обогащенных железом формируются довольно тонкие и нестабильные пленки, однако в составе этих пленок явно недостаточно кислорода для образования соединений окислов типа муллитов которые при высокой температуре растворяет оксиды железа [4], именно эта пленка и играет роль вторичных структур, повышая износостойкость композита. Эти пленки обладают недостаточной адгезией и легко отслаиваются, но все же повышают износостойкость образца этого состава по сравнению с предыдущими составами.

Поверхность трения образца СИАЛ-Р32 (рис. 10) характеризуется активным образованием прочных, толстых и грубых по морфологии (чешуйчатых) пленок, что незначительно повышает коэффициент трения материала этого состава (на 0,1). Состав этих пленок содержит оксиды алюминия, кремния и железа. Следует отметить, что в повышении износостойкости играют роль два кооперативных эффекта: это уменьшение размера зерна керамического композита и введение в его структуру железа в форме намола (очень мелкодисперсных частиц), что позволило как снизить температуру прессования, так и контролировать процесс взаимодействия карбида кремния с железом и образованием силицидов. Автором ранее были проведены исследования [5], которые показали, что ввести железо в форме порошка в компактный материал системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не удалось. Материал получался с низкими физико-механическими свойствами из-за активного взаимодействия карбида кремния с железом. Контактное взаимодействие системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с расплавами железа и ферросплавами абсолютно отсутствует [5]. Введение железа в композицию в форме намола наоборот позволило улучшить свойства композита, за счет более мелкого размера частиц и более равномерного распределения его в шихте, взаимодействие железа с карбидом кремния было ингибировано (оно имело место, но не имело массового характера и свойств композита не ухудшило).

## Выводы

1. В результате изучения влияния времени размола системы SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стальных барабанах на структуру и свойства керамического композита были получены новые композиционные материалы. Изучение технологии получения и структуры этих материалов показало, что введение железа в форме намола позволяет снизить температуру горячего прессования и устранить нежелательный эффект роста зерен.
2. В результате исследования триботехнических характеристик полученных материалов в паре с подобным керамическим контртелом установлено, что с увеличением времени размола от 1 до 32 часов их износостойкость повышается более чем в 6 раз, а коэффициент трения на 0,1. Механизм изнашивания меняется от абразивной формы повреждаемости до окислительного.
3. Полученные керамические материалы пригодны для производства деталей торцевых уплотнений насосных агрегатов, а проведенные исследования позволили значительно удешевить, упростить технологический процесс их получения, а также снизить его энергоемкость.

## Литература

1. Пат. № 53010 Композиційний зносостійкий матеріал на основі карбиду кремнію / Довгаль А.Г., Уманський А.П., Тамаргазін О.А., Панасюк А.Д., Костенко О.Д., Коновал В.П. – 27.09.2010. – Бюл. № 18.
2. Уманський О.П. Довгаль А.Г., Суботін В.І., Костенко О.Д. Розроблення керамічного зносостійкого матеріалу на основі карбиду кремнію для високошвидкісних вузлів тертя / Вісник Національного авіаційного університету. – 2011. – № 1. – С. 65-71.
3. Уманський А.П., Довгаль А.Г., Костенко А.Д. Влияние состава и структуры карбидокремниевых композитов на износостойкость и механизмы их изнашивания при трении в паре с керамическим контртелом // Проблемы трибологии. – № 3. – 2011. – С. 81-88.
4. Фотиев А.А. Анализ фазовых соотношений в системах содержащих V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> / А.А. Фотиев, Л.Л. Сурат, В.Г. Добош, В.Г. Мизин // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29., вып. 5. – С. 1277-1279.
5. Панасюк А.Д., Уманський А.П., Довгаль А.Г. Исследование контактного взаимодействия керамики SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с никелем, алюминием и никель-алюминиевыми сплавами // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2010. – № 43. – С. 55-63.

Надійшла 29.11.2011