

Стороженко М.С.Національний авіаційний університет,
м. Київ, Україна

E.mail: storozhenkomary@ukr.net

**МЕХАНІЗМИ ЗНОШУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ TiB₂-SiC**

УДК 621.762:531.43

В роботі досліджено вплив структурно-фазового складу керамічних матеріалів на основі дибориду титану з добавками 10 %, 20 %, 30 % (мас.) карбіду кремнію на триботехнічні властивості в умовах тертя ковзання без мастила. Встановлено, що велика різниця в твердості контактуючих тіл пари тертя "кераміка-сталь" сприяє реалізації абразивного механізму зношування при малих швидкостях ($v = 0,5$ м/с), що призводить до катастрофічного зносу сталюого контртіла. При високих швидкостях ковзання ($v = 5 - 15$ м/с) відбувається процес інтенсивної пластичної деформації та масопереносу матеріалу сталюого контртіла на поверхню кераміки, що сприяє формуванню на контактуючих поверхнях оксидних плівок Fe₂O₃, Fe₃O₄, які виконують роль твердого мастила. Такий механізм забезпечує високу зносостійкість пари тертя сталь-кераміка ($I = 1,6 - 2,5$ мкм/км) при високих швидкостях тертя ковзання.

Ключові слова: диборид титану, карбід кремнію, тертя ковзання, механізм зношування, інтенсивність зносу, коефіцієнт тертя, трибоокислення.

Вступ

В даний час актуальною є розробка кераміки, керметів та покриттів на основі металокераміки, в яких можна керувати структурними ефектами і вибирати фазові складові, що дозволяє конструювати матеріал з необхідними експлуатаційними властивостями. При розробці зносостійких композитів для умов тертя без мастила першочергового значення набуває вибір таких фазових складових композиційних матеріалів, які б в процесі трибоокиснення формували в зоні контакту вторинні структури в вигляді тонких плівок, що перешкоджають адгезійній взаємодії поверхонь тертя.

При цьому необхідно також враховувати техніко-економічні обмеження, зокрема наявність власної сировинної бази для їх виробництва. В Україні зосереджено близько 20 % світових запасів рутилу та ільменіту [1], які є основою для виробництва титанових сплавів та тугоплавких сполук титану: дибориду, карбіду та нітриду титану. Тугоплавкі сполуки титану завдяки високому рівню їх фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей є перспективними в якості основи для зносостійких матеріалів та покриттів. Серед тугоплавких сполук титану найбільш стабільним є диборид титану, який має високу твердість та зносостійкість [2]. Однак із-за високої крихкості застосування чистого TiB₂ обмежене, тому для підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей необхідним є введення іншої тугоплавкої фази або металічної зв'язки.

В якості іншої тугоплавкої фази доцільно використовувати карбід кремнію. В умовах трибоокислення матеріалу TiB₂-SiC імовірно утворення таких сполук як TiO₂, SiO₂, B₂O₃, що утворюють між собою тверді розчини, зв'язуючись тим самим в аморфну плівку, що має захищати поверхню матеріалів від пошкоджень в процесі тертя [3].

В роботах [4 - 6] було досліджено фізико-хімічні та триботехнічні властивості кераміки на основі карбіду кремнію з домішками TiB₂ в концентраційному інтервалі 5 - 70 %. Було встановлено, що в умовах тертя ковзання без мастила при швидкості 16 м/с та навантаженні 2 МПа найменший коефіцієнт тертя ($f = 0,34$) має матеріал SiC-70%TiB₂. Тому доцільним є дослідження закономірностей зношування керамічних матеріалів на основі дибориду титану з домішками карбіду кремнію до 30 % (мас.).

Мета і постановка задачі

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених отриманню гетерофазних матеріалів системи TiB₂-SiC і дослідженню їх фізико-механічних властивостей, залишаються недостатньо вивченими механізми зношування кераміки на основі дибориду титану з добавками карбіду кремнію в умовах тертя ковзання без мастила.

Дана стаття присвячена вивченню триботехнічних властивостей та механізмів зношування керамічних матеріалів на основі TiB₂ з добавками 10, 20, 30 % (мас.) SiC в умовах тертя ковзання без мастила в широкому діапазоні швидкостей.

Об'єкти і методи дослідження

В якості вихідних матеріалів використовували порошки дибориду титану виробництва Донецького заводу хімікативів (ТУ 6-09-03-7-75), а також порошки карбіду кремнію (ГОСТ 26327-84).

Для отримання керамічних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ були приготовані суміші на основі TiB_2 з вмістом SiC 10, 20 і 30 % (мас.). Порошкові компоненти TiB_2 і SiC змішували протягом 7 хв. в лабораторному планетарному млині в середовищі спирту, використовуючи сталі барабани і розмольні тіла з твердого сплаву ВК-6. Після розмолу середній розмір частинок складав 2,5 - 2,7 мкм. Зразки пресували на установці гарячого пресування СПД-125 в графітових пресформах при навантаженні 25 МПа і температурі 1800 °С. Залишкова пористість таких зразків становила до 5 %.

Склад і структуру матеріалів та вторинних фаз, що утворилися в процесі тертя, вивчали методом мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) на електронному мікроскопі «Самебах SX-50». Рентгенофазовий аналіз (РФА) розроблених матеріалів проводили на дифрактометрі «ДРОН-3» в мідному випроміненні.

Триботехнічні дослідження кераміки проводили в умовах тертя ковзання без мастила на установці МТ-68 за схемою вал-вкладиш при терті по дотичній в широкому діапазоні швидкостей при навантаженні 2 МПа [7]. В якості зразків використовували керамічні матеріали системи $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ (вкладиш з площею тертя 3×4 мм), а в якості контртіла - термооброблену сталь 65Г (HRC 58–62) (вал з діаметром 120 мм). Величина основних параметрів визначалась після завершення процесу припрацювання по стабілізації коефіцієнта тертя і лінійного зносу пари тертя.

Результати досліджень та їх обговорення

Керамічні матеріали $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ з вмістом карбіду кремнію 10, 20 та 30 % (мас.) за даними МРСА мають гетерофазну структуру, в якій зерна карбіду кремнію розподілені в об'ємі дибориду титану (рис. 1, а).

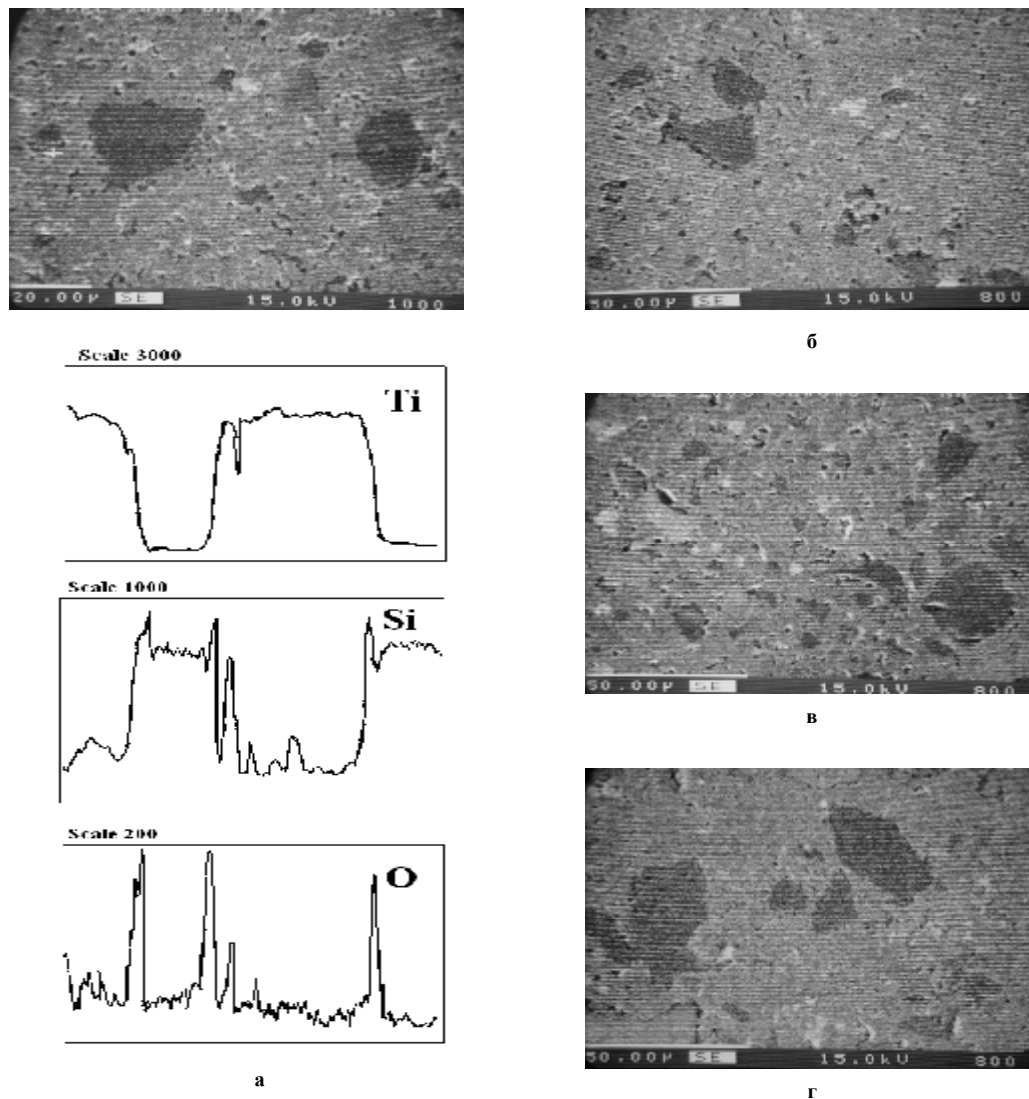


Рис. 1 – Структура керамічних матеріалів $\text{TiB}_2\text{-SiC}$:
 а – мікрорентгено-спектральний аналіз структури кераміки $\text{TiB}_2\text{-20%SiC}$; б – $\text{TiB}_2\text{-10%SiC}$;
 в – $\text{TiB}_2\text{-20%SiC}$; г – $\text{TiB}_2\text{-30%SiC}$

По межах зерен SiC виявлено окисну плівку SiO₂, яка з одного боку, являється дифузійним бар'єром для хімічної взаємодії між TiB₂ і SiC, а з другого боку, сприяє усадці в процесі гарячого пресування. При збільшенні вмісту SiC в кераміці збільшується розмір включень карбідокремнієвої фази (рис. 1, б - г). В структурі керамічного матеріалу TiB₂-10 % (мас.)SiC спостерігаються консолідації карбіду кремнію розміром до 20 мкм. При збільшенні вмісту SiC в матеріалі до 20 % (мас.) максимальний розмір карбідокремнієвої фази досягає 25 - 30 мкм, збільшується вміст дрібних карбідних зерен, які рівномірно розміщені в об'ємі дибориду титану. Структура кераміки TiB₂-30 % (мас.)SiC характеризується включеннями карбіду кремнію розмірами до 40 - 60 мкм, кількість дрібнозернистого SiC незначна.

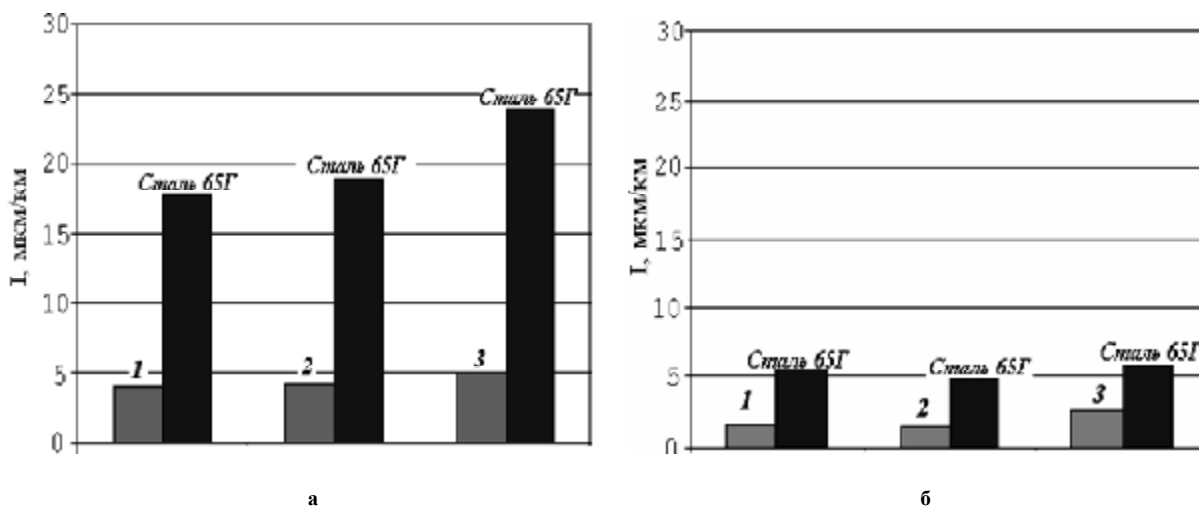
На зносостійкість матеріалів суттєво впливають їх фізико-механічні властивості. Дослідження показали, що при введенні SiC в кількості 10 % (мас.) показники твердості кераміки підвищуються (92 HRA) в порівнянні з чистим TiB₂ (86 HRA) (табл. 1). При подальшому зростанні кількості SiC до 20 та 30 % (мас.) твердість розроблених керамічних матеріалів монотонно зменшується і складає 90 та 88 HRA відповідно. При введенні до дибориду титану карбіду кремнію формується гетерофазна структура, яка гальмує розвиток поширення тріщин в об'ємі матеріалу, тому кераміка TiB₂-SiC має більшу міцність на вигин ($\sigma_{62} = 360 - 395$ МПа) в порівнянні з чистим TiB₂ ($\sigma_{62} = 240$ МПа).

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості керамічних матеріалів TiB₂-SiC

Матеріал	Властивості розроблених матеріалів	
	твердість, HRA	міцність на вигин σ_{62} , МПа
TiB ₂ -10%SiC	92	360
TiB ₂ -20%SiC	90	395
TiB ₂ -30%SiC	88	380
TiB ₂	86	240

З метою встановлення впливу фазово-структурного складу та фізико-механічних властивостей на триботехнічну поведінку TiB₂-SiC, розроблені керамічні матеріали були випробовувані в умовах тертя ковзання без мастила в парі зі сталю 65Г при швидкостях $v = 0,5 - 15$ м/с при навантаженні $P = 2$ МПа. Результати інтенсивності зносу керамічних матеріалів та сталевих контртіл при швидкості ковзання 0,5 і 15 м/с представлені на рис. 2 - 3.

Рис. 2 – Інтенсивність зношування пари тертя (TiB₂-SiC)–сталь:а – при швидкості ковзання $v = 0,5$ м/с;б – при швидкості ковзання $v = 15$ м/с;1 – TiB₂-10%SiC;2 – TiB₂-20%SiC;3 – TiB₂-30%SiC

При швидкості 0,5 м/с в парах тертя (TiB₂-SiC) – сталь зношування відбувається переважно внаслідок механічних впливів під час тертя. Про значне пошкодження сталювого контртіла свідчать значна

інтенсивність зношування сталі $I_{cm} = 18 - 24$ мкм/км (рис. 2, а) та високі коефіцієнти тертя $f = 0,6 - 0,67$. Велика різниця в твердості контактуючих тіл сприяє різальним властивостям кераміки по відношенню до більш м'якого сталювого контртіла: мікроступи поверхні керамічного матеріалу врізаються в поверхню сталі і шляхом мікродряпання видаляють метал з поверхні сталювого контртіла. Взаємодія мікронерівностей поверхонь тіл в даному випадку ускладнюється наявністю в зоні тертя вільних абразивних зерен, що, імовірно, утворюються внаслідок викришування мікрочастинок кераміки. Рельєф поверхні керамічних матеріалів (повздовжні подряпини) після триботехнічних випробувань також вказує на те, що в процесі тертя мало місце ушкодження кераміки внаслідок дії вільних або закріплених (впроваджених в поверхню сталювого контртіла) твердих абразивних зерен (рис. 4).

Аналізуючи дані, наведені на рис. 2, а, слід відмітити збільшення інтенсивності зношування пари тертя при збільшенні вмісту карбіду кремнію в керамічному матеріалі $\text{TiB}_2\text{-SiC}$. Як було зазначено вище, при збільшенні вмісту SiC збільшується розмір включень карбіду кремнію в структурі матеріалу, що обумовлює зменшення міцності на згин та зростання крихкості. Тобто, зі збільшенням вмісту карбіду кремнію в матеріалі, відбувається більш інтенсивне руйнування керамічного матеріалу, що призводить до появи в зоні тертя абразивних частинок, які ушкоджують поверхні контактуючих тіл.

Інтенсивне зношування сталі, високі коефіцієнти тертя та значне пошкодження поверхонь пари тертя свідчать про абразивне зношування пар тертя ($\text{TiB}_2\text{-SiC}$) – сталь при високих навантаженнях та малих швидкостях. За теорією Б. І. Костецького абразивний знос відноситься до недопустимих видів руйнування, оскільки характеризується різким погіршенням якості контактуючих поверхонь [8].

На рис. 3 показано вплив швидкості (в діапазоні $v = 0,5 - 15$ м/с) на триботехнічні характеристики кераміки при фіксованому навантаженні ($P = 2$ МПа). Для всіх зразків керамічних матеріалів характерне зниження коефіцієнтів тертя та інтенсивності зношування при збільшенні швидкості ковзання, що пов'язано зі зміною механізму зношування.

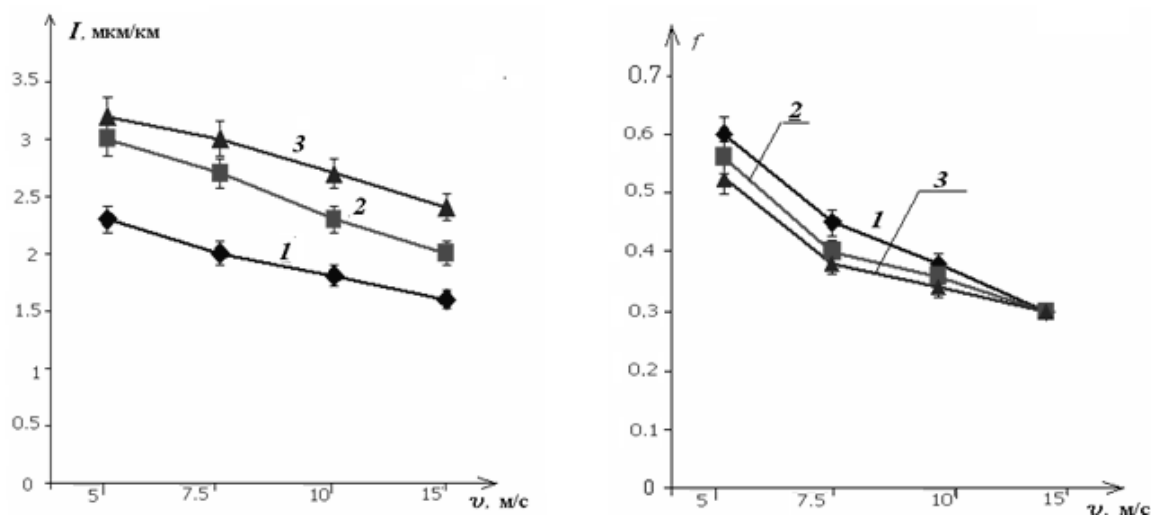


Рис. 3 – Залежність інтенсивності зношування (а) та коефіцієнту тертя (б) від швидкості:

- 1 – $\text{TiB}_2\text{-10\%SiC}$;
- 2 – $\text{TiB}_2\text{-20\%SiC}$;
- 3 – $\text{TiB}_2\text{-30\%SiC}$

При швидкості 5 м/с інтенсивність зношування кераміки $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ становить $I = 2,3 - 3,3$ мкм/км, коефіцієнти тертя також досить високі ($f = 0,5 - 0,6$). Дослідження поверхні тертя кераміки $\text{TiB}_2\text{-20\%SiC}$ виявили характерні сліди абразивного зношування в вигляді ритвин та подряпин (рис. 4, а), що свідчить про те, що в даному випадку ведучим видом зношування є абразивний. Разом з тим, на поверхні тертя були виявлені одиничні ділянки, де в процесі тертя відбулося формування плівки окисненого заліза.

При підвищенні швидкості випробувань до $v = 7,5 - 10$ м/с інтенсивність зношування зменшується і становить 2 - 3 мкм/км, коефіцієнти тертя знижуються до $f = 0,33 - 0,37$. На поверхні тертя кераміки $\text{TiB}_2\text{-20\%SiC}$ після випробувань при швидкості $v = 10$ м/с спостерігається плівка окисненого заліза площею близько 50 % поверхні зразка (рис. 4, б). Отже, зниження інтенсивності зношування матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-20\%SiC}$ обумовлено перенесенням матеріалу контртіла (сталі) на поверхню кераміки $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ з одночасним формуванням на контактних поверхнях оксидів заліза, які виконують роль мастила.

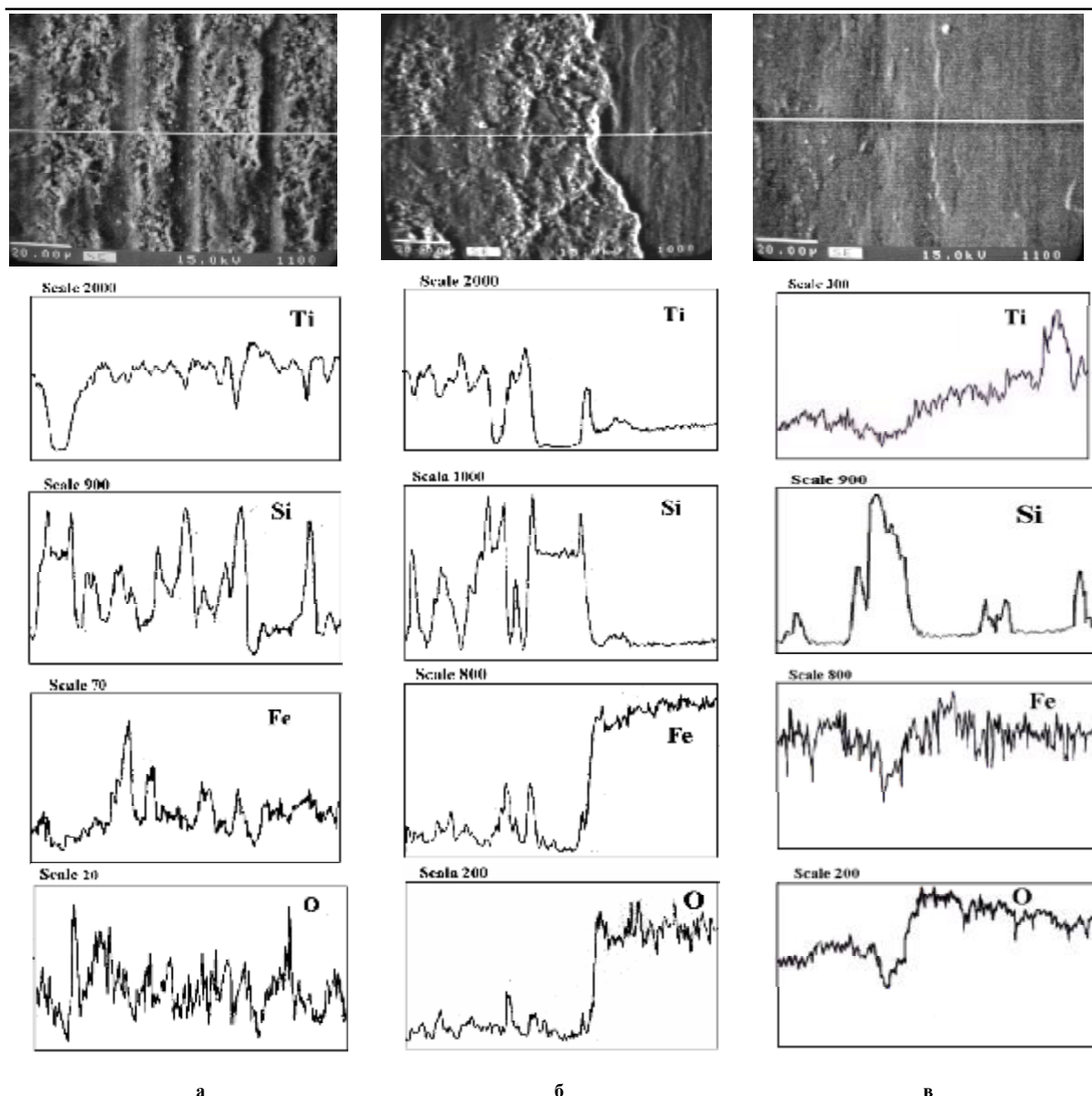


Рис. 4 – МРСА поверхні тертя $TiB_2-20\%SiC$ після триботехнічних випробувань:

а – $v = 0,5$ м/с;
 б – $v = 7,5$ м/с;
 в – $v = 15$ м/с

При швидкості ковзання 15 м/с інтенсивність зношування розробленої кераміки TiB_2-SiC зменшується до $I = 1,6 - 2,5$ мкм/км та встановлюються коефіцієнти тертя $f = 0,3$ мкм/км. Інтенсивність зношування сталюого контртіла при швидкості 15 м/с також зменшується в порівнянні з інтенсивністю зношування при проведенні триботехнічних випробувань при швидкості 15 м/с (рис. 2, б). Дослідження поверхні тертя кераміки $TiB_2-20\%$ (мас.) SiC після випробувань в умовах тертя ковзання при швидкості 15 м/с та навантаженні 2МПа виявили наявність плівки окисленого заліза по всій поверхні кераміки (рис. 4, в).

Приймаючи до уваги результати триботехнічних випробувань та досліджень поверхонь тертя, механізм зношування керамічних матеріалів TiB_2-SiC при високих швидкостях можна пояснити наступним чином. Зі збільшенням швидкості випробувань в контактній зоні підвищується температура, що призводить до інтенсифікації фізико-механічних процесів на поверхнях тертя та до суттєвої зміни властивостей поверхневих шарів контактуючих тіл. Підвищення температури в зоні контакту призводить до інтенсивного пластичного деформування та окиснення сталюого контртіла. Починаючи зі швидкості 5 м/с і вище відбувається процес перенесення матеріалу сталюого контртіла на більш тверду поверхню кераміки. Пластичний шар сталі на поверхні TiB_2-SiC заліковує недосконалість поверхневого рельєфу та запобігає викришуванню частинок кераміки, що зменшує інтенсивність абразивного зношування. Крім того,

при підвищенні температури в зоні контакту відбувається окиснення сталі з утворенням на контактуючих поверхнях окисної плівки заліза, яка за результатами РФА складається з оксидів Fe₂O₃ та Fe₃O₄, що сприяють режиму самозмащування і знижують внаслідок цього коефіцієнт тертя [9]. Зменшення зносу при цьому відбувається за рахунок того, що окисна плівка заліза блокує руйнування в тонкому поверхневому шарі як кераміки, так і сталюого контртіла, перешкоджаючи поширенню пошкоджень на більшу глибину. Отже, при швидкості ковзання $v = 15$ м/с в парах тертя (TiB₂-SiC) – сталь реалізується механізм механохімічного зношування за рахунок пластичного деформування та окиснення сталюого контртіла.

Висновки

В результаті виконаної роботи можна зробити наступні висновки:

1. В умовах тертя ковзання без мастила при малій швидкості ($v = 0,5$ м/с) та високому навантаженні ($P = 2$ МПа) пари тертя (TiB₂-SiC)–сталь ушкоджуються внаслідок реалізації абразивного механізму зношування, при цьому відбувається інтенсивне зношування сталюого контртіла ($I = 18 - 24$ мкм/км). Велика різниця в твердості контактуючих тіл сприяє різальним властивостям TiB₂-SiC та абразивних зерен, що утворюються в зоні тертя внаслідок крихкого руйнування кераміки, по відношенню до сталі, що спричиняє катастрофічний знос сталюого контртіла.

2. При збільшенні швидкості випробувань до $v = 5 - 15$ м/с відбувається поступова зміна абразивного механізму зношування пари тертя (TiB₂-SiC) – сталь на механо-хімічний за рахунок перенесення пластичного матеріалу сталюого контртіла на більш тверду поверхню кераміки та формування на поверхнях тертя окисної плівки Fe₂O₃ та Fe₃O₄, що сприяє режиму самозмащування.

Отже, керамічні матеріали системи TiB₂-SiC можна рекомендувати до застосування в парі зі сталлю в умовах тертя ковзання без мастила при високих швидкостях ($v = 15$ м/с).

Література

1. Гармата В. А. Титан: свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В. А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицинский. – М.: Металлургия, 1983. – 558 с.
2. Самсонов Г. В. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко. – К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
3. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
4. Система TiB₂-SiC – основа сверхтвердых износостойких материалов / С. С. Ордонян, А. И. Дмитриев, Е. К. Степаненко [и др.] // Порошковая металлургия. – 1987. – №5. – С. 32-34.
5. Григорьев О. Н. Структура и свойства керамики SiC-MeB₂ / О. Н. Григорьев, В. В. Ковальчук, В. И. Субботин // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 1998. – № 9. – С. 112-119.
6. Ковальчук В. В. Физико-механические и трибологические свойства SiC-MeB₂ материалов / В. В. Ковальчук, А. И. Юга, О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия. – 1992. – №2. – С. 95-99.
7. Мамыкин Е.Т. Комплекс машин и метода определения антифрикционных свойств при трении скольжения /Е. Т. Мамыкин, А. И. Юга // Порошковая металлургия. – 1973. – №1. – С. 67-72.
8. Костецкий Б.И. Износостойкость и антифрикционность деталей машин / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский – К.: Кн. Фабрика «Октябрь», 1965. – 206 с.
9. Крагельский И.В. Трение и износ в машинах/ И.В. Крагельский. – М.: Машгиз, 1962. – 384 с.

Поступила в редакцію 18.09.2013

Storozhenko M. S. Wear mechanisms of TiB₂-SiC ceramic materials.

This work is devoted to the investigation of TiB₂-SiC ceramic materials wear behavior against steel counter body under dry sliding conditions. The TiB₂-based ceramic materials with addition of 10%, 20%, 30% (wt.) silicon carbide were produced. The structure of TiB₂-SiC materials consists of titanium diboride matrix and silicon carbide particles. It was determined that addition of 10-30 wt.% silicon carbide into titanium diboride results in the improvement of hardness and bending strength as compared with initial titanium diboride material. However, increase of SiC content up to 30wt.% leads to the growth of silicon carbide inclusion that decrease bending strength of TiB₂-30wt.%SiC material comparing with TiB₂-10wt.%SiC and TiB₂-20wt.%SiC.

The influence of TiB₂-SiC ceramic materials structure on their wear behavior under dry sliding conditions was studied using block-on-ring tester at sliding speed of 0.5-15 m/s and constant load applied to the of 2 MPa. The worn surfaces were observed using optical and scanning electron microscopy to determine the wear mechanisms of TiB₂-SiC ceramic materials against steel counterbody.

It has been determined that high difference in hardness of mating surfaces causes the realization of abrasive wear mechanism in "ceramic material - steel" tribocouples at the sliding speed of 0.5 m/sec, that leads to the severe damages and high wear rate of steel counterbody (18 - 25 μm/km). At high sliding speeds ($v = 5 - 15$ m/s) the intensive plastic deformation and transfer of steel counterbody material on the hard surface of TiB₂-SiC ceramics promote the formation of Fe₂O₃, Fe₃O₄ oxide films on the contact surfaces. The oxide tribolayer further behaves as solid lubricant and prevents damages of mating surfaces. Such wear mechanism provides high wear-resistance of "ceramic material - steel" tribocouples ($I = 1,6-2,5$ μm/km) at high sliding speeds and load.

Key words: titanium diboride, silicon carbide, sliding wear be, wear mechanism, wear rate, friction coefficient.

References

1. Garmata V.A., Petrunko A.N., Galitsinskiy N.V. Titan: svoistva, syrevaya baza, phisiko-chimicheskie svoystva i sposoby poluchenia, Moskva, Metallurgia, 1983, 558 p.
2. Samsonov G.V., Markovskij L. Ja., Zhigach A.F., Valjashko M.G. Bor, ego soedinenija i splavy, Kiev, Izd-vo AN USSR, 1960, 590 p.
3. Samsonov G.V. Fiziko-himicheskie svoystva okislov, Moskva Metallurgija, 1978, 472 p.
4. Ordonjan S. S., Dmitriev A. I., Stepanenko E. K. Sistema TiB₂-SiC – osnova sverhtverdyh iznosostojkih materialov, Poroshkovaja metallurgija, 1987, №5, pp. 32-34.
5. Grigor'ev O. N., Koval'chuk V. V., Subbotin V. I. Struktura i svoystva keramiki SiC-MeB₂. Jelektronnaja mikroskopija i prochnost' materialov, 1998, №9, pp. 112-119.
6. Koval'chuk V. V., Juga A. I., Grigor'ev O.N. Fiziko-mehaničeskie i tribologičeskie svoystva SiC-MeB₂ materialov, Poroshkovaja metallurgija, 1992, №2, pp. 95-99.
7. Mamykin E.T., Juga A. I. Kompleks mashin i metodika opredelenija antifrikcionnyh svoystv pri trenii skol'zhenija, Poroshkovaja metallurgija, 1973, №1, pp. 67-72.
8. Kosteckij B.I., Nosovskij I.G. Iznosostojkost' i antifrikcionnost' detalej mashin, K.iev, Kn. Fabrika «Oktjabr'», 1965, 206 p.
9. Kragel'skij I.V. Trenie i iznos v mashinah, Moskva, Mashgiz, 1962, 384 p.