

В. Т. Шмурадко (✉), Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, Н. А. Руденская

ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск,
Республика Беларусь

УДК 666.762.11.017:539.538

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ И ТЕХНОЛОГИЯХ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ: ДЮЗЫ ДЛЯ РИММЕРОВ ПОДЗЕМНОЙ ПРОХОДКИ ГРУНТОВ

С материаловедческих позиций проведен анализ условий и механизмов абразивного разрушения (износа) и синтеза конструкционных керамических материалов. Сформирована логистическая блок-схема физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в технологии получения абразивно-износостойких материалов, обеспечивающая последовательное превращение и перевод минерального сырья (с физико-химических позиций) в конструкционный материал и изделия (дюзы, сопла) с заданным комплексом свойств.

Ключевые слова: логистическая блок-схема, структурная инженерия, материаловедение, активированные высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (АВКВС), износостойкий материал, дюза, риммер, подземная проходка грунтов.

Актуальность. Разработка эффективных износостойких керамических материалов, работающих в режиме абразивного износа и особенно в экстремальных условиях (давление, температура, агрессивная среда), представляет как научный, так и практический интерес. В горнодобывающей, строительной, машиностроительной и других отраслях успешно проводится замена дорогостоящих высокопрочных легированных конструкционных сталей, в том числе твердых сплавов, на абразивно-износостойкую керамику на основе оксидных и бескислородных соединений.

Цель настоящего исследования — материаловедческая разработка фазовых составов, структуры и свойств износостойких корундовых материалов; создание (с позиций физико-химических процессов и структурной инженерии) технологических решений получения конструкционных износостойких материалов и изделий, в частности абразивно-износостойких дюз для риммеров подземной проходки грунтов и последующей прокладки различных коммуникаций. Объектом исследования служили конструкционные абразивно-износостойкие материалы и изделия на основе корунда, дисперсно-упрочненного MgO , ZrO_2 , частично стабилизированным Y_2O_3 и другими оксидами. Предмет исследования — физико-химические процессы и механизмы

структурной инженерии (принципы управления структурными и энергетическими уровнями) в технологии получения конструкционных износостойких материалов на базе модифицированного $\alpha-Al_2O_3$. Основные задачи исследования:

- анализ условий и механизмов абразивного разрушения и синтеза керамических материалов в рамках программной материаловедческой формулы «состав – структура – свойство» — «абразивно-износостойкий материал» — «абразивное разрушение» — «оптимизация параметров материала»;

- формирование логистической блок-схемы физико-химических подходов и решений в материаловедческих и технологических разработках заданных материалов и изделий с требуемым комплексом свойств;

- разработка физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в технологии получения дисперсно-упрочненных абразивно-износостойких конструкционных корундовых материалов и дюз (сопла) для риммеров подземной проходки грунтов.

Анализ условий и механизмов абразивного разрушения керамических материалов показал: основной износ (в зависимости от структурной иерархии и ионно-ковалентно-кристаллической компоновки спеченных композиций) возникает и реализуется на атомарном (ионном, ковалентном), нано-, микро-, мезо- и макроуровнях; износ начинается в зонах, имеющих пониженные физико-механические (прочностные) и физико-химические (ионно-ковалентные) межатомные связи; для корунда, использованного в работе, характерны высокие иммунные (природные) уровни твердости, модулей упругости, прочности и др.



В. Т. Шмурадко
E-mail: rectorat@ipk.by

Для оперативного решения поставленных и других задач была разработана логистическая блок-схема (рис. 1), отражающая научную идею и концепцию данного исследования, принципы которой состоят в следующем. Используя: информационные технологии как инструмент и средство базового информационно-аналитического обеспечения проводимой разработки на всех этапах ее исследования; разработанные материалы в рамках материаловедческой методологической программной формулы «состав – структура – свойство» — «конструкционный износостойкий материал» — «абразивное разрушение»; физико-химические процессы и механизмы структурной

инженерии как принципы управления иерархией структурных и энергетических уровней создаваемых материалов; фазовые диаграммы состояния и их анализ как теоретический информационно-аналитический источник прогнозирования химического и структурно-фазового составов проектируемых (создаваемых) материалов, представляющие инструмент для проектирования и разработки температурно-временных диаграмм тепловой обработки и спекания износостойких и других керамических материалов; компьютерное моделирование как оперативное средство анализа, прогнозирования, проектирования и расчета материаловедческих и технологиче-

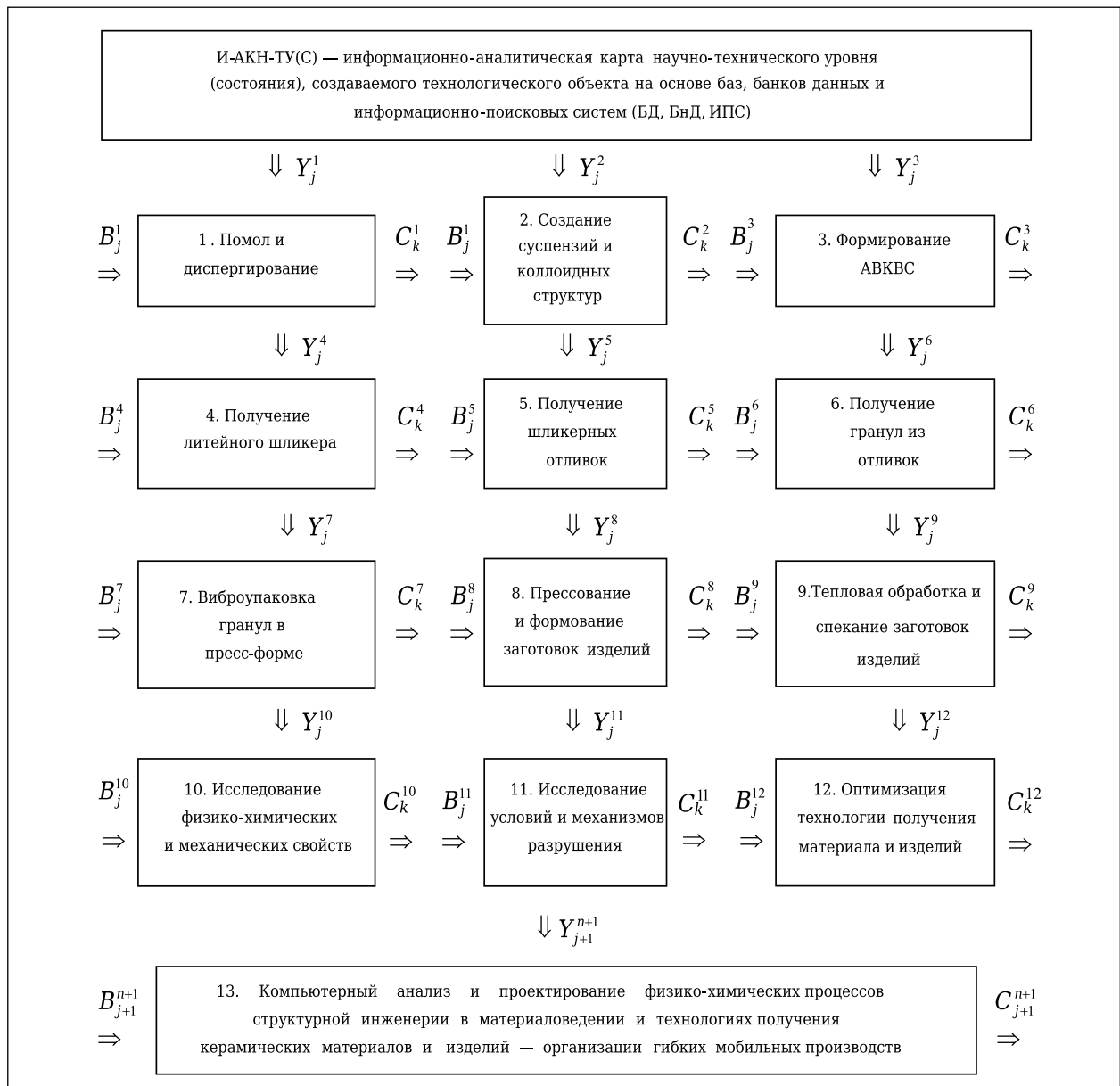


Рис. 1. Логистическая блок-схема системно-дифференцированного исследования, компьютерного анализа и проектирования физико-химических процессов структурной инженерии в материаловедении и технологиях получения керамических материалов и изделий и создания гибких мобильных производств; АВКВС — активированные высококонцентрированные вяжущие суспензии. Технологические параметры: B_j — входящие; Y_j — управляющие; C_k — выходящие

ских режимов и параметров получения состава, структуры и свойств создаваемых материалов, разработать материаловедческие и технологические основы физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии получения дисперсно-упрочненных конструкционных износостойких корундовых материалов и изделий и производств на их основе.

Такая логистическая блок-схема, базируясь на физико-химических принципах создания заданных материалов, представляет комплексную динамику материаловедческо-технологического подхода и превращения минерального сырья в керамические материалы и изделия с заданным набором функциональных свойств. Блок-схема включает фундаментальный, прикладной и практический аспекты исследования и превращения порошковых керамических композиций в материалы и изделия из технической керамики.

Программной формулой операционно-логистической блок-схемы является: создание «дисперсионно-дисперсных систем» — разработка и проектирование на базе материаловедческой программной формулы «состав — структура — свойство» — «заданный материал» — «технологии создания материала и изделия»; применение и выполнение «компьютерного анализа, моделирования и проектирования физико-химических процессов создания абразивно-износостойких материалов — технологии материала и изделия»; «анализ эксплуатационного разрушения керамического объекта» — «оптимизация технологий материала и изделия»; «разработка, проектирование и создание гибких мобильных инновационных керамических производств».

Дифференцируя в рамках операционно-логистической блок-схемы физико-химические процессы и механизмы с позиции структурной инженерии материалов и изделий, формируются конкретные направления фундаментальных (теоретических), прикладных (отраслевых) и практических (опытно-экспериментальных) исследований и разработок в области технической керамики. Фундаментальные и прикладные исследования в рамках программной материаловедческой формулы «состав — структура — свойство» — «заданный материал» проводятся с позиций физической и коллоидной химии; анализа механики сплошных и дискретных сред при прессовании; анализа фазовых диаграмм состояния, химической кинетики и химической термодинамики при спекании. Это позволяет отследить и установить роль и поведение дисперсионно-дисперсных (золь-коллоидных) и микро- и макроразмерных керамических систем в технологии жидкостной трибохимической обработки порошков при получении суспензий, литейных шликеров и отливок, а также при их сушке, гранулировании, прессо-

вании, тепловой обработке, спекании и синтезе новых материалов.

Методики исследования и материалы. Исследование и разработка, диагностика и анализ параметров физико-химических процессов материаловедческого и технологического превращения модифицированного корунда в конструкционный износостойкий материал выполнены на двух исходных составах: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (M1); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, частично стабилизированный Y_2O_3 (M2), в которых в качестве лигатур-модификаторов применяли оксиды MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , а в качестве исследовательского помольного оборудования керамический атриттор А-3, обеспечивающий трибохимический помол-диспергирование и модифицирование оксидами порошкового $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Суспендирование — наработку золевых наноразмерных химических соединений и коллоидных частиц — выполняли путем перемешивания и одновременного взаимодействия оксидов с кислотнo-щелочными дисперсионными средами. Стабилизацию и получение литейных шликеров выполняли в лопастном смесителе. Ротационный конусный вискозиметр использовали для измерения вязкости шликеров, микропроцессорный рН-метр (рН 150М) — для оперативного измерения активности ионов водорода рН в кислых и щелочных средах, контроля окислительно-восстановительных потенциалов и температур, возникающих в создаваемых АВКВС и шликерах. Из шликера в гипсовых формах получали отливки; гранулирование осуществляли через сито с ячейкой 1 мм^2 . Гранулированные засыпки прессовали на гидравлическом прессе и изостате, спекание выполняли в высокотемпературной печи «Termkonzept-1800». Физико-механические свойства исследовали на разрывной машине «Instron». Состав и структуру материалов исследовали методами МРСА и РФА, при помощи оптической, рентгеновской спектроскопии, дифрактометрии и термического анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния.

В рамках разработанных физико-химических процессов технологического структурирования и получения заданных материалов созданы:

- процессы и механизмы сухого и жидкостного помола минерального сырья; установленные реологические (структурно-механические) законы и закономерности образования дисперсионно-дисперсных систем на нано-, микро-, мезо- и макроуровнях $[(1-10) \div (100-500)\text{ нм} - (1-10)\text{ мкм} - (10-100)\text{ мкм} - (0,1-1)\text{ мм}]$, представляющих в дальнейшем АВКВС, реализуемые в технологии получения шликерных отливок, а затем из них порошковых гранул, прессовок и спеченных изделий;

- процессы и механизмы, законы и закономерности получения регулируемых упаковок в

гранулах из нано-, микро-, мезо- и макрочастиц; упаковок из гранул в технологических засыпках и вибросасыпках в пресс-формах;

- процессы и механизмы, законы и закономерности статического и сухого изостатического формования и прессования гранулированных порошковых полиструктур;

- с позиции физической химии установлены законы и закономерности процесса и механизмов тепловой обработки и спекания спрессованных заготовок. При спекании отслеживалась динамика превращения структурной морфологии пористых керамических тел в беспористые или с регулируемой пористостью материалы. С позиций химической кинетики и химической термодинамики проанализированы механизмы тепловой обработки и спекания на уровне диффузионно-вязкого течения и механизмов термодиффузии, что представляет собой фундаментальный и прикладной аспекты изучения процесса спекания керамических гетерофазных и полиструктурных композиций;

- согласно анализу одно- и трехфазовых диаграмм состояния, являющихся частью теоретических основ создания новой керамики, на базе исследований текущей структурной технологической морфологии, РФА и МРСА спеченных композиционных материалов разработаны температурно-временные диаграммы тепловой обработки и спекания проектируемых материалов и изделий с заданным набором свойств;

- программное обеспечение и компьютерный анализ физико-химических процессов структурной инженерии в материаловедении и технологии получения керамических объектов создали условия и обеспечили эффективные решения научно-практических разработок и текущих технологических задач, направленных на проектирование и организацию производства технической керамики.

Направленный синтез конструкционных износостойких материалов на основе дисперсно-упрочненного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированного MgO , ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 и другими оксидами, представляет операционно-динамическую схему физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в технологической обработке и физико-химическом превращении исходных порошковых композиций.

Анализ превращения модифицированного корунда в абразивно-износостойкий материал (прикладной аспект исследования) выполняется с позиций: физической и коллоидной химии; трибохимической обработки водных порошковых суспензий в атриторах; физической химии (химической кинетики и химической термодинамики) спекания; анализа фазовых диаграмм состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$; с использованием компьютерного моделирования на всех этапах превращения сырья в функциональную керамику.

Согласно вышеизложенному, по аналитическим и экспериментальным результатам исследования сформирован материаловедческий аспект разработки в рамках программно-методической формулы «фазовый состав – иерархия структурных уровней – свойство» — «конструкционный износостойкий корундовый материал».

Основными этапами методической схемы материаловедческого и технологического подходов к исследованию и созданию корундового износостойкого материала и изделий являются: диспергирование — жидкостной помол корундовых композиций — создание АВКВС с pH создаваемых шликерных сред 1,5–3 или 9–9,5 и содержащих твердую фазу из частиц на нано-, микро-, мезо- и макроуровнях; шликерное литье и сушка отливок; гранулирование полученных отливок до конгломератов менее 1 мм; изучение режимов виброуплотнения и прессования гранульных упаковок в диапазоне давления 50–300 МПа; исследование тепловой обработки и спекания корундовых композиций в интервале 1600–1800 °С с последующей разработкой температурно-временных диаграмм спекания конструкционных абразивно-износостойких дисперсно-упрочненных (MgO , ZrO_2 , частично стабилизированным Y_2O_3) корундовых материалов.

Выполненные исследования по созданию износостойких корундовых материалов при помощи компьютерного моделирования повысило эффективность материаловедческих и технологических разработок, ускорило реализацию технологического получения абразивно-износостойких дюз на основе дисперсно-упрочненного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированного MgO (материал М1) и ZrO_2 (материал М2).

Результаты исследования. Используя разработанные принципы управления структурными уровнями, в рамках программной материаловедческой формулы «состав – структура – свойство» — «заданный материал», сформировали физико-химические подходы к синтезу износостойких корундовых материалов с добавками-модификаторами. Созданы базовые составы износостойких материалов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ (М1), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (М2), заменившие твердосплавные. На их основе получены АВКВС, литейные шликеры, отливки, механолегированные ультрадисперсные и гранулированные пресс-порошки (рис. 1–3). Исследованы процессы и механизмы прессования гранул при 50–300 МПа и процессы тепловой обработки и спекания заготовок в диапазоне 24 — 1600–1700 — 1800 °С. Установлены и обоснованы закономерности фазовых переходов моноклинного (*m*) ZrO_2 в тетрагонально-кубические фазы (*t-c*) ZrO_2 и наоборот в корундовой матрице ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) при нагреве и скоростном охлаждении оксидной композиции

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Проведен анализ механизмов дисперсного упрочнения корундовой матрицы ультрадисперсными частицами (30–100 нм) ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 , по температурной схеме: 24 °С — нагрев → 1800 °С → охлаждение → 24 °С. Установлено, что механизмы дисперсного упрочнения наиболее эффективно выполняются при введении в корундо-

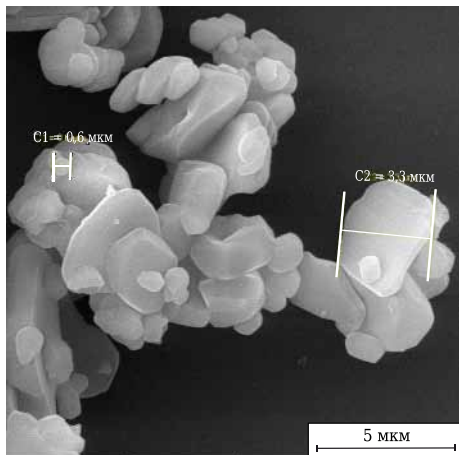


Рис. 2. Топография порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после жидкостного помола

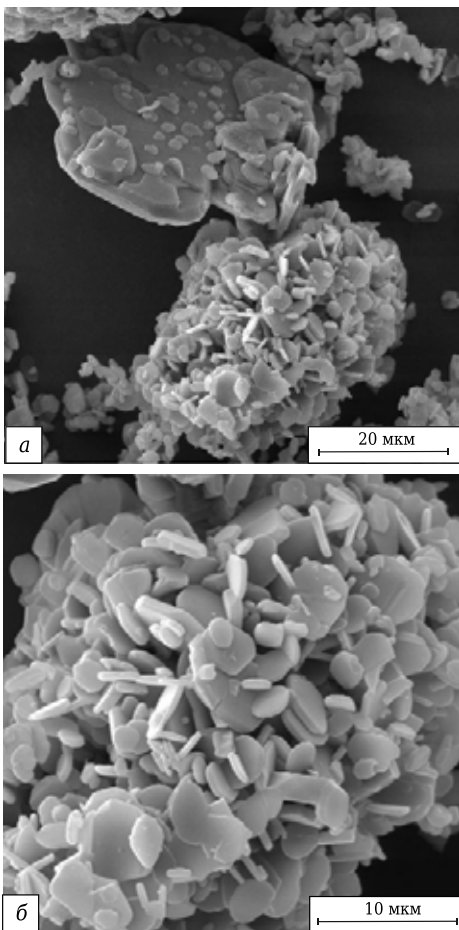


Рис. 3. Топография гранул (а, б), полученных из шликерных отливок

вую матрицу частиц ZrO_2 размерами 75–95 нм. Разработаны температурно-временные режимы (диаграммы) спекания дисперсно-упрочненных корундовых материалов (рис. 4). Исследованы их физико-механические свойства (рис. 5). Изготовлены экспериментальные образцы (рис. 6) абразивно-износостойких дюз (сопла) для риммеров подземной бестраншейной проходки грунтов путем создания канала, его бетонирования и последующей прокладки кабельных коммуникаций в промышленно-городских условиях. Проведены натурные испытания экспериментальных образцов. Результаты положи-

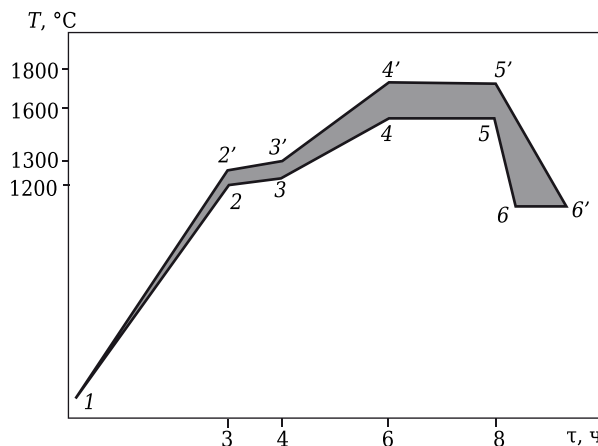


Рис. 4. Температурно-временная диаграмма спекания дисперсно-упрочненных корундовых материалов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ (M1) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, частично стабилизированный Y_2O_3 (M2)

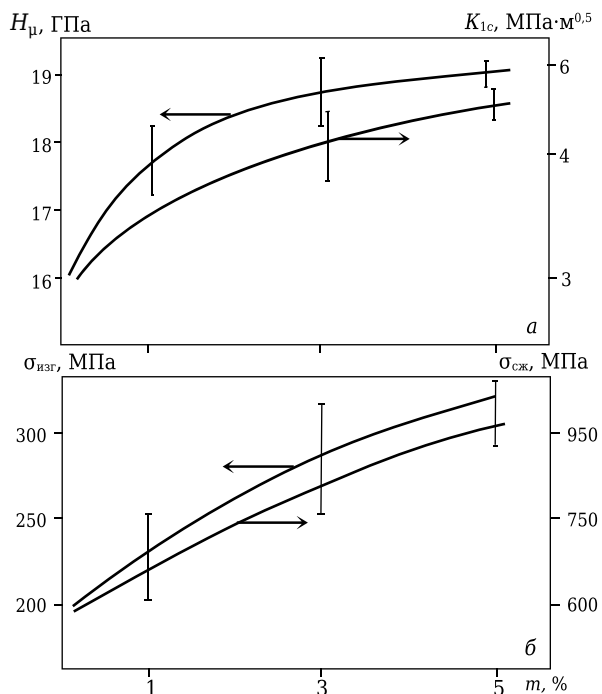


Рис. 5. Зависимости микротвердости H_μ и трещиностойкости K_{1c} (а), а также пределов прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ и сжатии $\sigma_{сж}$ (б) корундового дисперсно-упрочненного материала (M2) от массовой содержания m частиц <500 нм

Свойства разработанных материалов

Характеристика	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (M1)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (M2)
Плотность, г/см ³	3,98–4,0	3,58	3,94	4,25–4,33
Пористость, %	–	–	< 1	0,5–1,0
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	3,6–4,6	1,8–2,0	3,5–5,6	6,6–7,4
Модуль упругости E , ГПа	399–410	–	391–398	385–395
Микротвердость H_v , ГПа	21,0	15,30	19,7–20,0	15,1–17,7
Прочность, МПа:				
$\sigma_{сж}$	–	–	636–689	980–993
$\sigma_{изг}$	–	–	236–274	516–598
Износостойкость $K_{изн}$, 10 ⁻⁶ г/ч	5,5	5,10	4,3–5,0	3,5–4,3



Рис. 6. Дюзы для риммеров подземной проходки грунтов

тельные. Свойства разработанных материалов приведены в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформирована научно-практическая операционно-логистическая блок-схема комплексного системно-дифференцированного исследования и разработки, анализа и проектирования физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологии создания конструкционных износостойких материалов и изделий и гибких мобильных производств.

Согласно проведенному теоретическому анализу обоснованы условия применения законов и закономерностей физической и коллоидной химии в физико-химических процессах трибохимического помола и диспергирования, легирования и активирования дисперсионно-дисперсных систем на основе Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 , в кислотных или щелочных дисперсионных и других средах. Изучены процессы и механизмы сухого и жидкостного (трибохимического-механохимического) помола и модифицирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ другими оксидами.

В рамках разработанной операционно-логистической блок-схемы с позиций материаловедческой программной формулы «фазовый состав – иерархия структурных уровней – свойство» — «дисперсно-упрочненный износостойкий материал», перетекающей в технологическую формулу (стадию) создания «АВКВС – литейный шликер» — «шликерная отливка» — «гранулированные структуры – объемная

упаковка гранул – прессовка» — «тепловая обработка – спекание материала и изделия», исследованы и технологически реализованы физико-химические процессы и механизмы структурной инженерии на технологических этапах превращения корундовых порошков в конструкционные износостойкие материалы. Исследованы реологические (структурно-механические) и технологические свойства АВКВС, условия их превращения в заданные технологические литейные шликеры, шликерные отливки, гранулы, объемные гранульные упаковки, прессовки, спеченные материалы и изделия.

Проведен системно-дифференцированный анализ превращения техногенного корундового сырья в конструкционный износостойкий материал; при этом получены следующие технологические показатели процесса переработки корунда в базовые материалы М1 и М2:

- жидкостной механохимический (трибохимический) помол оксидов и создание АВКВС и литейного шликера выполняли при рН 1,2–1,7 (кислая среда) и рН 9–10,5 (щелочная). Достигнутая дисперсность твердой фазы (1–10) ÷ (100–300) нм представляет собой намот и образование золь-коллоидных частиц на основе ионов металла оксидов и комплексных ионов кислотных и гидроксильных групп, солей, наноразмерных от помола оксидов, совместно представляющих АВКВС. Причем кислый литейный шликер формировался при помоле и диспергировании порошковых композиций в 1–4-нормальном растворе HCl . Суспензионный эффект (СЭ), возникающий при намол и суспендировании нано- и микрочастиц, с образованием при этом других химических объединений в виде золь и с увеличением их концентрации, составил $\Delta\text{pH} = 1,35 \div 5,7$ при изменении рН в пределах 1,5–6; с ростом количества золя СЭ увеличивалось и количество связанной воды;

- дисперсность твердой фазы и ее фракционные отношения в литейном шликере составили: 0,01–0,5 мкм 3–5 мас. %, 0,5–1 мкм 75–80 мас. %, более 1 мкм 17–20 мас. %;

- оптимальная вязкость литейных шликеров для М1 и М2 0,05–0,2 Па·с при относительной плотности системы 0,6–0,78;

- кажущаяся плотность шликерных отливок для М1 составила 2,32–2,8 г/см³, относительная

плотность 58–70 %, $\sigma_{сж} = 3 \div 10$ МПа, $\sigma_{изг} = 1 \div 3$ МПа; отливок для М2 соответственно 2,54–3,01 г/см³, 60–71 %, 4,3–11,7 МПа и 1,6–3,6 МПа;

– характеристики гранулированных упаковок до и после виброуплотнения, включая прессование: относительная плотность гранул 58–71 %, засыпок из них до виброуплотнения 53–66 %, после виброуплотнения 55–69 %, после прессования 83–85 %;

– свойства спеченных материалов М1 и М2 приведены в таблице.

Согласно выполненным исследованиям и полученным результатам изготовлены и испытаны экспериментальные образцы износостойких дюз, которые успешно (в рамках контрактов) заменили твердосплавные в риммерах подземной проходки (проколки) грунтов, бетонирования ка-

налов для последующей прокладки различных масштабных водо- и газопроводов, кабельных электро-, теле-, радиокоммуникаций и т. д.* ■

Получено 07.04.16

© В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко,
О. П. Реут, Н. А. Руденская, 2016 г.

* Разработка высокопрочных триботехнических материалов на основе корунда, модифицированного оксидами редкоземельных элементов и технологических основ создания эффективных материалов и изделий на уровне гибких мобильных конкурентоспособных производств : отчет о НИР (заключительный) / Филиал БНТУ «ИПК и ПК БНТУ»; рук. Н. А. Руденская, исполн. В. Т. Шмурадко [и др.]. — Минск, 2015. — 126 с. № ГР 20142532 от 10.10.2014.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ростех
РТ Химкомпозит

XXI международная научно-техническая конференция:
**«Конструкции и технологии получения изделий
из неметаллических материалов»**

5–7 октября 2016 г.

г. Обнинск



Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в XXI международной научно-технической конференции, которую проводит ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина.
Адрес: г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21, помещение НОУ ДПО «ЦИПК».

Основные тематические направления:

1. Полимерные композиционные материалы и конструкции
2. Керамика со специальными свойствами
3. Стекло и оптические покрытия
4. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов
5. Управление инновационными процессами

Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике трудов конференции.

Технические секретари:

- Тел. (484)399-67-55 – Климакова Любовь Анатольевна (секция 1)
Тел. (484)399-68-87 – Куликова Галина Ивановна (секция 2)
Тел. (484)399-67-12 – Каплунова Алла Михайловна (секция 3)
Тел. (484)399-67-89 – Соколова Александра Владиславовна (секция 4)
Тел. (484)399-65-63 – Петракова Екатерина Сергеевна (секция 5)

Регистрационный взнос участника конференции 3000 руб.,
для учащихся школ и вузов участие бесплатное.

Для участия в конференции необходимо до 15 июня 2016 г. направить в адрес оргкомитета заявку на участие в конференции и тезисы докладов.

Подробная информация размещена на сайте www.technologiya.ru