

FRI-21-P-CT(R)-06

OBTAINING OF WEAR RESISTANT MATERIALS

Irena Markovska, Todor Michalev, Stanka Yaneva, Apostol Apostolov

ПОЛУЧАВАНЕ НА ИЗНОСОУСТОЙЧИВИ МАТЕРИАЛИ

Ирена Марковска

Факултет по технически науки

Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас

E-mail: imarkovska@btu.bg

Тодор Михалев

Факултет по технически науки

Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас

E-mail: rl_burgas@abv.bg

Станка Янева

Факултет по технически науки

Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас

E-mail: tania_yanev@abv.bg

Апостол Апостолов

Факултет по технически науки

Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас

E-mail: tehnorisk@abv.bg

***Obtaining of wear resistant ceramic materials:** At the present stage of development of the technique is very important to obtain advance materials, which have increased wear resistance, tensile properties, hardness, corrosion resistance, etc.*

The aim of this paper is to synthesis ceramic materials that satisfy the requirements above mentioned.

For this purpose we have choosen to obtain corundum ceramics with improved properties. To improve their properties we have used various additives – MgO and TiO₂.

The effect of different additives on the properties of the corundum materials was investigated. Also, the influence of some technological factors such as: the medium of firing in the oven, duration of firing, grain size of initial raw materials, the rate of wear, ect., on the quality of the synthesized material were investigated.

***Key words:** wear resistance, ceramic materials, corundum, additives*

ВЪВЕДЕНИЕ

Известно е, че α -Al₂O₃ е единствената стабилна безводна кристална форма на Al₂O₃. Той се среща в природата като минерала корунд [1]. За високо-температурното изпичане на пресован чист корундов прах са характерни процесите на твърдофазно спичане, базиращи се на дифузионен механизъм на пренос на веществото. Чистият корундов прах се спича при много високи температури – 1700 °C [1,2]. Това налага използването на определени добавки, които оказват влияние върху размера на зърната, температурата на спичане, микроструктурата, респ. върху свойствата на готовите изделия [3-7]. Едни от ефективните добавки в това отношение се явяват MgO и TiO₂. Използването на керамика от Al₂O₃ за направа на износоустойчиви изделия налага провеждането на експерименти върху поведението на керамиката в условията на триене и износване. Запасите от природен корунд са ограничени, а нуждите на съвременната техника от тази суровина са извънредно големи. Една от възможностите в това отношение е преработването и повторната употреба на

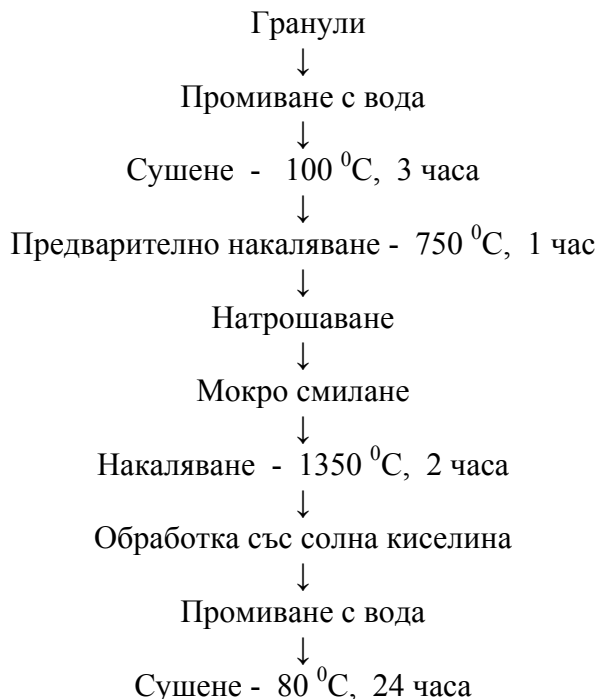
отпадъчен алуминиев оксид, широко използван в нефтохимическата промишленост в качеството на адсорбент или носител на катализатори.

В тази връзка, целта на настоящите изследвания е да се разработи корундова керамика от рециклиран алуминиев оксид с добавки от MgO, TiO₂ и да се изследва въздействието им върху спичането и свойствата на синтезираните образци.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Като изходен материал е използван алуминиев оксид, получен чрез рециклиране на алуминиев оксид от нефтопреработващата промишленост.

Обработване на отпадъчния Al₂O₃. Гама - алуминиевият оксид (γ -Al₂O₃) е технологичен отпадък от производството на фирма “ЛукОйл - Нефтохим” АД, гр. Бургас. В качеството му на адсорбент или носител на катализатори той се използва в отделни производства на фирмата. Отпадъчният γ - Al₂O₃, който е замърсен с органични и неорганични онечиствания се подлага на поредица от технологични операции, целящи превръщането му в α -Al₂O₃ с подходяща чистота и дисперсност. Рециклирането на алуминиевия оксид и превръщането му от γ -Al₂O₃ в стабилната α - форма се осъществява по предварително отработена схема:



Промиването на изходните гранули с вода има за цел да отстрани полепналия по тях прах и груби механични примеси. Предварителното наляване се извършва за изгаряне на органичните онечиствания натрупани в оксида, в резултат на използването му първоначално като адсорбент. Наляването на суровината се при 1350 °C е задължителен етап, водещ до прехода на γ - Al₂O₃ в стабилната α -Al₂O₃ форма. Този преход е свързан с 14,3 % обемно свиване и води до напукване на изделията, затова предварително праха от γ - Al₂O₃ се довежда до стабилната α -Al₂O₃ форма. С оглед премахване на примесите от желязо, алуминиевият оксид се промива на горещо с HCl киселина. Сушенето на праха става при 80 °C в продължение на 24 часа, след което праха отново се претрива през капроново сито с размер на светлия отвор 0,06 mm.

Подготовка на пробни образци за синтезиране на техническа корундова керамика

Пробите са приготвени чрез полусухо пресоване на двойно действаща преса (Carl Zeiss Jena, Germany). Като пластификатор е използван 8%-ен воден разтвор на поливинилов алкохол. Определеното количество ПВА се прибавя на капки при непрекъснато разбъркване.

След пълното омокряне, следва сушене в електросушилня при температура 100 °С до относителна влажност 5-6 %, след което шихтата се претрива през капроново сито с размер на светлия отвор 0,3 mm и се доизсушава до формовъчна влажност 3-4 %. Изпичането на корундовите образци се провежда на два етапа: предварително и крайно. Предварителното изпичане се провежда с цел отделяне на свързващото вещество от формуваните образци при следния режим на задръжки: 200°C – 40 min, 300°C – 40 min, 400°C – 40 min, 500°C – 40 min, 700°C – 50 min, 900°C – 50 min. Високотемпературният синтез на пробите се извършва при 1600 °С във въздушна среда с 60 минутна задръжка при максималната температура.

Използването на въздушна среда на синтез се налага поради това, че в редуционна среда образците с TiO₂ имат черен цвят вследствие редуцирането на TiO₂ до нисши титанови съединения, което влошава механичните свойства на получената керамика.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изследвани са основни физикомеханични и физикохимични свойства на образците при използване на следните две добавки - MgO и TiO₂.

Влияние на добавка от MgO върху свойствата на изпечената корундова керамика

Добавката от MgO е внесена под формата на воден разтвор на MgCl за по – доброто ѝ хомогенизиране. За изследване на влиянието на MgO върху свойствата на корундовата керамика от α-Al₂O₃ са приготвени шихти със съдържание на MgO в количество 0.5, 1 и 3 % MgO. Резултатите, отнасящи се за две от най-важните физикомеханични свойства на изпечените образци - твърдост и износоустойчивост са дадени в Таблица 1.

Таблица 1. Стойности за твърдостта и износоустойчивостта на образците, в зависимост от количеството на добавката от MgO, T_{изп.} 1600 °С, 1 час

№	Количество MgO, %	Твърдост, HRa	Износоустойчивост, μm
M1	0,5	88	50
M2	1	88	50
M3	3	86	60

Влиянието на добавката от MgO се състои в ускоряване на уплътнението на алуминиевия оксид при спичане на корундовата керамика. При по-големи количества на добавката - над 0.5% вече има наличие на вторична фаза около корундовите зърна, което забавя растежа им. Същевременно се получава известна хетерогенност на структурата на керамиката поради наличието на две кристални фази – корундова α-Al₂O₃ и шпинелна MgAl₂O₄. Образците съдържащи 0,5% и 1 % MgO – M1 и M2, изпечени при 1600 °С имат якост на огъване 300 MPa и плътност 3,80 /g/cm³.

Влияние на добавка от TiO₂ върху свойствата на изпечената корундова керамика

Действието на тази добавка се определя от специфичните свойства на твърдите разтвори (Al,Ti)₂O₃, които те формират с основната фаза в процеса на твърдофазно спичане.

Добавката от TiO₂ е внесена към алумоксидния прах под формата на водна суспензия и шихтата допълнително се хомогенизира в топкова мелница. Добавката е в количество 0.5, 1, 1,5, 3 и 5%. За избягване на рекристализационните процеси в шихтата се добавя и 0.5% MgO. Определени са основни физикохимични и физикомеханични свойства на образците, съдържащи смесената добавка от TiO₂ + 0,5 % MgO.

В таблица 2 са дадени основни свойства, като твърдост и износоустойчивост на образците изпечени при 1600 °С във въздушна среда и време на задръжка 1 час.

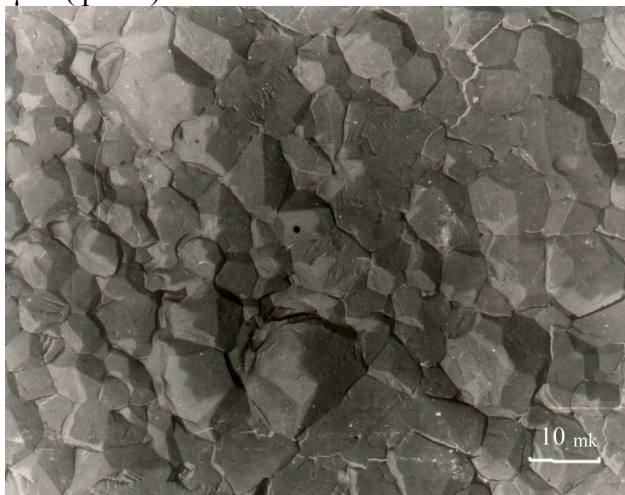
Таблица 2. Стойности за твърдостта и износоустойчивостта на образците, в зависимост от количеството на добавката от TiO₂ + MgO, %, T_{изп.} 1600 °С, 1 час

№	Количество TiO ₂ + 0,5 % MgO, %	Твърдост, HRa	Износоустойчивост, µm
T1	0,5 % TiO ₂	86	45
T2	1 % TiO ₂	86	50
T3	1,5 % TiO ₂	85	60
T4	3 % TiO ₂	81	80
T5	5 % TiO ₂	80	95

При сравнение на влиянието на двете добавки върху свойствата на корундовата керамика (Таблица 1 и Таблица 2) се вижда, че по-ефикасна е добавката от MgO, тъй като при нея обвивката от шпинел, която се получава около зърната пречи на тяхното нарастване. А наличието на дребнозърнеста структура е предпоставка за по – високи якостни характеристики.

Известно е, че за корундов материал отговарящ на изискванията за износоустойчивост се приема този, който след изпитанието на износване при средно аритметично от 5 проби показва загуба не повече от 50 µm. При добавката от MgO това се наблюдава при M1 и M2, а при смесената добавка от TiO₂ + MgO на това условие отговарят съставите T1 и T2.

Получените резултати показват, че за направата на конструкционни материали могат да се използват състави, със съдържание на TiO₂ в количество до 1 мас. % - T1 и T2. От направените микроскопски изследвания се вижда, че тези проби имат кристална структура с размер на зърната 10-15 µm (фиг.2).



Фиг. 2 СЕМ на корундова керамика с добавка от 0,5 % TiO₂+ 0,5 % MgO

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано е влиянието на две модифициращи добавки – от TiO₂ и MgO върху основни физикохимични и физикомеханични свойства на корундовата керамика.

Най-добри резултати се получават при добавка от 0,5% и 1 % MgO (M1и M2) и до 1% TiO₂ + 0,5 % MgO (T1 и T2).

По-ефикасна е добавката от MgO, тъй като при нея се получава обвивка от магнезиев шпинел (MgAl₂O₄) около корундовите зърна, която възпрепятства тяхното нарастване.

Получените резултати дават възможност тези материали да се използват за направа на редица конструктивни елементи като: механични челни уплътнители за валове, работещи в агресивни среди, дюзи за кабелостроенето, изделия за инструментална екипировка, работещи в условия на повишено триене и износване.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Технология на керамичните изделия и материали, под ред. на проф. С. Бъчваров, ИК Сарасвати, С., 2003.
- [2] Балкевич, В.Л., Техническая керамика, Стройиздат, М., 1984.

[3] N. A. Makarov, Use of Additives Forming Liquid Phase in Firing in Corundum Ceramics Technology (A Review), Glass and Ceramics, 2003, Volume 60, Issue 9, (2003) pp 334–338.

[3] Ritwik Sarkar, Goutam Bannerjee Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO–Al₂O₃ spinels, Journal of the European Ceramic Society, Volume 20, Issue 12, (2000), Pages 2133–2141.

[5] E. S. Lukin, S. V. Tarasova, A. V. Korolev, Application of Ceramics Based on Aluminum Oxide in Medicine (A Review), Glass and Ceramics, Volume 58, Issue 3, (2001) pp 105–107.

[6] V. S. Kiiko, Yu. N. Makurin, A. A. Safronov, A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii, Luminescence of a Transparent Alumina Ceramic Doped with Chromium and Titanium, Refractories and Industrial Ceramics, Volume 44, Issue 2, (2003) pp 94–98.

[7] E. S. Lukin, E. V. Anufrieva, N. A. Makarov, N. A. Popova, A. L. Kuteinikova, Dense and durable ceramics based on alumina and zirconia, Refractories and Industrial Ceramics, Volume 45, Issue 6, (2004) pp 421–423.

За контакти:

Доц. д-р Ирена Марковска, Катедра “ТВНСВ”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, тел.: 0887947549, e-mail: imarkovska@btu.bg