

МОНОЛИТНЫЕ И КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПАР ТРЕНИЯ-СКОЛЬЖЕНИЯ

В современном машиностроении керамические элементы широко используются в антифрикционных парах трения осевых и радиальных подшипников скольжения, торцовых уплотнений и запорной арматуры различного оборудования [1]. Серийное производство осевых и радиальных узлов трения с трибосопряжениями из износостойких керамических и металлокерамических материалов является профильным направлением производственной деятельности ООО «Вириал» (рис. 1).

Применение современного технологического оборудования наряду с диагностикой качества позволило предприятию обеспечить высокий уровень свойств получаемых материалов и занять лидирующее положение в соответствующем секторе рынка. Основные физико-механические характеристики некоторых материалов для износостойких трибосопряжений, производимых ООО «Вириал», приведены в таблице 1, где в целях сравнения приведены свойства конструкционных керамических и металлокерамических материалов.

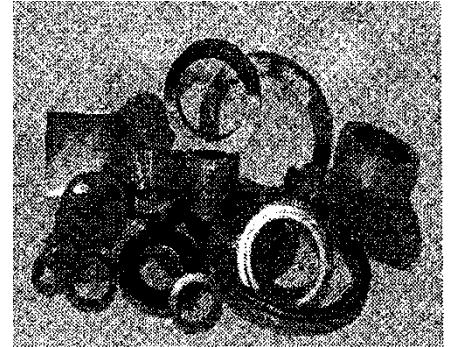


Рисунок 1. Компоненты износостойких узлов трения производства ООО «Вириал».

Таблица 1. Физические и физико-механические характеристики износостойких материалов.

Материал, характеристики	РКК (SiSiC)	SSiC	Al2O3	ВК8-В
Плотность, г/см ³	3.05-3.08	3.12-3.17	3.8—3.9	14.6-14.8
Твердость по Виккерсу, Гпа	25-30	26-28	17-21	12-13
Предел прочности при изгибе, МПа	360-410	350-400	300-350	1900-2500
Модуль Юнга, ГПа	340—400	370-410	350-380	550-600
Трещиностойкость, МПа м ^{0,5}	3.5—4.5	3-4	3.5-4	15
Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	140-180	100-120	28-32	45-50

Данные таблицы 1 свидетельствует о высоком уровне приведенных показателей, соответствующих современной мировой практике для традиционных материалов аналогичного назначения.

В рассматриваемом ряду своими показателями прочности и трещиностойкости

выделяется твердосплавный материал ВК8-В. Однако, его твердость уступает высокотвердым конструкционным керамикам более чем в два раза, что снижает эффективную износостойкость материала. Кроме того, твердые сплавы отличает высокая плотность.

Одним из путей повышения уровня прочностных характеристик изделий из карбидокремниевых материалов является оптимизация микроструктуры керамики на основе концепции количественной оценки ее качества [2]. Согласно этой концепции реальные микроструктуры таких керамик, полученных различными способами, могут быть рассмотрены как бинарные композиции, состоящие из топологически связанной компоненты, обеспечивающей необходимый уровень физико-механических показателей и дискретной "разупрочняющей" компоненты.

Различия в способах получения компактных изделий из карбида кремния предопределяют существенные различия в микроструктуре. SiSiC - двухфазный материал, состоящий из SiC каркаса и "свободного" кремния. SSiC — монофазный материал, характеризующийся бимодальной микроструктурой, образованной континуумом связанных между собой изометричных зерен размером 15-30 мкм и крупными зернами, вытянутыми вдоль одной оси, длиной до 200-250 мкм (рис. 2). При этом, микроструктура рассматриваемых керамик характеризуется нерегулярностью и неповторяемостью взаимного расположения обеих фаз. Указанное обстоятельство требует привлечения статистических закономерностей, которые обеспечиваются стереологическим подходом к описанию микроструктуры.

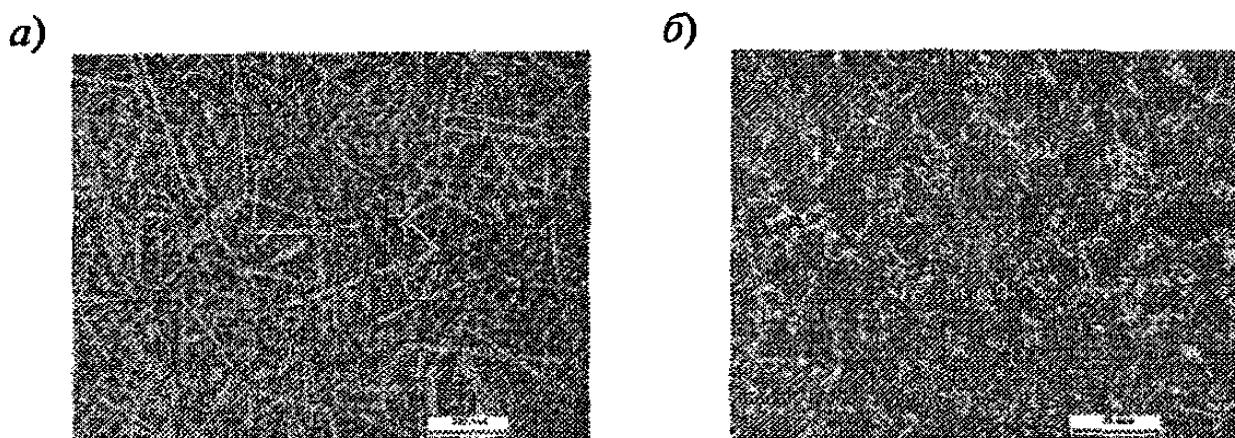


Рисунок 2. Микроструктуры карбидокремниевых материалов SiSiC (а), SSiC (б)

В качестве количественной интегральной оценки качества микроструктуры изделий из карбида кремния был предложен [3] безразмерный комплексный параметр Z , включающий в себя характеристики и "несущих" и "разупрочняющих" компонент и имеющий вид:

$$Z = H \times (V_v)^{-1} \times (l)^{-1}, \quad (1)$$

где H - средняя хорда "несущей" компоненты, V_v - объемная доля разупрочняющей компоненты, l - средний линейный размер дискретных элементов разупрочняющей компоненты.

Обработка статистически надежного массива экспериментальных данных показала, что микроструктуре SiSiC с плотностью ниже $3,05 \text{ г/см}^3$ и неоднородной (рис. 3, а) соответствует $Z < 9$, микроструктуре плотностью свыше $3,12 \text{ г/см}^3$ (рис.3, в) соответствует $Z > 26$.

На рисунке 4 приведена зависимость предела прочности при изгибе образцов из SiSiC от величины параметра Z . Из этой зависимости видно, что при $Z < 9$ прочность материала очень сильно зависит от Z . С другой стороны, при $Z > 26$ механическая прочность материала практически не зависит от величины Z .

При плотностях изделий в интервале от 3,05 до 3,12 г/см³ связность карбидкремниевого каркаса и однородность микроструктуры существенно возрастают, обеспечивая гарантированно высокий для этого класса материалов уровень прочностных показателей ($\sigma_{изг}$ не ниже 340 МПа). Получение изделий с плотностью более 3,12 г/см³ не приводит к дальнейшему повышению прочности материала, свидетельствуя о том, что в этом случае SiC- каркас достигает предельной степени организации.

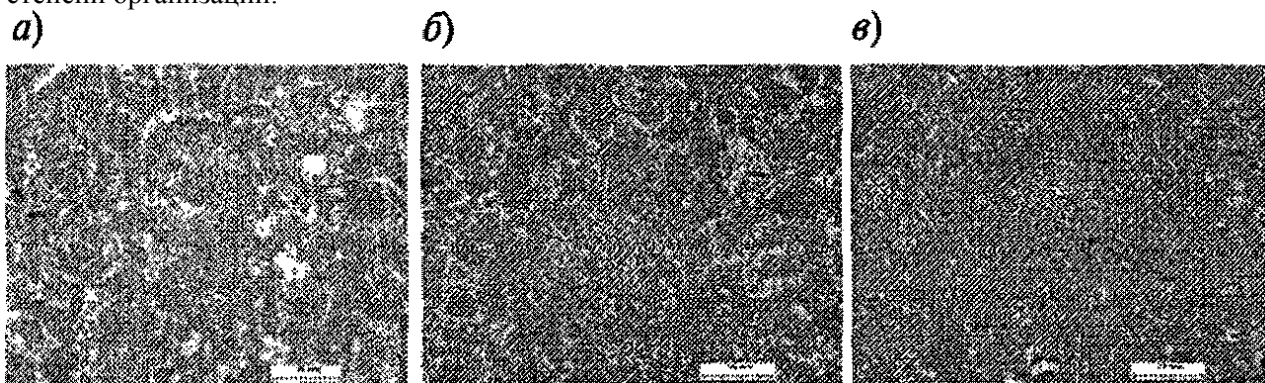


Рисунок 3. Микроструктуры SiSiC. а) 3,02 г/см³, Vv Si = 0,25, б) 3,08 г/см³, Vv Si = 0,15, в) 3,13 г/см³, Vv Si = 0,06.

Практика показывает, что для получения изделий из SiSiC с плотностью свыше 3,12 г/см³ необходимы специальные технологические приемы, существенно усложняющие процесс. Оптимальным по своим свойствам является материал, микроструктура которого характеризуется значениями параметра Z в интервале от 9 до 26, что соответствует диапазону плотностей от 3,05 до 3,12 г/см³.

Работоспособность конструкционных керамических материалов в трибосопряжениях опорных подшипников оценивали по уровню критической нагрузки в водной среде в камере трибостенда на основе универсальной машины трения 2168 УМТ [4]. Результаты испытаний приведены в таблице 2, из которых следует, что исследуемые высокотвердые материалы характеризуются очень низкими значениями коэффициента трения при трении в воде. При этом карбидкремниевые трибосопряжения выделяются уровнем восприятия осевых нагрузок (критической удельной нагрузкой), по достижении которой пара трения теряет работоспособность.

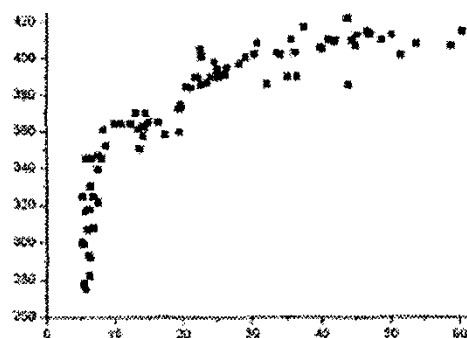


Рисунок 4. Зависимость предела прочности при изгибе SiSiC от параметра Z .

Таблица 2. Триботехнические показатели высокотвердых материалов (габарит $\varnothing 40 / \varnothing 29$ мм, вода, $v = 4,5$ м/с).

Материал трибосопряжения	Коэффициент трения	Критическая нагрузка, Н	Критическая удельная нагрузка, МПа
Al ₂ O ₃	0,028 - 0,01	1030- 1100	2.2-2,3
BK8-B	0,023 - 0,007	2700 - 3000	6-6,4
SSiC	0,021 - 0,005	4500-5000	10,5-11.6
PKK(SiSiC)	0,018 - 0,005	4500- 6200	10,5 - 14,0

Величина критической удельной нагрузки дает возможность ранжировать работоспособность рассматриваемых трибосопряжений. Наилучшую работоспособность показали трибосопряжения из реакционноспеченного карбида кремния.

Наряду с физико-механическими и трибологическими испытаниями материалов трибосопряжений, производимых ООО «Вириал», последние были аттестованы на коррозионную стойкость. Результаты испытаний, проведенных в соответствии со стандартом ИСО 17092, приведены в таблице 3.

Деградация материала характеризуется двумя параметрами: убылью массы в результате взаимодействия со средой и потерей прочности.

Испытания подтвердили, что твердый сплав ВК8-В достаточно активно деградирует в кислых и щелочных средах, хотя запас по прочности остается достаточно высоким по сравнению с керамикой из карбида кремния.

С учетом данного факта, а также сохранения уровня спроса на твердосплавные подшипники скольжения со стороны производителей нефтедобывающего оборудования, специалистами ООО «Вириал» был разработан твердый сплав СВН8 с никелевой металлосвязкой, показавший убыль массы в приведенных средах в 3 раза ниже, чем у твердого сплава ВК8-В.

Таблица 3. Коррозионные характеристики карбидкремниевых керамик и твердого сплава.

Условия испытаний (среда, Т, °С)	Параметры деградации	ВК8-В	SiSiC	SSiC
20% NaOH, 100°С	убыль массы образца за 24 часа, мг	4,6	178	0
	$\sigma_{изг}$, МПа (до/после коррозии)	1980/1844	385/101	405/395
35% HCl, 20°С	убыль массы образца за 24 часа, мг	30	0	0
	$\sigma_{изг}$, МПа (до/после коррозии)	1980/1410	385/393	405/399
90% H ₂ SO ₄ 20°С	убыль массы образца за 24 часа, мг	25	0	0
	$\sigma_{изг}$, МПа (до/после коррозии)	1980/1320	385/390	405/401

Карбидкремниевые материалы превосходно сопротивляются воздействию кислых сред, но в щелочных средах устойчив только спеченный карбид кремния. РКК сильно деградирует в щелочных средах из-за присутствия в структуре свободного кремния. Однако это обстоятельство несколько не мешает его работе в среде пластовых жидкостей, как правило, нейтральных или кислых.

Сопоставление физико-механических показателей твердых сплавов и

карбидокремниевых материалов показывает, что детали из монолитной карбидокремниевой керамики обладают рядом преимуществ: низким коэффициентом трения при работе в различных жидкостях, высокой механической прочностью, твердостью, взносе- и абразивостойкостью, а также способностью выдерживать высокую критическую нагрузку при трении. Однако эти материалы имеют и ряд недостатков, связанных, в первую очередь, с хрупким характером разрушения, характерным для монолитной керамики. что снижает ресурс работы керамических подшипников в условиях ударных и вибрационных нагрузок.

С увеличением мощности и габаритов нефтедобывающих насосов нового поколения перед разработчиками износостойких подшипников скольжения встает целый ряд проблем, связанных с возрастанием уровня нагрузок, воздействующих на подшипники, а также с необходимостью создания крупногабаритных и сложно-профильных изделий с повышенной надежностью.

Низкий уровень трещиностойкости и деформируемости, характерный для монолитной керамики, приводит к высокому риску разрушения в результате случайных динамических и вибрационных нагрузок. Размерные ограничения связаны, во-первых, с ростом вероятности отказа по мере увеличения объема изделия (масштабный фактор), а во-вторых, с невозможностью изготовления тонкостенных и крупногабаритных деталей из монолитной карбидокремниевой керамики.

Кардинальным способом решения проблемы является создание керамоматричных композиционных материалов (ККМ), в которых твердая керамическая матрица армирована углеродными или керамическими волокнами [5]. ККМ эффективно сочетают высокие трибологические свойства и ударную вязкость. Кроме того, ККМ отличаются низкой плотностью, высокими показателями износостойкости и механической прочности, в том числе при повышенных температурах.

Анализ современного состояния разработок в области создания ККМ для антифрикционных пар трения дан в [6]. Важным направлением в области создания ККМ является формирование наноразмерных структур. Для этого используют исходные наноразмерные компоненты и обеспечивают условия, препятствующие росту зерна при спекании. Характерным для современных ККМ является также использование наряду с традиционными такими упрочнителями как нановолокна и нанотрубки [7]. Другая характерная особенность современных разработок - формирование функционально - градиентных материалов с комбинированными свойствами.

В ООО «Вириал» создан наноструктурированный керамоматричный композиционный материал (НККМ) на основе реакционноспеченного карбида кремния, армированного углеродными волокнами (Cf/n/SiC) [8,9].

Технология изготовления НККМ включает в себя формирование заготовок из углеродных волокон, предварительно обработанных суспензией, содержащей диспергированные наноразмерные керамические частицы SiC, с последующей термообработкой заготовок в защитной среде и доуоготнением карбонизованных заготовок растворами или расплавами коксообразующих полимеров.

Керамическая матрица формируется на основе реакционноспеченного карбида кремния. Метод требует применения технологических приемов, блокирующих взаимодействие расплава кремния непосредственно с углеродными волокнами.

Поскольку изделия из рассматриваемого композиционного материала имеют трибологическое назначение, большое значение приобретает организация так называемого

рабочего слоя. Разработанная технология позволяет сформировать рабочий слой, характеризующийся высокой износостойкостью, обусловленной крайне низкой пористостью, отсутствием углерода и регулируемым содержанием свободного кремния.

Микрофотографии, полученные методами оптической и растровой электронной микрокопии (рис. 5), иллюстрируют ключевые особенности объемного строения Cf/n/SiC: наличие матрицы из реакционнопеченного карбида кремния (рис. 5,а); регулируемый уровень связи «волокну-матрица», позволяющий реализовать механизм вытягивания углеродных волокон (филаментов) при разрушении (рис. 5,б); наноструктурированное покрытие на поверхности углеродного филамента (рис. 5,в).

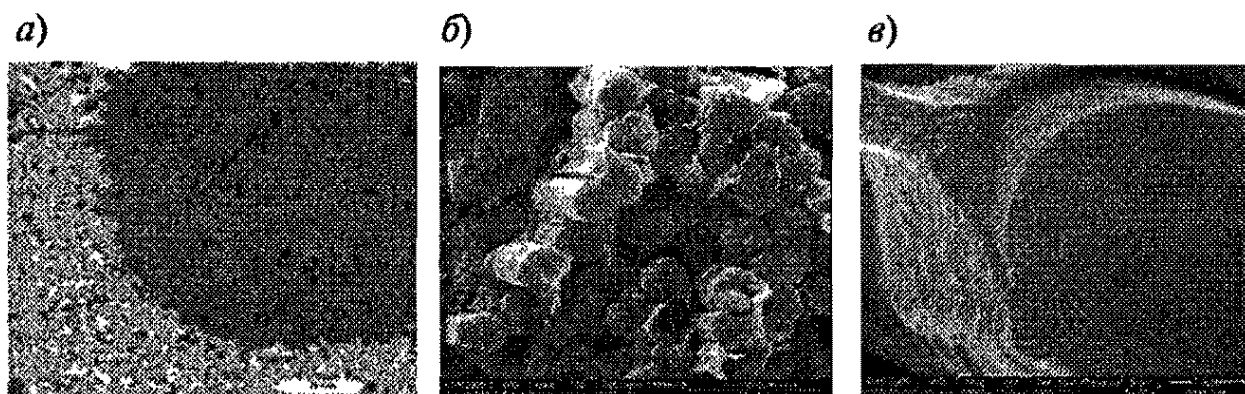


Рисунок 5. Микроструктура Cf/n/SiC: X1000(а); X5000 (б); X50000 (в).

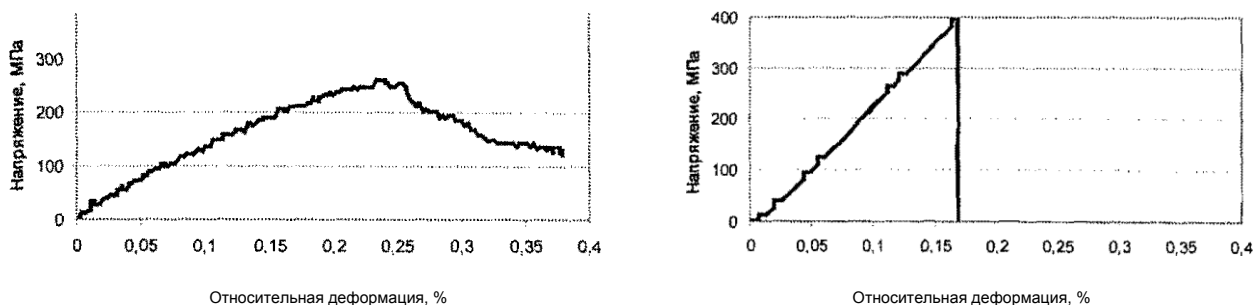


Рисунок 6. Характер разрушения Cf/n/SiC при испытаниях на изгиб и кривые «напряжение — деформация»: а) Cf/n/SiC и б) SiSiC

Рассмотренные особенности микроструктуры Cf/n/SiC обуславливают и специфику деформационного поведения разработанного материала под нагрузкой, и характер его разрушения (рис.6).

Сопоставление физико—механических характеристики НККМ Cf/n/SiC и монолитной керамики, представленное в таблице 4 и на рис .6 демонстрирует их резкое различие. Керамика SiSiC деформируется в соответствии с законом Гука и разрушается как типично хрупкий материал. Кривая деформирования Cf/n/SiC имеет нелинейный характер. Неупругие деформации появляются вследствие образования поперечных трещин в продольных пучках филаментов, возникающих из-за разрыва связей на межфазной границе «волокну-матрица» и проскальзывания углеродных филаментов в матрице. Такое микромеханическое проскальзывание филаментов приводит к макроскопически наблюдаемому коллективному «вытягиванию» филаментов в пучке и

нехрупкому разрушению образца, что обуславливает повышение его ударной прочности.

Таблица 4. Физико-механические характеристики Cf/n/SiC и РКК.

Тип материала	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность при изгибе, МПа	Ударная прочность, кДж/м ²
РКК	3,05-3.07	<0,1	300-450	3-4
Cf/n/SiC	2,5—2,8	<0,5	200-250	14-17

По показателю прочности при изгибе НККМ Cf/n/SiC уступает монолитной керамике, но решение задачи оптимизации микроструктуры материала позволит сблизить их.

Как отмечалось выше, при ориентации композиционного материала на трибологическое применение большое значение имеет организация рабочего слоя, определяющего функциональность трибосопряжения. Микроструктуры НККМ Cf/n/SiC с рабочим слоем двух различных типов и без него приведены на рис. 7. Функциональные характеристики трибосопряжений Cf/n/SiC для всех трех случаев приведены в таблице 5.

Таблица 5. Работоспособность трибосопряжения габарита Ø40 / Ø29 мм (вода, v =4,5 м/с).

Материал трибосопряжений	Рабочий слой	Коэффициент трения	Критическая нагрузка, Н	Критическая удельная нагрузка, МПа
Cf/n/SiC/ SiSiC	без рабочего слоя	0,024-0,01	3000-3200	7-7,5
Cf/n/SiC/ SiSiC	Тканевый	0,024-0,01	3000-3200	7-7,5
SiSiC / SiSiC	(без рабочего слоя)	0,018-0,005	4500-6000	10,5-14
Cf/n/SiC/ SiSiC	S1S1C	0,015 -0,004	>6500	>15

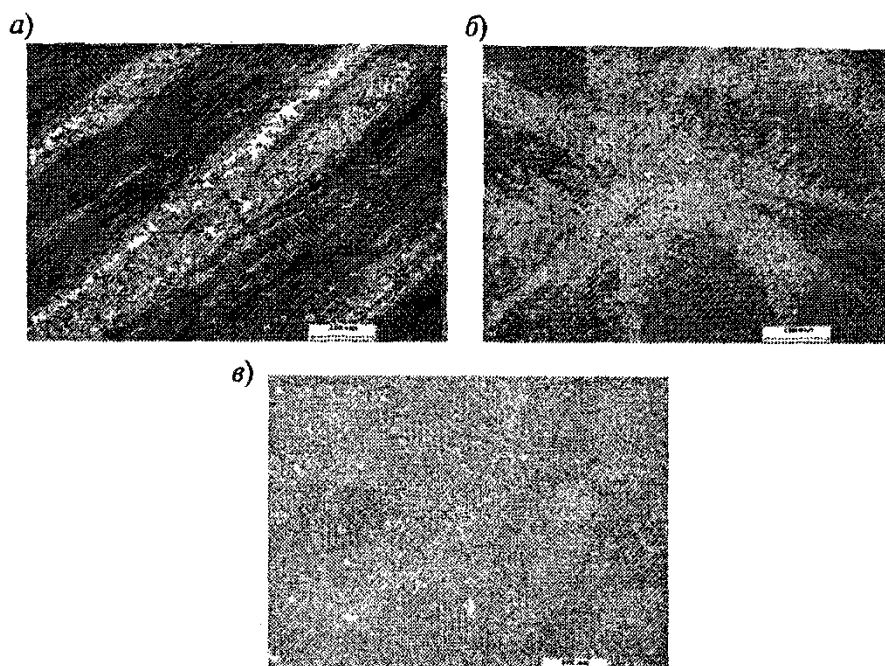


Рисунок 7. Микроструктура рабочей поверхности трибосопряжения НККМ Cf/n/SiC: а) без рабочего слоя; б) с тканевым рабочим слоем; в) с SiSiC- рабочим слоем.

Из анализа данных таблицы 5 следует, что для пары трения Cf/n/SiC/SiSiC характерны меньший коэффициент трения (0,004), и максимальная критическая удельная нагрузка (>15МПа).

Таким образом, керамоматричный композиционный материал Cf/n/SiC с поверхностным SiSiC-рабочим слоем в трибоконтакте функционирует как монолитная высокотвердая керамика, а в объеме — как керамический композит с высокой ударной прочностью и трещиностойкостью (рис. 8).

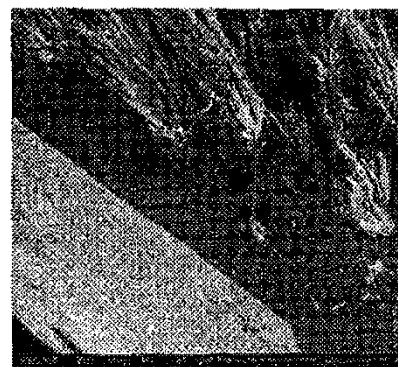


Рисунок 8. Фрактограмма НККМ материал Cf/n/SiC с SiSiC – рабочим слоем.

ВЫВОДЫ

1. В ООО «Вириал» разработана гамма материалов для износостойких, в том числе, крупногабаритных подшипников скольжения, которые используются в высокопроизводительном погружном оборудовании последнего поколения в осложненных условиях эксплуатации.
2. На основе разработанного в ООО «Вириал» подхода оптимизирована микроструктура монолитных карбидокремниевых керамик, что обеспечивает высокие показатели твердости, прочности и трибологических характеристик для пар трения подшипников скольжения при перекачке пластовых жидкостей в процессе нефтедобычи.
3. Разработан оригинальный наноструктурированный керамоматричный композиционный материал Cf/n/SiC с поверхностным SiSiC-рабочим слоем, характеризующийся высокой ударной прочностью и улучшенными трибологическими характеристиками.
4. Разработанные материалы и опыт их эксплуатации позволяет оптимизировать конструкторские и инженерные решения при разработке новых типов оборудования для различных отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаршин АП, Гропянов В. М., Зайцев Г.П. и др. Керамика для машиностроения. Научтехлитиздат. - 2003. — 384 с.
2. Stereological microstructure description of structural SiC ceramics as composite material / V.Rumyantsev, A.Osmakov, S. Boykov, V.Fishev //12th International Ceramics Congress, part of CIMTEC 2010, Montecatini Terme, Italy, June 6-18,2010.
3. В.И. Румянцев, С.Ю.Бойков, А.С.Осмаков, В.Н.Фщцев «Квалиметрия микроструктуры реакционноснеченного карбида кремния», Огнеупоры и техническая керамика, №12,2007, с.29-34
4. В.И.Румянцев, Н.В.Никитков, Р.Л.Сапронов, А.С.Осмаков, ГА.Поиомаренко, Л. Н. Кочерга. Диагностика триботехнических характеристик карбидокремниевых керамоматричных композитов ООО «Вириал», 2009. - 13с.: ил.- Библиогр.: бназв,- Рус. Деп. в ВИНТИ 30.10.20009.- №№666-В2009
5. Muhlratzer B., Leuhs M. Application of non-oxide CMCs in High Temperature Ceramic Matrix Composites / ed.W.Krenkel, R.Naslain, H.Schneider. - WILEY-VCH, Weinheim, 2001. - P. 288-298.
6. В.И.Румянцев, ХН.Генуеова, Р.Л.Сапронов, А.В.Кохевников Анализ современных тенденций и перспектив использования керамоматричных композиционных материалов в антифрикционных парах трения. Химическая техника № 11,2010,с.52- 58
7. А.В. Рагуля, В.В. Скороход Консолидированные наноструктурные материалы. Киев Наукова Думка, 2007 г.
8. Заявка №2009143024 «Наноструктурированный керамоматричный композиционный материал и способ его получения» / Румянцев В.И., Сапронов Р.Л., Мех В.А.; заявитель ООО «Вириал»; дата приоритета 17.11.2009.
9. Заявка №2009 144010 РФ Наноструктурированный функционально-градиентный композиционный материал и способ его получения / В.И.Румянцев, Р.Л.Сапронов, В.А, Мех, САСуворов; заявитель ООО «Вириал» дата подачи 20.11.2009.