

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
пр. Академический, 2/1, Томск, 634021, Россия

² Томский государственный университет
пр. Ленина, 36, Томск, 634021, Россия
E-mail: pyatovakm@mail.ru

ТРЕНИЕ И ИЗНОС ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ОКСИДОМ МАГНИЯ *

В настоящей работе были изучены триботехнические свойства керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO, упрочненной микротрещинами, в условиях сухого трения по стали в широком диапазоне скоростей от 0,2 до 11 м/с при давлении 5 МПа. Показано, что зависимости интенсивности изнашивания и коэффициента трения ZrO_2 -3 вес. % MgO от скорости скольжения имеют вид кривых с максимумом при средних скоростях. Обсуждаются факторы, влияющие на подобное поведение при трении и износе.

Ключевые слова: триботехнические свойства, трансформационно-упрочненная керамика, частично-стабилизированный диоксид циркония, оксид магния, трение, износ.

Введение

Высокие прочностные свойства керамики на основе частично-стабилизированного диоксида циркония делают ее перспективным материалом для использования в тяжело нагруженных узлах трения [1]. В настоящее время установлено, что высокий уровень механических свойств материалов на основе частично-стабилизированного диоксида циркония обусловлен механизмом трансформационного упрочнения, включающим в себя мартенситный переход метастабильной тетрагональной (Т) фазы в стабильную моноклинную (М) под воздействием приложенных напряжений [2]. Существенным недостатком трансформационно-упрочненной керамики является снижение высоких прочностных свойств с повышением температуры и приближением ее к области стабильности тетрагональной модификации, где вследствие отсутствия термодинамического стимула прекращается действие механизма упрочнения за счет мартенситного тет-

рагонально-моноклинного превращения [2]. Сильная зависимость свойств материалов на основе ZrO_2 от мартенситного превращения негативным образом сказывается и на процессах трения трансформационно-упрочненной керамики.

Известно, что при трении в паре керамика – керамика испытания заканчиваются уже при скоростях выше 1 м/с вследствие катастрофического разрушения поверхности трения [3].

Если в качестве контртела использовать металлы, в частности сталь, верхний предел скоростей скольжения можно поднять до 10–15 м/с [1]. Причины этого обусловлены высокой теплопроводностью стали, что снижает уровень контактных температур. Кроме этого, в паре керамика – металл имеют место процессы переноса металла и его окислов на поверхность керамики, в результате чего формируется так называемый слой переноса (transfer layer), который выполняет защитную функцию, увеличивая износостойкость керамики при высоких скоростях скольжения [1].

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-96929-р_офи).

В ранее опубликованных работах [4; 5] было установлено, что независимо от размера зерна для всех изученных керамик на основе диоксида циркония, упрочненных за счет мартенситного тетрагонально-моноклинного превращения, зависимость интенсивности изнашивания от скорости скольжения имеет вид кривой с максимумом в области средних скоростей ($2 < V < 6$ м/с) [4]. Также было показано, что с увеличением скорости скольжения от 0,2 до 11 м/с происходит смена механизмов износа керамики от абразивного, контролируемого мартенситным превращением, до адгезионного, который, в свою очередь, сменяется износом в режиме трения с граничной квазижидкой смазкой.

Для трансформационно-упрочненных материалов существует подкласс керамик, упрочненных микротрещинами, возникшими в результате тетрагонально-моноклинного превращения при охлаждении от температуры спекания. Данный механизм упрочнения должен обеспечивать более стабильную, чем трансформационный механизм, работу керамики независимо от температуры испытаний. Как правило, керамика с таким механизмом упрочнения содержит в своем составе добавки оксида – стабилизатора MgO. Данные о поведении при трении таких материалов в литературе отсутствуют. Представляется актуальным проследить характер зависимости интенсивности изнашивания и коэффициента трения от скорости скольжения и исследовать фазовый состав поверхности трения и осколков изнашивания.

Целью данной работы являлось изучение триботехнических свойств керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO, упрочненной микротрещинами, в условиях сухого трения по стали в широком диапазоне скоростей скольжения. В соответствии с этим поставлены следующие задачи: проследить характер зависимости интенсивности изнашивания и коэффициен-

та трения от скорости скольжения, исследовать фазовый состав поверхности трения и осколков изнашивания.

Материалы и методики

Керамика ZrO_2 -3 вес. % MgO была спекена при температуре 1 600 °С в течение 1 ч на воздухе. В соответствии с известной диаграммой состояния ZrO_2 – MgO [6] спекание в этих условиях проходило в двухфазной (тетрагональная + кубическая) области. Фазовый состав и механические свойства спеченной керамики представлены в табл. 1, из которой видно, что полученная керамика содержала в составе моноклинную и кубическую (К) фазу. При этом количество М-фазы на изломе было примерно равным ее содержанию на полированной поверхности, что говорит о том, что в исходном образце не было фаз, способных к тетрагонально-моноклинному превращению при комнатной температуре. Вместе с тем уровень механических свойств полученной керамики был относительно высок (см. табл. 1), что являлось косвенным свидетельством упрочняющего эффекта за счет микротрещин, возникающих вследствие тетрагонально-моноклинного перехода при охлаждении от температуры спекания.

Испытания керамики на трение проводились на машине трения УМТ-1 с использованием схемы «диск – палец» при ступенчатом повышении скорости. Контртелом служил вращающийся в вертикальной плоскости диск, изготовленный из литой быстрорежущей стали, твердость которого составляла HRC 60. Давление при испытании составляло 5 МПа, а скорость скольжения варьировалась в пределах 0,2–11 м/с. Время испытаний выбирали таким образом, чтобы дистанция скольжения при всех скоростях составляла 2 000 м. Перед каждым испытанием образцы прирабатывали при скорости 0,2 м/с и давлении 5 МПа до получения нужной геометрии поверхностей тре-

Таблица 1

Фазовый состав и механические свойства керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO, спеченной в вакууме и на воздухе при температуре 1 600 °С в течение 1 ч

Средний размер зерна, мкм	Количество М-фазы, об. % на поверхности		Плотность, % от теоретической	Твердость, HV, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Вязкость разрушения K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
	полированной	разрушения				
15	43	36	93	9 130	475	4

ния. В каждом эксперименте с помощью компьютера осуществлялась запись момента силы трения с временным интервалом 1 с, который впоследствии пересчитывался в коэффициент трения. В качестве меры интенсивности изнашивания было использовано отношение объема материала, потерянного образцом в ходе испытания, к дистанции трения.

Рентгеновское исследование поверхностей трения керамики в исходном состоянии и после трения осуществлялось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с Cu-K_α излучением.

Результаты и обсуждение

Проведенные испытания показали, что при увеличении скорости скольжения в диа-

пазоне скоростей 0,2–3 м/с имеет место увеличение скорости изнашивания, а затем при скоростях выше 3 м/с происходит ее снижение (рис. 1, а.) Подобное поведение демонстрирует коэффициент трения керамики. Как видно на рис. 1, б, при повышении скорости скольжения с 0,2 до 3 м/с его значение растет до величины 0,46, затем уменьшается и при максимальных скоростях становится меньше 0,2.

По данным рентгенографического анализа диоксид циркония на поверхности трения независимо от скорости испытания находился, как и в исходной керамике, в двух кристаллических модификациях – моноклинной и кубической (рис. 2). В осколках изнашивания после всех скоростей скольжения была

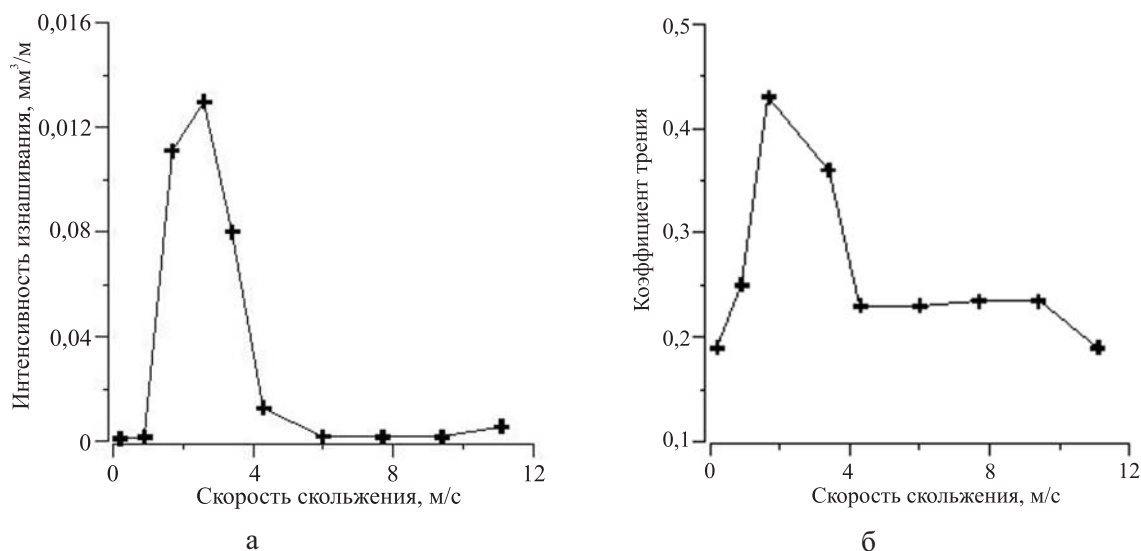


Рис. 1. Зависимость интенсивности изнашивания (а) и коэффициента трения (б) керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO от скорости скольжения

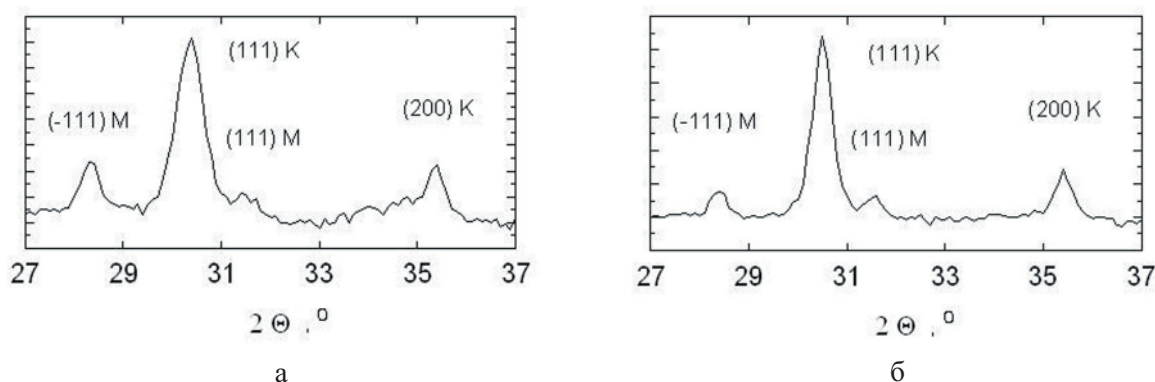


Рис. 2. Рентгенограммы поверхности керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO после испытания при скорости 0,2 (а) и 11,1 (б) м/с

зафиксирована только кубическая фаза ZrO_2 (рис. 3).

На рис. 4, *a* видно, что количество моноклинной фазы на поверхности трения практически не зависит от скорости скольжения и всегда почти в два раза меньше, чем в исходных образцах. Из рис. 4, *б* следует, что для низкоскоростных режимов трения характерен уменьшенный, по сравнению с исходным состоянием, размер областей когерентного рассеяния кубической фазы. С увеличением скорости скольжения до величины 3 м/с и выше разница в размере ОКР кубической фазы на поверхности образца между исходным состоянием и после испытания уменьшается, и размер ОКР становится приблизительно одинаковым по величине.

Согласно данным оптической микроскопии, в интервале скоростей 0,2–0,9 м/с на поверхности керамики формируется бороздчатый рельеф (рис. 5, *a*), характерный для изнашивания абразивного типа. После скольжения при скоростях в диапазоне 2–4,3 м/с на изношенных поверхностях можно было наблюдать обширные области со следами отслаивания и выкрашивания (рис. 5, *б*). Кроме этого, при таких скоростях на поверхности формировались трещины, ориентированные перпендикулярно к направлению скольжения. При скоростях выше 6 м/с изношенные поверхности выглядели более гладкими, при этом кроме вышеуказанных трещин на них формировались трещины, ориентированные вдоль направления скольжения, в результате чего поверхности трения оказывались разбитыми на отдельные фрагменты, ограниченные трещинами (рис. 5, *в*). Кроме этого после высокоскоростных режимов (при ско-

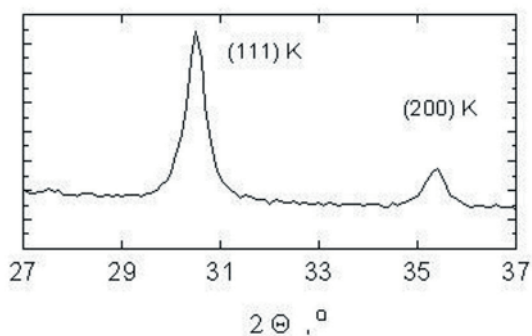


Рис. 3. Типичный вид рентгенограммы осколков изнашивания керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO после испытания

рости больше 6 м/с) на поверхностях трения керамики присутствовал слой, появившийся в результате переноса материала стального контртела в процессе трения.

Наблюдаемая в настоящей работе зависимость интенсивности изнашивания от скорости скольжения с максимумом на средних скоростях (рис. 1, *a*), имеет сходный вид с подобной зависимостью, опубликованной в работе [4] и полученной в ходе изучения триботехнических характеристик трансформационноупрочненной керамики на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$. По всей видимости, механизм упрочнения за счет микротрещин в керамике ZrO_2 -3 вес. % MgO влияет на формирование триботехнических свойств керамического материала во многом аналогично трансформационному механизму упрочнения. Наличие максимума на кривой зависимости интенсивности изнашивания и коэффициента трения от скорости скольжения предполагает действие по крайней мере двух факторов, влияющих на процессы износа и трения. Эффект уменьшения скорости износа с увеличением скорости скольжения для керамики $ZrO_2 - MgO$ можно, так же как и в случае $ZrO_2 - Y_2O_3$, связать с уменьшением уровня контактных напряжений вследствие перехода слоя переноса из твердого в квазижидкое состояние, вследствие высокой температуры в трибоконтакте. Фактор, отвечающий за повышение износа с ростом скорости, очевидно, для $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ отличаются. Как было показано в [4], для $ZrO_2 - Y_2O_3$ повышение скорости износа с ростом скорости было обусловлено прекращением действия трансформационного механизма упрочнения вследствие нагрева поверхности трения.

Как было уже показано выше, в исходной керамике $ZrO_2 - MgO$ не было обнаружено фаз, способных испытывать превращение при комнатной температуре, и, соответственно, в ней изначально не было вклада в механические свойства материала за счет тетрагонально-моноклинного превращения. Вместе с тем тот факт, что количество моноклинной фазы на поверхности трения всегда меньше, чем в исходном спеченном образце, позволяет предполагать, что в условиях трения моноклинная фаза переходит в тетрагональную, а затем в кубическую форму. Известно, что стабилизация моноклинной фазы диоксида циркония возможна двумя способами: добав-

ками оксидов типа MgO , CaO , Y_2O_3 и уменьшением размера зерна до так называемого критического [2]. По-видимому, при низких скоростях трения формированию кубической фазы на поверхности трения и в частицах износа способствовали процессы фрагментации поверхностных слоев в результате микрорезания, характерного для абразивного типа изнашивания, что в конечном счете и обусловило малый размер областей ко-

герентного рассеяния кубической фазы, (рис. 4, б). При высоких скоростях трения формированию кубической фазы дополнительно способствуют высокие температуры в зоне трибоконтакта. Так, оценки температуры вспышки в зоне трибоконтакта, произведенные в соответствии с [7], дали в диапазоне скоростей 6–11 м/с величину температур порядка 2 000–2 500 °С, что в соответствии с диаграммой состояния $ZrO_2 - MgO$ [7] для

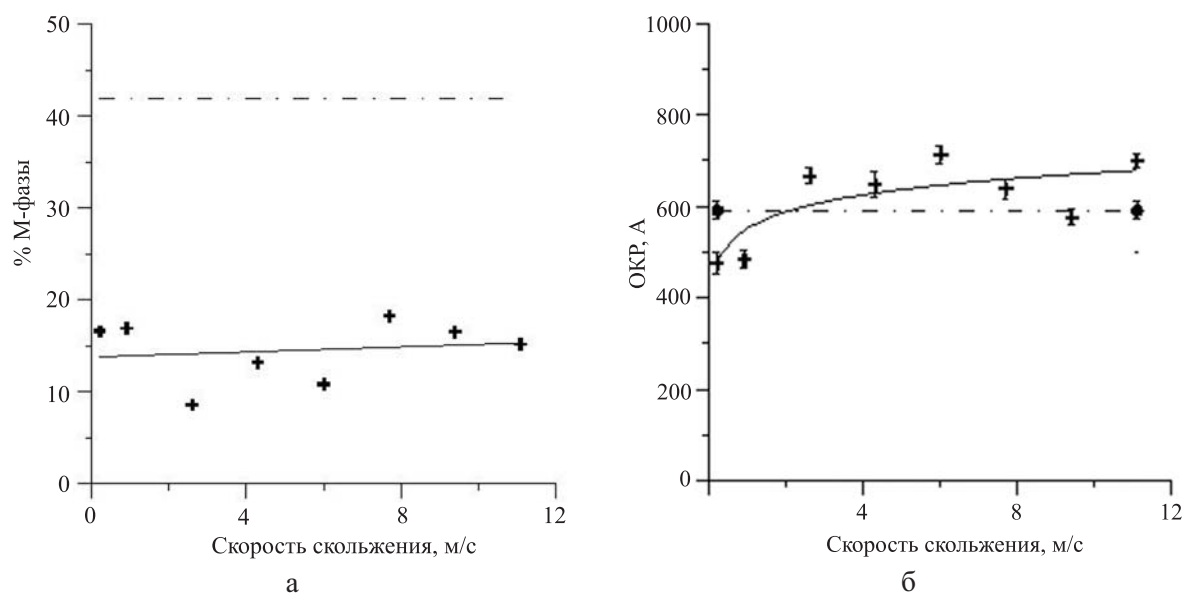


Рис. 4. Зависимость количества М-фазы (а) и размера областей когерентного рассеяния кубической фазы на поверхности трения ZrO_2 -3 вес. % MgO (б) от скорости скольжения. На обоих графиках пунктирной линией показаны значения, характерные для исходного состояния (полированная поверхность спеченной керамики)

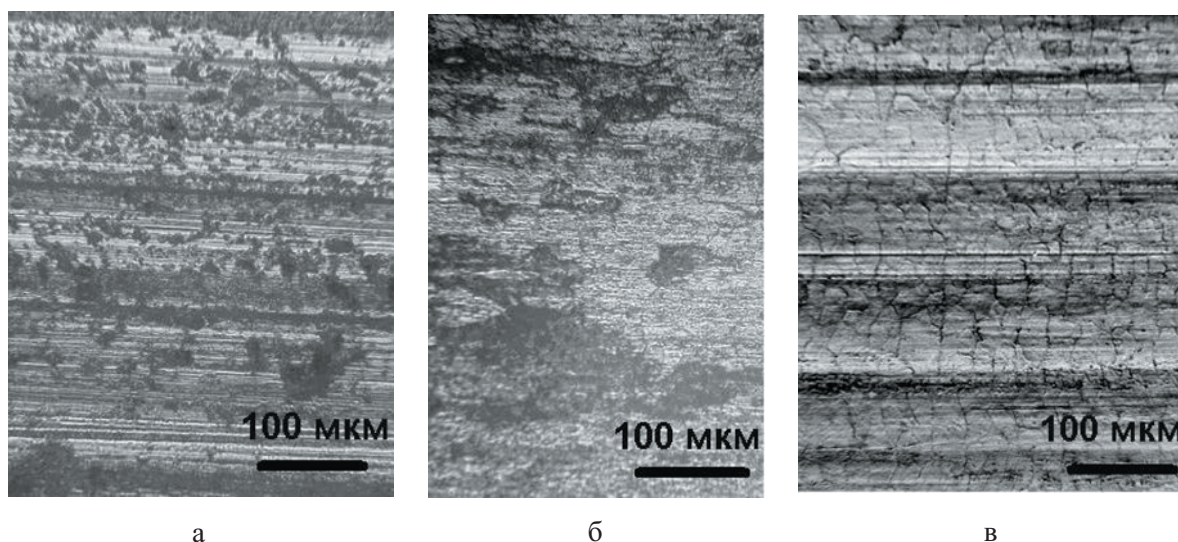


Рис. 5. Оптические фотографии поверхности керамики ZrO_2 -3 вес. % MgO после испытания при скорости 0,9 (а); 2,6 (б); 11,1 (в) м/с

состава ZrO_2 -3 вес. % MgO должно приводить к росту кубической фазы.

По-видимому, формирующаяся кубическая фаза обладает недостаточными прочностными свойствами, чтобы обеспечивать высокую несущую способность поверхностного слоя, что ведет к процессам охрупчивания и увеличению скорости износа при повышении скорости скольжения в диапазоне 0,2–3 м/с.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что в диапазоне скоростей трения от 0,2 до 11 м/с зависимости интенсивности изнашивания и коэффициента трения ZrO_2 -3 вес. % MgO от скорости скольжения имеют вид кривых с максимумом при средних скоростях. Фактор, отвечающий за повышение износа, с ростом скорости обусловлен охрупчиванием поверхности трения за счет увеличения доли кубической фазы. Фактор, отвечающий за понижение износа, обусловлен формированием квазжидкой защитной пленки на поверхности трения керамики.

В целом по результатам проведенных исследований керамические материалы на основе ZrO_2 –MgO, упрочненные микротрещинами, можно считать перспективными для использования их в различных узлах трения с высокой температурой в зоне трибоконтакта, в том числе и в комбинированных, типа керамика – сталь.

Список литературы

1. *Becker P. C., Libsch T. A., Rhee S. K.* Wear mechanisms of toughening zirconias // *Ceram. Eng. and Sci. Proceed.* 1985. No. 7, 8. P. 1040–1058.
2. *Nettleship L., Stevens R.* Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) – a review // *Int. J. High Technology Ceramics.* 1987. No. 3. P. 1–32.
3. *Lee S. W., Hsu S. H., Shen M. C.* Ceramic Wear Maps: Zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. No. 8. P. 1937–1947.
4. *Савченко Н. Л., Королёв П. В., Мельников А. Г и др.* Трение и износ трансформационно-упрочненных композитов с металлической и керамической матрицей // *Трение и износ.* 2001. Т. 22, № 3. С. 322–331.
5. *Savchenko N. L., Korolev P. V., Melnikov A. G. et al.* Wear and friction of transformation-toughened CMC and MMC // *Wear.* 2002. Vol. 249. P. 892–900.
6. *Odnik H.M., McMurdie H. F.* Phase Diagrams for Zirconium and Zirconium system. Maryland: Phase Diagram Data Center, 1999.
7. *Lim S. C., Ashby M. F.* Wear-mechanism maps // *Acta Metall.* 1987. Vol. 35. No. 1. P. 1–24.

Материал поступил в редколлегию 01.06.2007