

УДК 620.3, 330.1

О. Б. Згалат-Лозинский

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РЫНКА КЕРАМИЧЕСКИХ
ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В УКРАИНЕ**

Проведено аналіз ринку зносостійкої кераміки. Показані переваги нанокompозитів триботехнічного призначення порівняно з традиційною крупнозеренною керамікою. Розглянуті перспективи впровадження сучасних технологій по виробництву зносостійких нанокompозитів і вихід з продукцією на український ринок керамічних матеріалів.

Ключові слова: *нанокompозити, нітрид кремнію, зносостійкість, витрати, енергоефективність.*

Керамические материалы на основе нитридных фаз занимают весьма значительный сегмент мирового рынка керамики разного функционального назначения. Благоприятное сочетание физико-механических и эксплуатационных характеристик в материалах на основе нитрида кремния и нитрида титана сделало их многофункциональными и востребованными для широкого использования во многих отраслях промышленности, энергетике, космической, ракетной и авиационной, медицинской и военной технике, товарах для спорта [1–4].

Одним из активно развивающихся сегментов рынка технической керамики является рынок износостойкой керамики. Керамические подшипники сегодня на пике популярности. Их вставляют в каретки, рулевые колонки, втулки колес, шарниры тормозов, ролики переключателей, — там, где раньше использовали стальные радиальные подшипники или даже подшипники качения. Технически в керамических подшипниках нет ничего нового и их модификации похожи на стальные аналоги. Нестандартным является только материал, как правило — это нитрид кремния. Отечественный рынок заполнен в основном импортной продукцией, а собственное производство высокорентабельных наукоемких изделий из керамических материалов (например, гибридных и керамических подшипников) свернуто. В связи с этим целесообразно активизировать работы по созданию новых технологических возможностей по производству износостойких наноматериалов на основе современных подходов к получению наноструктурной керамики. Комплексный подход к решению таких заданий позволит достичь конкурентного уровня соотношения “качество продукции — цена” и выйти с ней на отечественный, а в перспективе и на мировые рынки.

Анализ рынка износостойкой керамики

Мировой объем продаж подшипников на данный момент составляет около 25 млрд. долларов в год [3]. Наиболее востребованными на рынке являются подшипники качения, общий объем продаж которых превышает 70%, но подшипники скольжения также занимают существенный сегмент рынка (~15%), с

возможностью ежегодного роста в несколько процентов (рис. 1, а). Самым динамично развивающимся рынком потребления подшипников являются страны азиатско-тихоокеанского региона, в то время как восточноевропейские страны занимают менее 5% общего потребления данной продукции (рис. 1, б). Керамические и гибридные подшипники (качения и скольжения) занимают 9–11% от общего объема продаж [3]. За последние два десятилетия (1987–2009 г.г.) объемы продаж керамических и гибридных подшипников ежегодно возрастали в среднем на 3–4%.

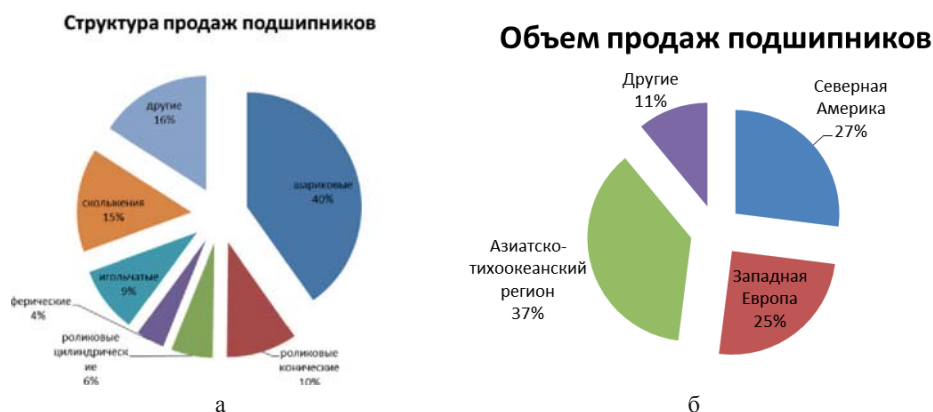


Рис. 1. Анализ рынка подшипников: а — структура продаж, б — объем продаж [3]

Анализируя сегмент рынка керамических подшипников в Украине и СНГ, следует отметить его слабую структурированность и насыщенность качественными изделиями. Наряду с украинскими производителями (Харьковский, Винницкий подшипниковые заводы), присутствуют и зарубежные производители качественных импортных подшипников, например, шведская корпорация AB SKF, в состав которой вошел Луцкий подшипниковый завод. Подшипники данных производителей являются достаточно качественными, но и существенно дороже азиатских аналогов. Более высокотехнологичные гибридные и керамические подшипники на рынке Украины, в основном, представлены зарубежными производителями. Данный сегмент рынка остается слабо насыщенным, что создает предпосылки к развитию конкурентной среды и возможности выхода на рынок отечественных компаний с инновационной продукцией.

Современные технологии консолидации наноструктурной износостойкой керамики

Нанокристаллические материалы являются хорошей альтернативой для использования их в качестве износостойкой керамики. Одним из перспективных направлений использования данных материалов является изготовление нанокерамических и гибридных подшипников. Исследования, проведенные на протяжении последних десятилетий, показали, что нанокристаллические материалы обладают комплексом полезных физико-механических, электрических и триботехнических свойств, которые иногда в разы превышают аналогичные параметры для керамики с микронным размером зерен. Так, исследования показывают, что коэффициент сухого трения нанокерамики на основе нитрида кремния с размером зерен ~50 нм будет почти в 2 раза ниже, чем для аналогичного материала с размером зерен нитрида кремния в микрон и более (рис. 2).

II. Результаты научных исследований

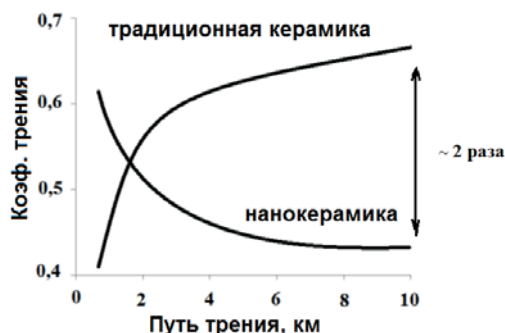


Рис. 2. Изменение коэффициента от пути трения для керамики на основе нитрида кремния

Среди множества технологий консолидации порошковых материалов наиболее перспективными для получения наноструктурных материалов зарекомендовали себя технологии горячего прессования (ГП), электроразрядного спекания (ЭРС), микроволнового спекания (МВС), а также спекания без давления с контролируемой скоростью уплотнения (СКСУ) [1, 2, 4–7]. И если микроволновое спекание наноматериалов на сегодняшний день находится на стадии активных исследований, то технологии ЭРС и СКСУ уже успешно используются в производстве экспериментальных партий нанокомпозитов. Следует отметить, что методика контроля скорости уплотнения, используемая в методе СКСУ, может быть применена для модернизации режимов ГП и ЭРС, что позволит существенно снизить время и температуру процесса и получить еще более мелкозернистую структуру (табл. 1) [4–5].

Таблица 1

Свойства тугоплавких композитов

Композит	Режим консолидации	Параметры процесса	Размер зерен, нм	HV, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	f	Примечание
Si ₃ N ₄ –50% (мас.) TiN (Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃)	Модифицированный СКСУ	T _г =1450 °C	50–70	20,5±0,9	6,3	0,38	Режим разработан в ИПМ НАНУ Проект 4.10.3.9
Si ₃ N ₄ –50% (мас.) TiN (Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃)	ТС	T _г =1650 °C	>500	19,8±1,2	–	0,78	Используется на производстве керамических материалов
TiN–20% (мас.) Si ₃ N ₄	Нелинейный ЭРС	T _г =1300 °C, P=50-70 МПа V=100-20 К/мин	<100	20,3±1,8	5,3	0,42	Режим разработан в ИПМ НАНУ Проект 4.10.3.9
TiCN–50%(мас.) Si ₃ N ₄	Нелинейный ЭРС	T _г =1450 °C, P=50-70 МПа V=100-20 К/мин	<100	19,6±1,6	5	0,45	Режим разработан в ИПМ НАНУ Проект 4.10.3.9
TiCN–50% (мас.) Si ₃ N ₄	ЭРС	T _г =1600 °C, P=80 МПа V=200 К/мин	300–500	16±0,6	4,8	0,67	Используется на производстве керамических материалов

ТС — традиционное спекание, T_г — температура спекания; f — коэффициент трения

Как уже было отмечено, основными преимуществами данных технологий является их адаптивность (возможность применения на существующем оборудовании), энергоэффективность (снижение времени и температуры процесса), воз-

можность применения для широкого спектра материалов с гарантированным результатом формирования плотного однородного наноструктурного композита, а также высокой степенью достоверности результатов. Так, для керамики на основе нитридов кремния и титана, применяя разработанные в ИПМ НАН Украины им. И. Н. Францевича режимы спекания, можно снизить температуру консолидации с 1600–1650 °С до 1450–1300 °С, обеспечив тем самым до 20% экономии энергоресурсов (табл. 1).

На рис. 3 представлены микроструктуры керамического материала на основе β - Si_3N_4 , упрочненного нановолокнами, консолидированного методом традиционного спекания без давления и методом СКСУ. В случае применения метода СКСУ мы получаем плотный нанокompозит с размером зерен ~ 70 нм при температуре 1450–1550 °С (рис. 3, а), в то время как использование традиционного спекания требует более высоких температур (~ 1850 °С) для получения плотного материала, что приводит к существенному росту зерен до размеров в несколько микрон (рис. 3, б).

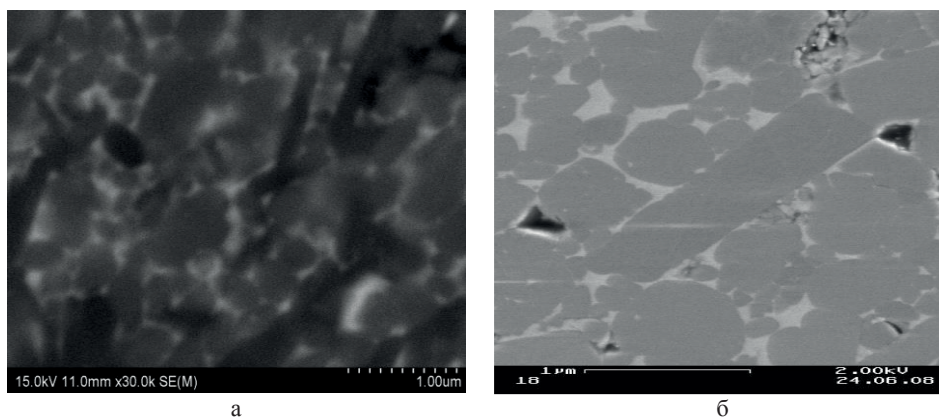


Рис. 3. Микроструктура композиционного материала на основе нитрида кремния, упрочненного нановолокнами: а — консолидация с контролем скорости уплотнения, б — традиционное спекание

Разработанные в ИПМ НАН Украины им. И. Н. Францевича режимы СКСУ и нелинейного ЭРС применимы для широкого спектра материалов и позволяют гарантировано получить плотную нанокерамику на основе нитридных фаз (рис. 4). При этом в зависимости от природы исходного сырья (нанопорошок, нановолокно, нанотрубки) достигается энергоэффективность в 15–20% за счет снижения времени обработки и температуры процесса (табл. 1).

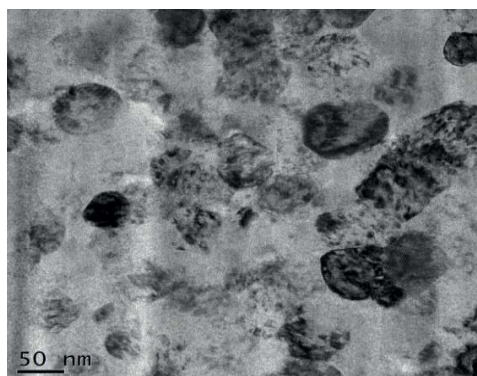


Рис. 4. Нанокерамика на основе нитрида титана, полученная в ЭРС режимах, разработанных в ИПМ НАН Украины им. И. Н. Францевича [5]

Композиционные наноматериалы, полученные методами ЭРС и СКШУ, обладают рядом преимуществ:

- малый коэффициент сухого трения нанокерамики ($\mu_{\text{тр}} < 0,4$) и минимальный износ в паре с металлическими и керамическими материалами увеличивает ресурс работы механизмов в 2–3 раза;
- между поверхностями трения формируется слой керамических наночастичек, которые работают как твердый лубрикант, что исключает необходимость дополнительного введения смазки в узел трения;
- нанокompозиты могут эксплуатироваться в условиях сухого трения при повышенных температурах (до 1000 °С), а также в агрессивных средах без существенного изменения механических свойств;
- принимая во внимание высокотемпературную стабильность механических свойств и легкий вес, эти материалы могут успешно использоваться в узлах, которые работают при высоких скоростях — до 12000 оборотов в минуту, — авиадвигатели и турбины.

Перспективы развития рынка износостойкой нанокерамики в Украине (внедрение отечественных разработок)

Развитие рынка изделий из наноматериалов непосредственно связано с рынком исходного сырья (нанопорошков, нановолокон, и т. д.), его насыщенностью, доступностью и волатильностью. К сожалению, на сегодняшний день украинский рынок нанопорошков находится в зачаточном состоянии. Основные крупные производители нанопорошков, используемых для производства износостойкой нанокерамики находятся в Литве, Германии, США, Японии и Китае. Существует ряд проектов в Украине по производству нанопорошков, но на данный момент они находятся или на стадии внедрения (ИПМ НАН Украины им. И.Н. Францевича) либо пилотные партии (ДонФТИ совместно с НТЦ “Реактивэлектрон”), и не могут обеспечить крупносерийное производство нанокерамики.

Еще одним существенным сдерживающим фактором для массового внедрения нанокерамики является цена производимого продукта. Однако данный фактор может существенно скорректироваться при увеличении объемов выпускаемых изделий за счет снижения условно постоянных затрат.

Так, стоимость стандартно выпускаемых керамических подшипников в зависимости от качества их изготовления и области применения колеблется от 40 до 700 долл. США и более. Вес подшипника колеблется от нескольких граммов до килограммов. Рассмотрим возможность производства детали подшипника (кольцо керамическое) весом 5 гр из нанокompозиционных порошков. Для расчёта прямых затрат на производство нанокompозита (1) были взяты данные по нанопорошкам производителей, способных поставлять сырье от килограммов до нескольких тонн в год.

$$\sum_{i,j}^{k,n} M = \sum H_{ij} \times N_{ij} \times C_{ij} \quad (1)$$

где N — количество продукции (работ, услуг), предназначенной к производству, H — норма расхода материальных затрат на изделие, C — цена за материалы; M — затраты на материалы; n — номенклатурная единица продукции (работ, услуг); k — номенклатура используемых в производстве материалов; i

— вид продукции; j — вид материала (комплектующего изделия или полуфабриката).

Например, нанопорошки с размером частиц 30–50 нм производства РСТ ЛТД. (Латвия), необходимые для изготовления износостойкого нанокompозита состоянием на декабрь 2013 стоили: нитрид кремния ~5000 грн./кг, карбонитрид титана ~8000 грн./кг. Выполненный расчёт затрат для нанопорошков pilotного производства Института проблем материаловедения (Украина) по сравнению с зарубежными производителями приведен в таблице 2.

Таблица 2

Оценка стоимости производства износостойких нанокompозитов

Производитель нанопорошка	Ориентировочная стоимость сырья на 12.2013, грн./кг		Затраты на материалы для нанокompозита Si ₃ N ₄ -TiCN, грн.	Ориентировочная стоимость единицы изделия из нанокompозита, грн.
	Si ₃ N ₄	TiN		
РСТ ltd (Латвия)	5000	8000	29,5	59,8
Nanostructured and Amorphous Materials (США)	4300	6200	24,35	49,6
ИПМ НАНУ им. И. Н. Францевича (Украина)	2200	3400	12,8	26

Согласно табл. 2, развитие направления синтеза нанопорошков отечественными компаниями в связке с внедрением современных технологий спекания нанокompозитов, разработанных в ИПМ НАН Украина им. И. Н. Францевича, является приоритетным и перспективным направлением, способным существенно удешевить конечный продукт (нанокompозит), увеличив его конкурентоспособность, как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Выводы

Для износостойкой керамики одним из наиболее важных вопросов при конструировании узлов трения является выбор материалов для пар трения. Использование нанокерамики позволяет быстрее «притереть» разные материалы, минимизируя сопротивление продвижения одного тела по поверхности другого за счет образования прослойки наночастиц в области контакта, которые работают как твердый лубрикант. Это позволяет эксплуатировать такие узлы трения при высоких температурах (свыше 1000 °С) в агрессивных средах без введения дополнительной смазки.

Использование современных технологий спекания материалов, разработанных в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, а также композиционных нанопорошков размером менее, чем 50 нм в качестве исходного сырья, позволяет снизить энергозатраты на производство нанокерамических изделий на 10–20%. При этом внедрение износостойких нанокompозитов позволит повысить ресурс работы узлов трения в 2–3 раза. Внедрение технологии производства износостойких нанокompозитов, разработанной в ИПМ НАН Украины им. И. Н. Францевича, позволит получить высококачественные наноструктурные изделия по

II. Результати наукових досліджень

цене, сравнимой с азиатскими аналогами. Расчет ориентировочной стоимости единицы изделия из нанокompозита позволяет утверждать, что данная технология является конкурентоспособной как в качественном, так и ценовом отношении, по сравнению с низкокачественной продукцией, предлагаемой на рынке Украины и стран СНГ.

Развитие рынка нанокерамики стимулирует возрастание спроса на нанопорошки тугоплавких соединений и, соответственно, рост отечественного сегмента производства нанопорошков.

Благодарности

Работа выполнена в рамках программы НАН Украины “Нанотехнологии и наноматериалы” проект 4.10.3.9 “Разработка опытно-промышленных технологий изготовления наноструктурных инструментальных и износостойких керамических материалов на основе нитридных фаз”.

Проведен анализ рынка износостойкой керамики. Показаны преимущества нанокompозитов триботехнического назначения в сравнении с традиционной крупнозеренной керамикой. Рассмотрены перспективы внедрения современных технологий по производству износостойких нанокompозитов и выход с продукцией на украинский рынок керамических материалов.

Ключевые слова: *нанокompозиты, нитрид кремния, износостойкость, затраты, энергоэффективность.*

A market of wearproof ceramics analysis is conducted. Advantages of nanocomposites of the tribological application are shown by comparison to traditional coarse grains ceramics. The prospects of modern technologies introduction for the production of wearproof nanocomposites and implementation with products to the Ukrainian market of ceramic materials are considered.

Keywords: *nanocomposites, silicon nitride, wearproof, expenses, energy saver.*

1. Schulz M. Nano Si₃N₄ composites with improved tribological properties / M Schulz, M. Herrmann, I. Endler et al. // Lubrication Science. – 2009. – Vol. 21. – P. 69–81.
2. Herrmann M. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding / M. Herrmann, Z. Shen, I. Schulz, J. Hu, B. Jancar // J. Mater. Res. – 2010. – Vol. 25, No. 12. – P. 2354–2361.
3. Williams A. Global Markets for Friction Products and Materials. [Электронный ресурс] / A/ Williams // BCCResearch. – Режим доступа: <http://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/friction-products-materials-markets-avm028f.html> (дата звращения 01.03.2014). – Назва зекрана.

4. *Zgalat-Lozynskiy O. B.* Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений консолидированные методами электроразрядного спекания и спекания с контролируемой скоростью уплотнения (обзор). Порошковая металлургия. № 1-2. – 2014. – С. 56–68.
5. *Zgalat-Lozynskyy O. B.* Structure and mechanical properties of spark plasma sintered tin-based nanocomposites / O. B. Zgalat-Lozynskyy, A. V. Ragulya, M. Herrmann et al. // Archives of Metallurgy and Materials. – 2012. – Vol. 57, Issue 3. – P. 853–858.
6. *Nygren M.* On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering / M. Nygren, Z. Shen // Solid State Sciences. – 2003. – Vol. 5. – P. 125–131.
7. *Zgalat-lozynskyy O. B.* Rate-Controlled Sintering of Nanostructured Titanium Nitride Powders / O. B. Zgalat-lozynskyy, A. V. Ragulya, M. Herrmann // Series II: Mathematics, physics and chemistry. – Vol. 16: functional gradient materials and surface layers prepared by fine particles technology, eds. M.-I. Baraton and i. Uvarova. (2000) 161–167.