

- Северденко В. П., Жилкин В. З. Основы теории и технологии волочения проволоки из титановых сплавов. – Минск: Навука и техника, 1970. – 204 с.
 - Гаркунов Д. Н. Триботехника. – Л.: Машиностроение, 1985. – 424 с.
 - Розенберг О. А. Механика взаимодействия инструмента с изделием при деформирующем протягивании. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с.
 - А. с. № 1608979 СССР. Способ определения экранирующих свойств технологических смазок / О. А. Розенберг, А. М. Розенберг, Л. В. Лобанова. – Опубл. 30.01.84. Бюл. № 4.
 - Пахаренко В. А., Яковлева Р. А., Пахаренко В. А. Переработка полимерных композиционных материалов. – К.: Издат. компания «Воля», 2006. – 552 с.
 - Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
- Поступила 12.05.09*

УДК 621.921:547.639

А. Н. Черненко, Е. А. Пашенко, докт. техн. наук, **О. В. Лажевская**, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Degradation of polymer binder of abrasive composites containing synthetic composite filler on the basis of aromatic polytriazine and montmorillonite has been studied. Correlation between activity of the gas products evolved by composite in a processing zone and operational functionality of the tool is shown.

Введение

Объектом исследования является абразивный инструментальный материал на основе эпоксидного связующего и синтетического композиционного наполнителя (СКН). По данным электронной микроскопии (рис. 1) каждая частичка СКН представляет собой слоистый кристалл монтмориллонита, межслоевое пространство которого насыщено термостойким кристаллическим полимером – политриазинном, являющимся продуктом поликонденсации карбамида. Часть политриазина образует оболочку вокруг кристаллов монтмориллонита, причем его распределение между оболочкой и межслоевым пространством регулируется технологическим режимом получения СКН. Локализация части политриазина в межслоевом пространстве придает ему особые свойства, обуславливающие существенное влияние структуры СКН на процесс деструкции связующего в условиях рабочей зоны.

Экспериментальные результаты

Продукты деструкции полимер-абразивных композитов могут формировать в процессе работы газовые среды с высокой активностью в контактной зоне [1]. В целях оптимизации состава таких сред важно проанализировать структурные изменения в композиционных материалах на основе СКН и эпоксидных связующих, сопровождающие их термическую деструкцию. Согласно данным ЭПР, при обработке образцов композитов при температурах, вызывающих деструкцию эпоксидных полимеров, в системе появляются парамагнитные цен-

тры двух типов: \dot{R}_C – соответствует неспаренным электронам, локализованным на атомах углерода; \dot{R}_N – на атомах азота.

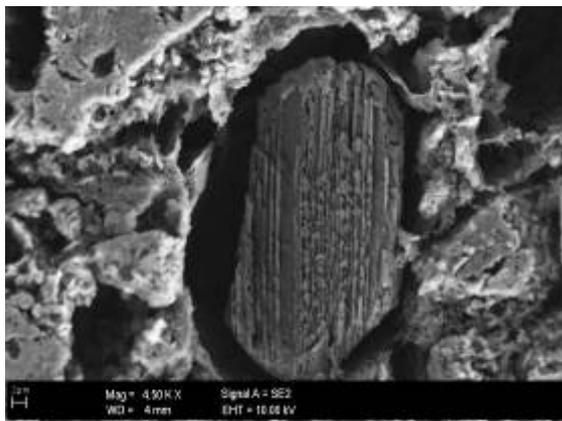


Рис. 1. Строение зерна СКН, закрепленного в эпоксидной матрице инструментального композита (темные участки вокруг кристалла монтмориллонита соответствуют кристаллическому политриазину, удаленному в результате травления)

Атомы азота в рассматриваемых системах находятся исключительно в составе СКН, а именно – в составе макромолекул политриазина, находящегося как в оболочке частиц СКН, так и в межслоевом пространстве. Вследствие этого, изменение соотношения концентраций парамагнитных центров типа \dot{R}_C и \dot{R}_N при термической деструкции композитов можно использовать для оценки особенностей миграции свободной валентности (и, следовательно, радикальных частиц) в деструктирующем слое. Значительный интерес представляло определение зависимости соотношения концентраций двух упомянутых типов парамагнитных центров от содержания исходного мономера (карбамида) на единицу массы монтмориллонита (рис. 2).

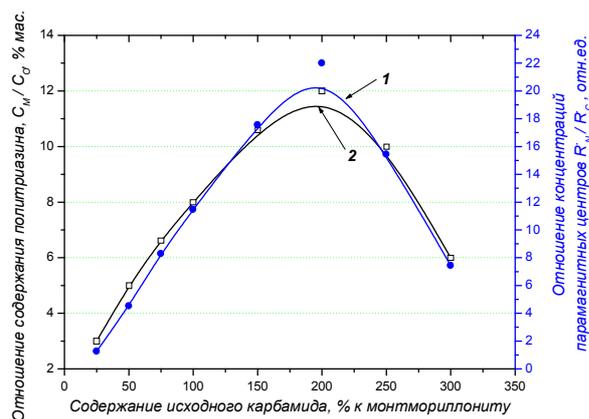


Рис. 2 Зависимости соотношения содержания политриазина в межслоевом пространстве (C_M) и в составе оболочек (C_O) частиц СКН (1) и концентраций парамагнитных центров \dot{R}_N / \dot{R}_C (2) от содержания исходного мономера (карбамида) в реакционной системе

Максимальное соотношение \dot{R}_N / \dot{R}_C наблюдается при концентрации исходного мономера 200 % относительно массы монтмориллонита, что соответствует максимальной доле политриазина в межслоевом пространстве (рис. 2). Для композитов, полученных при даль-

нейшем увеличении исходного содержания карбамида, доля локализованных на атомах азота парамагнитных центров довольно быстро снижается.

Низкомолекулярные частицы, отрывающиеся от пространственной сетки эпоксидного полимера в процессе его деструкции, представляют собой свободные радикалы или радикал-ионы. Эти частицы, из которых формируется результирующий поток газовых продуктов деструкции в зоне контакта полимер-абразивного композита с обрабатываемой поверхностью, характеризуются некоторым распределением по энергиям.

Частицы, обладающие энергией ниже некоторого критического уровня (назовем их низкоэнергетическими), в процессе миграции в деструктирующем слое полимера атакуют различные участки полимерной сетки, вызывая множественные вторичные разрывы связей. При этом они отрывают от атакованных фрагментов полимера атомы водорода и присоединяют их, утрачивая радикальную природу. Подобные низкоэнергетические продукты деструкции покидают деструктирующий слой и попадают в зону резания не в виде свободных радикалов а в виде молекул с завершенными электронными оболочками. Одновременно в полимерной сетке накапливаются парамагнитные центры, локализованные на атомах углерода основных цепей эпоксидного полимера (\dot{R}_C), которые, как правило, соответствуют разрывам связей, то есть дефектам, ослабляющим композит.

Первичные частицы – продукты деструкции, энергия которых достаточно велика (высокоэнергетические радикалы), также способны атаковать новые участки полимерной сетки, отрывая атомы водорода. Однако в данном случае, как свидетельствуют экспериментальные данные (рис. 2, 3), механизм последующих процессов оказывается иным. Молекула, образованная высокоэнергетическим радикалом с атомом водорода, оторванным им от атакованного участка эпоксидного полимера, оказывается слишком возбужденной и немедленно (10^{-12} - 10^{-13} с) распадается.

При этом в системе образуется некоторое количество атомарного водорода, быстро рекомбинирующего до молекул и легко удаляющегося из деструктирующего слоя. Образовавшаяся на соответствующем участке цепи свободная валентность в условиях деструктирующего полимера способна мигрировать по основным цепям, образующим пространственную сетку полимера, не вызывая ее разрывов. Подобную эстафетную миграцию можно рассматривать как реальный поток атомов водорода “перескакивающих” вдоль цепей в направлении, противоположном направлению перемещения свободной валентности.

Как следует из данных, (рис. 2), такая эстафетная миграция свободных валентностей происходит в рассматриваемой системе из объема деструктирующего эпоксидного полимера в направлении частиц СКН. Судя по полученным результатам, миграция завершается при переходе свободной валентности из эпоксидной пространственной сетки в структуру политриазина, что проявляется на спектрах ЭПР как увеличение интенсивности сигнала, соответствующего парамагнитным центрам типа \dot{R}_N .

Экстремальный характер зависимости соотношения \dot{R}_N/\dot{R}_C свидетельствуют различной роли политриазина в оболочке частиц монтмориллонита и в межслоевом пространстве. Довольно быстрое уменьшение отношения \dot{R}_N/\dot{R}_C после прекращения увеличения количества политриазина в межслоевом пространстве кристаллов монтмориллонита и увеличение толщины политриазиневой оболочки частиц СКН свидетельствуют о том, что необратимое “замораживание” мигрирующей свободной валентности в структуре частиц СКН происходит именно за счет межслоевого пространства.

Экспериментально фиксируемым проявлением описанного механизма сегрегации первичных радикалов – продуктов деструкции, образующихся в поверхностном слое композита, по энергиям, является показанная на рис. 3 зависимость количества частиц, покидающих разлагающийся слой при сохранении радикальной природы, от соотношения \dot{R}_N/\dot{R}_C . Подтверждено, что максимальное содержание политриазина в межслоевом пространстве

кристаллов монтмориллонита (рис. 2), дает наибольшее соотношение \dot{R}_N/\dot{R}_C . Это позволяет максимальному количеству первичных низкомолекулярных радикалов, образующихся в процессе деструкции, сохранить радикальную природу при миграции в полимерной сетке.

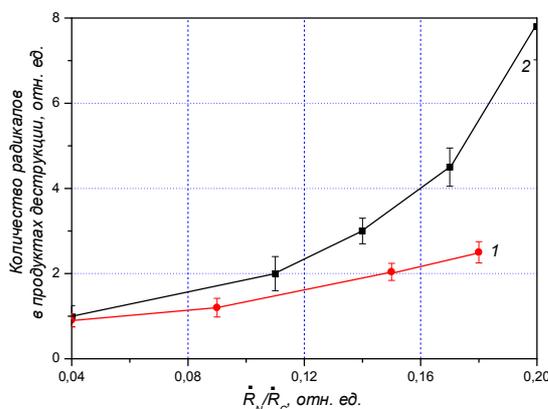


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных радикалов в продуктах деструкции полимерной составляющей композита (содержание исходного карбамида 200% от массы монтмориллонита, содержание эпоксидной смолы 34% по массе) от соотношения концентраций парамагнитных центров \dot{R}_N/\dot{R}_C (1 – $\dot{R}_N/\dot{R}_C = 0,05$; 2 – $\dot{R}_N/\dot{R}_C = 0,22$)

Полученные данные позволяют также предположить, что движущей силой направленной миграции свободной валентности в рассматриваемой системе является перепад подвижностей возбужденных неспаренных электронов при эстафетном перемещении вдоль участков эпоксидной сетки, с одной стороны, и по структуре политриазина, с другой. Вероятно, достаточно совершенная кристаллическая структура политриазина обеспечивает мигрирующей свободной валентности значительно большую подвижность. Вследствие этого на границе адгезионного контакта эпоксидного связующего с политриазиновой оболочкой частиц СКН образуется “молекулярный насос”, направляющий свободные валентности из прослоек связующего в межслоевое пространство кристаллов монтмориллонита, где они иммобилизируются.

Таким образом, соотношение концентраций образующихся при термодеструкции парамагнитных центров \dot{R}_N (т. е. локализованных в частицах синтетического композиционного наполнителя, а именно – в политриазине, заполняющем межслоевое пространство кристаллов монтмориллонита) и \dot{R}_C (т. е. локализованных в полимерной сетке эпоксидного связующего) может служить показателем активности газовых продуктов деструкции полимерной составляющей композитов. Максимальная активность газовой среды соответствует наибольшему содержанию свободных радикалов в продуктах деструкции, которое обеспечивается оптимальной структурой и составом композита.

На основе разработанных композитов были изготовлены специальные притиры типа SL 80×5×5 М6 АС 20 125/100-4, предназначенные для шлифования уплотнительных поверхностей запорной арматуры с использованием переносных шлифовальных станков фирмы “UNIGRIND” (Германия). Испытания проводили на станке-стенде, позволяющем фиксировать температуру в зоне контакта инструмента с обрабатываемым материалом (рис. 4), а также производительность обработки при упругой схеме шлифования.

Результаты испытаний подтвердили сильно выраженное влияние активных газовых сред, формируемых разработанными композитами в зоне абразивного резания, на эффективность работы инструмента. Полимер-абразивный композит на основе эпоксидного связующего и СКН, обеспечивающий максимальное содержание свободных радикалов в газовых продуктах, эмиттируемых ими в процессе работы, обеспечил шлифование сплавов ЦН при

максимальном давлении прижима с наименьшим уровнем температуры в контактной зоне (рис. 4).

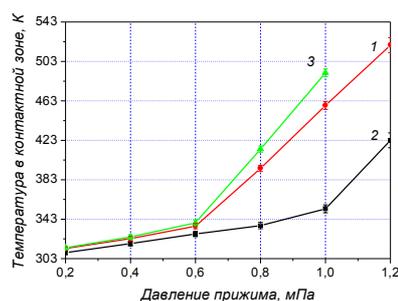


Рис. 4. Зависимость температуры в зоне контакта инструмента с обрабатываемым материалом (сплав ЦН 6) от давления прижима для композитов с разным содержанием свободных радикалов в газовых продуктах деструкции (1 – $\dot{R}_N/\dot{R}_C = 0,05$; 2 – $\dot{R}_N/\dot{R}_C = 0,22$, 3 – серийно выпускаемый абразивный композит)

Механизм воздействия активных газовых сред, содержащих свободные радикалы, на обрабатываемые поверхности [2] основан на обобществлении неспаренных электронов радикальных частиц в электронной системе твердого тела. При массовой адсорбции радикальных частиц активизируются процессы, известные под собирательным названием “релаксация поверхности”. Это проявляется в многократном облегчении пластического деформирования тонких поверхностных слоев обрабатываемого материала в случае, когда в газовой среде, возникающей в зоне контакта с алмазно-абразивным композитом на полимерной связке, содержится значительное количество свободных радикалов. Поскольку речь идет о релаксации электронного возбуждения, следует учитывать, что подобные процессы протекают существенно быстрее, чем может происходить внедрение алмазного зерна в обрабатываемый поверхностный слой при максимальном разумном давлении прижима.

Осуществить прямое экспериментальное исследование поведения отдельных адсорбированных радикалов на обрабатываемой поверхности сложно. В работе была изучена взаимосвязь между активностью газовой среды, эмиттируемой разработанными композитами в контактной зоне (мера активности – содержание свободных радикалов в составе газовых продуктов деструкции), и производительностью шлифования, а также стойкостью соответствующих композитов (рис 5).

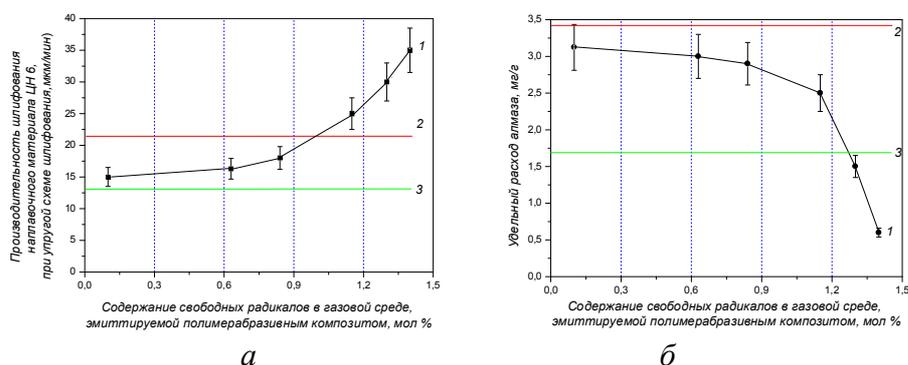


Рис. 5. Зависимость производительности шлифования наплавочного материала ЦН 6 (рис а) и стойкости инструмента на основе различных композитов (рис б) от содержания свободных радикалов в газовой среде, эмиттируемой полимерабразивными композитами на основе эпоксидного связующего и СКН; 1 – инструмент в виде притиров 80×5×5 на основе разработанных композитов; абразив АС 20 125/100, 100%; 2 – инструмент на основе серийного композита В1-13; абразив АС 20 125/100, 100%; 3 – инструмент фирмы UNIGRIND (Германия); абразив – синтетический алмаз D 126, 100 %

Выводы

Представленные данные свидетельствуют о сильно выраженном влиянии активности газовой среды (ее количественная мера – концентрация свободных радикалов) на эффективность абразивного диспергирования обрабатываемого материала. Следует отметить, что вопрос об избирательности действия активных газовых сред на материалы различной физико-химической природы в настоящее время остается открытым. Обнаружение групп материалов, обладающих различной восприимчивостью к действию активных газовых сред, формируемых полимерабразивными композитами в зоне резания, и раскрытие физико-химических механизмов, лежащих в основе возможного сходства или различия их поведения, требует дальнейших исследований.

Литература

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под ред. Н. В. Новикова. – Т. 3. Композиционных инструментальные материалы / А.Е. Шило, Е.К. Бондарев, Е.А. Пащенко и др. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2005. – 280 с.
2. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. – М.: Наука, 1978. – 384 с.

Поступила 22.05.09

УДК 621.762.4

В. В. Ивженко, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК TiN, Mo, Ni НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ПРОЧНОСТЬ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

The influence of TiN, Mo, Ni additions on resistivity and strength of hot pressed silicon nitride has been investigated. Dense material based on silicon nitride with additives up to 30 % TiN and 1,7 % Mo (volume percents) was prepared. It has bending strength 450–500 MPa and specific resistivity ~ $10^{-2} \Omega \cdot m$. The behavior of material permits to manufacture of complex shape parts by spark cutting. The nickel addition has negative affect on strength of hot pressed silicon nitride.

Введение

Нитрид кремния все шире используется в различных областях техники благодаря высокой химической термо-, износостойкости и прочности. В связи с ковалентным характером связей в нитриде кремния, его значительной диссоциацией при температурах выше 1600 °С для уплотнения материала используют оксиды магния, алюминия, иттрия. При температурах спекания оксиды взаимодействуют с нитридом кремния, образуя жидкую фазу. Применение технологии горячего прессования позволяет получать практически беспористые материалы на основе нитрида кремния. Для получения керамических горячепрессованных деталей сложных форм используют различные способы обработки материалов: механические, химические, оптические, электрофизические.

Нитрид кремния является диэлектриком с высоким удельным электросопротивлением ($\rho > 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ при температуре 20 °С) [1]. В работах [2–4] рассмотрены возможности элек-