

Література

1. High-pressure sintering of BN_c-TiN-Al composite for cutting tool application / Z. Rong, T. Tsurumi, O. Fukunaga, T. Yano // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – 11 – P. 280–286.
2. Зайнулин Ю.Г., Алямовский С.И. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA групп. – М: Наука, 1981. – 144 с.
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск.: Металлургия, 1989. – 367 с.
4. Кинетика уплотнения и фазовые превращения при спекании в условиях высоких давлений порошков вюртцитного нитрида бора, деформированных прокаткой / В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук, А. С. Осипов и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 2006. – № 4. – С. 55–61.
5. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андриевский, Н. П. Калинин, Я. М. Кобелев и др. // *Физика твердого тела*. – 1997. – 39, № 10. – С. 1859–1864.

Поступила 29.06.11

УДК 621.923

А. М. Кузей, д-р техн. наук; В. Я. Лебедев, канд.техн. наук; А. В. Францкевич

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ГИБРИДНЫМИ КЕРАМИКО-ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ

Методами оптической и электронной микроскопии изучена микроструктура и морфология поверхностей износа композиционных материалов систем медный сплав – композиционные гранулы (карбид бора-оксид бора). Показано, что введение гранул повышает твердость и предел прочности композиционного материала при сжатии. Изменение механизма износа алмазобразивного инструмента с композиционными гранулами при обработке стекла обусловлено абразивным характером взаимодействия гранулы со стеклом и химическим характером - с охлаждающей жидкостью.

Ключевые слова: композиционный материал, композиционные гранулы, микроструктура, морфология поверхности.

Особенностью алмазосодержащих композиционных материалов с полимерными матрицами (связками), является постоянная и достаточно высокая скорость износа матрицы, что позволяет использовать их для обработки практически всех материалов [1–3]. При небольших (140–240 мм³/мин) производительностях шлифования, износ алмазосодержащего композиционного материала протекает в режиме «самозатачивания», т.е. при постоянном обнажении неизношенных алмазных зерен. Как правило, такие условия реализуются при концентрации наполнителя 40–50 об.%, которая обеспечивает достаточно прочное закрепление алмазных зерен в матрице [4–5]. При повышенных (300–400 мм³/мин) производительностях шлифования, композиционные материалы с 40–50 об.% концентрацией полимера не обеспечивают прочное закрепление алмазных зерен в матрице и износ матрицы с постоянной скоростью: алмазные зерна выкрашиваются из матрицы быстрее, чем изнашивается связка, режим «самозатачивания» алмазосодержащего материала нарушается, удельный расход алмаза резко возрастает [5–6]. Стабильный режим шлифования в условиях высокопроизводительного шлифования, может быть достигнут при повышении прочности матрицы; увеличении прочности закрепления алмазных зерен в матрице; снижении нагрузки на зерна, снижением тепловыделения в зоне контакта и т. д. [3–5, 7].

Структуру матрицы, структуру границ алмаз-полимер, наполнитель-полимер распределение наполнителей в матрице, как правило, считают второстепенными факторами, слабо влияющими на физико-механические эксплуатационные характеристики композиционных материалов. Однако, эти факторы могут определять эксплуатационные характеристики алмазобразивных композиционных материалов, что делает возможным создание композиционные материалов с низким 15–35 об. % содержанием полимера. В зависимости от свойств и концентрации наполнителей в матрице, так же материалы по своим физико-механическим характеристикам будут близки к композиционным материалам с металлической, керамической матрицей, либо обладать свойствами, присущими обоим типам композиционных материалов. Структура таких композиционных материалов формируется не только на операциях смешения компонентов шихты, спекания и горячего прессования, но и при получении прекурсора шихты связки. Процессы получения алмазобразивных композиционных

материалов не предполагают дополнительных операций подготовки поверхности наполнителей. Предварительная обработка поверхности проводится у порошков сверхтвердых материалов (алмаза и кубического нитрида бора). Эта обработка заключается в нанесении на их поверхность покрытий различного состава [3, 7]. Обработка поверхности наполнителей полимерных матриц, таких как карбид бора, карбид кремния позволит повысить их прочность связки с полимером и использовать их как абразивные компоненты, а не только как наполнители, варьирующие физико-механические характеристики матрицы.

Методика экспериментов

Объектами исследований являлись высоконаполненные композиционные материалы системы полимер–карбид бора. В качестве полимера использовалась эпоксидиановая смола (ЭД-20) и фенолформальдегидная смола (СФП-012А). Обработку порошков наполнителей осуществляли следующим образом.

Навески смолы растворяли в ацетоне и смешивали с порошком карбида бора. Суспензии сушили при 298–300 К, просеивали через сито с ячейкой на размер большей, чем величина частиц карбида бора. Оставшийся полимер смешивали с порошком карбида бора (алмазом). Композиционные материалы получали горячим прессованием шихты при 435–440 К и давлении 20–30 МПа. Эксплуатационные характеристики алмазосодержащих композиционных материалов определяли по методикам ГОСТ.16181-82.

Результаты экспериментов и их обсуждения

Растворы фенолформальдегидной и эпоксидиановой смол смачивают поверхность и образуют устойчивые пленки только на алмазных зернах. Частицы карбида бора не смачиваются растворами фенолформальдегидной и эпоксидиановой смол. На поверхности частиц существуют участки несмачивания, образующиеся пленки смолы легко отделяются от поверхности частиц карбида бора (рис. 1, 2).

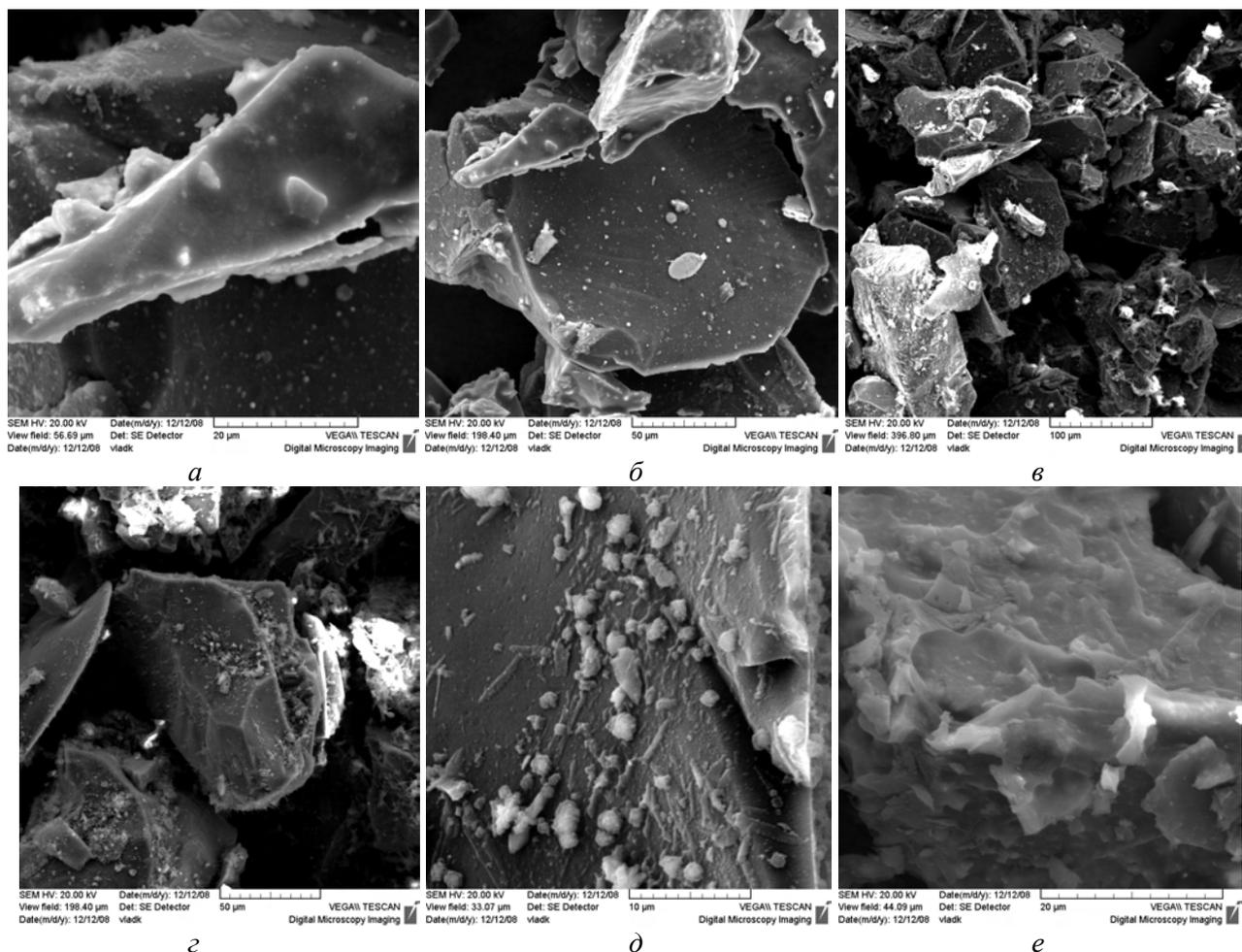


Рис. 1. Морфология поверхности частиц карбида бора: а, б – морфология частиц плакированных фенолформальдегидной (а) и эпоксидиановой (б) смолами; в, г – морфология поверхности частиц после отжига: а – 775 К; б – 875 К; д, е – морфология окисленной поверхности плакированной эпоксидиановой смолой; д – 2 мас.% полимера; е – 3 мас.% полимера

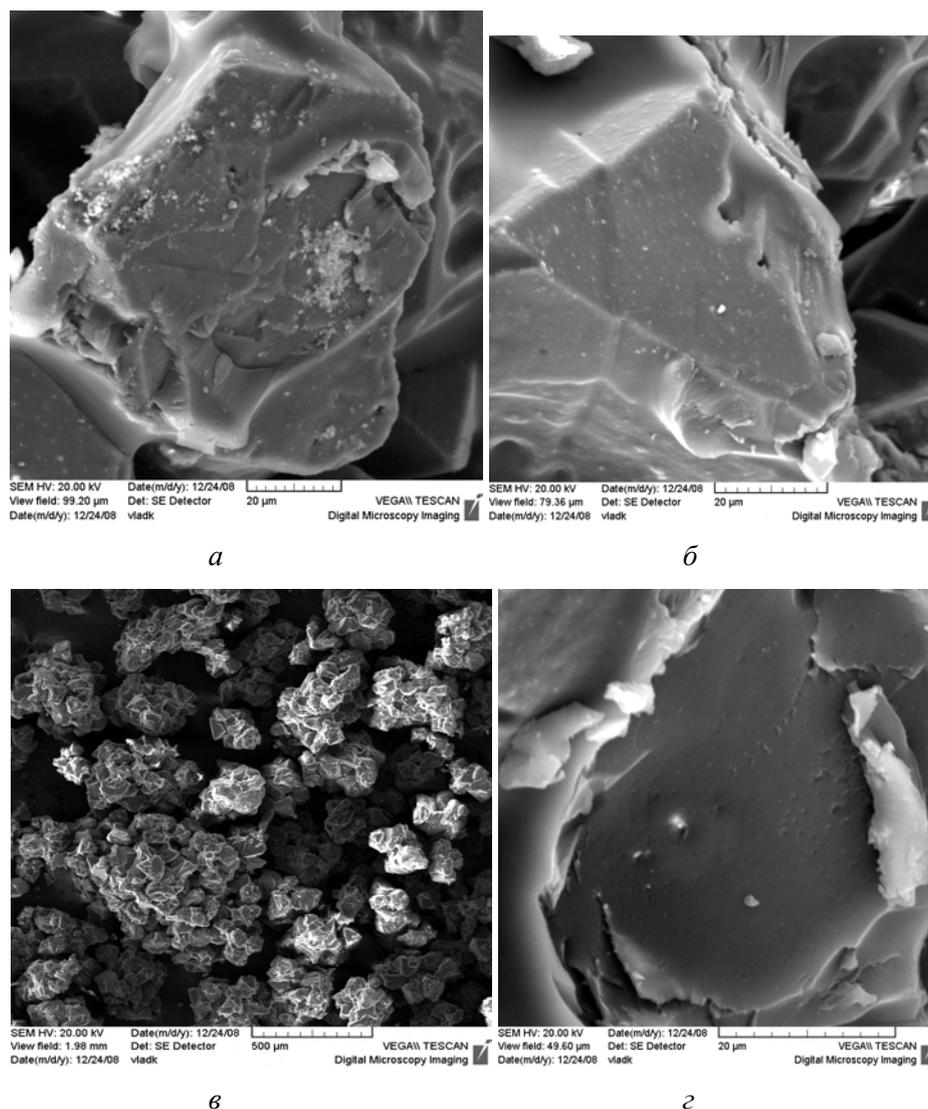


Рис. 2. Морфология поверхности пленок полимера на алмазных зернах: а – пленка эпоксидиановой смолы на поверхности алмазного (исходного) зерна; б – пленка эпоксидиановой смолы на поверхности алмазного термообработанного зерна; в – гранулы алмаз – полимер (0,5 масс. % эпоксидиановой смолы в шихте); г – морфология поверхности разрушения пленки фенолформальдегидной смолы

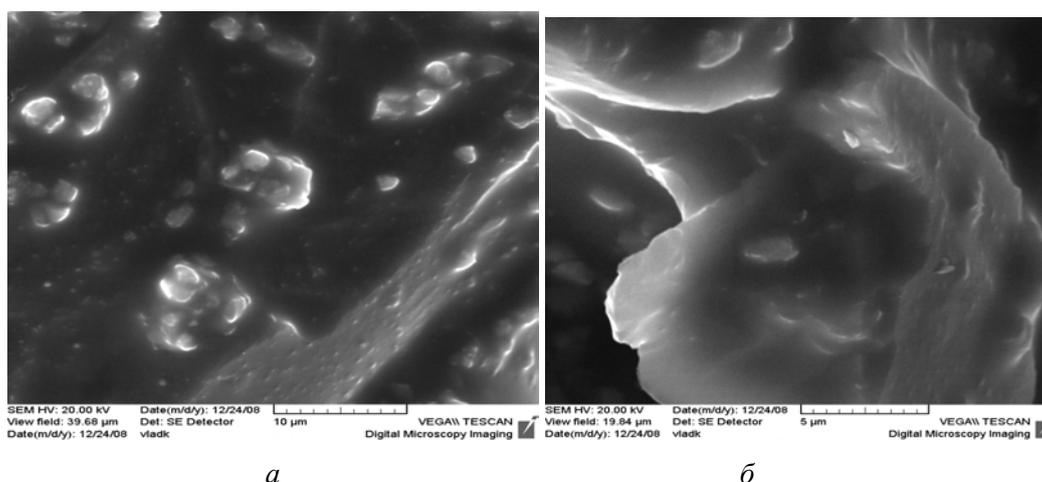
Термообработка частиц карбида бора при 775–875 К повышает смачиваемость поверхности растворами смол. Пропитка термообработанного порошка карбида бора раствором эпоксидиановой смолы, приводит к образованию на поверхности частиц устойчивой полимерной пленки (рис. 1 в, г). Термообработка порошка карбида бора повышает прочность частиц (табл. 1).

Окисления частиц карбида бора и плакирование окисленных частиц повышает их прочность. Окисление снижает количество низкопрочных частиц и увеличивает их прочность. Доля высокопрочных частиц увеличивается, как после окисления, так и плакирования (табл. 1).

Таблица 1. Влияние окисления и плакирования на прочность частиц карбида бора. Размеры частиц карбида бора 100 – 80 мкм

№ п/п	Разрушающая нагрузка, Н		
	В ₄ С – исходный	В ₄ С – окисленный	В ₄ С – плакированный
1	560	420	200
2	310	970	480
3	420	560	970
4	270	260	230
5	410	130	320
6	140	440	640
7	320	710	210
8	660	330	140
9	440	190	210
10	210	330	240
11	440	290	220
12	620	450	350
13	740	210	270
14	250	370	1350
15	110	170	510
16	440	60	180
17	460	750	970
18	410	710	270
19	300	60	420
20	190	500	810
21	340	1480	360
22	540	1410	170
23	320	320	290
24	410	2450	380
25	290	510	420
Прочность, МПа	3,8	5,5	4,2

Помимо этого термообработка карбида бора изменяет морфологию пленок на поверхности частиц карбида (рис. 3).



а

б

Рис. 3. Морфология поверхности плакированных эпоксидиановой смолой частиц карбида бора: а – термообработка слоя при 375 К; б – термообработка при 465 К

Микроструктура композиционных материалов карбид бора–полимер–алмаз неоднородная и представляет собой матрицу из гранул карбид бора–полимер, разделенных прослойками полимера, между которыми расположены частицы алмаза (рис. 4).

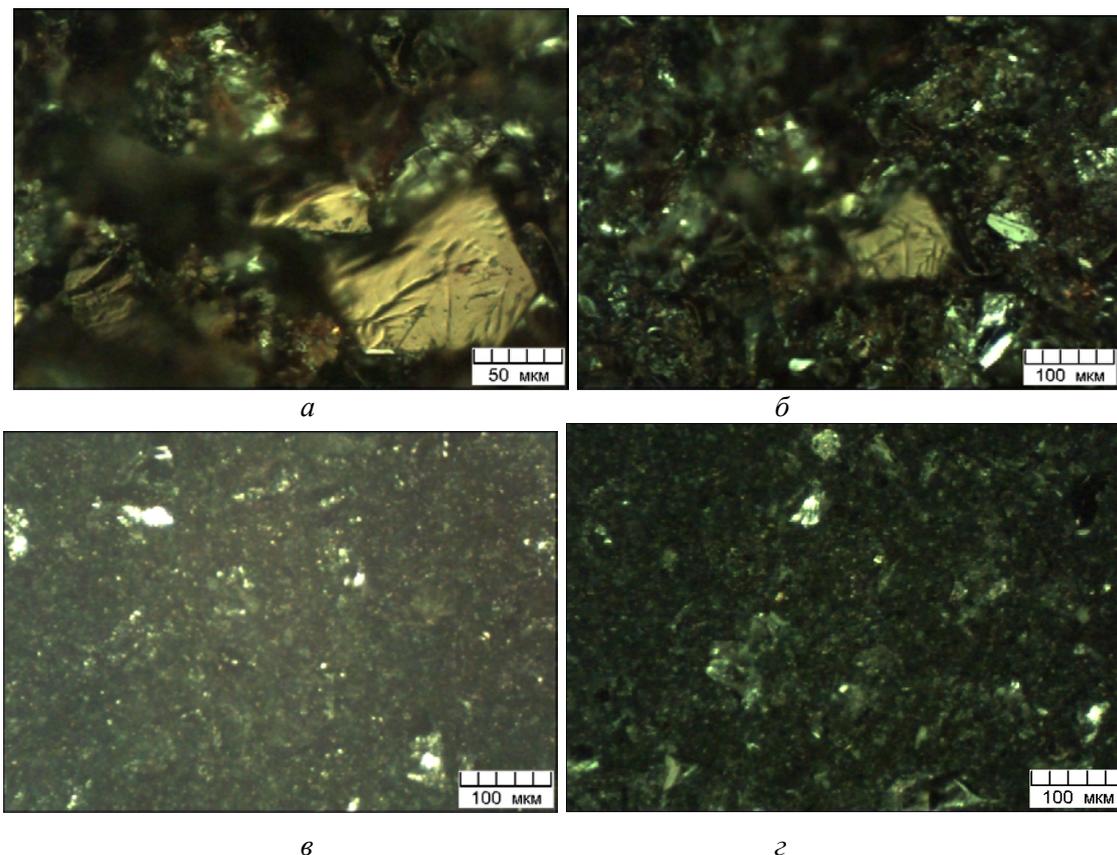


Рис. 4. Микроструктура композиционных материалов карбид бора –алмаз–полимер. Полимер – фенолформальдегидная смола (а, б) и эпоксициановая смола (в, г). Давление горячего прессования 30 МПа (а, б) и 20 МПа (в,г): а, б – концентрация полимера 20 и 30 об. %; в, г – концентрация полимера 20 и 30 об. % соответственно, температура спекания 375 К

Плакирование частиц карбид бора и алмазных зерен полимером и изменение структуры матрицы от однородной к глобулярной, повышает твердость и предел прочности на сжатие композиционных материалов (табл. 2).

Таблица 2. Влияние плакирования на физико-механические характеристики композиционных материалов. Температура спекания 435 К, давление 20 МПа

№ п.п	Состав композиционных материалов, % об				Твердость HRB	Предел прочности на сжатие, МПа
	В ₄ С	Полимер				
		Общее содержание	Плакирующий слой	Матрица		
1	50	50	–	50	57,5	270
2	50	50	5	45	62,3	300
3	50	50	10	40	74,4	310
4	50	50	15	35	76,3	310
5	60	40	–	40	53,4	280
6	60	40	5	35	65,1	320
7	60	40	10	20	80,4	370
8	70	30	–	30	46,3	210
9	70	30	5	25	59,2	320
10	70	30	10	20	78,2	380

Удельный расход алмаза при шлифовании твердого сплава T15K6 с производительностью 400 мм³/мин, кругами формы 1A1 (150x5x6x32, АС-6, 80/63, 100 %), композиционными материалами содержащими в лакирующем слое 0,10 об.% полимера (№ 1, 7, 10, табл. 1) составил 43,8; 32,5; 28,4 мг/см³ соответственно.

Обсуждение результатов

Образование сплошных пленок полимеров на частицах карбида бора после термообработки, может быть связано с удалением с поверхности частиц карбида бора углерода присутствующего в карбиде бора, либо с изменением состава поверхностного слоя, вследствие окисления карбида бора и образования слоя оксида бора [8]. Изменение морфологии поверхности частиц карбида бора после термообработки и снижения массы частиц после термообработки (с 10,664 до 10,654 г при 875 К, в течение 20 минут), показывает на образование слоя оксида бора на поверхности частиц карбида бора. Оксид бора, являясь ангидридом трехосновной кислоты, способен полимеризовать эпоксидиановую смолу.

Окисленная поверхность частиц карбид бора, даже с участками без оксидной пленки смачивается растворами полимеров (1–5 мас.% полимера). Морфология пленок полимеров на окисленных частицах карбида бора при прочих равных условиях, определяется толщиной оксидной пленки на частицах (рис 1). Морфология поверхности частиц карбид бора после окисления и лакирования полимером (эпоксидиановой смолой) показывает, что окисления частиц карбид бора при температурах больших, чем температура плавления борного ангидрида, приводит к удалению с поверхности включений углерода, образованию вязкой пленки стекла (оксида бора), которая, затекая в открытые поры и трещины, снижает дефектность поверхностного слоя. Повышение прочности частиц карбида бора после окисления и ее снижение при лакировании, может быть связано с снижением дефектности поверхностного слоя окисленных частиц и снижением толщины оксидной пленки после ее лакирования полимером.

В отличие от карбида бора на поверхности алмазных зерен отсутствует слой углерода, и окисление алмаза не приводит к образованию слоя оксида. Поэтому следует ожидать, что окисление (775 К) не приведет к изменению условий смачивания поверхности алмаза растворами полимеров и формирования пленок. Однако, пленки полимеров (фенолформальдегидной, эпоксидиановой смол) на поверхности термообработанных (окисленных) алмазных зерен обладают лучшей адгезией, чем пленки на поверхности исходных алмазных зерен (рис. 2). Термообработанные алмазные порошки, даже при концентрации полимера 2 – 3 мас.% образуют прочные конгломераты, в то время как исходные, лакированные алмазные порошки конгломератов при сушке, не образуют (рис. 2).

Термообработка алмазных зерен сопровождается окислением поверхности и образованием оксидов металлов–примесей, одновременно происходит и образование карбоксильных групп [9]. Отличия в условиях смачивания, растекания растворов полимеров по поверхности алмазных зерен в исходном и окисленном состояниях, следует связывать с изменением морфологии поверхности структуры поверхностного слоя: повышением концентрации карбоксильных групп и образованием островковых пленок оксидов.

Образование конгломератов из нескольких частиц отмечается и при сушке суспензии из окисленного карбида бора и растворов полимеров. Эти конгломераты значительно прочнее, чем конгломераты из алмазных зерен и неокисленных порошков карбида бора (рис. 1, 2). Более высокая прочность таких конгломератов обусловлена полимеризацией слоев жидкого полимера на поверхности слоя оксида бора.

Введение части полимера в лакирующие слои на частицах карбида бора формирует гетерогенную структуру матрицы и композиционного материала. Часть полимера в композиционном материале присутствует в форме дисперсных прослоек частиц карбида бора в конгломератах, часть в форме прослоек между конгломератами и алмазными зернами (рис. 4).

Увеличение твердости композиционных материалов с гетерогенной структурой, обусловлено формированием прослоек оксид бора–сшитый полимер–неотвержденный полимер. Более высокие значения предела прочности при сжатии композиционных материалов с гетерогенной структурой, также следует связывать с образованием прослоек на поверхности частиц карбида бора и более равномерным распределением полимера в матрице, что снижает влияние «каркасного» эффекта при горячем прессовании алмазосодержащей шихты. В процессе горячего прессования конгломераты деформируются, зацемяля алмазные зерна, процессы полимеризации и полимера в прослойках

завершаются, приводя к увеличению твердости и прочности гранул и, следовательно, увеличению алмазосодержания.

В процессе абразивной обработки частицы карбида бора прочно закрепленные прослойками оксид бора–полимер скалываются, а не разрушаются, обнажая новые острые кромки, повышая абразивные свойства связки и алмазосодержания.

Присутствие полимера на частицах карбида бора (и алмазных зернах), перекрытие плакирующих слоев на частицах и приводит к снижению удельного расхода алмаза при форсированных режимах обработки.

Заключение

Модифицирование поверхности частиц карбида бора частью полимера изменяет однородное распределение полимера между частицами наполнителя и алмазных зерен. Образующаяся гетерогенная структура превращает матрицу в многокомпонентную структуру, элементами которой являются конгломераты, прослойки полимера между ними, пленки оксида бора и полимера на частицах алмаза и карбида бора.

Такие структуры обеспечивают прочное закрепление алмазных зерен в матрице. Матрица из гранулированных частиц карбида бора изнашивается неравномерно, приводя к выступанию гранул над матрицей. Гранулы карбид бора–полимер выступают как дополнительные режущие элементы, обеспечивая стабильный режим шлифования и повышение производительности шлифования.

Методами оптичної та електронної мікроскопії вивчена мікроструктура та морфологія поверхонь зносу композиційних матеріалів систем мідний сплав – композиційні гранули (карбід бору – оксид бору). Показано, що введення гранул підвищує твердість і межу міцності композиційного матеріалу при стиску. Зміна механізму зносу алмазоабразивного інструменту з композиційними гранулами при обробці скла обумовлено абразивним характером взаємодії гранули зі склом і хімічним характером – з охолоджувальною рідиною.

Ключові слова: композиційний матеріал, композиційні гранули, мікроструктура, морфологія поверхні.

The microstructure and morphology of wear-out surfaces of composite materials related to “copper alloy – composite pellets (boron carbide – boron oxide)” system have been examined using the methods of light and electron microscopy. The incorporation of pellets is shown to increase hardness and ultimate strength of composite materials on compression. On glass processing the change of wear-out mechanism of a diamond-abrasive tool containing composite pellets is conditioned by abrasive nature of interaction between a pellet and a glass as well as by chemical interaction with a cooling liquid.

Key words: composite, composite grains, microstructure, surface morphology.

Литература

1. Грабченко А.И. Расширение технологических возможностей алмазного шлифования. – Харьков: Вища шк., 1985. – 184 с.
2. Лоладзе Т.Н., Бокучава Г.Б. Износ алмазных кругов. – М.: Машиностроение, 1967. – 112 с.
3. Захарченко И.П. Алмазные инструменты и процессы обработки. – Киев: Техника, 1988. – 136 с.
4. Рудман Е.В., Горбунов А.Е., Копылов В.М. Оптимизация свойств связок на основе фенолформальдегидной смолы. // Труды ВНИИ Алмаз, 1986. – С 100-111.
5. Лупинович Л.М., Мамин Х.Л. Опыт применения полимерных материалов в абразивной промышленности. – М.: Наука, 1993. – 136 с.
6. Шиц Е.Ю., Охлопкова А.А., Андрианова О.А. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена и порошков природных алмазов, применяемых в процессах абразивной обработки // Сборник научн. трудов. – Гомель: ИММС НАН, 2005. – С. 80-81.
7. Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента. / Ю.М. Ковальчук, В.А. Букин, Б.А. Глаговский и др. – М.: Машиностроение, 1984. – 288 с.
8. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Бондарук Н.И. и др. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
9. Кулакова И.И. Модифицирование дегонационного наноалмаза: влияние на его физико-химические свойства // Российский Хим. журнал. – 2004, № 5. – С. 97–106.

Поступила 07.07.11