

1994. – № 3. – С. 40–43.
4. Филатов Ю. Д. Полирование прецизионных поверхностей деталей из неметаллических материалов инструментом со связанным полировальным порошком // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 1. – С. 59–66.
 5. Филатов Ю. Д., Сидорко В. И. Статистический подход к износу поверхностей деталей из неметаллических материалов при полировании // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 1. – С. 58–66.
 6. Филатов Ю. Д. Теоретические основы финишной обработки высококачественных прецизионных оптических поверхностей // Сб. междунар. акад. КОНТЕНАНТ. – 2009. – С. 19–30.
 7. Филатов Ю. Д. Взаимодействие частиц шлама и износа в зоне контакта инструмента и детали при полировании неметаллических материалов // Зб. наук. пр. «Високі технології в машинобудуванні». – 2009. – Вип. 2(19). – С. 201–206.
 8. Ковальов С. В. Підвищення ефективності фінішної обробки складнопрофільних поверхонь деталей з природного каменю: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – К., 2011. – 20 с.
 9. macrooptica.org/kristallicheskiy-kvarts.html
 10. Физическая энциклопедия: / в 5 т. / Под ред. А. М. Прохорова. – М.: Сов. энцикл. – Т. 2. – 1990. – С. 344–345.
 11. Kirk C. T. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica // Phys. Rev. – 1988. В 38 (2) – Р. 1255–1273.
 12. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. Думка, 1987. – 190 с.

Поступила 25.05.13

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пашенко, д-р техн. наук, **А. Н. Черненко**; **В. В. Шатохин**,
О. В. Лажевская, кандидаты технических наук, **Д. А. Савченко**

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

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С СТМ НА ОСНОВЕ ПОЛИОГРАНОСИЛОКСАНОВ

Рассмотрены особенности структуры и получения, а также свойства абразивных композитов полученных, путем спекания-конденсации силоксановых олигомеров.

Ключевые слова: алмазный инструмент, полиорганосилоксаны, низкотемпературная керамика.

Введение

Шлифовальные инструменты из алмаза и КНБ на керамических связках незаменимы для многих основных операций производства машиностроительной продукции. Эффективность этого класса абразивных композитов обусловлена возможностью совмещения высокой производительности удаления припуска при шлифовании наиболее труднообрабатываемых сплавов с достижением заданных высоких показателей качества обработанных поверхностей. Однако производство подобных материалов на основе

традиционных материалов требует высоких энергетических затрат. В настоящей работе приведена технология получения низкотемпературной керамики из исходных низкомолекулярных циклических органосилоксанов и эфира кремниевой кислоты, пригодной для использования в качестве связующего абразивных зерен для получения высокопроизводительного алмазно-абразивного инструмента.

Общие особенности синтеза

В ходе исследований экспериментально изучены процессы синтеза линейных силоксановых олигомеров из исходных низкомолекулярных циклических органосилоксанов и эфира кремниевой кислоты.

При взаимодействии циклосилоксанов с каталитическим количеством агента, расщепляющего связь Si—O (AB), образуется полимер, блокированный по концам цепей распавшейся молекулой катализатора:



При распаде полимера образуется смесь циклосилоксанов с различным количеством силоксановых звеньев в цикле (в том числе и свободный циклосилоксан), и в системе с течением времени устанавливается равновесие:



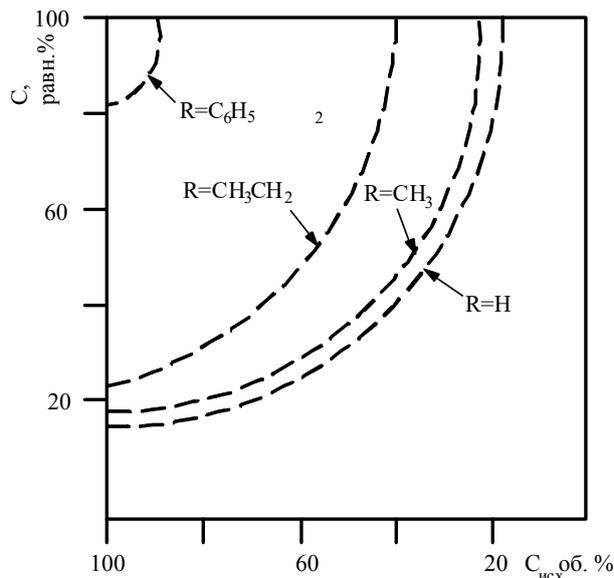
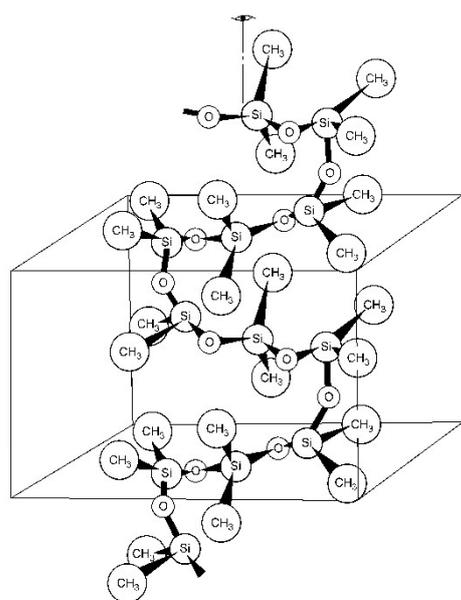
Положение равновесия (2) зависит от ряда факторов, главные из которых – концентрация силоксановых звеньев в системе, природа заместителей у атомов кремния и температура. Введение инертного растворителя смещает равновесие (2) влево. При разбавлении равновесная концентрация циклосилоксанов увеличивается за счет увеличения концентрации $(\text{RR}'\text{SiO})_n$ с $n = 4\text{--}10$, главным образом циклотетрасилоксанов и циклопентасилоксанов. Равновесная концентрация циклосилоксанов с $n = 11\text{--}40$ остается постоянной [1].

Согласно одному из основных положений теории Джекобсона-Штокмайера [2], предсказывающей равновесное распределение по молекулярным весам линейных и циклических соединений, в среде инертного растворителя имеется критическая концентрация, ниже которой при равновесии находятся только циклические соединения. Равновесное содержание циклодиметилсилоксанов увеличивается с разбавлением, особенно быстро при концентрации растворителя более 50 об. %, а при концентрации 76–77 об. % линейного полимера в системе не содержится (Рис. 1) [3; 4].

При полимеризации циклосилоксанов $(\text{RCH}_3\text{SiO})_n$ в массе равновесная концентрация полимера в зависимости от природы заместителя R уменьшается в ряду: $\text{R}=\text{H} > \text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \gg \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$.

Основная задача при синтезе силоксановых олигомеров состояла в получении олигомерных систем, продукты отверждения которых способны эффективно противодействовать росту молекулярной подвижности их кинетических подсистем в экстремальных условиях контактной зоны. С этой целью исходные низкомолекулярные продукты (фактически – силоксановые мономеры), имеющие строение $(\text{RCH}_3\text{SiO})_n$, модифицированные эфиром кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с функциональными добавками, такими как винилтриэтоксисилан. В качестве ускоряющего агента был использован пиридиновый комплекс двухвалентной меди, а в качестве регулятора длины цепей – тетрабутоксититан.

Характеристики синтезированных олигомерных продуктов приведены в таблице.



а

б

Рис. 1. Структура линейных полисилоксанов на примере диметилполисилоксана (а) и зависимость равновесной концентрации (С) циклосилоксанов $[R(CH_3)SiO]_n$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$ или $CH_2CH_2CF_3$) от объемной концентрации силоксанов в циклогексаноне при температуре 383 К (б)

Таблица 1. Характеристики продуктов синтеза силоксановых олигомеров на основе мономерных циклосилоксанов и эфира кремниевой кислоты

Содержание пиридинового комплекса Cu^{2+} , % мас.	Содержание остаточного мономера в продукте синтеза, % мас.	Содержание гель – фракции в продукте синтеза, % мас.	Вхождение функциональной добавки в олигомер, % мас.	Время установления равновесия при синтезе, мин.
0,4	16,5	23,5	34,2	60
0,8	14,5	13,1	38,0	60
1,2	11,0	10,8	51,8	45
1,6	5,8	5,9	69,8	40
2,0	3,3	4,6	93,0	40
2,4	4,9	7,7	70,1	40
2,8	9,2	12,6	62,2	50
3,2	12,3	15,9	50,5	50

Оптимальными свойствами, с учетом перспективы дальнейшего глубокого отверждения и свойств отвержденных связующих, обладает олигомер, полученный в реакционной системе, содержащей 2 % по массе пиридинового комплекса двухвалентной меди.

Результаты экспериментов по оптимизации содержания регулятора длины цепей олигомеров, представлено в таблице 2.

В результате описанных экспериментов были синтезированы олигомеры с молекулярной массой в пределах 900–4500 единиц, с содержанием мономерных остатков функциональной добавки 2,5–3% по массе олигомера (9–10% по массе кремниевой кислоты в составе исходной реакционной смеси), с температурой плавления 80–85 °С.

Таблица 2. Регулирование ММР и температуры плавления олигомеров с использованием тетрабутоксититана

Соотношение $(RCH_2SiO)_n:Si(OC_2H_5)_n$ в реакционной смеси	Содержание тетрабутоксититана, % мас.	Содержание фракции олигомера с молекулярной массой, % мас.			Температура плавления синтезированного олигомера, °С
		До 900	900–2500	Свыше 2500	
50 : 50	0,25	25,3	69,9	4,8	30
	0,5	14,6	71,9	13,5	46
60 : 40	0,25	9,6	60,4	30,0	110
	0,5	7,6	67,6	22,8	95
70 : 30	0,25	3,3	72,3	24,4	98
	0,5	2,1	82,8	15,1	82
80 : 20	0,25	8,8	65,7	25,5	105
	0,5	5,3	70,2	24,5	102
90 : 10	0,25	13,5	50,6	35,9	116
	0,5	10,9	58,1	31,0	109

Олигомеры растворимы в доступных органических растворителях, хорошо совмещаются с порошками различных тугоплавких соединений, как с наполнителями. Отверждение олигомеров протекает с формированием линейных силоксановых полимеров, сшивающихся в пространственные сетки на глубокой стадии конденсации.

Изучена кинетика отверждения силоксановых олигомеров, наполненных порошками КНБ и алмаза, при термическом инициировании. Обнаружено, что поверхность КНБ и алмаза способна ускорять отверждение силоксановых олигомеров в 1,25–3,5 раза по сравнению с ненаполненными олигомерами, что противоположно воздействию поверхности СТМ на скорость отверждения традиционных фенолоформальдегидных смол.

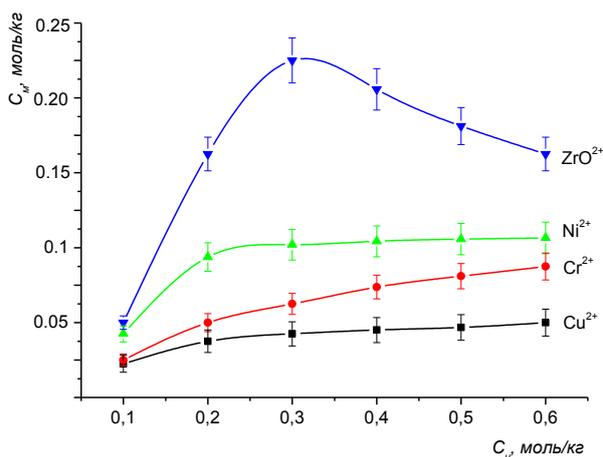


Рис. 2. Зависимость концентраций модифицирующих ионов, вошедших в состав силоксанового олигомера, от их исходных концентраций в реакционной системе

Модифицирование полученных полимеров производными металлов

Силоксановые олигомеры модифицировались путем введения ацетилацетонатов ряда металлов: меди, хрома, железа, никеля, а также ацетилацетоната цирконила (ZrO^{2+}). Нас интересовали такие эффекты изменения структуры исходных олигомеров, которые в наибольшей степени способны повлиять на строение и свойства полимеров и композитов на их основе после отверждения или твердофазного спекания-конденсации.

Оценка эффективности вхождения иона-модификатора в состав молекулярных цепей связующего по данным ЯМР представлена на рис. 2.

Наибольшая эффективность модифицирования наблюдалась при использовании ацетилацетоната цирконила.

Изменения, вносимые в строение синтезированных олигомеров модифицированными ионами, проявляются при исследовании формы молекулярно-массовых распределений связующих (рис. 3).

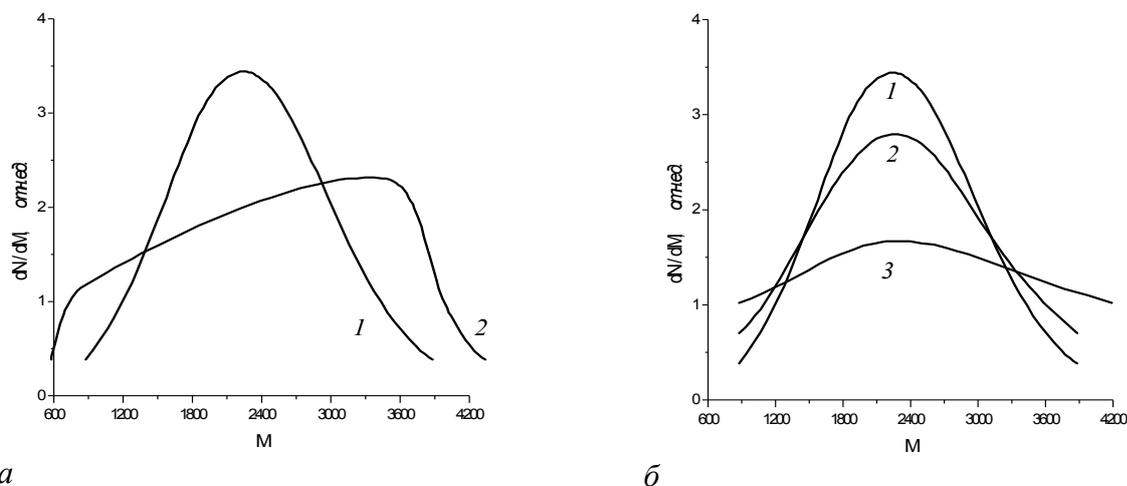


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение силоксанового олигомера, модифицированного ионом ZrO^{2+} (а), а также ионами Ni^{2+} и Cr^{3+} (б): 1 – кривая ММР немодифицированного олигомера, 2 – кривая ММР олигомера модифицированного ионами Ni^{2+} , 3 – кривая ММР олигомера модифицированного ионами Cr^{3+}

Модифицирование синтезированных силоксановых олигомеров ионами цирконила приводит к качественному изменению формы молекулярно-массового распределения, как по сравнению с немодифицированной системой, так и по сравнению с материалами, содержащими добавки ионов Ni^{2+} и Cr^{3+} .

Отметим два принципиальных различия. Первое из них заключается в появлении для ZrO^{2+} -содержащих систем широкого наклонного плато, соответствующего близкой к линейной зависимости содержания фракций олигомера от величины их молекулярной массы. Технологическим проявлением такой особенности выступает равномерная плотная укладка макромолекул полимера с соответствующим ростом его физико-механических свойств.

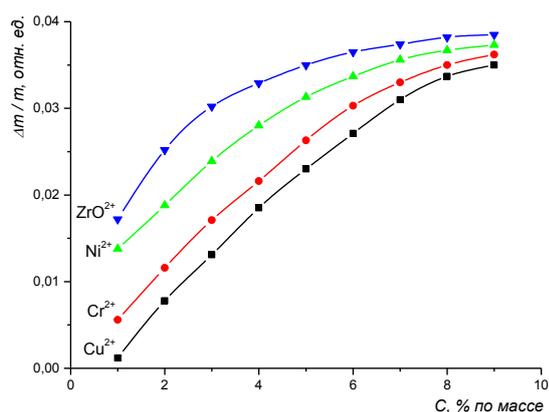
Второе отличие – смещение максимума ММР в сторону более высоких молекулярных масс олигомеров при использовании модифицирующей добавки ZrO^{2+} . Для систем, содержащих Ni^{2+} и Cr^{3+} , наблюдается только увеличение ширины молекулярно-массового распределения, без смещения пика. Плотность укладки макромолекул в подобных случаях будет ниже, чем для немодифицированного материала.

Температурно-временные режимы спекания-конденсации силоксановых олигомеров сильно зависят от формы ММР исходного олигомера, и укладываются в диапазон 973 – 1173 К по температуре и 20 – 45 минут по времени выдержки для связующих, содержащих ион цирконила ZrO^{2+} в концентрации 0,05 – 0,3 моль/ кг олигомера.

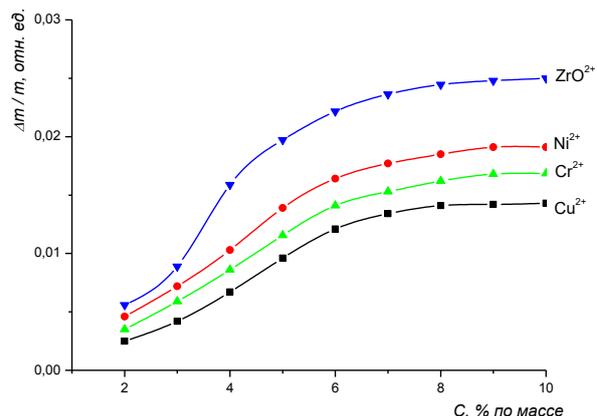
По данным ИК – спектроскопии прослежен переход химических связей, присущий силоксановым полимерам, в связи – Si – O – аморфного диоксида кремния (1100 см^{-1}), как основного компонента силоксанового связующего на глубокой стадии спекания – конденсации.

Взаимодействие синтезированных полимеров с поверхностью порошков СТМ

При большой разнице в химической природе поверхностей алмаза и КНБ, закономерности адсорбции синтезированных нами силоксановых олигомеров порошками этих материалов оказались очень близки (рис. 4).



а



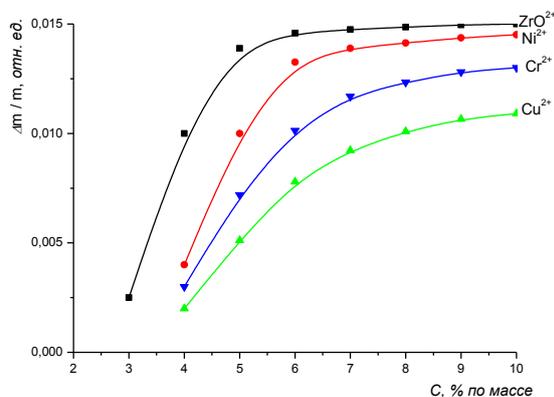
б

Рис. 4. Изотермы адсорбции силоксанового олигомера из полярного растворителя (этиловый спирт) на порошке алмаза АСМ 28/20 (а) порошке КМ 28/20 (б)

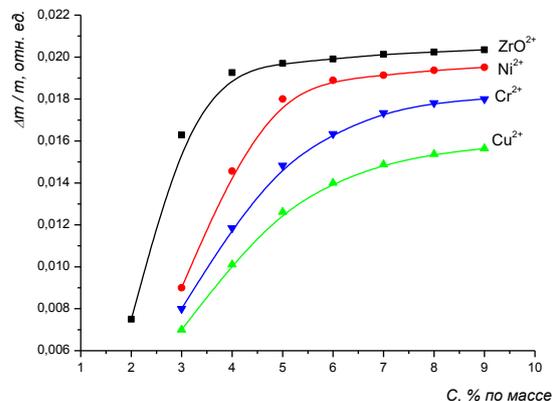
Как для алмаза, так и для КНБ образуется некоторое количество молекул олигомера, не экстрагируемых растворителем ни при комнатной температуре, ни при нагревании, что может свидетельствовать о хемосорбции молекул олигомера на поверхности СТМ.

Результаты соответствующих экспериментов приведены на рис. 4. В то время как общее количество адсорбированных силоксановых олигомеров в случае порошков алмаза оказалось большим, чем в случае порошков КНБ аналогичной зернистости, то для прочно связанных молекул связующего наблюдается противоположная картина.

В отличие от кривых на рис. 4, согласно которым адсорбция (обратимая и необратимая) силоксановых олигомеров из полярного растворителя на поверхности порошков алмаза и КНБ происходит, начиная с самых малых концентраций олигомера в растворе, для адсорбции из неполярного растворителя (рис. 5) существует нижний концентрационный предел.



а



б

Рис. 5. Изотермы адсорбции силоксанового олигомера из неполярного растворителя (бензол) на порошке алмаза АСМ 28/20 (а) и порошке КМ 28/20 (б)

Синтезированные силоксановые олигомеры проявляют достаточно высокую адсорбционную способность в контакте с поверхностью алмаза и КНБ. В данном случае активная адсорбция достигается без применения специальных технологических приемов, напри мер, нанесения покрытий на поверхность порошков.

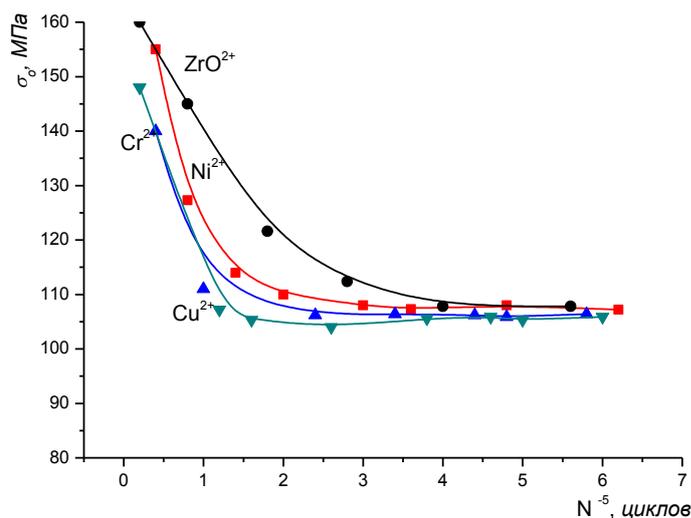


Рис 6. Усталостные кривые при циклическом нагружении алмазных зерен AC 100 400/315: при циклическом нагружении усилием 16 Н

Также было исследовано влияние модифицирующих довавок на удерживающую способность связки. При неизменном значении предела выносливости связки, показатель критического числа циклов нагружения до выпадения зерна из связки. $N_{кр}$. существенно образом зависит от вида модификатора. Так, диапазон $N_{кр}$ для алмазных зерен при использовании связующего, модифицированного ионами ZrO^{2+} , составляет 250–350 тысяч циклов нагружения, что почти в 1,6 раза больше, чем для того же связующего, модифицированного ионами Ni^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} , для которых диапазон лежит в интервале 90–140 тысяч циклов (рис. б). Полученные данные свидетельствуют

о том, что введение в качестве модификаторов ионов цирконии способствует более прочному закреплению алмазных зерен в связке. Это, в свою очередь, создает предпосылки для повышения стойкости алмазного инструмента.

Физико-механические характеристики композитов на основе силоксанового связующего и особенности контактного поведения полученных композитов в рабочей зоне

Общая характеристика физико-механических свойств композитов на основе силоксановых связующих представлена в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства композитов

Марка и зернистость абразива	Концентрация абразива	Предел прочности при сжатии, МПа	Твердость HRB	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	Модуль упругости, мПа 10 ⁻⁴	Микро-твердость, мПа
АСМ 40/28	12,5	122,5	89	0,29	3,9	1640
АСМ 40/28	25	131,1	96	0,33	4,1	1955
АС4 100/80	12,5	127,2	87	0,25	4,1	1570
АС4 100/80	25	143,8	101	0,21	3,8	1910
КМ 40/28	12,5	123,3	84	0,31	4,2	1870
КМ 40/28	25	135,0	93	0,35	4,4	2240
КМ 100/80	12,5	129,1	88	0,26	4,1	1770
КМ 100/80	25	147,3	98	0,22	4,3	2080

В целом, разработанные СТМ-содержащие композиты на основе силоксановых полимеров по уровню физико-механических свойств находятся на уровне, характерном для наиболее прочных абразивных композитов на полимерных связках, и превосходят керамические абразивные композиты.

Шлифование инструментальных и конструкционных материалов остается актуальной проблемой машиностроения. Техническая эффективность абразивного инструмента определяется сочетанием трех основных показателей:

- состояние поверхностного слоя обрабатываемых материалов (шероховатость, наличие и концентрация дефектов, функциональные характеристики);
- максимальная производительность шлифования, при которой состояние поверхностного слоя, сформированного в условиях интенсивного термомеханического воздействия, все еще остается удовлетворительным;
- износостойкость абразивного композита.

В ходе экспериментов мы оценивали все три упомянутых выше основных аспекта рабочего поведения разработанные СТМ-содержащих композитов.

Результаты экспериментов приведены на рис. 7. Полученные данные иллюстрируют два взаимосвязанных аспекта контактного поведения разработанных композитов: их способность к удалению максимального (при данном давлении прижима) припуска обрабатываемого материала и стойкость к смазочно-охлаждающей среде. Композиты на основе силоксановых полимеров продемонстрировали явное преимущество по сравнению к серийно выпускаемым композитам, содержащим порошок КНБ той же зернистости в равной концентрации.

Дополнительным фактором, способствующим проявлению большей режущей способности выступает микроструктура полученных композитов. Начиная с температурной области вблизи верхнего предела собственно полимеризации, и при более высоких температурах, соответствующих процессу твердофазного спекания-конденсации, силоксановый полимер пронизан капиллярными порами с характерными сечениями порядка 10^{-2} мкм.

Это позволяет композиту аккумулировать в поверхностном слое низкомолекулярные компоненты СОТС и эффективно переносить их в зону непосредственного контакта с обрабатываемым материалом. Высокая адгезионная активность разработанных связующих к порошкам СТМ позволяет значительно полнее реализовать потенциал зерен сверхтвердых абразивов. Эта особенность иллюстрируется рис. 8.

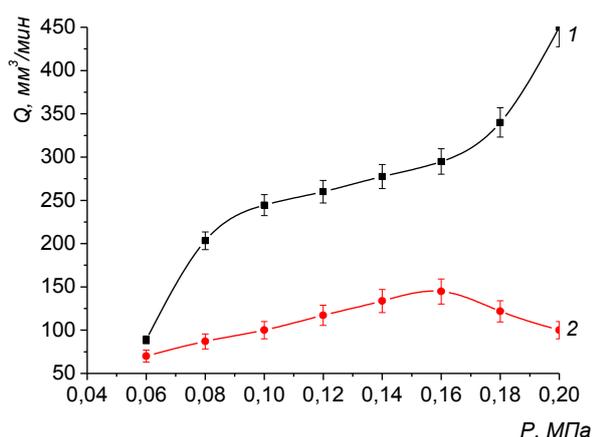


Рис. 7. Зависимость скорости съема стали Р6М5 от давления прижима инструмента в среде специальной СОТС на масляной основе: 1 – серийный композит, абразив – КВ 63/50; 2 – композит на основе силоксанового полимера, абразив – КВ 63/50

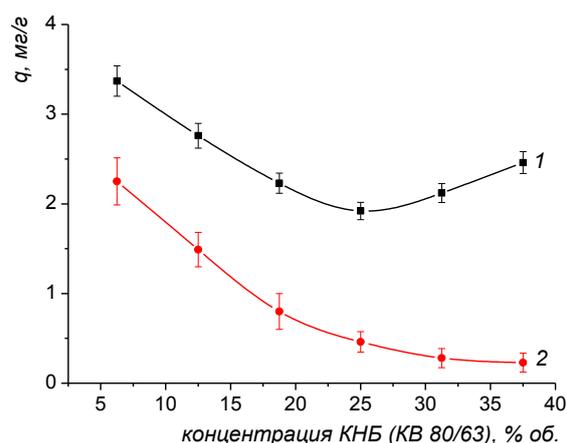


Рис. 8. Зависимость относительного расхода КВ 80/63 от концентрации абразива в инструментальном композите при шлифовании быстрорежущей стали Р6М5 (производительность – 600 мм³/мин): 1 – серийный композит на фенолоформальдегидном связующем; 2 – композит на основе силоксанового полимера

Важнейшим показателем работы абразивного инструмента является дефектность сформированных им поверхностей. Дефектность поверхности быстрорежущей стали Р6М5, подвергнутой шлифованию, оценивалась масс-спектроскопическим методом поверхность образцов обрабатывалась специальным веществом – зондом (использовался винилиденхлорид в сочетании с анаэробной отверждающей системой), после чего

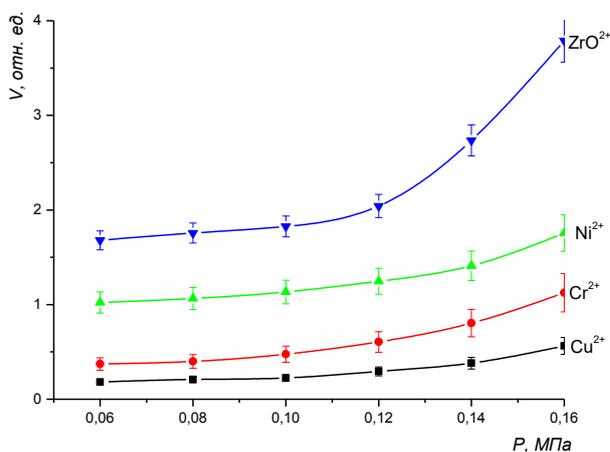


Рис. 9. Зависимость объема шлифовочных микротрещин в поверхностном слое стали Р6М5, подвергнутой шлифованию серийным композитом (1, 3) и композитом на основе силиконового полимера (2, 4) от давления прижима инструмента: 1, 2 – непосредственно после черного шлифования; 3, 4 – после финишной обработки

изготовлены алмазные шлифовальные круги различных форм на специальных силиконовых полимерных связках. В качестве абразива использовался алмазный порошок АС6 зернистостью 63/50 с покрытием зерен никелем.

Выводы

Синтезированы линейные силиконовые олигомеры на основе исходных циклических органосилоксанов и эфиров кремниевой кислоты с регулируемым молекулярно-массовым распределением (ММР). Исследованы процессы модифицирования силиконовых олигомеров ионами меди, хрома, никеля и ионом цирконила (ZrO^{2+}). Изучены кинетические закономерности структурообразования силиконовых полимеров. Исследованы особенности твердофазного спекания – конденсации силиконовых полимеров, как ненаполненных, так и наполненных порошками КНБ и алмаза. Прослежен переход химических связей, присущий силиконовым полимерам, в связи $-Si-O-$ аморфного диоксида кремния (1100 см^{-1}), как основного компонента силиконового связующего на глубокой стадии спекания – конденсации.

Проведены испытания шлифовального инструмента из КНБ на основе разработанных связующих при обработке закаленных сталей ШХ 15 и Р6М5. Инструментальные композиты, полученные при оптимальных технологических параметрах, обеспечивают повышение производительности обработки до 2-х раз при упругой схеме шлифования с уменьшением затрат КНБ в 1,8–2,5 раза. Показано также уменьшение дефектности поверхности закаленных сталей по шлифованным микротрещинам после шлифования разработанным композитом сравнительно с серийным инструментом до 3 раз.

незаполимеризованное вещество – зонд удалялось с поверхности, поскольку кислород воздуха блокирует работу отвердителя. В микротрещинах, напротив, происходил процесс отверждения винилиденхлорида. Его содержание, зафиксированное с помощью масс-спектрометра, прямо пропорционально количеству дефектов на обработанной поверхности. Результаты представлены на рис. 9.

Кривые 1 и 2 соответствуют оценке дефектности поверхности стали Р6М5, сформированной серийным и экспериментальным кругами соответственно, кривые 3 и 4 – дефектности поверхностного слоя тех же образцов, после удаления небольшого припуска в предельно мягких условиях (финишная обработка с целью уменьшения глубины дефектного слоя). Были

Розглянуто особливості структури та отримання, а також властивості абразивних композитів отриманих шляхом спікання-конденсації силосанових олігомерів.

Ключові слова: алмазний інструмент, поліорганосилоксани, низькотемпературна кераміка.

The deals with the structure, features of manufacturing and the properties of the abrasive composites obtained by condensation of siloxane oligomers.

Keywords: diamond tools, polyorganosiloxane, low-temperature ceramics.

Литература

1. Соколов Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. – М. – Л.: Химия, 1959.
2. H. Jacobson and W. H. Stockmayer Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems // J. Chem. Phys., 1950; **18**, p. 1600.
3. M. S. Beevers and J. A. Semlyen Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 5. Stereoisomeric cyclics in poly (phenylmethylsiloxane) equilibrates // Polymer, **12**(6), 1971, P. 373-382.
4. P. Wang and S. L. Wunder The effects of solution concentration on network properties of thin films of polyorganosiloxanes crosslinked in the solid state // Polymer, **38**(13), 1997, P. 3417–3421.

Поступила 24.05.13

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пашенко, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**, канд. техн. наук,
А. Н. Черненко, **Д.А. Савченко**

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

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПОЛЕ АДсорбЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАПОЛНИТЕЛЯ

Проанализирован механизм воздействия адсорбционно-активных центров поверхности наполнителя на структуру полимерной составляющей инструментальных полимерных композитов. Показана возможность повышения работоспособности абразивных композитов путем регулирования взаимодействия на межфазных поверхностях раздела.

Ключевые слова: абразивный полимерный композит, адсорбционное взаимодействие, адсорбционно-активные центры.

Введение

Принципиальная особенность полимерных материалов как связующих абразивного инструмента, отличающая их от металлов и неорганических стекол, заключается в высокой подвижности элементов структуры полимерных сеток в условиях зоны резания. Колебательное возбуждение сегментов макромолекул под действием поглощаемой теплоты приводит к деструкции полимерных связующих и формированию в контактной зоне активной технологической среды вследствие выделяющихся газообразных продуктов. Степень активности таких технологических сред относительно обрабатываемого материала и, следовательно, работоспособность инструмента в значительной степени определяются структурой полимерной сетки. Помимо химической природы использованного исходного мономера или олигомера важнейшим фактором, определяющим структуру отвержденного