

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пащенко, д-р техн. наук; **О. В. Лажевская**, **Д. А. Савченко**,
кандидаты техн. наук, **А. Н. Черненко**, **А. В. Малышев**

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

ФОРМИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ СИСТЕМЫ В–Р–О ДЛЯ СВЯЗУЮЩИХ СТМ-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Раскрыта методика получения неорганических олигомеров на основе производных фосфорной и борной кислот, пригодных для использования в качестве связующих для СТМ-содержащих композитов. Показаны способы регулирования молекулярно-массового распределения и конфигурации полученных олигомеров путем варьирования химического состава и содержания компонентов, температурного режима синтеза, времени выдержки, скорости охлаждения, ввода в реакционную среду органических активаторов с алкильной цепочкой различной длины.

Ключевые слова: борфосфатные олигомеры, керамические связующие, полимероподобные неорганические вещества, энергосберегающая технология.

Введение

В качестве основы новых связующих для изготовления композитов из порошков алмаза и КНБ, сочетающих преимущества абразивных инструментальных материалов на основе полимерных и керамических связок, были выбраны полимероподобные неорганические олигомеры системы В–Р–О. С помощью таких связующих можно получать абразивные композиты, которые по технологии изготовления аналогичны полимерным материалам, а по структуре и комплексу физико-механических свойств относятся к керамическим композитам. Функциональные свойства инструмента на таких связующих не уступают лучшим образцам кубонитового и алмазного инструмента на основе как полимерных, так и керамических связующих. Инструмент на подобном связующем можно использовать для замещения импортных аналогов на керамической связке, например, при обработке деталей авиационного двигателестроения из жаропрочных сплавов*. Технология получения подобных связующих лежит в основе одной из энергосберегающих технологий изготовления абразивных композитов.

Результаты исследований и их обсуждение

Неорганические олигомеры системы В–Р–О, используемые в качестве связующих для СТМ-содержащих композитов, получали путем взаимодействия ортофосфорной и борной кислот с модифицирующими добавками соответствующих солей металлов. В качестве добавок при получении связующего использовали соли цинка, калия, меди, бария и тонкодисперсный SiO₂.

* Новые перспективные абразивные инструментальные материалы для авиационной промышленности / Е. А. Пащенко, С. А. Кухаренко, В. Н. Бычихин, и др. // Инструментальный світ. – 2015. – № 1-4 (61–64). – С.80–84.

Первый путь получения связующего был связан с предварительным взаимодействием водных растворов ортофосфорной и борной кислот, последующим добавлением солей металлов и выдержкой реакционной системы для последующего совмещения связки с наполнителями перед формированием изделий. Для уменьшения газовой выделению и разогрева смеси до температуры 60 °С добавки солей в смесь водного раствора ортофосфорной и борной кислот вводили постепенно. Время выдержки составляло 24 часа. Однако вследствие газовой выделению объем реакционной смеси увеличивался в 2–3 раза.

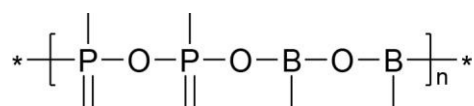
Усиленный гидролиз и газовыделение препятствовали образованию цепочечных олигомеров в реакционной смеси, преимущественно способствуя образованию тугоплавкого соединения ВРО₄, не пригодного в качестве связующего для композиционных материалов.

Для предотвращения такого нежелательного эффекта в качестве реакционной среды использовали гидроксилсодержащие олигомеры (в частности, расплав полиэтиленгликоля).

Для получения олигомеров растворяли ортофосфорную кислоту в расплаве полиэтиленгликоля при температуре 70 °С, после чего в расплав добавляли борную кислоту, предварительно частично дегидратированную в атмосфере сухого азота при температуре 60 °С. Затем вводили модифицирующие добавки (соли металлов) при температуре 100–300 °С. После выдержки (0,5–4 часа) образованные олигомеры охлаждали и промывали водой для удаления продуктов конденсации и полиэтиленгликоля.

В качестве продуктов реакции получали полимерообразные цепочечные молекулы в системе В–Р–О, стабилизированные относительно гидролитических процессов наличием ионов Cu, Ca, Zn, Ba.

В растворах борофосфатные олигомеры могут содержаться в виде линейных, циклических и разветвленных молекул. При использовании фосфатов и боратов металлов как составляющих реакционной системы равновесие смещается к образованию макромолекул с разветвленным строением. Строение линейных олигомеров можно представить в виде модели:



Молекулярно-массовое распределение олигомеров в исследуемых системах исследовали методом хроматографии. Результаты исследования особенностей взаимодействия борной и фосфорной кислот в среде полиэтиленгликоля при разном соотношении оксидов фосфора и бора показаны на рис. 1. При этом длина молекул $n = 2-9$.

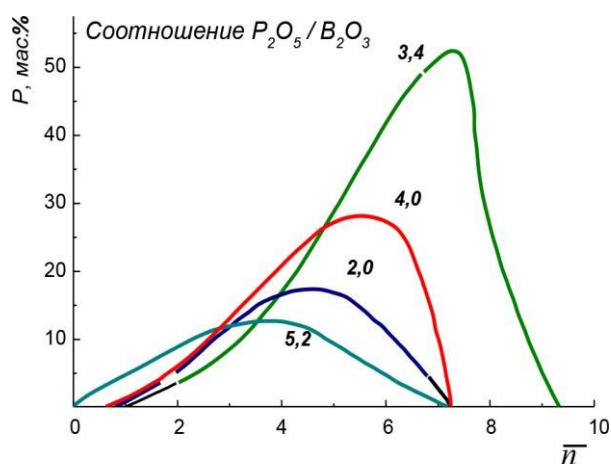


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение борофосфатных олигомеров, легированных ионами Ba^{2+} , в линейных молекулах различной длины при разном соотношении оксидов фосфора и бора

Для усиления возможности регулирования молекулярно-массового распределения получаемых олигомеров в реакционную среду вводили органические активаторы – алкиламины (кривые с соотношением P_2O_5/B_2O_3 5,2 и 3,4).

Из хроматограмм следует:

По мере уменьшения содержания ионов бора (до соотношения $P_2O_5/B_2O_3 = 4,0$) доля борофосфатов металлов с длинными цепями постепенно увеличивается вследствие уменьшения содержания борофосфатов с короткими цепями.

2. Наличие молекул с короткими цепями при низком содержании B_2O_3 свидетельствует, что в расплаве существует динамичное равновесие различных видов молекул. Если выдержка не слишком короткая, равновесие не зависит от природы исходного вещества. При малой продолжительности равновесие более резко смещается в сторону макромолекул с меньшей или большей молекулярной массой в зависимости от вводимых добавок – алкиламинов различной длины и ионов металлов.

3. Введение в реакционную систему органических активаторов (алкиламинов) позволяет в зависимости от длины алкильной цепочки направленно смещать положение максимума молекулярно-массового распределения к большей или меньшей молекулярной массе. Одновременное введение двух алкиламинов с алкильной цепочкой различной длины позволяет получить бимодальные молекулярно-массовые распределения молекул олигомеров.

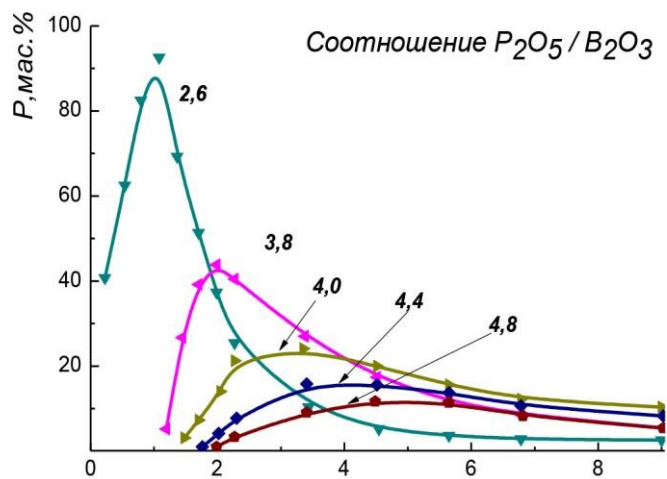


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение борофосфатных олигомеров, легированных ионами Zn^{2+}

В принципе близкие результаты были получены на стеклах систем, содержащих в качестве добавок K_2O и CuO .

Влияние соотношения P_2O_5/B_2O_3 на строение расплавов $ZnO-B_2O_3-P_2O_5$ показано на рис. 2.

Результаты этих исследований наиболее убедительно показывают сложную природу структурных изменений, происходящих при формировании неорганических полимероподобных веществ. В реакционных расплавах должны

произойти существенные структурные перегруппировки, включающие разрыв и перераспределение связей $P-O$ и $B-O$, чтобы содержащаяся в расплаве олигоэтиленгликоля смесь молекул борной и фосфорной кислот превратилась в линейные или разветвленные олигомеры.

Скорость охлаждения расплава также влияет на строение олигомеров и возможность их кристаллизации. В растворах борофосфатов систем с CaO и ZnO быстрое охлаждение и закалка способствуют нежелательной кристаллизации олигомеров.

Напротив, при быстром охлаждении растворов борофосфатов систем $BaO-P_2O_5-B_2O_3$, $CuO-P_2O_5-B_2O_3$, $K_2O-P_2O_5-B_2O_3$ образуются лишь частично закристаллизованные стекла. Хотя медленно охлаждаемые расплавы содержат пирофосфатные анионы и циклические молекулы борофосфатных олигомеров, продукты закалки представляют собой

смесь линейных борофосфатов. Вероятно, существенная стабильность таких стекол обусловлена более сложной структурой расплавов. При образовании кристаллической фазы, частично состоящей из пирофосфатных анионов, должны произойти глубокие структурные изменения, вследствие чего эти вещества менее склонны к кристаллизации, чем расплавы фосфатов, содержащие те же типы анионов, что и кристаллы.

Определены максимальные концентрационные границы, позволяющие получить гидролитично стабильные аморфные легкоплавкие связующие. В пересчете на соответствующие оксиды они составляют (мол.%): P_2O_5 – 35–85, B_2O_3 – 5–25, ZnO – 8–15, SiO_2 – 2–7, K_2O – 2–20, BaO – 2,5–8, CaO – 1,5–7, CuO – 3–15.

При превышении установленных границ образуются нестабильные системы, склонные к распаду с выделением тугоплавкого фосфата бора BPO_4 , не приспособленного к использованию в низкотемпературных процессах получения композитов.

Изучено влияние температуры нагрева расплава на процессы получения и строение олигомерных веществ в системе В–Р–О. Проведен термогравиметрический анализ расплавов

и водных растворов борофосфатных олигомеров (рис. 3).

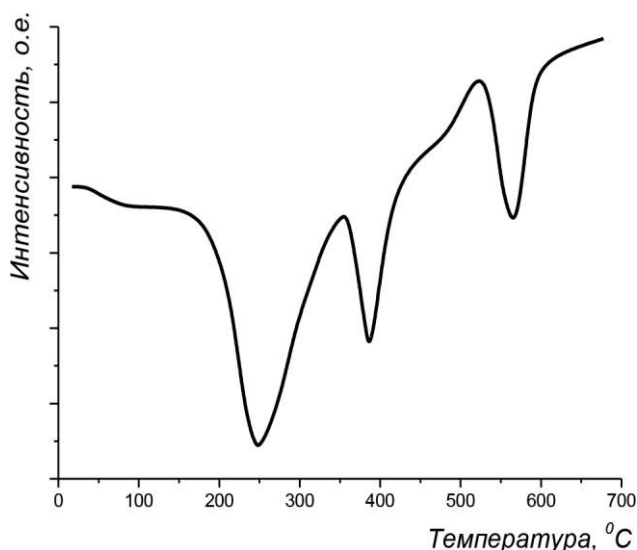


Рис. 3. Термограмма олигомеров систем K_2O – P_2O_5 – B_2O_3 , синтезированных в среде полиэтиленгликоля

Согласно термограммам, основные процессы удаления физически и химически связанной воды происходят примерно в одном температурном интервале. Эндотермические эффекты при температуре 120 °С сопровождаются потерей массы 6 и 4,5% (для систем K_2O – P_2O_5 – B_2O_3 и BaO – P_2O_5 – B_2O_3). Значительная потеря массы олигомеров в процессе формирования стекол происходит при температуре 340–370 °С и составляет соответственно 5,5 и 4% соответственно.

Существенный эндотермический эффект при температуре 550 °С, очевидно, связан с образованием аморфного борофосфатного продукта.

Согласно результатам изучения молекулярно-массового распределения полученных при различной температуре олигомеров, существует температурный интервал синтеза, составляющий 170–270 °С при атмосферном давлении, который обеспечивает линейное строение полимероподобных цепочек в системе В–Р–О. При более низкой или более высокой температуре полученные олигомеры содержат значительное количество разветвленных макромолекул. Такие связи демонстрируют слишком высокую скорость повышения вязкости при формировании композита.

Таким образом, в высококонцентрированных растворах боратов и фосфатов возможны два принципиально отличные направления протекания процессов. Первое, желательное для синтеза олигомеров, пригодных в качестве связующих для порошков СТМ и тугоплавких соединений, состоит в образовании полимероподобных цепочечных молекул в системе В–Р–О, стабилизированных относительно гидролитических процессов наличием ионов Cu , Ca , Zn , Ba .

Другой путь реакции приводит к ускоренному гидролизу с преимущественным образованием тугоплавкого соединения BPO_4 . Такие системы не пригодны для использования в качестве связующих. Для предотвращения нежелательного пути в качестве реакционной среды использовали гидроксилсодержащие олигомеры, в частности, полиэтиленгликоль. Молекулярно-массовое распределение и конфигурацию получаемых олигомеров регулировали путем подбора оптимального химического состава и количества вводимых солей, ввода в реакционную среду органических активаторов – алкиламинов с алкильной цепочкой различной длины, а также регулирования температурного интервала синтеза, времени выдержки и скорости охлаждения расплава.

Розкрито методу отримання неорганічних олігомерів на основі похідних фосфорної та борної кислот, придатних для використання як зв'язуючих для НТМ-вмісних композитів. Показано способи регулювання молекулярно-масового розподілу і конфігурації отриманих олігомерів шляхом варіювання хімічного складу та вмісту компонентів, температурного режиму синтезу, часу витримання, швидкості охолодження, введення до реакційного середовища органічних активаторів з алкільним ланцюгом різної довжини.

Ключові слова: борофосфатні олігомери, керамічні зв'язуючі, полімероподібні неорганічні речовини, енергозберігаюча технологія.

FORMATION A MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF OLIGOMERS B-P-O SYSTEMS TO BONDING MATRIX OF SHM-CONTAINING COMPOSITES

The data on the method of receiving of inorganic oligomers based on derivatives of phosphoric and boric acids suitable for use as binders for STM-containing composites are presented. The effect of regulation of the molecular weight distribution and configuration of obtained oligomers by varying the chemical composition and contents of components, the temperature of synthesis, holding time and cooling rate, introducing of organic activators with different alkyl chain lengths are shown.

Key words: borofosfatnye oligomers, ceramic binders, polymer-inorganic materials, energy-saving technology.

Поступила 06.06.16

УДК 621.713

Ю. Д. Филатов¹, В. И. Сидорко¹, доктора технических наук; **С. В. Ковалев¹,
В. А. Ковалев², О. Я. Юрчишин²**, кандидаты технических наук; **А. Г. Ветров¹**

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²НТУУ «Киевский политехнический институт», Украина

ТОЧНОСТЬ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЕТАЛЕЙ ОПТИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ ПРИ ПОЛИРОВАНИИ

Исследованы закономерности образования формы обрабатываемой поверхности прецизионной детали при полировании. На основе обобщенной физико-статистической модели образования и удаления частиц шлама, а также метода усреднения относительной скорости перемещения инструмента и детали получены зависимости съема обрабатываемого материала, характеризующие эволюцию формы полированной поверхности и отклонение от плоскостности.

Ключевые слова: формообразование, полирование, плоскостность.