



ПАЩЕНКО

Євген Олександрович – доктор технічних наук, завідувач відділу технологій формування структурованих інструментальних композитів Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

АДАПТИВНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ З НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ: СТРУКТУРНА ДИНАМІКА ТА КОНТАКТНА ПОВЕДІНКА

**Стенограма доповіді на засіданні
Президії НАН України 16 листопада 2022 року**

У доповіді наведено отримані в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України результати фундаментальних та прикладних досліджень, завдяки яким виявлено невідомі раніше механізми динамічних структурних перетворень, що визначають адаптивний характер швидких зворотних змін будови композитів у зоні різання. Це стало науковим підґрунтям для створення нового покоління інструментальних абразивних матеріалів з алмазу та кубічного нітриду бору для формування поверхневих шарів критично важливих деталей та виробів, зокрема в галузі авіаційного двигунобудування.

Шановний пане президенте!

Шановні члени Президії!

Тема моєї доповіді пов'язана зі створенням адаптивних полімерних композитів з надтвердих матеріалів. Фактично йдеться про абразивні матеріали з принципово новими властивостями і принципово новим механізмом взаємодії з поверхнею оброблюваних матеріалів.

Абразивні матеріали – це дуже давній винахід людства, перші кам'яні шліфовані знаряддя відомі ще з епохи палеоліту. І дотепер абразивний інструмент зберігає свою значущість, оскільки використовується практично в будь-якому сучасному виробництві. Ця галузь дуже консервативна, але інтерес до неї з боку промисловців лише зростає, що не в останню чергу зумовлено величезними обсягами світового ринку абразивних матеріалів.

Проте сьогодні дослідження за цим напрямом звелися практично до підбору матеріалів, необхідних для того чи іншого виробничого процесу, тобто в цій науковій галузі спостерігається період певного застою. Тому ми з колегами зробили спробу на-

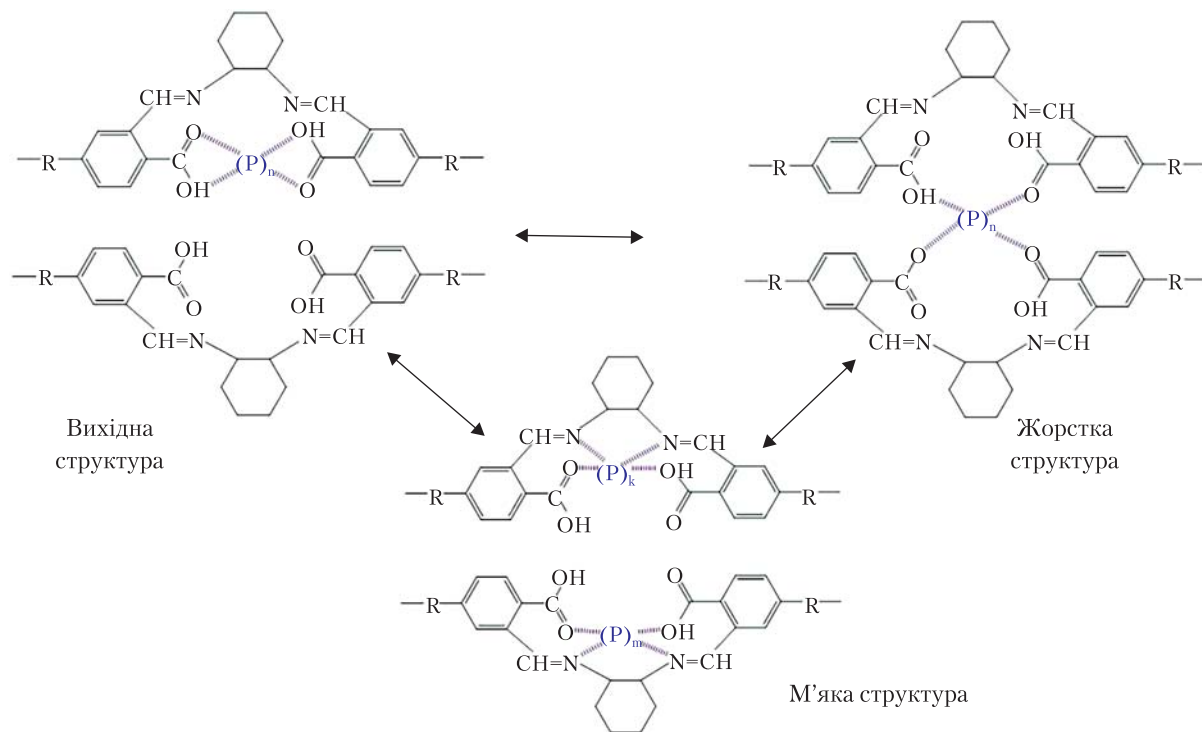


Рис. 1. Структурні фрагменти з властивостями молекулярних автоматів у складі полімерного зв'язуючого

дати нового дихання цій тематиці, змістивши акценти з пошуку нових складів абразивних матеріалів на пошук нових механізмів їхньої експлуатаційної поведінки.

Отже, йдеться про адаптивні матеріали. Загалом поняття «адаптивність» дуже поширене в науці. Зазвичай його використовують стосовно різноманітних біологічних систем, починаючи з клітинних органел і завершуючи складними екологічними системами. У нашому випадку адаптивність стосується полімерів та композиційних матеріалів на їх основі. Їхня адаптивна поведінка виявляється в здатності до швидких зворотних структурних переходів між двома чи кількома дозволеними квазістабільними станами у відповідь на зміни певних сигналів ззовні. Тобто такі структурні переходи мають виражений пороговий характер, зумовлений зміною зовнішнього впливу механічної, електричної, магнітної природи, або зміною інтенсивності вібрацій, або іншими чинниками, які спричиняють відповідну зміну макроскопічних властивостей матеріалу.

Вивчення полімерних адаптивних матеріалів — доволі нова тематика, наскільки мені відомо, ми взагалі першими почали створювати подібні полімерні системи. Звичайно, з огляду на недостатність напрацьованого матеріалу класифікувати адаптивні абразивні системи скоріш за все ще зарано, однак уже зараз можна виокремити такі дві групи механізмів адаптивності цих матеріалів: 1) гетерогенні механізми, засновані на перемиканні структур координаційних сполук в об'ємі полімеру або на перемиканні хемосорбційних зв'язків полімеру з поверхнею частинок наповнювачів; 2) гомогенні механізми, пов'язані насамперед з оберненим перемиканням квазістаціонарних просторових розподілів нековалентних зв'язків у всьому об'ємі полімеру як гомогенному середовищі.

І хоча гомогенні механізми адаптивності є насправді більш загальними і лежать в основі практично всіх явищ такого роду, в цій доповіді головну увагу ми зосередимо на гетерогенних механізмах адаптивної поведінки полімерів, основні принципи якої ґрунтуються на пе-

ремиканні структур координаційних сполук, вшитих у будову полімерних ланцюгів.

На рис. 1 для прикладу наведено принцип дії одного з таких полімерів, який можна назвати молекулярним автоматом. У цьому випадку ядром координаційної сполуки є нанокластер фосфору, а сигналом ззовні були зміни інтенсивності ультразвукових вібраційних коливань. Перехід від вихідної до жорсткої структури відбувається досить швидко — приблизно за 10^{-3} — 10^{-4} с, а якщо інтенсивність вібрацій ще більше зростає, досягаючи певного порогу, сполука набуває м'якої структури, переходячи в гнучкий еластичний стан.

Слід зазначити, що вибір сполуки з нанокластером фосфору у складі не випадковий. Ми досліджували багато різних систем, насамперед з металами, але, як з'ясувалося, найбільш ефективними з них з точки зору адаптивних структурних переходів є саме сполуки фосфору, почасти силіцію або їх комбінації.

Однак для створення адаптивних полімерів недостатньо лише вдало підібрати потрібний склад чи синтезувати координаційні сполуки, здатні полімеризуватися і змінювати структурні форми. Для того, щоб реалізувати адаптивний механізм, нам довелося шукати нові підходи до структурування подібних систем.

Дослідження полімерів під високим тиском розпочалися у світі досить давно, і спочатку спостерігався сплеск інтересу з боку дослідників до цієї тематики, але згодом він зійшов нанівець. Ми пішли іншим шляхом. Ідея полягала в тому, щоб застосувати високий тиск до вихідних олігомерів. Технічно це не таке просте завдання, нам довелося створювати спеціальне обладнання. Проте, якщо просто помістити олігомер в умови високого тиску, він екстрадується, і далі з ним уже нічого не можна зробити. Тому ми розробили оснастку з деформівними елементами, що дало змогу надавати олігомери, зокрема олігомери у вигляді в'язких смол, тиску 1–2 ГПа, що для полімерів, з огляду на їх високу молекулярну рухливість, є дуже великим тиском.

На спектрах комбінаційного розсіювання (рис. 2) добре видно, що вихідний олігомер

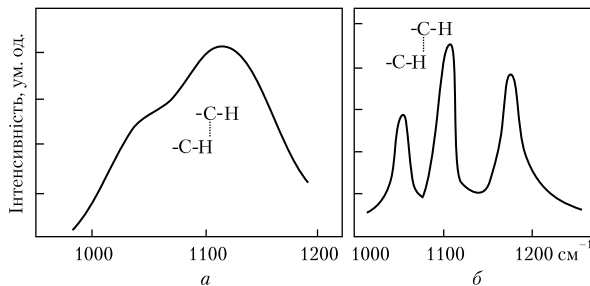


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання вихідного олігомеру (а) і олігомеру після його обробки тиском (б)

(рис. 2а) дає широку розмиту смугу, а олігомери, які зазнали впливу високого тиску, — кілька вузьких піків з вираженою асиметрією, що свідчить про утворення певних доменних структур у матеріалі. Такі самі результати ми отримали і методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Отже, під тиском в олігомерному зв'язуючому створюється впорядкований стан нековалентних зв'язків.

Загальна технологічна схема зазначеного підходу виглядає приблизно так: беремо дрібнодисперсний носій, наприклад хлорид натрію, наносимо на нього плівку полімеру завтовшки 200–500 нм і піддаємо його високому тиску. При цьому лімітуючим фактором для подальшого підвищення тиску є здатність оснастки запобігати екструзії олігомеру. Потім NaCl завдяки його добрій розчинності легко видаляється промиванням водою, а гідрофобний олігомер залишається, зберігаючи всі ті структурні особливості, яких він набув після обробки високим тиском. Далі на основі таких олігомерів ми синтезували полімер, здатний до адаптивних структурних перетворень.

Зокрема, під дією ультразвукових коливань змінної потужності в такому полімері ініціюються зворотні структурні переходи (рис. 3). З підвищенням інтенсивності ультразвукових вібрацій вихідна структура полімеру переходить у більш жорстку структуру — модуль пружності зростає більш ніж удвічі.

Методом раманівської спектроскопії ми дослідили еволюцію одиничного домену жорсткого структурного стану полімеру, який

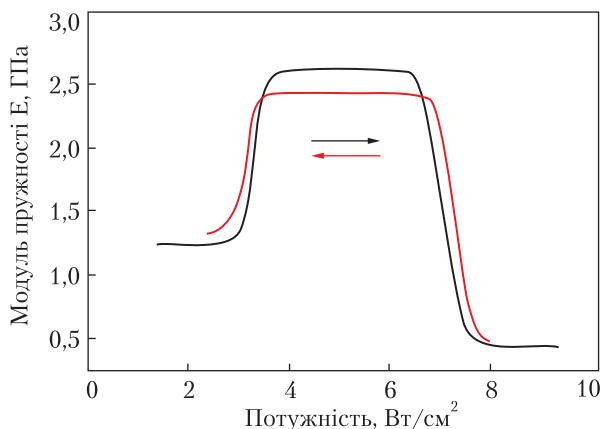


Рис. 3. Ініціювання зворотних структурних переходів у полімері під дією ультразвукових коливань змінної потужності

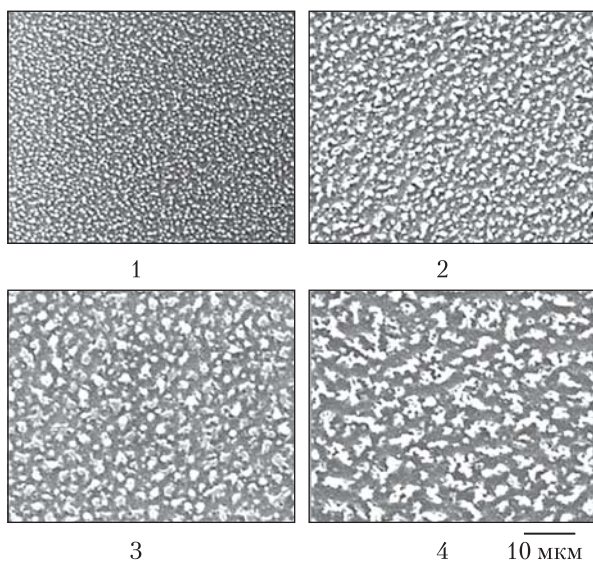


Рис. 4. Текстура поверхні адаптивного композиту на різних стадіях структурних змін



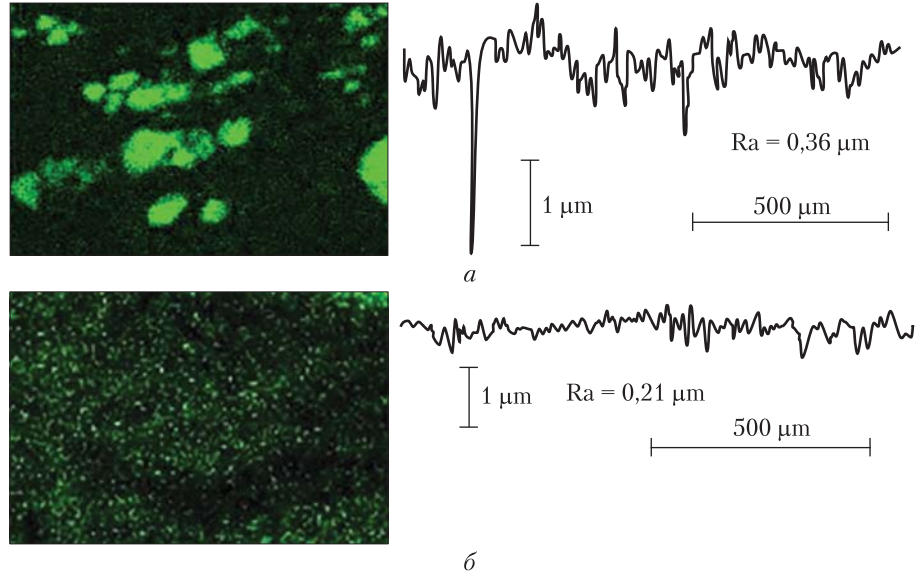
Рис. 5. Якісні відмінності шорсткості поверхні, сформованої звичайним інструментом (зліва) та інструментом з адаптивних полімерних композитів

утворюється під дією ультразвукових вібрацій. Так само на різних стадіях структурних змін змінюється і текстура поверхні полімеру (рис. 4), що свідчить про те, що адаптивна поведінка матеріалу позначається навіть на макроскопічному рівні. І тут слід ще раз підкреслити, що ці структури динамічні — вони утворюються під впливом ультразвуку, змінюються зі зростанням інтенсивності вібрацій, але після зникнення такого зовнішнього впливу дуже швидко повертаються до вихідного стану.

Загалом весь цей цикл досліджень ми проводили в контексті вирішення завдань, які поставили перед нами колеги з підприємств вітчизняного авіаційного двигунобудування. А у них ці проблеми виникли через надзвичайну важливість відповідності основних робочих характеристик деталей, які вони виробляють, вимогам їх експлуатації. Насамперед це стосується прецизійних виробів з важкооброблюваних матеріалів, зокрема лопаток турбореактивних двигунів, які зроблені з нікелевих сплавів і працюють у гарячій зоні турбіни. Йдеться про процес шліфування під час виготовлення таких лопаток. В принципі шліфування завжди вносить у поверхневий шар оброблюваного матеріалу певні дефекти. Фахівці навіть вважають його злом, яке неможливо оминати.

Нормальна експлуатаційна поведінка звичайного абразивного композиту на полімерній зв'язці полягає в тому, що чим більша глибина різання, тим сильніший контакт полімеру з оброблюваним матеріалом і тим більше виникає дефектів як унаслідок дії підвищених температур, так і через появу надлишкових зсувних напружень. Однак у разі використання абразивного інструменту з адаптивних полімерних композитів механізм його контактної поведінки принципово інший. Завдяки адаптивним переходам у полімерній зв'язці алмазні зерна здатні утворювати рівновисотний різальний ансамбль, який працює як єдине ціле. Тобто в процесі роботи інструменту відбувається перехід до жорсткого стану, а якщо і далі підвищується навантаження на алмазні зерна, полімер переходить до третього, більш еластичного стану.

Рис. 6. Вплив динамічної поведінки полімерних зв'язок (*a* — звичайна; *b* — адаптивна) на структурний стан оброблених поверхонь жароміцного сплаву



При цьому вплив адаптивної поведінки абразивних композитів на особливості обробленої поверхні та експлуатаційні характеристики деталей дуже значний, що можна продемонструвати на прикладі шорсткості поверхні (рис. 5). Для жароміцних нікелевих сплавів після застосування адаптивного абразивного інструменту на оброблюваній поверхні матеріалу щільність дислокацій, які по суті є зародками майбутніх тріщин, значно менша, ніж у разі використання традиційного інструменту, навіть високого класу від фірм-лідерів з його виробництва. Цікаво, що в стружці, яку знімає з поверхні оброблюваного матеріалу алмазний різальний інструмент з адаптивними композитами, навпаки, щільність дислокацій виявилася досить високою.

Дослідили ми також і динаміку зміни сили різання при застосуванні звичайних і адаптивних композитів (рис. 6). У разі звичайних полімерних зв'язок розподіл пульсацій сили різання є дуже нерівномірним (рис. 6а), тоді як полімерний адаптивний композит нашої розробки демонструє напрочуд рівномірно розподілених у просторі і часі вплив на оброблювані поверхні (рис. 6б), що, звичайно, сприяє поліпшенню втомних характеристик деталей. Було також показано, що використання шліфувального інструменту з адаптивними композитами

на порядок знижує ймовірність раптового катастрофічного руйнування деталей, а це дуже важливий показник для авіаційної техніки. Дослідження методом месбауерівської спектроскопії субзеренної будови поверхні сплавів після шліфувальної обробки адаптивним абразивним інструментом засвідчили різке зниження вмісту малокутових границь між зернами, що є головною запорукою втомної довговічності виробів.

На завершення хотів би зазначити, що адаптивними інструментами нашої розробки можна обробляти не лише металеві сплави. Так, ми застосували їх для шліфування поверхні полікристалічного кремнію, який використовують для виготовлення панелей для сонячних електростанцій. Ці роботи ми виконували в рамках проєкту з відомою французькою компанією Total і отримали дуже позитивні результати. Виявилось, що на стадії тонкого шліфування можна прибрати більшість дефектів, сформованих на поверхні кремнію на попередніх етапах виробництва.

Отже, експериментально підтверджено високу ефективність застосування інструментів з адаптивних абразивних композитів для оброблення різних класів технічно важливих матеріалів, значне зниження концентрації дефектів у поверхневих шарах, поліпшення комплексу

параметрів мікрогеометрії поверхні, підвищення експлуатаційної довговічності. Розроблені та виготовлені в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України адаптивні абразивні композити та інструменти на їх основі впроваджено на таких українських підприємствах, як ДП «Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро «Прогрес» ім. акаде-

міка О.Г. Івченка», ДП «Луцький ремонтний завод «Мотор», ПрАТ «Гідросила АПМ», ДП «Науково-виробничий комплекс газотурбобудування «Зоря» — «Машпроект».

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

Evgen O. Pashchenko

*V. Bakul Institute for Superhard Materials
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5545-5780>

ADAPTIVE POLYMER COMPOSITES OF SUPERHARD MATERIALS:
STRUCTURAL DYNAMICS AND CONTACT BEHAVIOR

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, November 16, 2022

The report presents the results of fundamental and applied research obtained at the V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, thanks to which previously unknown mechanisms of dynamic structural transformations, which determine the adaptive nature of rapid reverse changes in the structure of composites in the cutting zone, were discovered. This became the scientific basis for the creation of a new generation of tool abrasive materials from diamond and cubic boron nitride for the formation of surface layers of critically important parts and products, in particular, for aircraft engine construction.