

За оцінками величин  $k_{\text{алм}}$  і  $k_{\text{граф}}$ , хімічна активність  $sp^2$ -гібризованого вуглецю в реакції з киснем більша, ніж у алмазу, при  $T = 784 \text{ K}$  у 3,5 рази, при  $T = 793 \text{ K}$  – у 4,2 рази.

#### Висновки

Із залежності константи швидкості окислення зразків від вмісту в них  $sp^2$ -гібризованого вуглецю оцінено окремо константи швидкості окислення алмазу і неалмазного вуглецю. В інтервалі температур 703–823 K швидкість окислення неалмазного нановуглецю до 4 разів вища, ніж у алмаза. Показано, що кінетичні параметри окислення зразків, одержаних механічним змішуванням зразків із різним вмістом  $sp^2$ -гібризованих атомів карбону, є адитивними величинами параметрів цих зразків.

*Впервые при исследовании кинетики окисления порошков наноалмазов, различающихся по содержанию  $sp^2$ -гибризованных атомов углерода, с использованием модели образца «алмаз в цилиндрическом стаканчике» и гравиметрическим методом контроля за процессом получены отдельно константы скорости окисления алмаза и неалмазного углерода, неосложненные влиянием массопереноса, и обнаружено, что в интервале температур 703–823 K скорость окисления  $sp^2$ -гибризованных атомов углерода до 4 раз больше, чем у алмаза.*

*Ключевые слова: наноалмазные порошки, окисление, кинетика,  $sp^2$ -гибризованные атомы углерода, константа скорости.*

*First at research of kinetics of oxidization of nanodiamond powders, that differ in content of  $sp^2$ - of annealing atoms of carbon, with the use of standard model "diamond in cylindrical glass" and by the gravimetric method of control after a process. The constants of oxidation rate are separately got oxidizations of diamond and undiamond carbon, that is not complicated by influence of mass transfer, and it is educed that in the interval of temperature 703–823 K speed of oxidization of  $sp^2$ - of annealing atoms of carbon is to 4 times more than to the diamond.*

*Key words: nanodiamond powders, oxidation, kinetics,  $sp^2$ - of annealing atoms of carbon, constant of oxidation rate.*

#### Література

1. Влияние методов извлечения наноалмазных порошков на их физико-химические свойства / Г. П. Богатырева, Г. С. Олейник, М. А. Маринич и др. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 3.
2. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга, и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №5.
3. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления / Г. П. Богатырева, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Кузьмич // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: – Сб. науч. тр. – 2004. – Вып. № 6 – С. 107–110.

*Надійшла 19.05.11.*

УДК 621.921:547.639

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

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

#### АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЕ АБРАЗИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, СПОСОБНЫХ К САМООРГАНИЗАЦИИ

*В статье рассматриваются особенности структуры и свойств абразивных композитов на полимерных связующих, способных к структурной самоорганизации в контактной зоне.*

*Ключевые слова: полимерный композит, абразив, самоадаптация.*

#### Введение

Абразивные композиты на полимерных связках представляют собой один из основных видов расходных материалов в современной промышленности. Эта позиция сохранится за ними в обозримом будущем. Традиционная точка зрения состоит в том, что в области абразивных материалов научные

исследования играют подчиненную роль относительно прикладных и коммерческих аспектов. Это верно постольку, поскольку разработчики и пользователи остаются в рамках традиционного подхода.

При таком подходе инструментальный материал рассматривается как пассивный передатчик энергии привода на обрабатываемую поверхность. Основными критериями оптимизации состава и структуры композита являются показатели механической прочности материала связки. В этом случае единственная, по существу, задача шлифования – максимальная производительность при высокой стойкости инструмента и минимальном повреждении обработанной поверхности – распадается на три не связанных между собой проблемы. При этом очевидные методы решения каждой из них прямо вредят решению двух других. Возникает замкнутый круг, который не может быть разорван путем тривиальной инженерной оптимизации, т.е. подбором соотношения подач, расхода СОЖ, твердости связки, концентрации, формы, размера и прочности зерен абразива.

Следствием изложенного является ситуация, когда спрос на абразивные композиты велик и продолжает повышаться, а потолок их возможности остановился на уровне 80-х годов прошлого века. Выход может быть связан с использованием композитов, не подчиняющихся очевидной взаимосвязи структуры, свойств и контактного поведения. Такая взаимосвязь для традиционных композитов проявляется в неотвратимом увеличении площади контакта связки с обрабатываемой поверхностью при повышении скорости съема припуска. Альтернативное решение – разработать самоорганизующиеся композиты, способные к адаптивному поведению в контактной зоне. В данном случае речь идет о способности к обратимому локальному повышению жесткости в пятнах непосредственного контакта (рис. 1).

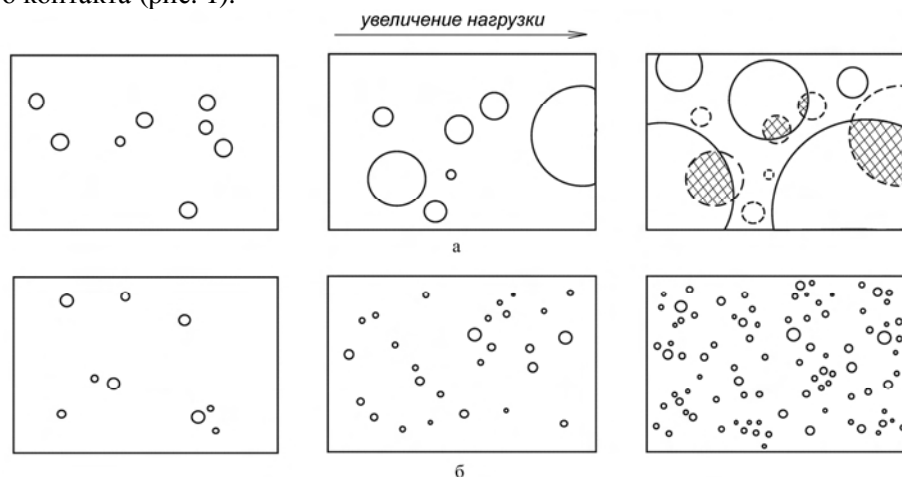




Рис. 1. Нормальная проекция произвольного участка контакта абразивной и обрабатываемой поверхностей в случае традиционного (а) и самоадаптирующегося (б) абразивного композита. ○ – мгновенные элементарные пятна контакта;  – участки, на которых обрабатываемая поверхность подвергается повторному воздействию прежде, чем успеет рассеять энергию, полученную в момент предыдущего контакта (  ) с микровыступом абразивной поверхности

Численная имитация в хорошем согласии с экспериментом показывает, что при использовании традиционных композитов велика доля обрабатываемой поверхности, попадающей в следующее пятно мгновенного контакта прежде, чем успеет рассеять тепловой импульс от предыдущего. Адаптивный композит демонстрирует качественно отличное поведение.

#### Экспериментальные результаты

Для получения адаптивных композитов использовали органические и элементоорганические мономеры и олигомеры с различными наполнителями. В качестве абразива применяли порошки алмаза и КНБ. По нашему опыту, адаптивность достигается не столько за счет особого, эксклюзивного состава, сколько за счет особой молекулярной архитектуры композитов. Микроскопические механизмы адаптивности могут быть различными. В любом случае необходимо ввести в структуру композита участки, обладающие свойствами своеобразного молекулярного реле, т.е. способные обратимо переключаться между состояниями с различной жесткостью при изменении условий в зоне резания. Также участки могут представлять собой либо сегменты полимера, непосредственно связанные с поверхностью наполнителя, либо структурные элементы в объеме молекулярной сетки отвержденного связующего (рис. 2).

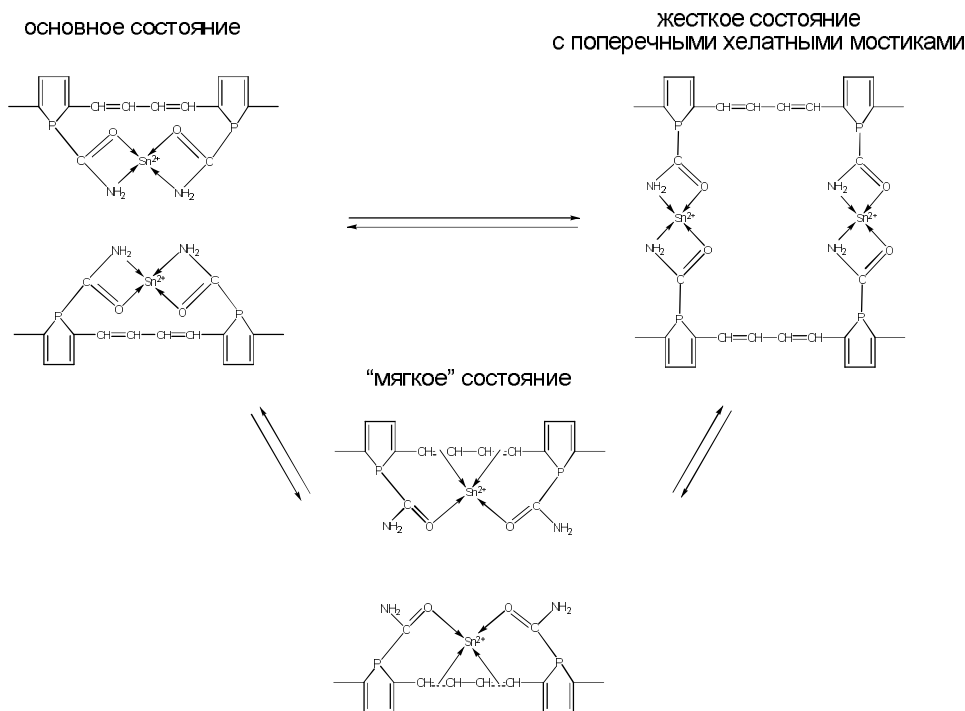


Рис. 2. Адаптивные структурные переходы в объеме отвержденного связующего – полифосфола, содержащего хелатные комплексы  $Sn^{2+}$

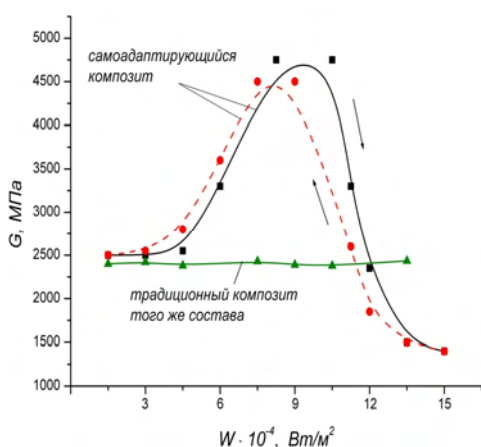


Рис. 3. Обратимое изменение жесткости композитов при различной интенсивности внешнего воздействия:  $G$  – модуль упругости композита;  $W$  – мощность воздействующего ультразвука

Рассмотрим подробнее второй случай. Образцы материала различной жесткости можно стабилизировать путем закалки и исследовать акустическим методом (рис. 3).

Мощность ультразвука в исследуемом случае имитирует поток энергии, воздействующий на абразивный композит в зоне резания. Три уровня жесткости соответствуют трем состояниям отвержденного связующего. В реальном масштабе времени явления самоорганизации могут быть зафиксированы оптически. Образцы композитов подвергали нагружению по схеме "давление + сдвиг" и фиксировали обратимые изменения коэффициента пропускания

в видимом диапазоне (рис. 4).

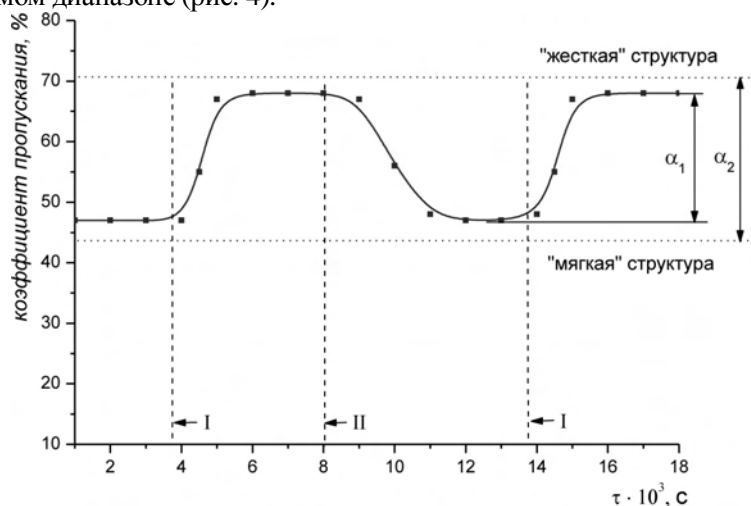


Рис. 4. Кинетика обратимых структурных переходов в адаптивном композите

Удобным индикатором структурного состояния полимера оказались спектры ЯМР для ядер атомов фосфора (рис. 5).

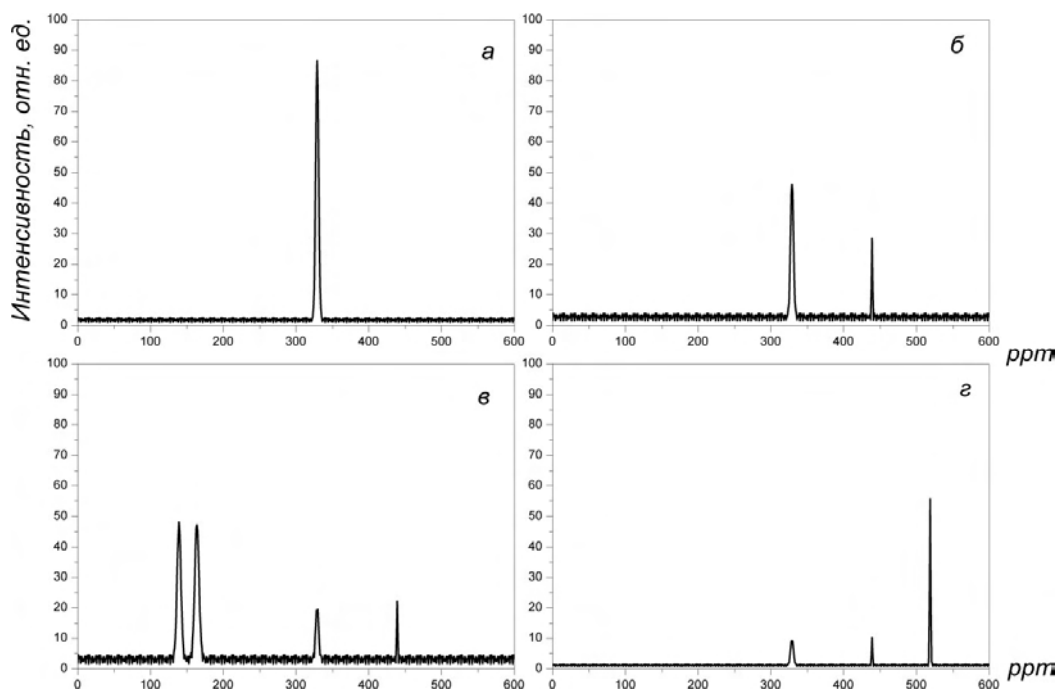


Рис. 5. Спектры ЯМР для P31 в составе полимеров в различных состояниях: а – исходный полифосфол; б – полифосфол, содержащий хелатные комплексы Sn<sup>2+</sup> в основном состоянии; в – полифосфол с поперечными хелатными мостиками («жесткое» состояние); г – полифосфол в «мягком» состоянии

Жесткое состояние полимера, обусловленное образованием поперечных мостиков между усилиями, проявляется в виде сдвоенного пика, компоненты которого сохраняют равную интенсивность. Обнаружена убедительная линейная корреляция между интенсивностью пиков ЯМР для P<sup>31</sup> и модулем упругости образцов полимера в соответствующем состоянии (рис. 6).

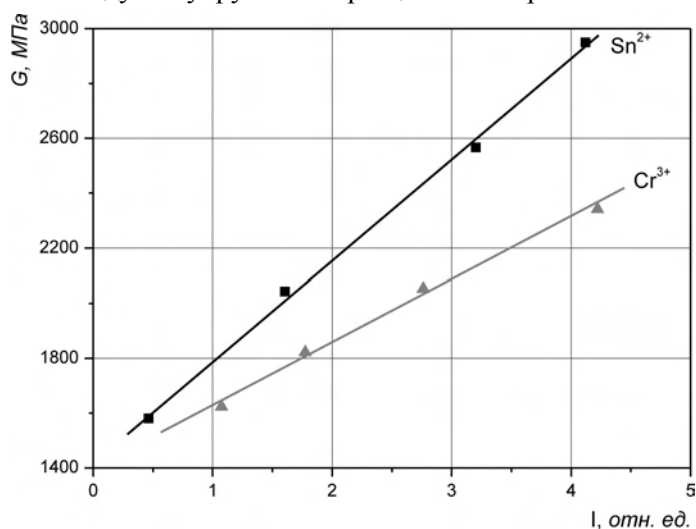


Рис. 6. Корреляция содержания поперечных хелатных мостиков в полимере (данные ЯМР) с модулем упругости

Помимо межцепных поперечных мостиков основной вклад в прочностные свойства и особенности поведения полимера вносит нековалентное взаимодействие, а именно водородные взаимосвязи амидных групп. Согласно данным ИК-спектроскопии их вклад преобладает в основном состоянии полимера. В жестком состоянии он уменьшается, однако в этом случае работают значительно более прочные хелатные поперечные мостики. В «мягком» состоянии хелатные мостики отсутствуют и в то же время пространственная плотность водородных связей также резко снижается.

Поскольку предлагается рассматривать способность к самоорганизации, проявляющуюся как адаптивное поведение в качестве нового свойства абразивных композитов, логично было бы выдвинуть также количественный критерий,

позволяющий сравнивать адаптивные материалы. На основании накопленных опытных данных в качестве такого критерия можно предложить

$$a = \frac{G_h - G_s}{\Delta t},$$

где  $G_h$ ,  $G_s$  – модуль упругости «жесткого» и основного состояния материала соответственно,  $\Delta t$  – продолжительность перехода между состояниями.

Возможность оптимизации связующего одного состава по адаптивной способности образуемого им полимера иллюстрирует таблица 1. На основе исходного мономера – диэтинильного производного фосфола – путем форполимеризации в растворе при различной концентрации агента передачи цепи были получены олигомеры различной молекулярной массы. Далее из них были получены идентичные по составу полимеры и для них определена адаптивная способность ( $a$ ).

**Таблица 1. Зависимость адаптивной способности композита от молекулярной массы связующего**

Молекулярная масса олигомера	952	1045	1186	1295	1448
Модуль упругости в основном состоянии, МПа	1840	1625	2130	2055	1940
Адаптивная способность, МПа·с <sup>-1</sup> ·10 <sup>-6</sup>	0,55	1,03	1,54	1,88	1,40

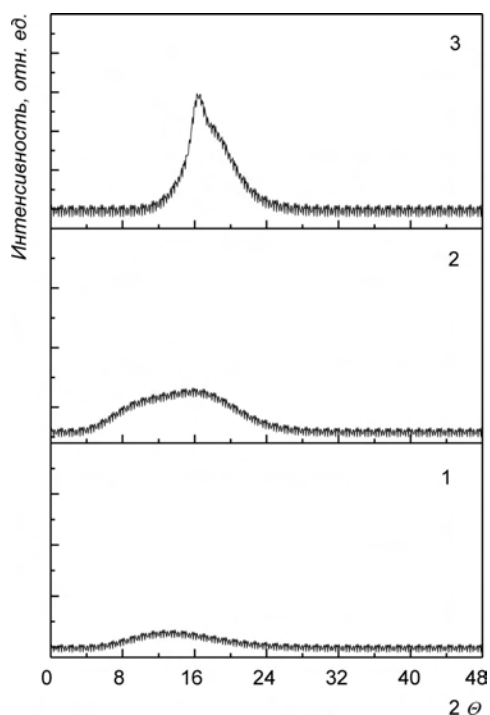


Рис. 7. Картина рентгеновской дифракции для полифосфола с разной адаптивной способностью: 1 – 0,55·10<sup>6</sup> МПа·с<sup>-1</sup>; 2 – 1,03·10<sup>6</sup> МПа·с<sup>-1</sup>; 3 – 1,88·10<sup>6</sup> МПа·с<sup>-1</sup>

Согласно рентгеновским данным (рис. 7) полимер с наибольшей адаптивной способностью обладает наиболее упорядоченной структурой. Это в сочетании с присущей полимерам подвижностью структурных элементов свидетельствует о высокой степени кооперативности молекулярных движений полимерной сетки. Во всяком случае, на данном этапе понимания именно высокую степень кооперативности рассматриваем как ключ к механизму адаптивного поведения.

Синтезированный полимер (полифосфол), не модифицированный ионами металлов с образованием хелатных комплексов, не обладает адаптивным поведением, но позволяет получать на его основе

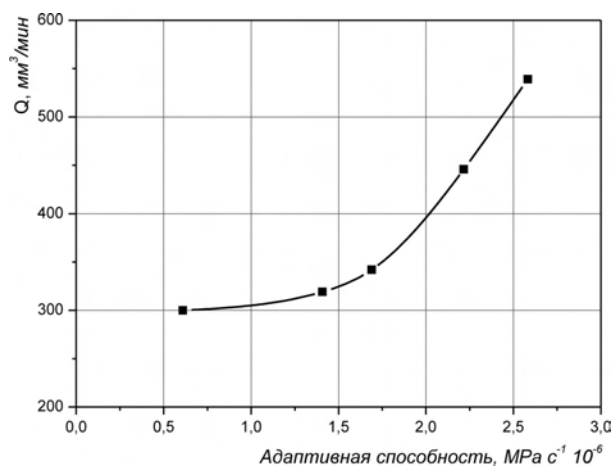


Рис. 8. Корреляция скорости съема при упругом шлифовании стали Р6М5 с адаптивной способностью композита

алмазсодержащие композиты, конкурентоспособные с серийными изделиями на фенолоформальдегидном связующем. Это позволило непосредственно оценить влияние адаптивности на контактное поведение композитов.

Для адаптивных композитов доля зерен, участвующих в съеме припуска, увеличивается в 2,5–3 раза. Это подтверждается корреляцией скорости съема при упругой схеме шлифования с адаптивной способностью инструментального композита (рис. 8).

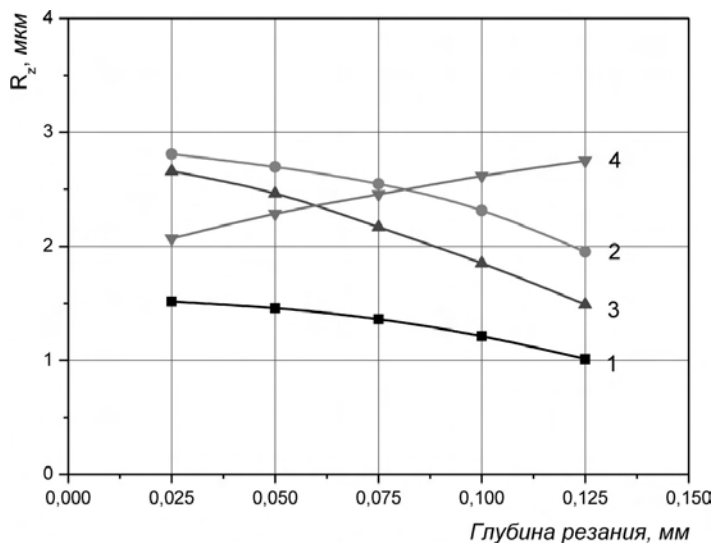


Рис. 9. Зависимости шероховатости поверхности  $R_z$  для стали Р6М5 от глубины резания для адаптивного композита и неадаптивных аналогов: 1 – адаптивный композит; 2 – неадаптивный композит на основе полифосфата; 3 – композит фирмы Wendt; 4 – серийный композит В2-01

монотонное снижение коэффициента шлифования. Адаптивный композит повел нетрадиционно: оказалось, что для него существует диапазон глубины резания, при которых увеличение съема практически не сопровождается повышением износа связки (рис. 9). Это важнейшее преимущество при работе на современных станках с компьютерным управлением, где шлифование часто происходит с переменной подачей и скоростью.

Сопоставление шлифованных поверхностей по шероховатости, площади опорной поверхности, радиусу округления микронеровностей также свидетельствует о значительном преимуществе адаптивного абразивного композита (рис. 10, 11).

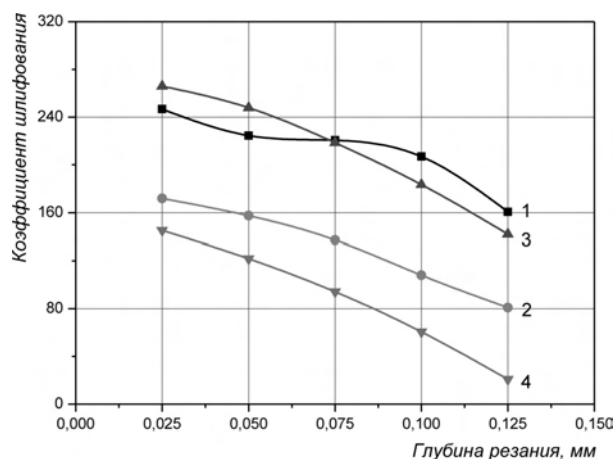


Рис. 10. Зависимости коэффициента шлифования стали Р6М5 от глубины резания для адаптивного композита и неадаптивных аналогов: 1 – адаптивный композит; 2 – неадаптивный композит на основе полифосфата; 3 – композит фирмы Wendt; 4 – серийный композит В2-01

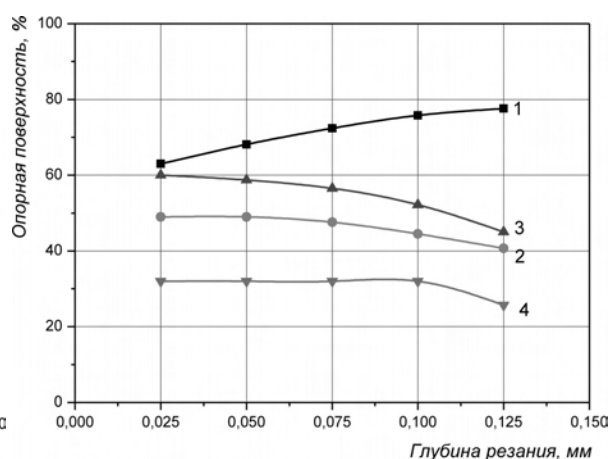


Рис. 11. Зависимости опорной поверхности шлифованных образцов стали Р6М5 от глубины резания для адаптивного композита и неадаптивных аналогов: 1 – адаптивный композит; 2 – неадаптивный композит на основе полифосфата; 3 – композит фирмы Wendt; 4 – серийный композит В2-01

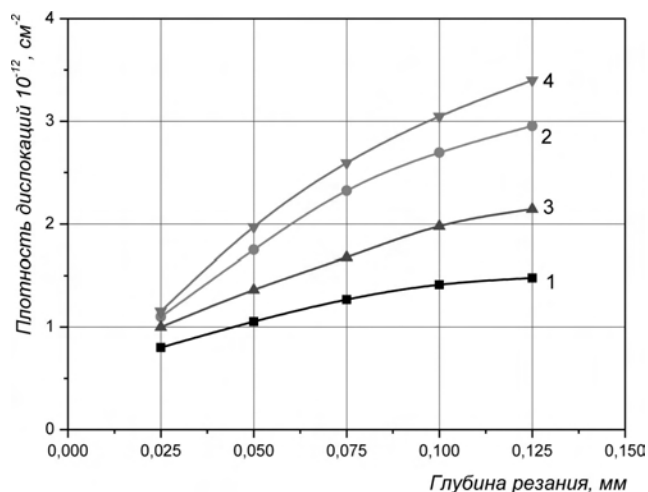


Рис. 12. Зависимости плотности дислокаций на поверхности стали Р6М5 от глубины резания для адаптивного композита и неадаптивных аналогов: 1 – адаптивный композит; 2 – неадаптивный композит на основе полифосфола; 3 – композит фирмы Wendt; 4 – серийный композит В2-01

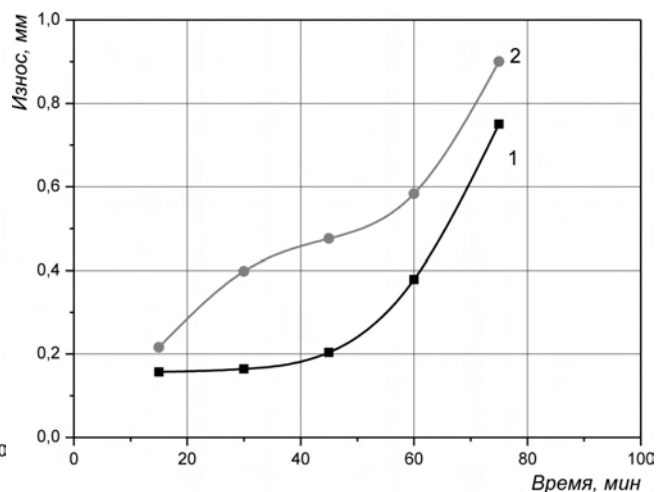


Рис. 13. Износ фрез из стали Р6М5, заточенных адаптивным (1) и неадаптивным (2) абразивными композитами, при обработке алюминиевого сплава АК6: 1 – адаптивный композит; 2 – неадаптивный композит на основе полифосфола

Важно, что особенно преимущество образцов, подвергнутых шлифованию адаптивными абразивными композитами, наблюдается относительно площади опорной поверхности и радиуса округления микронеровностей, поскольку эти показатели однозначно коррелируют с контактной жесткостью и усталостной прочностью сформированных поверхностей. При этом дефектность поверхностного слоя стали после шлифования адаптивным кругом оказывается значительно ниже, чем при использовании высококачественного неадаптивного аналога, о чем свидетельствуют данные о плотности дислокаций (рис. 12).

На практике наблюдать проявление этих структурных отличий можно при сравнении стойкости фрез из быстрорежущей стали при обработке алюминиевого сплава (рис. 13). Очевидно значительное повышение стойкости режущей кромки инструмента, сформированной адаптивным абразивным композитом.

#### Выводы

Характер структурных изменений в поверхностных слоях деталей, сформированных адаптивными композитами, свидетельствует о перспективности применения последних не только для затачивания лезвийного инструмента, но и для шлифования деталей основного производства.

*У статті розглядаються особливості структури та властивостей абразивних композитів на полімерних зв'язуючих, здатних до структурної само адаптації у контактній зоні.*

**Ключові слова:** полімерний композит, абразив, самоадаптація.

*The paper deals with peculiarities of structure and properties of abrasive composites at polymeric bonds able to structural self-tuning in cutting zone.*

**Key words:** polymer composite, abrasive, self-tuning.

Поступила 23.05.11