

На правах рукописи



ШИЦ ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

**СОЗДАНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАТРИЦАХ
С ЗАДАННЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ**

Специальность 05.16.09. – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2015

Работа выполнена в ФГБУН Институте проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск) и ФГАОУ ВПО «Северо-Восточном федеральном университете имени М.К. Аммосова» (г. Якутск)

Научный консультант: **Охлопкова Айталиа Алексеевна**,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Лебедев Михаил Петрович**, чл.-корр. РАН,
доктор технических наук, профессор, ФГБУН
Институт физико-технических проблем Севера
СО РАН им. В.П. Ларионова, директор инсти-
тута (г. Якутск);

Юрков Глеб Юрьевич, доктор технических
наук, доцент, ФГБУН Институт металлургии и
материаловедения РАН им. А.А. Байкова, веду-
щий научный сотрудник лаборатории «Новых
технологий керамики» (г. Москва);

Рогов Виталий Евдокимович, доктор техни-
ческих наук, ФГБУН Байкальский институт
природопользования СО РАН, старший научный
сотрудник лаборатории химии полимеров
(г. Улан-Удэ).

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики прочности и мате-
риаловедения СО РАН (г. Томск).

Защита состоится «14» мая 2015г. в 14:00 часов на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.092.01 в ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государ-
ственный технический университет» по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-
Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 201 корпус 3. Факс: 8(4217)53-61-50; e-mail:
mdsov@knastu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО Комсо-
мольского-на-Амуре государственного технического университета и на сайте
ФГБОУ ВПО КнАГТУ по адресу: <http://www.knastu.ru/dissertationannounces.html>

Автореферат разослан «12» _____ марта _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Пронин
Александр Иннокентьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и состояние проблемы. Прогресс и инновационное развитие энергетики, приборо-, авиа-, ракетостроения, медицины неразрывно связаны с потребностями промышленных отраслей в качественной и экономичной обработке конструкционных и разработке функциональных материалов на основе металлов, сплавов, неметаллических и композиционных материалов, что отражено в Перечне критических технологий РФ пп. № 16, 17 (утвержден Указом Президента РФ № 899 от 07.07.2011). Известно, что композиты инструментального назначения на полимерной основе составляют половину от общего количества производимых абразивных изделий. Однако, сдерживающим фактором дальнейшего прогресса при создании абразивных высоконаполненных износостойких полимерных композитов с широкими технологическими возможностями и стабильными эксплуатационными характеристиками, как в РФ, так и за рубежом являются существенные недостатки материалов на основе аморфных полимеров, содержащих искусственные абразивные материалы, в том числе, синтетические алмазы. Как правило, композиции инструментального назначения на основе фенолоформальдегидных, эпоксидных смол и вулканитов являются многокомпонентными, содержат токсичные отвердители и другие модифицирующие добавки, поэтому технология их получения и переработки многостадийная и характеризуется относительно низкой производительностью. В процессе производства изделий спонтанное начало сшивки макромолекул, преждевременное и неконтролируемое отверждение полимеров приводят к формированию дефектных, рыхлых структур непосредственно вблизи поверхности твердой фазы абразивного наполнителя и в массе полимера, что снижает прочность композитов и работоспособность инструмента, соответственно. Таким образом, современный подход к разработке инструментальных материалов должен быть связан с научно-обоснованным поиском новых типов полимерных основ с отличным от аморфных полимеров, механизмом кристаллизации, обладающих упругими и пластическими свойствами, антифрикционными характеристиками, достаточным уровнем физико-механических свойств, гидрофобностью, а так же с разработкой безвредных, малоотходных технологий переработки получения качественно новых типов инструментов.

В инструментальной промышленности практически не востребованными остаются аморфно-кристаллические линейные полиолефины, которые активно используются при создании износостойких материалов триботехнического назначения и таким образом, в основном, отвечают требованиям, предъявляемым к полимерам- основе для создания абразивного инструмента. Однако, основным препятствием при расширении функциональных возможностей этого класса полимеров является их низкая поверхностная энергия и минимальная адгезия. Таким образом, разработка на основе полиолефинов износостойких абразивсодержащих материалов и инструментов с устойчивым и постоянно обновляющимся рельефом рабочей поверхности связано с созданием теоретической основы в виде методического материаловедческого подхода, заключающегося в определении параметров технологии получения композитов с равнопрочностью возникающих контактов, в изучении закономерностей формирования структур на границе раздела фаз и выявлении надмолекулярной структуры композитов, соответствующей наиболее высоким физико-механическим, триботехническим и эксплуатационным характеристикам.

Связь работы с крупными научными программами. В основу диссертации положены результаты исследований, выполненных по следующим научно-исследовательским программам и проектам, которые соответствовали Перечням критических технологий РФ, утвержденными Указами Президента РФ № 578 РФ от 30.03.2002 и № 842 от 21.05 2006 гг.:

- Проект СО РАН «Разработка технологических методов повышения эксплуатационных свойств алмазного инструмента на органической основе», (№ гос.рег. 01.200.200049), (2001-2003 гг.);

- Проект СО РАН 8.2.4 «Исследование механизмов формирования и управления свойствами полимерных композитов и создание материалов технического назначения». (№ гос. рег. 0120.0408281), (2004-2006 гг.);

- Проект РФФИ № 06-08-96010 p_восток_a: «Исследование алмазосодержащих материалов на основе термопластичных полимерных связующих», (2006-2007гг.);

- Проект СО РАН 3.14 «Разработка и исследование алмазосодержащих абразивных материалов на органической основе» (гос. рег. № 01.9.90001619), (1998-2000 гг.);

- Проект с АК "Алмазы России-Саха" «Разработка алмазного абразивного инструмента на основе политетрафторэтилена» (1998-1999 гг.).

Объекты исследования: полимерные композиты на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), содержащие технические порошки природных алмазов (ППА) месторождений Юго-Западной Якутии, дисперсностью от 50 до 125 мкм;

Предмет исследования: свойства и структура алмазосодержащих полиолефинов, особенности получения износостойких композитов инструментального назначения на основе полимеров с низкой поверхностной энергией и микропорошков минерального кристаллического наполнителя природного происхождения.

Цель работы: Разработка методических принципов, физико-химических, технологических и технических основ управляемого синтеза износостойких абразивных композитов с использованием аморфно-кристаллических полиолефинов и порошков природного алмаза, а также получения высокотехнологичных инструментов на их основе, обеспечивающих эффективную обработку материалов различной природы.

С этой целью в работе поставлены и решены следующие научно-исследовательские и **научно-технические задачи:**

- научно-обоснованный выбор полимеров-связующих и основного абразивного наполнителя со свойствами, способными при их совмещении в композите, обеспечить потенциально высокий уровень свойств и характеристик шлифовального инструмента;

- разработка технологии получения алмазосодержащих композитов на полиолефиновой основе и изготовления из них инструментальных разнотипных изделий с наиболее точными геометрическими параметрами и качественными рабочими поверхностями;

- исследование процессов структурирования полиолефинов под влиянием введения дисперсной фазы в виде химически инертных частиц порошков природного алмаза различной дисперсности и выявление структур и составов, отвечающих максимальной прочности и износостойкости композитов;

- изучение уровня работоспособности, характера изменения эксплуатационных параметров, особенностей износа алмазного инструмента в зависимости от состава алмазосодержащего композита на полиолефиновой основе;

- исследование технических особенностей эксплуатации шлифовального инструмента на основе аморфно- кристаллических связующих и определение рецептур алмазосодержащих композитов с оптимальным сочетанием параметров производительности и удельного расхода алмазов;

- проведение опытных испытаний инструментов на основе разработанных материалов на предприятиях алмазно-бриллиантового кластера Республики Саха (Якутия) и разработка рекомендаций по эффективному использованию алмазного инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ, а также расчет себестоимости созданных алмазных инструментов.

Методологическая идея работы состоит в реализации искусственного сочетания и использования физико-механических свойств, присущих аморфно-кристаллическим полиолефинам низкой адгезии с типичными свойствами и характерной природным алмазным кристаллам микрометровой размерности, морфологии для создания износостойких композитов и качественного, долговечного и технически эффективного шлифовального инструмента на их основе.

Научная новизна.

Проведенный комплекс теоретических и экспериментальных исследований позволил получить следующие новые результаты при разработке функциональных материалов на полимерной основе:

1. Впервые, на примере полимеров, характеризующихся низкой поверхностной энергией и типичного минерального кристаллического соединения с ковалентным типом связи, показано, что гомогенный механизм смачивания абразивного наполнителя полимером и образование связей химического типа – желательное, но необязательное условие для создания износостойких композитов инструментального назначения.
2. Впервые разработан научный методический подход создания износостойких композиционных материалов и инструмента с высокой и стабильной работоспособностью на основе полиолефиновых матриц и частиц природного алмаза.
3. Впервые установлено, что развитая поверхность природного алмаза микрометровой размерности обладает структурирующей активностью по отношению к полиолефинам, видоизменяет надмолекулярную структуру и формирует граничные слои различной протяженности между полимером и алмазным зерном, что приводит к упрочнению композиционного материала.
4. Доказана и экспериментально подтверждена роль полимерной аморфно-кристаллической основы в реализации режима самозатачивания, базирующегося на способности связующего сохранять тонкую структуру и упругие свойства, присущие ненаполненному полимеру и способствовать тем самым локальному перемещению алмазных частиц из-под поверхностных слоев композита на рабочую инструментальную поверхность.
5. Разработан новый подход к совместному использованию компатибилизаторов неорганической и органической природы при создании износостойких алмазосодержащих материалов, применение которых приводит не только к повышению прочностных, триботехнических характеристик и износостойкости композиционных материалов, но и росту эксплуатационных показателей инструмента на их основе.
6. Разработаны составы композитов на полиолефиновой основе, содержащей порошки природных алмазов, и установлена область технической эффективности инструмента на их основе, что повышает производительность и экономичность процесса обработки различных материалов.

Практическая значимость работы.

Разработана серия композиционных алмазосодержащих инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ и доведена до практического использования на предприятиях Республики Саха (Якутия). Сведены к минимуму технологические потери природного алмазного сырья за счет применения разработанной технологии получения инструмента различных типоразмеров с точными геометрическими параметрами и качественными рабочими поверхностями.

Разработан расчетно-экспериментальный способ определения качества инструментальных материалов на полимерной основе, основанный на расчете количества активных зерен (АЗ) на рабочей поверхности круга в его исходном состоянии и после трения (результат совместных исследований с М.Н. Сафоновой и А.С. Сыромятниковой). Показано, что количество АЗ на поверхности алмазного инструмента можно использовать как критерий сравнительной оценки работоспособности, а разработанный подход применять для контроля качества серийных шлифовальных и разрабатываемых материалов на полимерной основе.

Таким образом, существующая производственная цепочка добычи, обогащения, обработки алмазного сырья дополнена выпуском инструментов на основе полиолефинов с использованием, производимых в РФ технических шлифпорошков природных алмазов. При практическом отсутствии в стране производства синтетических алмазных порошков результаты работы восполняют существующий пробел, что в совокупности придает

дополнительный импульс инновационному развитию обрабатывающих отраслей промышленности и повышает степень отработки ценных алмазоносных месторождений, что соответствует концепции рационального природопользования – приоритетного направления развития науки, технологий и техники РФ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается системным подходом к исследованиям (рассмотрение связи «технология – структура – свойства – состав»); привлечением современных, преимущественно стандартизованных, экспериментально-аналитических методов испытаний; применением оборудования, прошедшего государственную поверку; совпадением данных лабораторных и опытных испытаний в промышленных условиях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование полиолефинов, наполненных микропорошками природных алмазов - новое направление создания эффективных износостойких функциональных композиционных материалов инструментального назначения.
2. основополагающие принципы создания износостойких композиционных материалов инструментального назначения на основе полиолефинов, заключающиеся в разработанных технологических условиях совмещения компонентов с экстремально различными коэффициентами термического расширения и модулей упругости и в установленных пределах рациональной зернистости и концентрации ППА в их составе, обеспечивающих формирование эластичного переходного слоя вокруг алмазных частиц, упруго удерживающего частицы наполнителя в процессе эксплуатации изделий.
3. Новые составы композитов с высокой износостойкостью и эксплуатационными показателями работоспособности инструмента, разработанные на основании анализа свойств структуры аморфно-кристаллических полимеров, содержащих порошки природных алмазов.
4. Особенности формирования структуры разработанных материалов, заключающиеся в гетерогенной кристаллизации макромолекул полимера на активной алмазной поверхности с образованием упорядоченных надмолекулярных структур и межфазных слоев.
5. Высокая работоспособность и техническая целесообразность применения в процессах шлифования инструмента на основе как фторированного, так и карбоцепного алмазосодержащих полиолефинов, которая экспериментально подтверждена при обработке как металлических, так и неметаллических материалов.
6. Соответствие области применения, технических условий, уровня работоспособности созданных материалов, результатам опытной апробации инструментов в производственных условиях.

Публикации. Результаты исследований отражены в 70 публикациях, включая 15 статей в реферируемых отечественных и зарубежных изданиях. Основные из них приведены в автореферате. Получено 4 охранных документа (патента РФ): 3 – на разработанные составы и 1 – на способ определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале.

Апробация работы. Апробация основных результатов и положений диссертационной работы осуществлялась в виде докладов и выступлений на: Межд. конф. Proceeding of the International Conference «МСМ-2002» (Латвия, Riga, 2002); Первой межд. конф. «Значение промышленных минералов в мировой экономике: Месторождения, технология, экономическая оценка» (Москва, 2006 г.); Межд. конф. «Физико-технические проблемы Севера» (Якутск-2000); IX межд. симпозиуме по развитию холодных регионов «ISCORD 2010», (Якутск, 2010 г.) 10-ой Межд. пром. конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (Украина, Славское, 2010 г.); Межд. научн.-практ. конф. «Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений», (Мирный, 2011 г.), XIV межд. конф.: «Породоразрушающий

и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения», (Украина, Морское, 2011 г.), 10-ой Всеросс. научно-практ. конф. «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе», (Новосибирск, 2012 г.); I, II, III, IV, VI Евразийском симпозиумах по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата: «EURASTRENCOLD» (Якутск, 2002, 2004, 2006, 2008, 2013 гг.).

Личный вклад автора в работу состоит в личном проведении поиска и анализа научно-технической литературы, определении цели и задач, планировании и постановке лабораторных экспериментов, обработке и интерпретации их результатов, формулировке основных положений, определяющих новизну работы и ее практическую значимость. Структурные исследования разработанных материалов были проведены в лабораториях: ИГАБМ СО РАН, ИФТПС СО РАН, ФГАОУ ВПО «Северо-Восточном федеральном университете им. М.К. Аммосова», ИХТТМ СО РАН, сотрудникам которых, автор выражает глубокую благодарность.

Структура и объем диссертации.

Работа изложена на 257-ти страницах и состоит из введения, 6-ти глав, общих выводов, библиографического списка из 241 наименований, 6 приложений. Содержит 50 рисунков и 40 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации.

Глава 1. Теоретические основы создания и практический опыт применения инструментальных алмазосодержащих материалов на основе полимеров.

В первой главе диссертации показано, что ранее проведенные исследования и работы последних 10-ти лет, выполненные В.Н. Кудасовым, Л.М. Лупинович, М.Ф. Семко, Г.Ф. Бакулем, Т.О. Елановой, И.П. Захаренко, А.В. Верещагиным, М.Г. Эфросом, Ю.М. Ковальчуком, В.А. Букиным, В.Н. Галицким, А.В. Курищуком, А.А. Бойко, В.Я. Щербой, В.Б. Шипило, А.М. Кузеем, В.Г. Мордвиновым, А.А. Охлопковой, С.Н. Поповым и др. привели к созданию серийных и специальных инструментальных материалов на металлической, керамической и полимерной основах. Показано, что основа-связка является основным элементом композитов обрабатываемого назначения, их качественной характеристикой, определяющей свойства и области их применения. Разработка инструментальных материалов на полимерной основе ориентирована на использование аморфных связующих которым, в той или иной степени, присущи: недостаточная динамическая прочность и термостойкость, низкие износо- и химическая стойкость; что снижает долговечность инструмента; а также отсутствие стабильного самозатачивания и необходимость периодической правки, что приводит к снижению производительности. Для повышения уровня вышеуказанных характеристик в состав композитов вводятся различные модификаторы. Несмотря на то, что исследования, проведенные С.А. Кухаренко, Е.А. Панщенко, А.Н. Черненко, О.В. Лажевской, А.М. Кузеем, В.Я. Лебедевым привели к созданию инструментальных материалов на основе модифицированных фенолформальдегидного, эпоксидного связующих, полиметилметакрилата, гибридных керамико-полимерных матриц с высоким уровнем механических и технологических свойств, композиты на основе аморфных полимеров сохраняют зависимость служебных характеристик от скорости и степени сшивки макромолекул. Нарушение полноты сшивки полимеров, в местах, контактирующих с поверхностью дисперсных алмазных частиц, снижает алмазодержание, прочность и износостойкость композитов. Сложнопостроенность алмазосодержащих композитов на основе аморфных полимеров эквивалентна введению в технологический процесс дополнительных стадий, что влечет разработку новых регламентов их переработки. Показано, что резерв повышения эксплуатационных свойств алмазных инструментов

заложен в поиске нетрадиционных полимеров - обладателей ценного уровня физико-механических свойств, ударопрочности, износостойкости, сочетающимися с уникальными антифрикционными свойствами и гидрофобностью, химической стойкостью к большинству агрессивных сред. Показано, что основой для разработки алмазного шлифовального инструмента могут являться промышленно выпускаемые линейные полиолефины: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Однако, значения поверхностной энергии как ПТФЭ, так и СВМПЭ одни из самых низких из известных для твёрдых тел, поэтому введение значительного количества дисперсных абразивных частиц природного и искусственного происхождения в полиолефины сопряжено с получением грубогетерогенного и непрочного материала.

Показано, что алмазные порошки природного происхождения обладают преимущественными, по сравнению с абразивными материалами искусственного происхождения, механическими, физическими, теплофизическими, химическими и абразивными свойствами, а также особенной морфологией и кристаллографической формой. Видно, что алмазные частицы природного происхождения, имеют многогранную, удлинённую, иглообразную неправильную форму (рис. 1б). Синтетические алмазные зерна характеризуются правильной округлой изометричной. (рис. 1а). Показано, что ультрадисперсные алмазные частицы являются структурообразующими наполнителями, так как при их введении в аморфно-кристаллических полимерах возникают упорядоченные надмолекулярные образования (НМО).

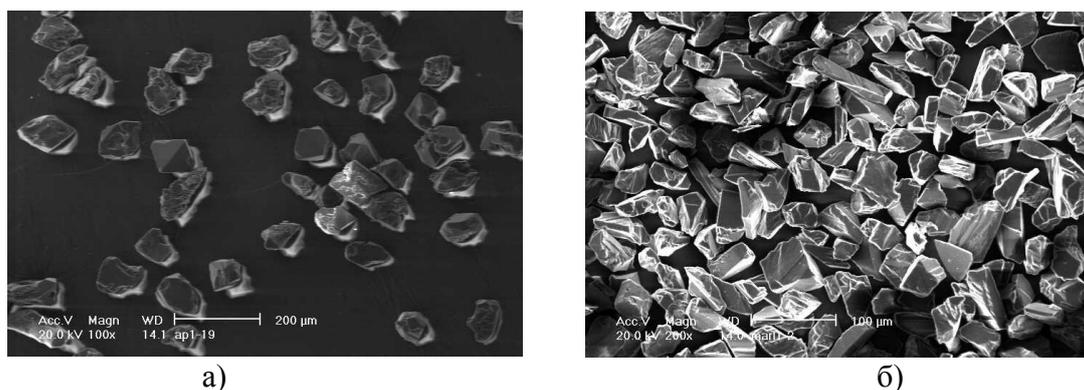


Рисунок 1. Зерна шлифпорошков из синтетических (а) и природных алмазов (б)

Показано, что преобразование структуры при введении алмазосодержащих наполнителей, при явном преимуществе минерального природного, приводит к изменению функциональных, повышению физико-механических свойств и износостойкости композитов. Установлено, что введение в ПТФЭ 1 масс.% синтетического ультрадисперсного алмаза (УДА) приводит к увеличению износостойкости ~ в 12 раз, а активированного природного алмазного, в той же концентрации, повышает эту характеристику более чем в 40 раз. Установлено, что при введении алмазных наполнителей в количестве 5 масс.% у композитов триботехнического назначения на основе ПТФЭ проявляются абразивные свойства, как в режиме сухого трения, так и в среде гидравлической жидкости.

Композиты – объемное искусственное совмещение разнородных по свойствам компонентов, реализующие синергетический эффект по использованию преимущественных свойств каждого.

Таким образом, показано, что теоретической основой разработки новых типов инструментальных материалов является выбор в качестве полимерной основы гибких, эластичных линейных аморфно-кристаллических полиолефинов для которых характерно отсутствие хрупкости в твердом состоянии и сочетание их с порошками природных алмазов (ППА), обладающих выдающейся твердостью, выраженной несимметричностью, удлинённой формой, с поверхностью, обогащенной самостоятельными царапающими

элементами, наличие которых предполагает более глубокое проникновение и прочное закрепление микрометровых частиц в полимерной основе чему соответствует повышение износостойкости композита и производительности инструмента на его основе. Это сочетание компонентов с непревзойденной химической стойкостью обоих, а также сверхгидрофобностью ПТФЭ и СВМПЭ позволит, без потери стойкости инструмента, использовать разнообразные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), что придаст новые технические и эксплуатационные возможности инструментальным материалам. Пластичность, умеренная механическая прочность ПТФЭ и СВМПЭ и упруго-деформационные свойства алмазных частиц природного происхождения являются тенденцией периодического обновления рабочего рельефа поверхности шлифовальных кругов, реализации упруго-релаксационного механизма сопротивления динамическим нагрузкам и обеспечения самозатачивания инструмента на их основе. Таким образом, создание износостойких композитов будет определяться не только свойствами полиолефинов, но и свойствами природных алмазных порошков, их зернистостью и концентрацией, а также зависеть от условий, приводящих к формированию упорядоченных прочных структур при кристаллизации алмазонаполненных полиолефинов как на межфазной поверхности, так и в объеме композита. Показано, что практически полное отсутствие в литературе данных об особенностях получения, строения, износа высоконаполненных алмазосодержащих композитов на основе полиолефинов, дают основания изучить эти проблемные вопросы в деталях.

На основании проведенного аналитического исследования определены объекты, сформулированы научная цель и основные задачи работы.

Глава 2. Характеристики объектов исследований и методики эксперимента.

Во второй главе выявлены требования к выбору материалов, описаны типы и размеры образцов, условия проведения триботехнических и методы определения эксплуатационных параметров материалов и инструментов, виды физико-механических и структурных исследований. В качестве объектов исследований выбраны: СВМПЭ производства ОАО «Томскнефтехим» (ТУ 6-05-18-96-80); ПТФЭ производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова» (фторопласт-4, ГОСТ 10007–80). Зернистость основного абразивного материала определяет производительность процессов и качество обработки. Грубая обработка производится инструментами, содержащими зерна от 400 до 150 мкм, шлифование - зернами от 125 до 60 мкм и полирование – микропорошками от 40 до 7 мкм. С учетом свойств ПТФЭ и СВМПЭ инструмент на их основе предназначен для шлифования различных материалов, поэтому при создании материалов использовались технические шлифпорошки природных алмазов месторождений республики Саха (Якутия) зернистостей: 125/100 мкм, 80/63 мкм, 63/50 мкм, 50/40 мкм (ГОСТ 9206-85).

Для достижения цели исследований, в алмазосодержащий ПТФЭ вводился наполнитель органической природы – флуорекс 1510 (ТУ 3840140-88) и ультрадисперсный наполнитель неорганической природы – β -сиалон (ТУ 88 Латв. ССР 0140-91). Алмазные природные шлифпорошки и модифицирующие добавки отдельно от полимеров не подвергались дополнительному технологическому воздействию.

Для решения поставленных задач были изготовлены и исследованы образцы на основе ПТФЭ и СВМПЭ, содержащие 10, 20, 30 40 и 50 масс.% порошков природных алмазов (ППА). Дальнейшее повышение концентрации ППА в полиолефинах сопровождалось разрушением образцов при их прессовании. Образцы получены в соответствии с разработанными технологиями переработки алмазосодержащих полиолефинов (рис. 2).

Исследования физико-механических характеристик КАМ на полиолефиновой основе проводилось в Испытательной лаборатории проблем коррозии и старения ИПНГ СО РАН, аккредитованной Федеральным агентством по техническому регулированию и методологии РФ (аттестат № РОСС RU. 0001.21КК14). Определялись следующие показатели КАМ:

плотность (ГОСТ 15139-69); усадка и дополнительная усадка (ГОСТ 18616 – 80); предел текучести при сжатии (ГОСТ 4651-82); модуль упругости при сжатии (ГОСТ 9550-81); напряжение при заданной относительной деформации сжатия (ГОСТ 4551-82); предел прочности при растяжении и относительное удлинения при разрыве (ГОСТ 11262-80); коэффициент теплопроводности при постоянной температуре (ГОСТ 23630.1-79); удельная теплоемкость при постоянной температуре (ГОСТ 2363.2-79). Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли методом термомеханического анализа (дилатометр «Shimadzu» ТМА-50). Фазовые переходы полиолефинов в составе композитов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 204 HP/1/G Phoenix®, NETZSCH).

Структурные исследования проводились с использованием методов рентгеновской дифракции, сканирующей дифрактометрии, ИК-спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре общего назначения ДРОН-2 по схеме Брегга-Брентано (Cu-излучение, напряжение 30 кВ, ток 20 мА) и мультифункциональном дифрактометре D-8 DISCOVER (Bruker) (зонд диаметром 200 мкм). С помощью полученных рентгенограмм была проведена идентификация рентгенографических максимумов, соответствующих полимерам и алмазным порошкам и рассчитаны: 2θ – угол дифракции; I – интенсивность полимерных и алмазных пиков; d – межплоскостные расстояния. Определение межплоскостного расстояния производилось по таблице Гиллера. Средние размеры кристаллитов оценивали из уширений рефлексов на дифрактограммах и рассчитывали по формуле Дебая-Шерера. Регистрацию ИК-спектров образцов алмазосодержащего СВМПЭ и отдельно порошков природных алмазов (ППА), осуществляли на ИК-Фурье-спектрофотометре Paragon 1000 фирмы Perkin Elmer с числом сканов 16 с разрешением 4 см^{-1} . Для получения достоверных результатов образцы переснимались дополнительно на ИК-Фурье-спектрофотометре NEXUS фирмы Thermo Nicolet с теми же параметрами сканирования. Исследование надмолекулярной структуры проводили на растровом электронном микроскопе XL-50 «Phillips» и атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra prima (NT-MDT, Россия), в экспериментах был использован кантилевер (зонд) HA_NA Etalon производства фирмы NT-MDT, подвод которого и сканирование производились в областях контакта алмазных частиц и полимерной матрицы, обнаруживаемых с помощью встроенной оптики АСМ.

Триботехнические испытания проводили без и с применением смазочно-охлаждающей жидкости (воды) на машине трения СМЦ-2 при вращательном движении по схеме «цилиндр (вал) – плоскость» с различной нагрузкой (100, 150, 200 Н). Продолжительность испытаний 10...30 мин, скорость вращения вала — 300 об/мин (1 м/с). Обработке подвергались контртела) размером $52 \times 12 \times 10$ мм из стали 40Х HRC 50 ± 1 и минералов с твердостью 6,5...7,0 по шкале Мооса (нефрит). Алмазосодержащие образцы $d=10$ мм и $h=10$ мм. В работе определяли значения износа (мг) КАМ и контртела. Замеры осуществляли взвешиванием инструментальных образцов и обрабатываемых материалов до и после испытаний на трение, измерения проводили на лабораторных весах с точностью $\pm 0,1$ мг. Работоспособность алмазного инструмента оценивали по экспериментальным значениям массового износа инструмента и обрабатываемого материала, на основании которых рассчитывали удельный массовый расход алмазов и производительность обработки. Расчеты производились в соответствии с требованиями Руководящего технического материала «Испытания алмазных шлифовальных кругов на работоспособность» (РТМ2 И 71-14-79). Шероховатость R_a (мкм) поверхностей обрабатываемых материалов измеряли на профилометре модели 283 Н 215. Измерения проводили по три раза в разных направлениях не менее чем в десяти точках каждого объекта. Визуальное исследование рабочей поверхности инструментов проводили на основе анализа фотографий до и после операции шлифования. Фотографирование поверхностей трения кругов производилось на оптическом микроскопе «Неофот-21». Степень засаливания инструментов на полиолефиновой основе определяли визуально по фотографиям рабочих поверхностей, полученным на оптическом

микроскопе Motiс при увеличении в 40 раз, а также количественно – удалением продуктов износа с разбавленной соляной кислотой. Поверхность трения алмазных инструментов на полиолефиновой основе исследовалась на профилометре «Mitutoyo SJ-201P» алмазной иглой, радиусом 2 мкм; диапазон измерений R_a : 0,01-100 мкм. Температура контакта рабочей зоны определялась инфракрасным радиометром Thermo Tracer TH102/WV. В исследованиях КАМ и инструмента на их основе использовали разработанный «Способ определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале» (Пат. 2422261РФ, авторы: М.Н. Сафонова, А.С. Сыромятникова, Е.Ю. Шиц).

Глава 3. Технологические особенности получения алмазосодержащих материалов и инструментов на основе полиолефинов, их свойства и характеристики.

В материаловедении особое значение придается влиянию технологии на формирование структуры и свойств материала. Механическая доводка инструментальных заготовок приводит к снижению алмазоудержания и износостойкости, а также к значительным потерям ценного алмазного сырья. Высокая вязкость как ПТФЭ, так и СВМПЭ, наличие в полимерах наполнителя с высочайшей абразивной способностью, исключают традиционные для термопластов высокопроизводительные методы переработки. Для переработки алмазосодержащего ПТФЭ использовали процесс предварительного холодного прессования образцов с последующим свободным спеканием, для СВМПЭ – спекания под давлением (горячее прессование). Впервые полученные теплофизические, физико-механические, прочностные и эксплуатационные характеристики КАМ на основе ПТФЭ и СВМПЭ и их анализ позволил определить этапы процесса и их технологические условия, приводящие к формированию алмазосодержащих изделий без визуальных дефектов с низкой усадкой, а также с наиболее высокой прочностью и износостойкостью (рис. 2).

На основе базовых приемов и требований к созданию форм для изготовления изделий из термопластов, а также с учетом абразивных свойств алмаза, что является причиной истирания деталей пресс-форм при засыпке композитов, их прессовании и выемке готового изделия, были сконструированы и изготовлены три вида пресс-форм в которых уменьшен путь соприкосновения алмазных частиц с деталями, не считая формообразующей; благодаря антифрикционным свойствам ПТФЭ и СВМПЭ обеспечена легкость изъятия готовых изделий; повышена производительность процесса прессования, а также доступно производство разнотипных инструментов (рис. 3а и 3б). Показано, что изготовленные, в соответствии с предложенными техническими решениями две универсальные пресс-формы позволили получать инструмент пяти различных форм: АПП (ГОСТ 16167-90-16180-91), круги алмазные шлифовальные специальные 6А2 Исполнение 1.2 с прерывистым алмазосодержащим слоем, таблетки шлифовальные типа АТб (ТУ 2-037-249-84); круги алмазные шлифовальные прямого профиля 1А1 (ГОСТ 16167-80Е), круги кольцевые К (ГОСТ 2424-83).

Проведено усовершенствование конструкции инструмента на полимерной основе: впервые, без склеивания линии разъема получены инструменты на основе ПТФЭ с прерывистым алмазным слоем как на основной, так и на торцевой частях кругов, что исключает отслоение рабочего слоя инструмента от его основы в процессе эксплуатации, характерное для двухслойных кругов, состоящих из отдельных элементов.

Показано, что разработанная многоместная пресс-форма (рис. 3б) для прессования и термической обработки материалов на основе СВМПЭ повышает производительность трудоемкого процесса горячего прессования алмазных инструментов. С применением разработанной новой оснастки получены качественные заготовки из алмазосодержащего ПТФЭ и готовые изделия из СВМПЭ в которых отсутствуют сколы, раковины и трещины.

При нагревании и охлаждении полимерных композитов всегда, в особенности на границе раздела гетерогенных фаз, возникают остаточные напряжения. Установлено, что теплофизические и дилатометрические характеристики алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ близки к значениям чистого полимера, поэтому режим термической обработки

прессованных алмазосодержащих инструментальных заготовок подобен режиму спекания ненаполненных фторопластов (рис. 2).



Рисунок 2. Технологические этапы получения алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ

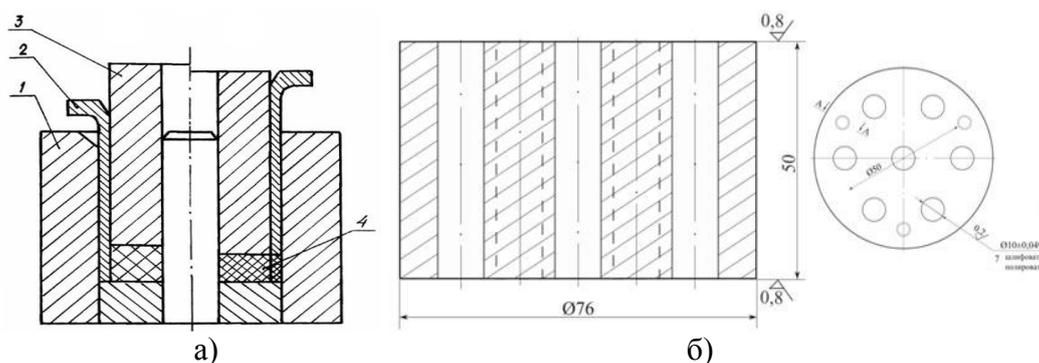


Рисунок 3. Схемы: а) пресс-формы для формования двухслойных алмазных инструментов: 1 - облойма; 2 - гильза-пуансон; 3 - пуансон; 4 - абразивный инструмент (изделие); б) многоступенчатой пресс-формы

Показано, что для максимальной релаксации полимерной фазы, улучшения межчастичных контактов полиолефина и алмазного наполнителя, превращения материала в спеченный композит с однородной и бездефектной структурой при нагревании, сохранения сформированного структурного состояния ПТФЭ при охлаждении, скорость стадий нагрева и охлаждения снижена в 1,3 раза и в 1,2 раза, соответственно. В результате применения термического режима получены КАМ на основе ПТФЭ с более высокими значениями

физико-механических и эксплуатационных характеристик, чем у чистого полимера (табл. 1, 2).

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов на основе композиции состава: ППА-40 масс.% – ПТФЭ (остальное), полученных при различных технологических условиях

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	$E, \text{МПа}$	$\sigma_{25}, \text{МПа}$	$\sigma_T, \text{МПа}$
330	25,0	2,1	-	-	-
	37,5	2,2	203	4-5	5-6
	50,0	2,3	225	6-7	7-8
	62,5	2,5	228	7-8	9-10
	75,0	2,5	278	8-9	10-11
350	25,0	2,2	202	10-11	6-7
	37,5	2,4	268	15-16	10-11
	50,0	2,4	297	20-21	11-12
	62,5	2,5	264	18-19	11-12
	75,0	2,5	286	15-16	12-13
370	25,0	2,3	188	10-21	9-10
	37,5	2,4	284	25-26	11-12
	50,0	2,4	253	28-29	12-13
	62,5	2,5	230	29-30	12-13
	75,0	2,5	321	30-31	12-13
390	25,0	2,3	182	23-24	10-11
	37,5	2,4	243	26-27	11-12
	50,0	2,4	302	27-28	12-13
	62,5	2,4	214	28,99	13-14
	75,0	2,5	257	29-30	13-14

Установлено, что с повышением давления прессования и температуры спекания плотность КАМ на основе ПТФЭ возрастает. Минимальное количество третьей фазы (пор), при плотности композита, близкой к аддитивной ($\rho_{\text{кам}} = 2,7 \text{ г/см}^3$), характерно для материалов, прессуемых при давлении $>50 \text{ МПа}$ и температуре спекания $> 350^\circ\text{C}$. Показано, что при повышении температуры спекания материалов происходит рост E на 33%, σ_T на 40% и σ_{25} на 75%. Давление прессования и время выдержки образцов под давлением не оказывают значительного влияния на значения прочностных характеристик. Так как алмазосодержащие композиты на основе ПТФЭ, полученные при температуре спекания 370°C и выше, характеризуются более высокой прочностью, а также на 40% более высокой износостойкостью и на 20% пониженным удельным расходом алмазов, можно считать, что зерна ППА закрепляются в композитах при этих условиях лучше, чем при более низкой температуре спекания.

Установлено, что усадка (табл. 2) алмазосодержащих изделий на основе ПТФЭ возрастает по высоте и диаметру образцов до 4,5%, но не более при повышении степени как деформационного, так и температурного воздействия. Показано, что полученные значения усадок в 2 раза ниже по сравнению с изделиями, получаемыми подобным способом из ненаполненного ПТФЭ. Вероятно, что вклад в снижение значений этого показателя вносят теплофизические характеристики природного алмазного наполнителя, которые, как известно, в этой температурной области остаются неизменными, возможно, поэтому алмазные частицы в большом количестве (40 масс.%) выступают в роли армирующего материала каркаса, на котором упрочняется композит и фиксируется форма изделия.

Таблица 2. Дополнительная усадка образцов по высоте/диаметру на основе композиции состава: ППА-40 масс.% – ПТФЭ (остальное)

№ п/п	Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа				
		25,0	37,5	50,0	62,5	75,0
1	330	-1,1/-1,1	-1,0/-1,0	-0,9/-0,9	-0,8/-0,9	-0,8/-0,8
2	350	-1,0/-1,1	-1,2/-0,8	-1,3/-0,9	-1,3/-1,2	-1,5/-1,0
3	370	-0,9/-0,9	-1,3/-1,3	-2,5/-2,5	-3,7/-3,7	-4,3/-4,3
4	390	-1,5/-1,5	-2,1/-2,1	-3,3/-3,4	-4,1/-4,1	-4,5/-4,5

По совокупности полученных показателей, определены значения температуры спекания и удельного давления прессования для переработки КАМ на основе ПТФЭ в качественные, прочные, износостойкие и работоспособные инструментальные изделия (рис. 2).

Как и политетрафторэтилен СВМПЭ, при температуре, превышающей точку плавления кристаллической фазы, остается деформационно-упругим. Методом ДСК-калориметрии установлено, что при введении алмазного наполнителя в СВМПЭ температура его плавления составляет 144°С. Установлено, что при температуре на 35±5°С выше температуры полного плавления кристаллической фазы СВМПЭ - 180°С и давлении 75 МПа значения плотности алмазосодержащих материалов наиболее близки к аддитивной. Установлено, что с повышением концентрации ППА в СВМПЭ в 1,4- 1,5 раза повышается прочность материалов и в 1,2-1,3 снижаются значения усадки (табл. 3).

Таблица 3. Свойства композитов различных составов на основе СВМПЭ, полученных по технологии горячего прессования

Материал	Экспериментальная плотность, г/см ³	Аддитивная плотность, г/см ³	Модуль упругости, МПа	Усадка, %
СВМПЭ	0,97	0,97	301±15	4,1
СВМПЭ-10 масс.% ППА (63/50 мкм)	1,42	1,48	379±19	2,3
СВМПЭ-20 масс.% ППА (63/50 мкм)	1,66	1,74	400±20	2,1
СВМПЭ-30 масс.% ППА (63/50 мкм)	1,87	1,99	432±22	1,9
СВМПЭ-10 масс.% ППА (125/100 мкм)	1,40	1,48	427±19	2,0
СВМПЭ-20 масс.% ППА (125/100 мкм)	1,62	1,74	429±21	1,7
СВМПЭ-30 масс.% ППА (125/100 мкм)	1,83	1,99	448±22	1,5

Показано, что одновременное воздействие на алмазосодержащий материал на основе СВМПЭ, установленных в работе температуры и давления приводят к уплотнению и упрочнению материала, а также преобразованию надмолекулярной структуры полимера (глава 4). Установлено, что показатели износа алмазосодержащих композитов на основе СВМПЭ, полученных по разработанной технологии, по сравнению с КАМ на основе ПТФЭ ниже при обработке стального и минерального контртел в 7 раз и в 1,4 раза, соответственно. Показано, что превышение установленных термобарических условий горячего прессования КАМ на основе СВМПЭ (рис. 2), приводят к истечению связующего из пресс-формы. Таким образом, разработан новый температурно-временной режим спекания алмазосодержащих композитов на основе СВМПЭ в форме под давлением, применение которого исключает

расслоение фаз, способствует получению равномерного по структуре композита и изделий с минимальной усадкой, внешне полностью соответствующих требованиям регламента к качеству изделий из СВМПЭ (рис. 2). Показано, что соблюдение условия более медленного нагрева и охлаждения алмазосодержащего СВМПЭ так же как при переработке алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ приводит в повышению прочности и износостойкости алмазосодержащих материалов на полиолефиновой основе.

Установлено, что последовательная реализация разработанных способов переработки алмазосодержащих материалов на полиолефиновой основе позволяет с незначительными производственными потерями исходных компонентов и практическим отсутствием отходов изготовить качественный инструмент в виде кругов, колец, таблеток, цилиндров, номенклатура, форма, типы и размеры которых, в большинстве, соответствуют серийно-выпускаемому. Проведенные лабораторные и опытные испытания (главы 5, 6) полученного алмазного инструмента как на основе ПТФЭ, так и СВМПЭ показали, что они обладают характеристиками, превосходящими аналоговые материалы по износостойкости, а также более широкими технологическими и техническими возможностями при обработке различных поверхностей.

Глава 4. Исследование структурной организации композитов на основе политетрафторэтилена, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и порошков природных алмазов

Эксплуатационные характеристики абразивного инструмента определяются, при прочих равных условиях, структурой матрицы. При разработке износостойких инструментов особенно важно изучение явлений, сопровождающих совмещение в композите разномодульных веществ с четко выраженной границей раздела фаз. Таким образом, свойства полимерных алмазосодержащих материалов предопределяются как индивидуальными свойствами компонентов, так и характером связи между ними. ПТФЭ и СВМПЭ имеют аморфно-кристаллическую структуру, низкую поверхностную энергию и совмещаются с не покрытыми модификаторами ППА. Проявление на рентгенограммах полимерных композитов новых типов рефлексов, смещенные углы и изменение межплоскостных расстояний свидетельствуют о наличии взаимодействия между компонентами. Установлено, что на рентгенограммах КАМ на основе полиолефинов четко проявляются три типа рефлексов: два типа от кристаллической и аморфной фаз полимера и один тип, принадлежит рефлексам алмазной кристаллической решетки (рис. 4). Установлено, что введение в ПТФЭ и СВМПЭ ППА от 10 до 50 масс.% не влияет на вид характерной индивидуальной рентгенограммы, наблюдается наложение алмазных рефлексов ($2\theta 44^\circ$) на рентгенограммы полимеров. При повышении концентрации ППА снижаются интенсивности: кристаллического рефлекса при $18,08^\circ$ и аморфного гало при $16,72^\circ$ у ПТФЭ и кристаллического рефлекса при $20,40^\circ$ и аморфного гало при $19,15^\circ$ у СВМПЭ. Установлено, что как в ПТФЭ, так и в СВМПЭ во всем диапазоне концентраций ППА, рентгеновские дифракционные рефлексы от кристаллических фаз полимеров не уширяются, полуширины дифракционных пиков остаются неизменными. Небольшие смещения центров тяжести пиков кристаллических областей полиолефинов при отсутствии уширения дифракционных рефлексов могут являться следствием незначительных напряжений сжатия, возникающих при механическом закреплении полимером алмазных зерен в композите. Расчет (табл. 4) показал, что величины углов дифракции и межплоскостные расстояния в обоих полимерах при введении ППА остаются практически неизменными.

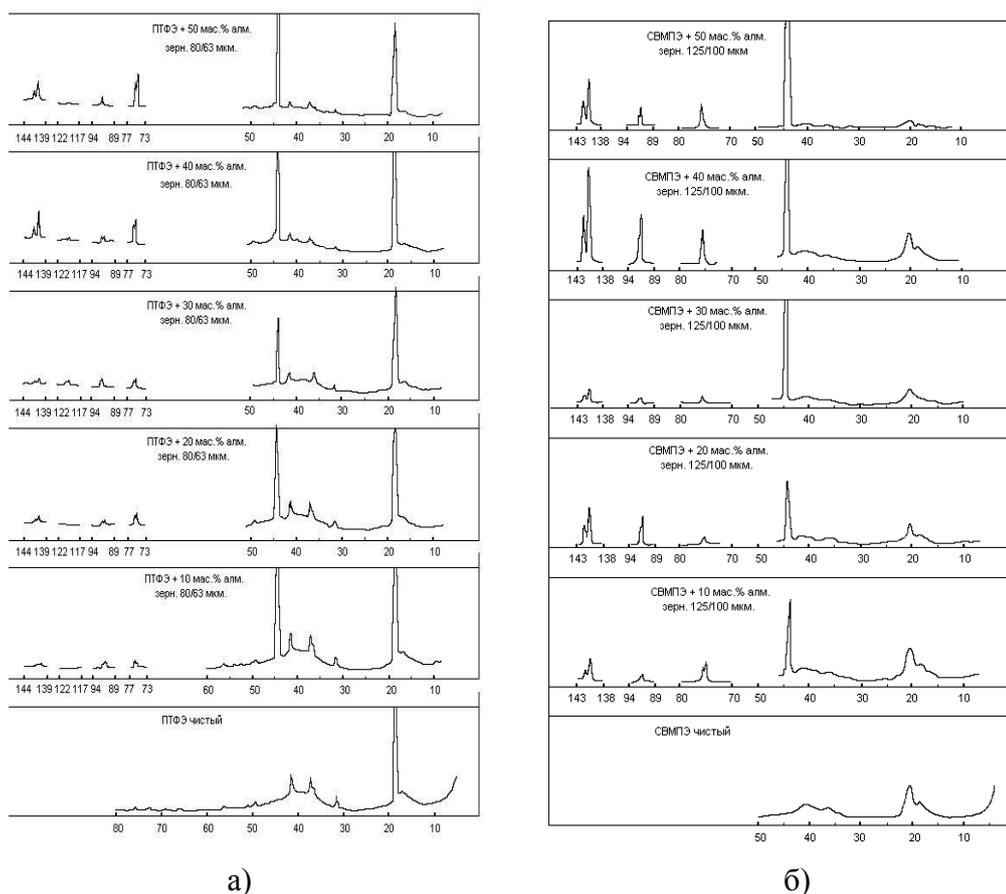


Рисунок 4. Рентгенограммы ПТФЭ и композитов на его основе, содержащих ППА зернистостью 80/63 мкм (а); СВМПЭ и композитов на его основе, содержащих ППА зернистостью 125/100 мкм (б)

Таблица 4. Углы дифракции (2θ) и межплоскостные расстояния (d) пиков исследуемых полимеров и композитов, содержащих порошки природных алмазов

Состав композита, (ППА, мас.%)	2θ	d	Состав композита, (ППА, мас.%)	2θ	d
ПТФЭ	16,72	5,290	СВМПЭ	19,15	4,632
	18,08	4,910		20,40	4,353
ПТФЭ – ППА(10)	16,73	5,296	СВМПЭ-ППА(10)	19,00	4,671
	18,05	4,912		20,40	4,353
ПТФЭ – ППА(20)	16,72	5,340	СВМПЭ-ППА(20)	19,17	4,627
	18,10	4,901		20,40	4,353
ПТФЭ – ППА (30)	16,65	5,321	СВМПЭ-ППА(30)	19,17	4,627
	18,05	4,912		20,40	4,353
ПТФЭ – ППА (40)	16,70	5,308	СВМПЭ-ППА(40)	19,13	4,637
	18,05	4,912		20,40	4,353
ПТФЭ – ППА(50)	16,77	5,283	СВМПЭ-ППА(50)	19,25	4,608
	18,05	4,912		20,40	4,353

Сравнительный анализ ИК-спектров всех образцов КАМ на основе СВМПЭ так же показал их идентичность спектру СВМПЭ (рис. 5).

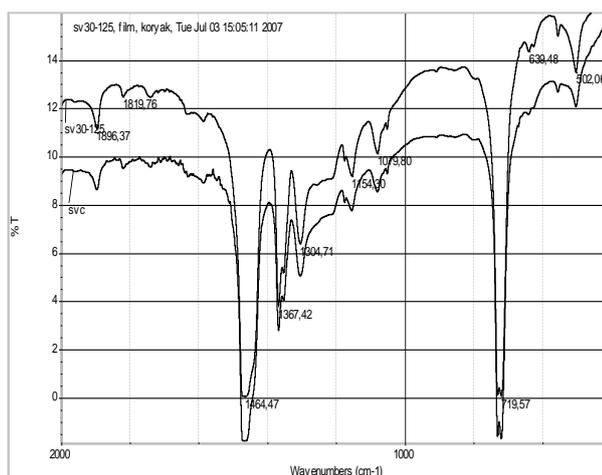


Рисунок 5. ИК-спектры пропускания СВМПЭ (svc) и КАМ на основе СВМПЭ, содержащего 30 масс. % ППА зернистостью 125/100 мкм (sv30-125)

Установлено, что при введении ППА с ПТФЭ не происходит значимых морфологических изменений. Полимер механически прижат к каждой алмазной частице “охватывает” и обволакивает зерно. Показано, что для алмазосодержащего ПТФЭ, как и для чистого полимера, сферолитная структура, характерная для большинства термопластов, нетипична. Установлено, что в присутствии микрометровых алмазных частиц природного происхождения ПТФЭ кристаллизуется с образованием надмолекулярных структур типа «лент», состоящих из ламелей (рис. 6).

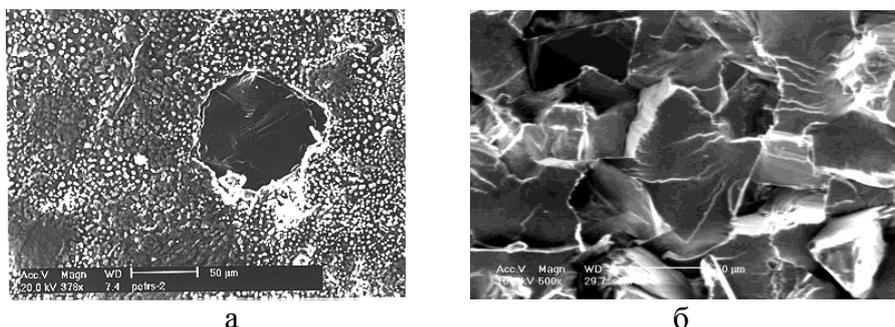


Рисунок 6. Микроструктура поверхности скола а) алмазосодержащего ПТФЭ б) алмазосодержащего СВМПЭ

Видно (рис.6), что контакт алмазных зерен с СВМПЭ достаточно плотен, а композит однороден. Зерна ППА локализованы в полимере и не связаны друг с другом. Установлено, что надмолекулярные образования СВМПЭ имеют вид разупорядоченных сферолитов фибриллярного характера, рост которых начинается преимущественно от поверхности алмазных зерен. Установлено, что наиболее упорядоченной структурой, с относительно четко оформленным строением сферолитов, характеризуется состав, композита на основе СВМПЭ содержащий 20 масс.% ППА. Морфология СВМПЭ, содержащего 30 масс.% ППА, имеет сферолитоподобный характер. Введение 40 масс.% ППА более крупной зернистости, ввиду больших стерических ограничений, накладываемых растущей долей объема композита оккупируемого алмазным наполнителем, приводит к разрушению сферолитной структуры. Таким образом, рост удельной поверхности алмазного наполнителя, как за счет повышения концентрации, так и снижения крупности зерен приводит к деформированию и уменьшению в 5 раз размеров надмолекулярных образований (табл. 5).

Таблица 5. Средние линейные размеры сферолитов в алмазосодержащем композите на основе СВМПЭ, мкм

Концентрация ППА, масс.%	0	20	30	40
Композит: СВМПЭ – ППА (125/100 мкм)	300	150	80	60
Композит: СВМПЭ – ППА (63/50 мкм)	300	150	90	50

О структурированности композита можно судить по уровню кристаллизации полимерной основы, показателем которой является степень кристалличности (СК). Установлено, что значение СК аморфно-кристаллических полиолефинов имеет экстремальный характер и зависит от концентрации алмазного наполнителя (рис. 7). Максимальное значение СК присуще композитам на основе СВМПЭ, который содержит 30 масс.% ППА, а на основе ПТФЭ – 40 масс.%. Установлено, что введение ППА в количестве > 40 масс.% приводит к аморфизации обоих связующих.

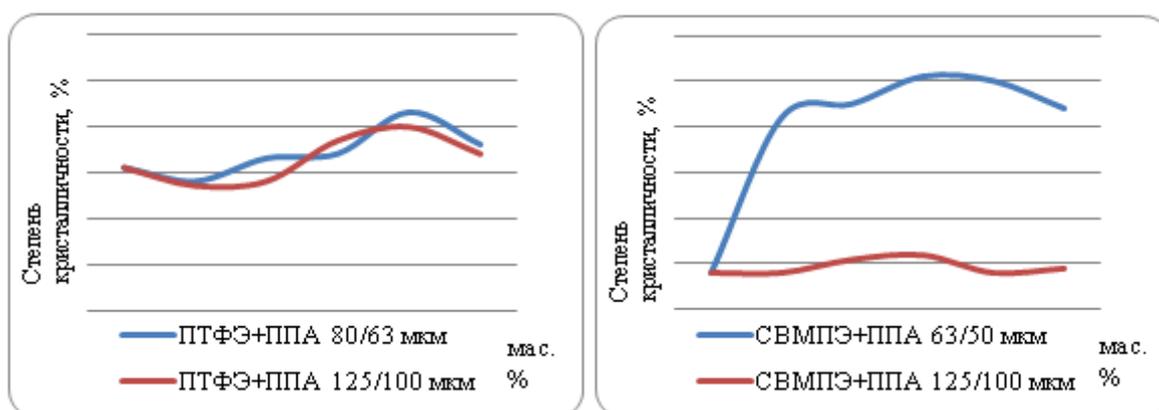


Рисунок 7. Зависимость степени кристалличности ПТФЭ, СВМПЭ от концентрации и зернистости ППА

Установлено, что в ходе технологического процесса переработки объем закристаллизованного ПТФЭ достигает 60% и чуть более. Зернистость ППА не оказывает влияния на показатель СК алмазосодержащего ПТФЭ. Установлено (рис.7), что эффективность роста кристаллической фазы СВМПЭ при использовании мелких алмазов выше, чем при введении алмазного порошка любых размеров в ПТФЭ. Показано, что максимальное значение степени кристалличности СВМПЭ достигается при меньшей, чем для ПТФЭ концентрации ППА. Таким образом, у ПТФЭ отклик на введение алмазных частиц происходит менее выразительно, чем у СВМПЭ.

Установлено, что полиолефинами на поверхности кристаллического минерального наполнителя – алмазных частиц природного происхождения, формируется граничный слой протяженностью от 30 до 150 мкм по плотности и характеру упаковки отличающийся от некристаллизующейся части более высокой степенью упорядоченности структуры, что изменяет соотношение аморфных и кристаллических участков в ПТФЭ и СВМПЭ. Показано (рис. 8а), что при появлении рефлексов Лауэ от монокристалла алмаза наблюдается изменение дифрактограммы ПТФЭ. В интервале $2\theta=30-50^\circ$ на границе ПТФЭ и алмазного зерна наблюдаются интенсивные кристаллизационные пики полимера на фоне аморфного гало, что типично для термически обработанного ПТФЭ. Внутри объема полимера в данной области дифрактограммы происходит увеличение интенсивности сигнала аморфной фазы, на фоне которого сигналы кристаллизационных пиков слабеют. Таким образом, область вокруг алмазных частиц отличается повышенной кристалличностью, а значит большей упорядоченностью макромолекул ПТФЭ, чем в области самого полимера.

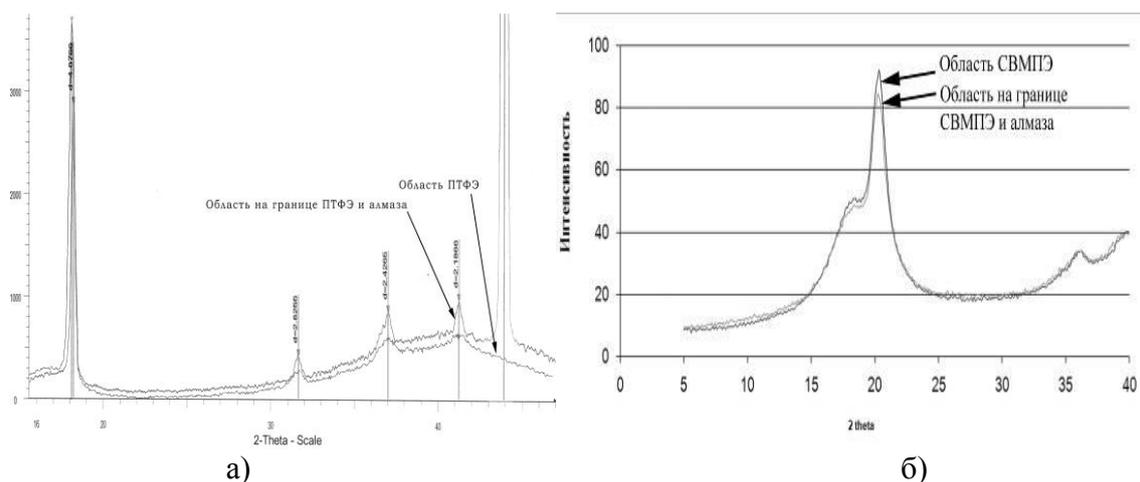


Рисунок 8. Дифрактограммы: а) композита на основе ПТФЭ в областях с алмазными частицами и без них (образец один и тот же); б) композита на основе SVMPE в областях с алмазными частицами и без них (образец один и тот же)

Анализ кристаллического профиля алмазосодержащего композита на основе SVMPE, показал, что структура полимера в композите практически однородна. Кристалличность полимера в области непосредственного контакта с алмазным зерном и в массе полимера (на расстоянии съемки) одинакова (рис. 8б). Установлено, что по сравнению с алмазосодержащим ПТФЭ, в SVMPE образуются в 1,5 раза более крупные кристаллиты и мощный межфазный слой. Установлено, что кристаллизация дисперсной смеси SVMPE и алмазного наполнителя происходит медленнее и в более широком температурном интервале, чем в смесях с ПТФЭ. Таким образом, гомогенный тип процесса кристаллизации, характерный для чистого полимера, заменяется гетерогенным, в ходе которого полимер формирует кристаллические структуры у поверхности алмазных зерен, а затем кристаллизуется в объеме.

Модель структуры высоконаполненных композитов на основе полиолефинов, содержащих ППА, включает кристаллическую и аморфную фазы полимера, фазу алмазного наполнителя и мезофазу – межфазный слой, образующийся на границе раздела фаз. Однако, ввиду различий технологии переработки, строения и структуры, рост надмолекулярных образований при введении ППА осуществляется в ПТФЭ и SVMPE различным путем. Так, политетрафторэтилен сохраняет ленточную вытянутую структуру с плотной упаковкой, и образует скрытокристаллическую форму в виде тонкой межфазной зоны вокруг алмаза, тогда как SVMPE, на поверхности алмазных зерен формирует, в зависимости от дисперсности алмазных частиц, разноразмерные сферолиты и в 2 раза более протяженный межфазный слой. Следствием чего при увеличении концентрации ППА является возрастание, но в разной степени, кристалличности полиолефинов.

Эволюция структуры КАМ основе полиолефинов дает возможность оценить влияние концентрации и зернистости алмазной составляющей на прочность композита и эксплуатационные свойства инструмента. Установлено, что составы на основе SVMPE, обладающие упорядоченной структурой, как за счет уменьшения морфологических единиц, так и за счет повышения степени кристалличности, обеспечивают также наиболее высокий модуль упругости при сжатии, симбатный показателю прочности удержания алмазных частиц полимером и более высокие показатели производительности (рис. 9а). Механические свойства композита, представляющего собой мелкокристаллическую спеченную массу ПТФЭ с тонкой межфазной зоной на поверхности дисперсных алмазных частиц практически не зависят от его степени кристалличности (рис. 9б).

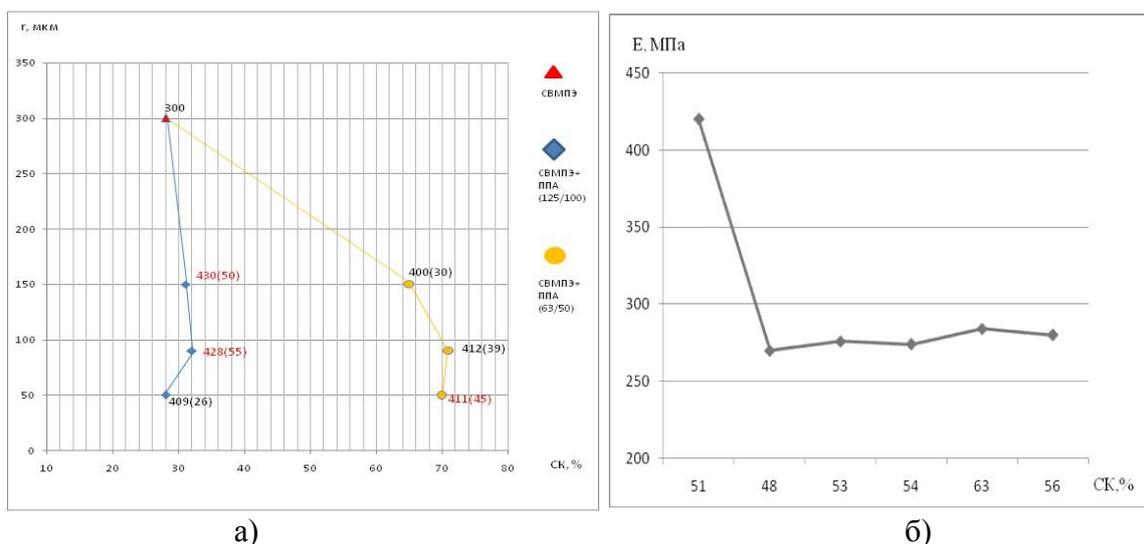


Рисунок 9. а) Зависимость модуля упругости (МПа) и производительности работы инструмента (мг/мин) на основе СВМПЭ и ППА от параметров НМО полимера: r – размер сферолитных образований, СК – степень кристалличности. Красным цветом отмечены составы с оптимальным уровнем свойств; б) зависимость модуля упругости КАМ на основе ПТФЭ от степени кристалличности полимера

Таким образом, прочность композита на основе полимеров низкой адгезии и ППА зависит от глубины внесенных алмазным наполнителем изменений в надмолекулярную и тонкую структуру аморфно-кристаллического полиолефина.

Глава 5. Изучение эксплуатационных показателей и особенностей механизма изнашивания алмазного инструмента на полиолефиновых связках

При создании абразивных материалов устанавливаются и анализируются параметры работоспособности инструмента на их основе: производительность, удельный расход алмазов и шероховатость обрабатываемых поверхностей. Далее, из полученных данных выбираются составы композитов, соответствующие максимальному уровню эксплуатационных свойств инструмента. Связка должна выполнять две взаимоисключающие функции: прочно удерживать абразивные зерна при контактных деформациях и, по мере удаления отработанного абразива, способствовать миграции новых зерен из-под поверхностных слоев материала. Установлено, что качественным показателем степени алмазоудержания в ПТФЭ и СВМПЭ служит относительное изменение количества АЗ (активных зерен) в полимере-основе в процессе эксплуатации инструмента. Количество активных зерен (АЗ) на поверхности инструмента на основе ПТФЭ существенно зависит от зернистости шлифпорошков природного алмаза (табл. 6).

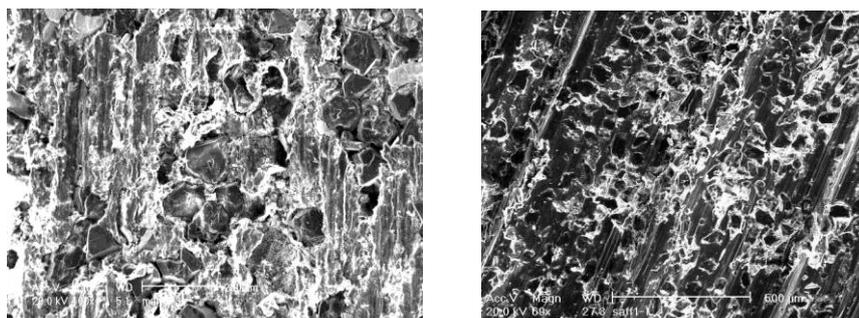
Таблица 6. Концентрация АЗ (мм^{-3}) технических шлифпорошков природных алмазов в ПТФЭ (содержание ППА – 40 масс.%)

Характеристики	Зернистость порошков природных алмазов, мкм		
	125/100	80/63	50/40
n_0	115±12	700±70	2400±240
n_3	60±6	700±70	1800±180
$C, \%$	50±5	0	25±2.5

Установлено, что при концентрации ППА 40 масс.% оптимальной с точки зрения алмазоудержания в ПТФЭ, то есть износа связующего, соответствующего степени полезной стойкости алмазных зерен, является зернистость 80/63 мкм. Показано, что в процессе эксплуатации инструмента, содержащего ППА зернистостью 80/63 мкм рабочая поверхность насыщена алмазными частицами, что свидетельствует о динамической устойчивости частиц

этого размера в ПТФЭ (рис. 10а). Таким образом, инструмент на основе композита этого состава способен к самозатачиванию.

Показано, что инструмент на основе ПТФЭ, на рабочей поверхности которого, по причине выкрашивания крупноразмерных зерен в процессе эксплуатации значительно снижается количество АЗ (табл. 6), обладает абразивными свойствами, но не гарантирует стабильной работоспособности. Вследствие чего у композитов, содержащих ППА 125/100 мкм, по сравнению с композитами, содержащими ППА 80/63 мкм наблюдается повышенный, в 1,3 раза износ. Вдавливание мелких, зернистостью 50/40 мкм алмазных частиц и их зашлифовка в полимер, приводят к износу самого ПТФЭ, и в меньшей степени, алмазного порошка, что в 3 раза снижает производительность шлифования.



а

б

Рисунок 10. Поверхности трения композитов а) на основе ПТФЭ, содержащего шлифпорошки зернистостью 80/63 мкм ; б) на основе СВМПЭ, содержащего шлифпорошки в количестве 30 масс.% (растровая электронная микроскопия)

Установлено, что в материалах на основе СВМПЭ, содержащих крупнозернистый алмазный наполнитель стабильность АЗ не зависит от концентрации алмазных шлифпорошков и значительно выше, чем на поверхности инструмента на основе ПТФЭ, о чем свидетельствуют ее значения (табл. 7): -34%, -23% и -17% (знак минус показывает увеличение концентрации активных зерен).

Таблица 7. Концентрация АЗ (мм^{-3}) технических шлифпорошков природных алмазов в СВМПЭ

Характеристики	Концентрация природных алмазов (зернистость 125/100 мкм) в связующем, масс.%		
	20	30	40
n_0	91±9	113±11	156±15.5
$n_э$	122±12	139±14	182±18
C, %	-34%	-23%	-17%

Установлено, что практически равные показатели производительности обработки, как при шлифовании стали, так и минералов, характерны для инструментов на основе СВМПЭ, содержащих ППА в количестве 30 масс.%. При этом разница в значениях этого показателя для зернистостей 63/50 и 125/ 100 мкм незначительная (табл. 8).

Показано, что при концентрации ППА в СВМПЭ более 20 масс.% инструмент сохраняет равномерно насыщенную алмазными частицами поверхность, которая при износе равномерно самообновляется (рис. 10б). Установлено, что совокупность высокой производительности, низкого удельного расхода алмазов, работа инструмента в режиме самозатачивания достижимы при концентрациях ППА в СВМПЭ от 20 до 30 масс.%.

Установлено, что введением в состав композитов на полиолефиновой основе ППА различной зернистости можно управлять микрогеометрией рабочей поверхности инструмента. Так, профилометрические исследования позволили определить, что

инструмент на основе СВМПЭ, содержащий ППА зернистостью 125/100 мкм отличается развитая микрогеометрия поверхности, имеющая значительные до ~70-80 мкм неровности, что эффективно для повышения производительности процесса обработки.

Таблица 8. Производительность и удельный расход алмазов инструментальных алмазосодержащих материалов на основе СВМПЭ

Состав материала, масс. %	Сталь		Минерал	
	A , мг/мин	q_p , мг/Г	A , мг/мин	q_p , мг/Г
СВМПЭ (80) ППА (20) 63/50 мкм	3,7	0,014	40,5	0,003
СВМПЭ (80) ППА (20) 125/100 мкм	2,7	0,011	44,6	0,002
СВМПЭ (70) ППА (30) 63/50 мкм	5,5	0,010	63,4	0,007
СВМПЭ (70) ППА (30) 125/100 мкм	6,1	0,013	63,6	0,015
СВМПЭ (60) ППА (40) 63/50 мкм	5,0	0,023	37,9	0,028
СВМПЭ (60) ППА (40) 125/100 мкм	5,8	0,028	29,4	0,066

Композит на основе СВМПЭ, содержащий более мелкую фракцию,- 63/80 мкм характеризуется незначительными, до ~1-3 мкм высотами неровностей, что обеспечивает качественную доработку материалов. Установлено, что разработанный алмазосодержащий материал на основе СВМПЭ обладает износостойкостью превышающей, в 2,8-4,2 раза износостойкость известных аналогов и обеспечивает значительно более высокое качество обработки (табл. 9).

Таблица 9. Триботехнические свойства алмазосодержащих композиций на основе СВМПЭ и ближайших аналогов на основе алмазосодержащего ПТФЭ

Состав композита, масс. %	Износ при обработке стали, мг	Износ при обработке минерала, мг	f_{mp} (по стали)	Шероховатость, мкм
ППА (30) СВМПЭ (70)	2,0	3,5	0,42	0,27
<i>(прототипы)</i>				
ППА (40) ПТФЭ (70)	14,0	7,0	0,42	0,50
ППА (40) НН (2) ПТФЭ (68)	10,0	5,0	0,40	0,50
ППА (40) КН (7) ПТФЭ (53)	8,5	1,5	0,36	0,40

Показано, что, по износостойкости композит на основе СВМПЭ, значительно превосходит алмазосодержащий ПТФЭ, при этом в его составе на 10 масс.% снижена концентрация ППА, что дополнительно экономит ценное алмазное сырье.

Установлено, что совместное введение в алмазосодержащий ПТФЭ ультрадисперсного неорганического и органического наполнителей комплексного наполнителя (КН), привело к повышению его износостойкости. По сравнению с алмазосодержащим материалом, модифицированным только неорганическим наполнителем (НН) износостойкость композитов, при использовании КН, повысилась в 1,2-1,7 раз при обработке стальных и в 3-5 раз камнецветных материалов (табл. 9).

Кроме того, при введении КН в 1,4 раза повысилась производительность и в 2 раза уменьшился удельный расход ППА у инструмента, содержащего мелкие алмазные частицы - 50/40 мкм и в 1,5 раза у инструментов, содержащих крупные алмазные частицы - ППА 125/100 мкм (табл. 10).

Таблица 10. Работоспособность инструмента на основе ПТФЭ и ППА (40 масс.%), содержащего комплексный наполнитель

№	ППА, мкм	Состав композита, масс.%	q_v , мг/см ³	A , см ³ /мин
1	80/63	ПТФЭ (60) ППА - остальное	25,5	0,01
2	80/63	ПТФЭ (53) β-сиалон (2) Флуорекс (5) ППА - остальное	24,9	0,01
3	50/40	ПТФЭ (60) ППА - остальное	78,2	0,003
4	50/40	ПТФЭ (53) β-сиалон (2) Флуорекс (5)	25,1	0,007
5	125/100	ПТФЭ (60) ППА - остальное	40,5	0,01
6	125/100	ПТФЭ (53) β-сиалон (2) Флуорекс (5) ППА - остальное	32,4	0,015

Органический модификатор Флуорекс – вещество углеводородной природы и потому стремится заполнить промежутки между полярным ПТФЭ и не полярным алмазом, поэтому, можно предполагать усиление адгезии между мелко- и крупнозернистыми частицами алмазного наполнителя и полимером. Вероятно, олигомерная добавка концентрируется и в межсферолитном пространстве, за счет чего скрепляются образованные при введении ультрадисперсного β-сиалона надмолекулярные образования, что дополнительно упрочняет алмазосодержащие композиты. В результате формируется псевдосетчатый износостойкий каркас с эластичной и прочной зоной вокруг алмазных частиц, упруго удерживающий их в процессе эксплуатации инструмента. Установлено, что (рис. 11), введение Флуорекса не изменяет картину поверхности скола алмазосодержащего ПТФЭ, модифицированного β-сиалоном: композит характеризуется сферолитной надмолекулярной структурой, имеющей достаточно совершенный характер без следов отслаивания полимера от алмазных зерен. Детальное рассмотрение области межфазной границы между модифицированным ПТФЭ и алмазной частицей показало сплошность композита в переходной зоне и отсутствие разрыва между кристаллическим наполнителем и полимером-основой композита (рис. 12 а, б).

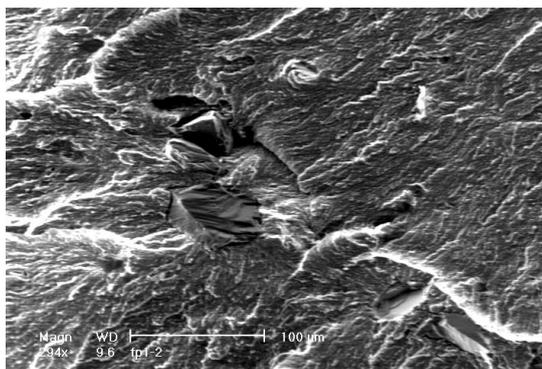


Рисунок 11. Надмолекулярная структура композиционного алмазосодержащего материала на основе ПТФЭ, модифицированного КН

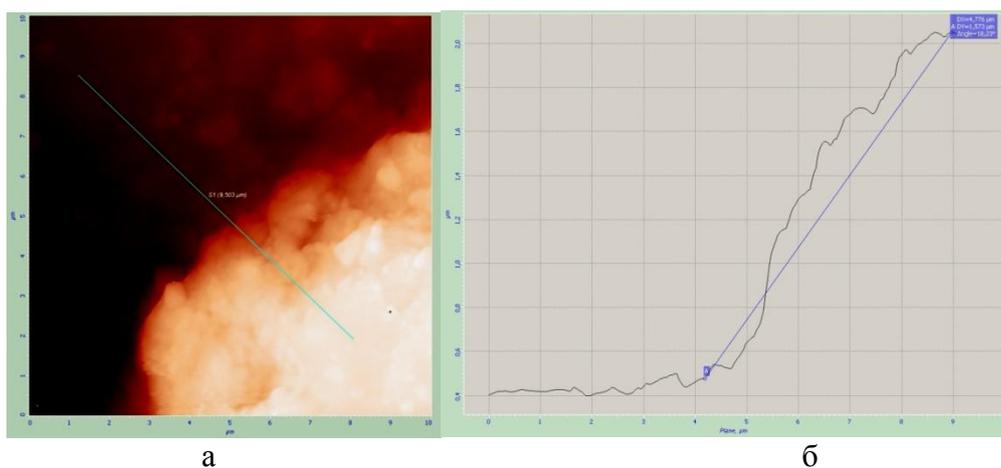


Рисунок 12. АСМ снимки образца: ПТФЭ – КН – ППА (125/100 мкм): а) изображение рельефа поверхности (размер скана $10 \times 10 \text{ мкм}^2$); б) профиль сечения, проведенного на рельефе поверхности.

Показано, что подобранный состав композита: β -сиалон – 2 масс.%, Флуорекс – 5 масс.%, ППА – 40 масс.%, ПТФЭ – остальное, обладает прочностью, износостойкостью и наиболее высокими значениями эксплуатационных показателей. Разработанная связка, содержащая компатибилизаторы неорганической и органической природы обеспечивает прочное закрепление алмазных частиц, что приводит к снижению массы выпадающих из нее алмазных зерен при эксплуатации инструмента. За счет прочного алмазоудержания микрогеометрия инструмента на основе модифицированного ПТФЭ, содержащего крупные алмазные частицы, характеризуется сглаженным втрое – от ~ 45 до ~ 15 мкм, относительно исходного, профилем. Таким образом, инструмент работает в режиме самозатачивания за счет того, что композит, изнашиваясь сохраняет на своей поверхности частично отработавшие и вдавленные в основу под нагрузкой зерна, и последовательно «обнажает» грани новых алмазных частиц из объема материала. Установлено, что в зависимости от состава алмазосодержащей композиции на основе полиолефинов реализуются все типы изнашивания рабочих поверхностей инструментов: от частичного и преждевременного выкрашивания зерен с поверхности абразивного круга, характерного для композитов: ПТФЭ-ППА 125/100 мкм (40 масс.%), ПТФЭ-УДН-ППА 80/63 мкм и 125/100 мкм (40 масс.%), до полного погружения алмазных частиц в полимер, присущее композитам: ПТФЭ-ППА 50/40 мкм (40 масс.%) и СВМПЭ-ППА 63/50 мкм и 125/100 мкм (концентрация 10 масс.%) и самозатачивания: ПТФЭ-ППА 80/63 мкм (40 масс.%); ПТФЭ-КН-ППА (50/40, 80/63 и 125/100 мкм (40 масс.%); СВМПЭ-ППА 63/50, 125/100 мкм (30 масс.%) Таким образом, оптимизировать процесс шлифования инструментов на полиолефиновой основе, создавать управляемый рельеф поверхностей трения с максимальной насыщенностью и равномерным

распределением зерен можно варьированием концентрацией и зернистостью вводимых в композит ППА. Разработанные износостойкие материалы на основе полиолефинов содержат прочно связанные полимерной средой алмазные зерна и потому демонстрируют стабильные и высокие показатели износостойкости и работоспособности.

Показано, что самозатачивание инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ происходит за счет способности полиолефиновой основы в процессе шлифования удерживать алмазные зерна определенной зернистости при контактных деформациях, а также способствовать их локальным перемещениям из глубины материала на его рабочую поверхность (рис. 13)

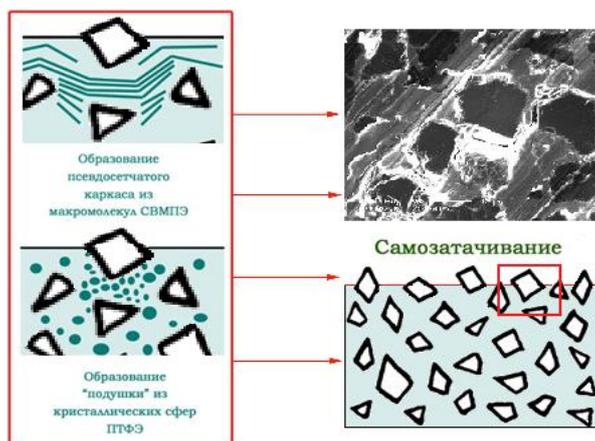


Рисунок 13. Динамическая устойчивость ППА в ПТФЭ и СВМПЭ

В результате определения параметров технологии получения, физико-механических, триботехнических свойств, состава, структуры алмазосодержащих композитов эксплуатационных характеристик инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, решена проблема создания нового класса износостойких материалов функционального назначения с рациональным использованием присущих аморфно-кристаллическим полиолефинам и природным алмазам ценных свойств.

Глава 6. Опытная эксплуатация и некоторые закономерности контакта алмазного инструмента на основе полиолефинов с обрабатываемыми материалами

На основе обобщения данных, полученных в главах 3, 4, 5 выработан научный подход к проблеме создания композиционных алмазосодержащих материалов на основе полиолефинов, обладающих низкой адгезией (рис. 14).

Установлено, что оптимальная, с точки зрения алмазодержания и износостойкости, структура алмазосодержащих композитов на основе полиолефинов формируется при температуре на $40 \pm 5^\circ\text{C}$ выше, индивидуальной температуры полного плавления кристаллической фазы аморфно-кристаллического полимера и максимального, не допускающего деформации образцов давления, при котором значения усадки не превышают 4%, а плотность материалов наиболее близка к аддитивной. Установлено, что износостойкий, прочный алмазосодержащий композит с высокой работоспособностью формируется при концентрации ППА не менее 10 и не более 40 масс.% и зернистостью в диапазоне от 40 до 125/100 мкм. Показано, что динамическая устойчивость алмазных зерен природного происхождения в полимере низкой адгезии, особенности износа КАМ определяются зернистостью и концентрацией ППА, а также структурным откликом полимера на их введение с сохранением элементов тонкой структуры и условия образования межфазного слоя. Показано, что оптимальные свойства композитов и инструментов на основе алмазосодержащих полиолефинов обеспечиваются либо формированием крупной сферолитной структуры со СК не менее 20%, либо мелкосферолитной со СК более 60%. Установлено, что КН упрочняет связующее и границу раздела между упорядоченными структурными элементами алмазосодержащего композита, что приводит к повышению его прочностных, триботехнических и эксплуатационных характеристик.

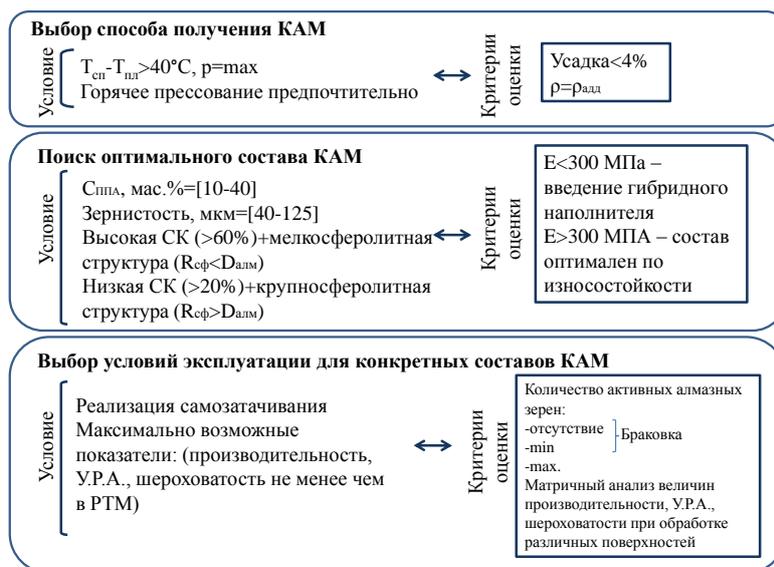


Рисунок 14. Основные методические принципы создания износостойких алмазосодержащих композитов на основе полимеров низкой адгезии

Таким образом, для полиолефинов, характеризующихся низкой износостойкостью, необходимо введение как структурирующих, так и упрочняющих наполнителей различной природы. Показано, что способность инструмента на полиолефиновой основе осуществлять процесс обработки в режиме самозатачивания, можно определять по показателю количества (АЗ) на рабочей поверхности до и после трения. Показано, что правильно по концентрации и зернистости алмазных порошков подобранный состав композита отличается стабильно высоким количеством АЗ на рабочей поверхности, концентрация которых должна быть не ниже начальной.

Получение каждой новой детали напрямую или косвенно связано с каким-либо процессом массового микрорезания или шлифования. С целью определения уровня эксплуатационных возможностей разработанных алмазных инструментов на основе полиолефинов испытания проводились на промышленных предприятиях, которые используют соответствующее оборудование и серийно выпускаемые инструменты.

Проведенная опытно-промышленная апробация разработанных инструментов подтвердила и дополнила результаты лабораторных исследований. Показано, что способность полиолефиновых связок к упругим макро- и микродеформациям в сочетании с ППА, обладающих высокой абразивной способностью, открывает дополнительные технологические возможности повышения эффективности процессов шлифования (рис. 15). Установлено, что разработанными алмазными инструментами без брака, с высокой производительностью и низким расходом ППА можно обрабатывать минеральное сырьё-полудрагоценные камни с твердостью по Моосу 6,0-8,0 и плотностью от 3-5 г/см³, а также мягкие драгоценные сплавы. Установлено, что шероховатость всех типов поверхностей, обрабатываемых инструментом на полиолефиновой основе, находится в диапазоне от 0,3 до 0,7 мкм; характерные инструменту величины удельного расхода алмазов изменяются в пределах от 20 до 24 мг/см³; производительность обработки от 0,01 до 0,025 см³/мин, что полностью соответствует требованиям руководящего технического материала (РТМ), и даже превосходят таковые. Поверхностные дефекты: шлифовочные прижоги, трещины как на металлических, так и на минеральных поверхностях, характерные для процессов такого рода, отсутствуют даже в условиях сухого трения. Установлено, что при обработке стали максимальная температура в зоне контакта инструмента на основе ПТФЭ с обрабатываемой деталью составляет 90°C, а у СВМПЭ – 118°C. Для исключения перегрева материалов,

разупрочнения и разрушения композитов рекомендовано в процессе эксплуатации инструментов на полиолефиновой основе использовать смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). Показано, что инструмент на основе гидрофобных ПТФЭ и СВМПЭ, а также ППА при использовании СОЖ является работоспособным без потери долговечности. Установлено, что температура зоны контакта с применением СОЖ для алмазосодержащих полиолефинов не превышает 35°C. Повышенная химическая стойкость ПТФЭ и СВМПЭ, инертность ППА к агрессивным средам позволяют в процессах обработки использовать весь спектр существующих составов СОЖ на водной основе, а для ПТФЭ и маслосодержащих жидкостей.

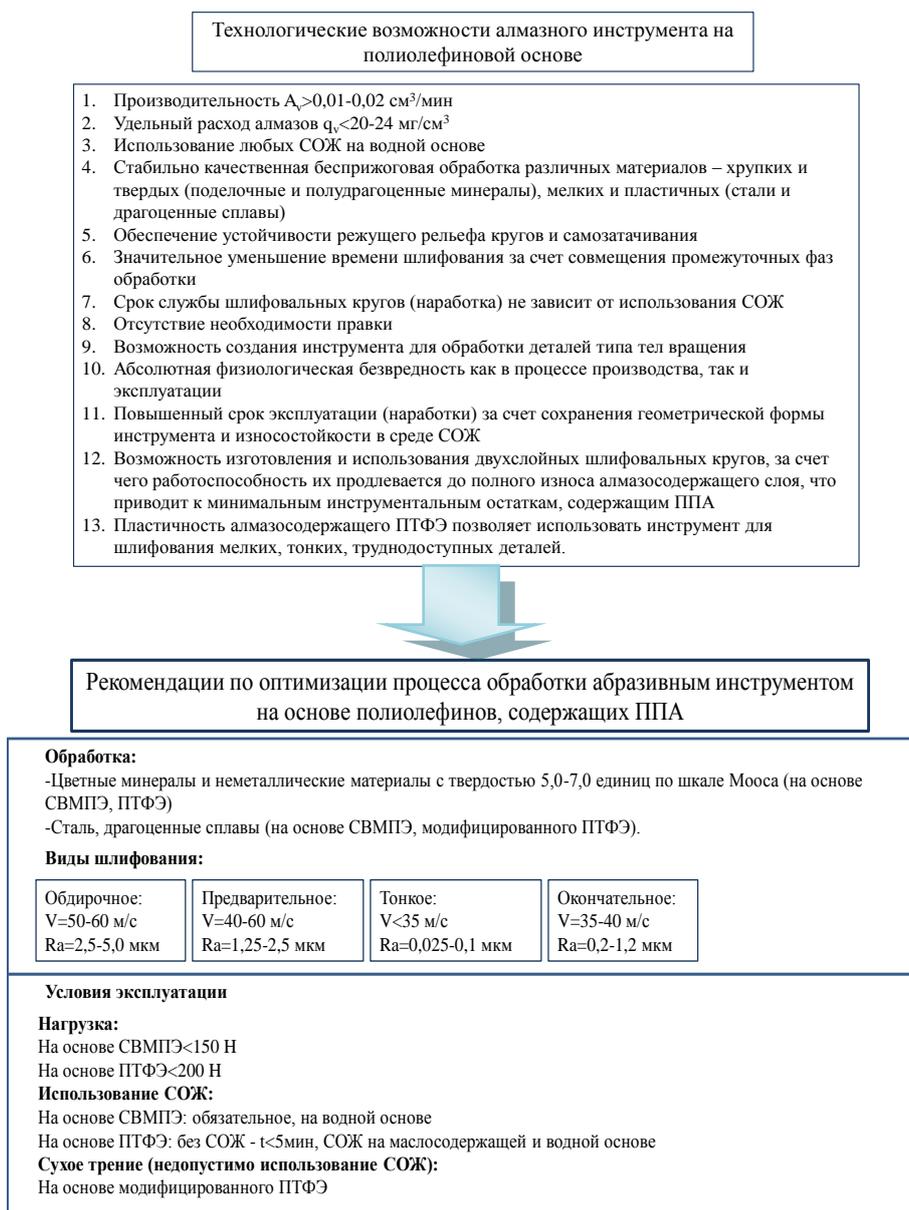


Рисунок 15. Технические возможности и рекомендации по эффективному применению алмазного инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ

Показано, что износостойкость и способность разработанных материалов к самозатачиванию позволяют осуществлять обработку материалов в непрерывном режиме при достаточно высоких скоростях (рис. 15). Отсутствие принудительной правки инструмента на основе полиолефинов упрощает технологию обработки, повышает общую

производительность, снижает трудо- и энергозатраты процесса шлифования. Установлена рекомендуемая максимальная нагрузка на инструмент, которая для наиболее эффективной работы кругов на основе СВМПЭ не должна превышать 150 Н, а на основе ПТФЭ – 200 Н.

Установлено, что с использованием кругов К ГОСТ 2424-83 можно сократить вдвое количество стандартных технологических операций. Так, процесс получения готового изделия заключался в последовательной смене инструмента при выполнении ряда операций: обдирка, предварительное, окончательное шлифование, полирование. Возможность объединения предварительной и окончательной обработки заготовок в одну операцию при требуемом финишном качестве, то есть фактическое сокращение производственного цикла по времени, а значит повышение производительности процесса стало возможным при использовании инструмента на основе ПТФЭ, обладающего свойством самозатачивания.

Показано, что частичная потеря работоспособности в результате засаливания при обработке стальных поверхностей, свойственная инструментам на полимерной основе, наблюдается для КАМ на основе полиолефинов. Установлено, что типичный вид «засаленной» поверхности, содержащей продукты износа как обрабатываемого, так и обрабатываемого материалов характерны как для инструмента на основе ПТФЭ, так и СВМПЭ (рис. 16).



Рисунок 16. Характерный вид «засаленной» поверхности алмазных инструментов на основе полиолефинов

Установлено, что процесс «засаливания» протекает более интенсивно для инструментов на основе ПТФЭ и с продолжительностью обработки усугубляется (табл. 11).

Таблица 11. Зависимость засаливания и удельного расхода алмазов от продолжительности шлифования

Состав КАМ	t , мин	Δm , мг	q , мг/г
ПТФЭ - 40 масс.% ППА зернистость 80/63 мкм	2	2	0,0694
	5	3	0,0448
	10	3	0,0204
	20	4	0,0168
	30	5	0,0131
СВМПЭ - 30 масс.% ППА зернистость 125/100 мкм	2	1	0,1416
	5	1	0,0210
	10	2	0,0173
	20	2	0,0041
	30	2	0,0035

Показано, что при этом, производительность обработки инструментами на основе ПТФЭ постепенно снижается, а на основе СВМПЭ – повышается и достигает значений, характерных для кругов на основе ПТФЭ, при их кратковременном испытании (рис. 17).

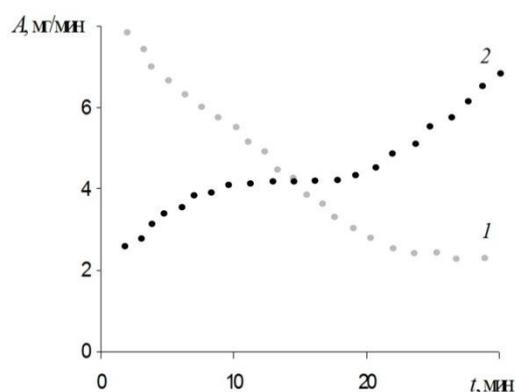


Рисунок 17. Зависимость производительности от времени обработки для КАМ на основе ПТФЭ и СВМПЭ: 1 — ПТФЭ-40 масс.% ППА (125/100 мкм); 2 — СВМПЭ-30 масс.% ППА (125/100 мкм)

Учитывая эту особенность, показано, что инструмент на основе чистого ПТФЭ следует применять при кратковременном шлифовании сталей, а инструмент на основе СВМПЭ – при длительном шлифовании сталей и минералов.

Для устранения «засаливания» можно использовать (СОЖ). При требованиях регламента обработки исключения применения СОЖ, рекомендовано использовать инструмент на основе модифицированных КАМ на основе ПТФЭ. Установлено, что введение КН приводит к образованию дискретных частиц шлама (рис. 18), которые легко удаляются с поверхности инструмента в процессе шлифования.

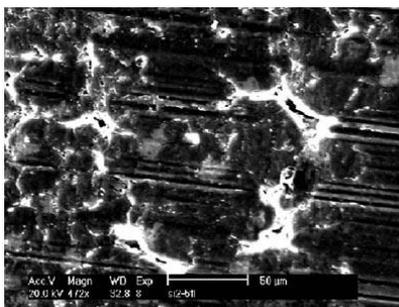


Рисунок 18. Частицы износа КАМ на поверхности трения модифицированного КН алмазосодержащего ПТФЭ

Проведенные лабораторные и опытно-промышленные испытания показали, что технический эффект от применения шлифовального алмазного инструмента на основе аморфно- кристаллических полиолефинов обеспечивается наличием стабильного и развитого рабочего профиля при обработке материалов с различными физическими характеристиками, что подтверждается актами внедрения, которые приводятся в приложениях и поэтому может считаться перспективным для дальнейшего широкого применения. Показано, что стоимость шлифовальных инструментов на основе полиолефинов, определяется стоимостью алмазных шлифпорошков. Показано, что с 2008 года наблюдается значительное, в 15 раз снижение стоимости ППА, что привело к снижению себестоимости алмазных инструментов.

Полученные результаты отражают современные тенденции разработки новых функциональных материалов: изучена взаимосвязь «состав-структура-свойства-технология», созданы малоотходные и безвредные технологии, расширены направления комплексного использования природного минерального сырья. Таким образом, показано принципиально новое направление применения полиолефинов - управляемый синтез износостойких алмазосодержащих материалов инструментального назначения на их основе.

Создание композиционных алмазосодержащих материалов осуществлялось в рамках федеральной программы «Старт» фонда содействия малых предприятий в научно-технической сфере в ООО «Технопласт» (Госконтракт (договор) № 3506р/5939).

Оригинальность разработок подтверждена актами внедрения и патентами РФ. Материалы представлены в электронном сборнике разработок СО РАН: (<http://www.sbras.nsc.ru/dvlp/rus/index.htm>), а образцы инструмента – в «Государственном хранилище ценностей РС (Я)».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена проблема создания нового класса полимерных износостойких композиционных материалов абразивного назначения на основе алмазосодержащих аморфно-кристаллических полиолефинов. Получены теоретические и экспериментальные результаты, которые в совокупности составляют научную основу создания структурно-организованных композиционных материалов на основе полиолефинов, характеризующихся низкой поверхностной энергией и природных алмазных микропорошков.

В результате проведенного комплекса исследований сформулированы методические принципы получения функциональных износостойких материалов на алмазосодержащей полиолефиновой основе и получены следующие новые данные:

1. Впервые, с целью разработки новых типов материалов обрабатываемого назначения, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность реализации контакта аморфно-кристаллических полиолефинов с поверхностью минерального кристаллического наполнителя в виде ППА, в результате чего были получены высоконаполненные шлифовальные материалы с прочностью, превышающей этот показатель для ненаполненных полимеров, износостойкостью в разы выше, чем у аналогов и работоспособностью инструментов на их основе, соответствующей требованиям РТМ.
2. Разработаны, для получения алмазосодержащих композитов на основе полимеров, характеризующихся отсутствием вязкотекучего состояния и переработки их в изделия малоотходные, без выделения газообразных продуктов и твердых отходов технологии изготовления качественных инструментов различных типов и размеров с усадкой не более 4% и плотностью, близкой к аддитивной; разработанные технологии просты с точки зрения контроля и точности регулирования переменных термобарических параметров.
3. Установлено, что для развития микрореологических процессов, получения равнопрочных контактов и наиболее полной релаксации напряжений, определяющих прочность соединения полиолефинов с алмазными зёрнами, нагрев и охлаждение композитов необходимо проводить в 1,2-1,3 раза медленнее, по сравнению со скоростью этих стадий для чистого полимера, а температура спекания должна на 40-50°C превышать индивидуальную температуры плавления кристаллической фазы полиолефина, причем длительность выдержки при температуре спекания может быть в случае свободного спекания сокращена вдвое; при горячем прессовании может быть исключена.
4. Впервые показано, что частицы твердого кристаллического минерального природного наполнителя с дисперсностью частиц в десятки микрон – ППА являются инициаторами кристаллообразования и стимулируют упорядочивание структуры полиолефинов, характеризующихся низкой адгезией.
5. Показано, что поверхностные эффекты, обусловленные высокой кристаллическостью и развитым микрорельефом минеральной добавки в полимерную матрицу в виде частиц природного алмаза, способствуют возникновению устойчивых связей между совмещаемыми компонентами за счет формирования переходного слоя на границе

- раздела фаз, толщина которого зависит от молекулярной гибкости аморфно-кристаллического полимера и изменяется в пределах от 30 до 150 нм. Появление развитого переходного слоя между фазами приводит к упрочнению и повышению износостойкости материалов в целом: разработанные новые составы композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ по износостойкости при обработке стали, превосходят аналоги более чем в 2 раза, обеспечивая при этом более высокое качество поверхности при шлифовании как металлических, так и минеральных поверхностей.
6. Впервые установлены и проанализированы параметры работоспособности алмазного инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ: производительность, удельный расход алмазов и уровень шероховатости обрабатываемой поверхности, на основании чего определены составы композитов, соответствующие максимальному уровню эксплуатационных свойств разработанных инструментов, работающих в режиме самозатачивания: ПТФЭ-ППА 80/63 мкм (40 масс.%); ПТФЭ-КН-ППА (50/40, 80/63 и 125/100 мкм (40 масс.%); СВМПЭ-ППА 63/50, 125/100 мкм (30 масс.%).
 7. Установлено, что, в результате формирования сферолитной структуры и псевдосетчатого, каркаса с эластичной и прочной зоной вокруг алмазных частиц, упруго удерживающего алмазные зерна в процессе эксплуатации инструмента, материал на основе ПТФЭ, содержащий основной алмазный и комплексный наполнитель (КН), характеризуется в 1,2-1,7 и в 3-5 раза большей износостойкостью при обработке стальных и камнецветных поверхностей, соответственно, по сравнению с алмазосодержащими композитами на основе чистого ПТФЭ, а также модифицированного только неорганическими наполнителями. Таким образом, экспериментально подтверждены новые возможности и подходы к использованию компатибилизаторов неорганической и органической природы при создании износостойких алмазосодержащих материалов на полиолефиновой основе, которые позволяют заменить неблагоприятный режим износа на самозатачивание.
 8. Сопоставлением физико-механических свойств КАМ и эксплуатационных показателей инструмента на их основе показано, что индикаторами качества, монолитности и однородности материала, а также параметрами оценки удерживающей способности и качества алмаз-полимерных композитов, является их плотность и прочность, а количество активных зерен (АЗ) на рабочей поверхности кругов до и после процесса шлифования – качества инструментов на их основе.
 9. Опытная апробация инструментов на основе алмазосодержащих полиолефинов показала их соответствие требованиям, предъявляемым к этому типу материалов. Технический эффект от применения обеспечивается износостойкостью, наличием развитого рабочего профиля, эксплуатационной стабильностью при обработке материалов различной природы, совместимостью со смазочно-охлаждающими жидкостями без потери долговечности и физиологической безвредностью в процессах шлифования.
 10. На основе выявленных закономерностей контакта разработанных алмазных кругов на полиолефиновой основе с обрабатываемыми материалами определены области, виды обработки и условия наиболее эффективного использования разработанных инструментов, а также себестоимость, основной вклад в которую, как показали расчеты, вносит стоимость ППА. Применение разработанных материалов повышенной износостойкости, содержащих ППА, ведет к дальнейшему научно-техническому прогрессу технологических процессов шлифования различных материалов и обеспечивает устойчивое развитие обрабатывающих отраслей промышленности.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Шиц Е.Ю. Явления структурообразования полиолефинов при введении технических шлифпорошков алмазов природного происхождения [Текст] / Шиц Е.Ю., Корякина В.В. // Перспективные материалы.-2012. -№4. с. 53 –60.
2. Шиц Е.Ю. Оценка работоспособности и качества шлифовального инструмента на основе алмазосодержащих полиолефинов [Текст] / Сафонова М.Н., Шиц Е.Ю., Сыромятникова А.С. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты).-2011.- №4(53).- с. 30-34.
3. Шиц Е.Ю. Свойства алмазосодержащих материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [Текст] / Шиц Е.Ю., Черский И.Н., Охлопкова А.А. // Вопросы материаловедения.-2011.- №2 (66).- с.57- 66.
4. Шиц Е.Ю. Эксплуатационные и механические свойства алмазо-абразивной композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Корякина В.В. // Материаловедение. - 2010.- №8.- с. 22-26.
5. Шиц Е.Ю. Технологические аспекты создания абразивного инструмента на алмазосодержащей полимерной основе [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Корякина В.В. // Химическая технология. - 2010.- №11.- с. 677-682.
6. Шиц Е.Ю. Исследование структурной организации композитов абразивного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и порошков природных алмазов (ППА) [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Корякина В.В., Сыромятникова А.С. // Пластические массы.- 2009.- №9.- с. 30-33.
7. Шиц Е.Ю. Исследование триботехнических и эксплуатационных характеристик алмазосодержащих материалов на основе СВМПЭ и ПТФЭ [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Охлопкова А.А. // Трение и износ.- 2008.- Т.29.- №1.- с. 64-67.
8. Шиц Е.Ю. Расчетно- экспериментальный метод определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале [Текст] / Сафонова М.Н., Сыромятникова А.С., Шиц Е.Ю. // Трение и износ.- 2007.- Т.28.- №5.- с. 471-476.
9. Шиц Е.Ю. Влияние режимов переработки на свойства алмазосодержащего политетрафторэтилена (ПТФЭ) [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Охлопкова А.А. // Трение и износ.- 2005.-Т.26.- № 4.- с. 416-419.
10. Шиц Е.Ю. Структура и свойства композитов на основе политетрафторэтилена и порошков природных алмазов [Текст] / Охлопкова А.А., Шиц Е.Ю. // Механика композитных материалов. –2004.-Т.40.- №2.- с.225-234.
11. Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений [Текст] / Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. // Трение и износ.- 2004.- Т.25.- № 2.- с. 202-206.
12. Шиц Е.Ю. Оперативный выбор допустимых режимов обработки алмазным абразивным инструментом на органической основе [Текст] / Старостин Н.П., Е.Ю. Шиц, Адрианова О.А. // Трение и износ. –1999. -Т.20.- № 6. -с. 639-646.
13. Шиц Е.Ю. Перспективы создания абразивного инструмента на основе самосмазывающихся полимеров и алмазов различной дисперсности [Текст] / Адрианова О.А., Попов С.Н., Шиц Е.Ю. // Трение и износ.-1998. -Т 19.- №1.- с. 71-74.
14. Шиц Е.Ю. Алмазный инструмент на органической основе [Текст] / Шиц Е.Ю., Адрианова О.А. // Наука и образование.-1996.- №2.- с.78-83.
15. Шиц Е.Ю. Исследование температурных закономерностей процесса шлифования алмазным абразивным инструментом на основе СВМПЭ [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Корякина В.В. // Наука и образование.- 2010.- №1 (57).- с.40-43.

Патенты

1. Пат. 2164522 Российская Федерация, МКИ C08J 5/14. Композиционный алмазосодержащий полимерный материал для абразивного инструмента/ Е.Ю. Шиц, А. А. Охлопкова, М.Д. Соколова, А.А. Васильев; заявитель Ин-т неметаллических материалов.- №99116269/04; заявл. 27.07.1999.- опубл. 27.03.2001.,- Бюл. №9.-6с.
2. Пат. 2177963 Российская Федерация, МКИ C08 J 5/16. Полимерная композиция триботехнического назначения/ А.А. Охлопкова, П.Н. Брощева, Е.Ю. Шиц, С.Н. Попов, Т.С. Ючюгяева. Заявитель Ин-т неметаллических материалов СО РАН.- №2000121667/04; заявл.14.08.2000, опубл. 10.01.2002, -Бюл.№1.-8с.
3. Пат. 2326136 Российская Федерация, МКИ C08J 5/14. Композиционный алмазосодержащий полимерный материал для абразивного инструмента/ Е.Ю. Шиц, А.А. Охлопкова, Е.С. Семенова и др.; заявитель ООО «Технопласт».-№ 2006109302/04, заявл. 23.03.2006; опубл. 10.06.2008, -Бюл. №16.-3с.
4. Пат. 2422261 Российская Федерация, МПК В24D 3/00 G01N 3/56. Способ определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале// Сафонова М.Н., Сыромятникова А.С., Шиц Е.Ю. заявитель Ин-т физ.-техн. проблем Севера им. В.П. Ларионова.- № 2008102191/02; заявл. 21.01.2008, опубл. 27.06.2011,- Бюл. № 18.-10с.

В других изданиях

1. Шиц Е.Ю. Оценка работоспособности алмазных инструментов на полимерной основе [Текст] /Сафонова М.Н., Шиц Е.Ю., Сыромятникова А.С. // Мир техники и технологий. – 2012.- №3.-с.56-60.
2. Шиц Е.Ю. Особенности технологии производства абразивного инструмента на основе политетрафторэтилена [Текст] /Шиц Е.Ю., Соколова М.Д., Семенова Е.С. // Материалы. Технологии. Инструменты.- 2006.- Т.11.- №1.- с. 97-100.

В трудах и сборниках международных конференций

1. Шиц Е.Ю. Работоспособность абразивного инструмента на основе политетрафторэтилена и порошков природных алмазов [Текст] / Шиц Е.Ю. // Тр. межд. конгресса «Modern Technologies in the Development of Military and Civil Purposes».- Омск, 2001.-Ч.1. -с.71-74.
2. Шиц Е.Ю. Применение метода оптической микроскопии для оценки работоспособности инструмента на основе ПТФЭ (политетрафторэтилена) [Текст] / Шиц Е.Ю. // Тр. межд. конф. «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред».- Барнаул, 2001.- с.210-213.
3. Шиц Е.Ю. Анализ теплового режима при шлифовании [Текст] / Старостин Н.П., Кондаков А.А., Шиц Е.Ю., Тагров В.Н. // Тр. I Евразийского симп. «EURASTRENCOLD-2002». – Якутск, 2002.- Ч.II. -с.-61-67.
4. Shitz E. Yu. Structure and properties of Teflon composites with natural diamond powders [Text] / Okhlopkova A.A., Shitz E. Yu. // Proceeding of the International Conference MCM-2002. Riga, 2002.- p.138.
5. Шиц Е.Ю. Оценка устойчивости алмазных зерен в связке абразивного инструмента [Текст] / Сыромятникова А.С., Сафонова М.Н., Шиц Е.Ю. // Тр. II Евразийского симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата« Eurastrencold-2004». – Якутск, 2004.- Ч.III. - с.232- 238.
6. Шиц Е.Ю. Исследование эксплуатационных характеристик алмазного абразивного инструмента на основе СВМПЭ и ПТФЭ [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С. // Тр. III-Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата- «Eurastrencold-2006».- Якутск, 2006, -Ч.III.- с. 181-188. Рег. свидетельство №8574 от 26.09.2006. № Гос. регистрации издания 0320601278.
7. Шиц Е.Ю. Разработка и исследование алмазных абразивных инструментов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С. // Сб. трудов Первого инновационного форума Республики Саха (Якутия) «Научно-

инновационный потенциал Республики Саха (Якутия)» Под ред. Н.В. Бекетова, Н.Е. Егорова.- СПб. – Якутск: НПК «РОСТ», 2007. - с. 260-263.

8. Шиц Е.Ю. Абразивный инструмент на основе полимеров и технических алмазных порошков природного происхождения для обработки камнецветного сырья [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Попова С.Г., Петрова Н.Н. // Тр. межд. конф. «Значение промышленных минералов в мировой экономике: Месторождения, технология, экономическая оценка». -Москва: ГЕОС, 2006.- с. 124-127.

9. Шиц Е.Ю. Рациональные режимы получения абразивного инструмента на основе алмазосодержащих СВМПЭ (сверхвысокомолекулярного полиэтилена) и ПТФЭ (политетрафторэтилена) [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С. // Тр. 4-го межд. симп. «Химия и химическое образование». - Владивосток: Изд-во: Дальневосточного университета, 2007.- с. 204-206.

10. Шиц Е.Ю. Расчетно-экспериментальный метод определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале [Текст] / Сыромятникова А.С., Сафонова М.Н., Шиц Е.Ю. // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент- техника, технология его изготовления и применения». - Киев, 2007.-вып.10. - с.252-258.

11. Шиц Е.Ю. Технология получения композиционных материалов абразивного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и природного алмазного сырья [Текст] / Шиц Е.Ю., Семенова Е.С. // Тр. Двадцать девятой межд. конф. «Композиционные материалы в промышленности». - Ялта, 2009. - с. 517-519.

12. Шиц Е.Ю. Свойства полимерных композитов и обрабатывающих инструментов на их основе, содержащих порошки природных алмазов [Текст] / Шиц Е.Ю.// Мат. X юбил. межд. конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях». – Украина, Славское, 2010.-с.167-171.

13. Шиц Е.Ю. Разработка алмазо-полимерных композиций (АПК) и технологии изготовления инструмента различного назначения [Текст] / Шиц Е.Ю. // Мат. IX межд. симп. по развитию холодных регионов «ISCORD 2010». – Якутск, 2010.- с.81-82.

14. Шиц Е.Ю. Создание инструментов на полиолефиновых связках, содержащих технические шлифпорошки природных алмазов [Текст] / Шиц Е.Ю., Черский И.Н., Попов С.Н. Охлопкова А.А. // Сб. докл. межд. научно-практ. конф. «Проблемы и пути эффективной обработки алмазосодержащих месторождений».- Мирный, 2011. -с. 438- 441.

15. Шиц Е.Ю. Шлифовальный алмазный инструмент на основе модифицированного фторированного и нефторированного полиолефинов. [Текст] / Шиц Е.Ю. // Сб. научн. трудов (выпуск14) межд. конф. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения».- Киев, 2011. с.468-471.

16. Шиц Е.Ю. Создание алмазосодержащих материалов инструментального назначения на основе полиолефиновых матриц. [Текст] / Шиц Е.Ю.//Сб. Результаты исследований получателей грантов Президента РС(Я) и государственных стипендий РС(Я) за 2011 год. – Якутск: ООО «Издательство Сфера», 2012.- с. 77-81.

17. Шиц Е.Ю. Создание и исследование алмазосодержащих материалов инструментального назначения на основе полиолефиновых матриц. [Текст] / Шиц Е.Ю.// Мат. 10-ой Всеросс. научно-практ. конф. «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе».- Новосибирск, 2012. -с.89-94.

18. Шиц Е.Ю. Алмазосодержащие материалы инструментального назначения на основе полиолефиновых матриц - создание, исследование, опыт применения. [Текст] / Шиц Е.Ю.//Труды VI-Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата: Пленарные доклады.- Якутск: 2013,- с. 10-16.