

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.К. АММОСОВА»

На правах рукописи



Шиц Елена Юрьевна

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ	7
1.1 Композиционные полимерные материалы, содержащие абразивные наполнители, их свойства, характеристики и эффективные области применения	10
1.2 Полиолефины – перспективная основа алмазосодержащих материалов инструментального назначения	19
1.3 Свойства, основные характеристики и оценка шлифовальных материалов в виде алмазных порошков природного и искусственного происхождения	27
1.4 Цели и задачи исследования	39
Глава 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА	41
2.1 Объекты экспериментов	41
2.1.1 Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)	41
2.1.2 Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	42
2.1.3 Порошки природных алмазов (ППА)	43
2.1.4 Структурно-активные наполнители	44
2.1.5 Обрабатываемые материалы	45
2.2 Методики исследований	46
2.2.1 Методики исследования физико-механических свойств	46
2.2.2 Методики исследования теплофизических свойств	47
2.2.3 Методы структурных исследований	50
2.2.4 Методы исследования технологических параметров работы шлифовальных алмазных инструментов	59

2.2.5 Специальные методики исследований композиционных алмазосодержащих материалов на полимерной основе.....	64
2.2.6 Статистическая обработка полученных экспериментальных данных ...	66
Глава 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ИХ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ	67
3.1 Проектирование технологической оснастки для прессования разнотипных алмазных инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ	70
3.2 Разработка технологии переработки алмазосодержащих композиционных материалов на основе ПТФЭ.....	80
3.3 Разработка технологии горячего прессования алмазосодержащих материалов на основе СВМПЭ	97
Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОРОШКОВ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ	114
4.1 Исследование структурно-фазового состава композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, содержащих технические шлифпорошки природных алмазов.....	117
4.2. Исследование степени кристалличности ПТФЭ и СВМПЭ в зависимости от состава алмазосодержащих композитов на их основе	136
Глава 5 ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА ИЗНАШИВАНИЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА НА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ СВЯЗКАХ.....	153
5.1 Закономерности изнашивания и работоспособность алмазных инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ.....	155
5.2 Исследование свойств и структуры модифицированного алмазосодержащего инструментального материала на полиолефиновой основе	171
Глава 6 ОПЫТНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНТАКТА АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ С ОБРАБАТЫВАЕМЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	194

6.1 Апробация алмазного инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ в производственных условиях и разработка практических рекомендаций для его применения	194
6.2 Основные методические принципы создания износостойких алмазосодержащих композитов на основе полимеров низкой адгезии	210
6.3 Расчет себестоимости разработанных инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, содержащих порошки природных алмазов	214
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	221
ЛИТЕРАТУРА	225
ПРИЛОЖЕНИЯ	252

ВВЕДЕНИЕ

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.

ГЛАВА 1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Форсированное развитие технологий и современной техники практически невозможно без эффективной и качественной обработки как металлических, так и неметаллических, а также новых композиционных материалов, которые требуют использования разнообразного и в том числе, нетипичного инструмента.

Опыт широкого промышленного применения абразивного инструмента в процессах обработки поверхностей мелких и крупных ответственных деталей машин, сложного технологического оборудования показал, что он незаменим при обдирке, шлифовании, полировании, хонинговании мягких и твердых, плотных и пористых природных, а также искусственных материалов, высокопрочных, тугоплавких сплавов, хрупких и вязких драгоценных и полудрагоценных минералов, а также поделочных камней, дерева и кости.

Шлифовальным инструментом, называется изделие, рабочая часть которого состоит из материала связующего, содержащего абразивные зерна природного или искусственного происхождения [94, 105, 213].

Отличительными признаками инструмента являются:

- связка (матрица), ее тип, физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства и характеристики [74, 220];
- абразивный материал, его вид и свойства, зернистость и концентрация в инструментальном композите [118, 183, 212];
- прочность, износостойкость, долговечность, структура, форма и размеры инструмента [17, 28, 126, 153].

Таким образом, связка является основным и важнейшим составляющим элементом композитов инструментального назначения и отличительной качественной характеристикой инструмента, произведенного на ее основе. Кроме того, от связки зависят особенности технологии производства инструмента, его работоспособность, технические и технологические возможности при

использовании, а так же экономическая эффективность промышленного производства изделий из любых перечисленных выше материалов.

Современное промышленное производство ориентировано на выпуск абразивных инструментов на основе металлических, керамических и полимерных связующих [220]. Самыми распространенными являются инструменты на керамической основе [74, 89, 212, 220].

Основой керамических инструментальных композитов является стекло или фарфор, которые содержат в своем составе основные абразивные и, для улучшения свойств и характеристик материала, различные наполнители-модификаторы [89, 165, 212]. Например, стекла, модифицированные оксидами лития и бария, так называемые боросиликатные, по сравнению со свинцово-силикатными, обладают качественно новыми свойствами: высокими микротвердостью (>700 кгс/мм²) и химической стойкостью, смачивающей способностью и более низкой температурой размягчения [212].

В качестве абразивного наполнителя в композитах на керамической основе чаще всего применяются: циркон, шамот, нормальный и белый электрокорунд, кубический нитрид бора, синтетические алмазы и др. [165, 212, 220].

Инструменты на керамическом связующем характеризуются высокой термостойкостью, однако чувствительны к ударам и изгибающим нагрузкам [126]. Ударная прочность керамических абразивсодержащих материалов в значительной мере зависит от соотношения в композитах кристаллической и стеклофазы [39, 90].

Одним из известных эксплуатационных недостатков инструментов на керамической основе является их низкая износостойкость и, соответственно этому, повышенные показатели удельного расхода алмазов. Как правило, процессы шлифования длятся минуты, а полирования – часы. По причине того, что инструмент на керамической основе не отличается износостойкостью и экономичностью, его практически не применяют для полирования и окончательной доводки изделий [126].

Износостойкость, работоспособность керамического связующего и алмазоудержание в нем зависят от процесса изготовления инструмента и, как установлено, значительно снижаются за счет интенсивного окисления, а иногда полного выгорания алмазных частиц при высокотемпературном обжиге шихты, который производится при температурах 1250-1450°C [89, 165, 212]. Таким образом, разработка низкотемпературных керамических связок, термическая обработка которых проводится ниже температуры начала графитизации алмазных порошков, является одним из актуальных направлений решения этой проблемы [39].

Наиболее высокими износостойкостью, способностью удерживать частицы абразивных наполнителей и теплопроводностью обладают инструменты на металлических связках. Композиты инструментального назначения создаются на основе сплавов, содержащих медь, олово, цинк, алюминий, кадмий, железо, кобальт, никель [28, 48, 213]. Традиционными областями применения инструмента на металлических связках являются: обдирка литевых изделий и проката, резание различных материалов, силовое высокопроизводительное круглое, плоское, торцевое шлифование поверхностей сталей, сплавов, износостойких покрытий, строительных материалов, а также заточка, распиливание сверхтвёрдых материалов, в том числе, природных алмазов [48, 53, 185, 212].

Однако работоспособность инструмента на металлических связках так же связана с технологическими ограничениями. Так, в процессе обработки интенсивно выделяется тепло и достаточно быстро достигаются высокие температуры (>1300°C), часто превышающие температуры плавления как самого инструментального, так и обрабатываемого материалов, что является причиной снижения стойкости и затем, необратимого разрушения композитов, причиной структурных и фазовых превращений, что способствует снижению качества обрабатываемых материалов [48, 78, 206].

Кроме того, снижение эксплуатационных характеристик инструментов на металлических связках при обработке металлов и сплавов может быть связано с

полным, либо частичным засаливанием рабочей поверхности кругов [48, 53]. Восстановление работоспособности инструмента посредством обнажения новых зерен достигается механическим удалением поверхностного слоя алмазосодержащего композита, что приводит к сбою и нестабильности всего технологического процесса, неизбежному снижению производительности процесса в целом и значительным потерям ценного алмазного сырья.

Для регулирования структуры и улучшения свойств металлической связки, в ее состав также вводятся различные добавки. Например, с целью уменьшения теплообразования и снижения коэффициента трения в композиты добавляются твердые смазки: графит, фториды, бориды, сульфиды некоторых металлов [206, 230, 232, 233, 234]. С этой же целью разработаны абразивные массы на пористых металлоорганических связках [88].

Таким образом, несмотря на много- и разнообразие созданных и широко применяемых инструментов как на керамических, так и металлических связках поиск и разработка новых сочетаний, методов, способов получения прочных, износо-, термо-, химически стойких композитов так и остается одним из востребованных перспективных и актуальных направлений совершенствования алмазного инструмента на их основе.

1.1 Композиционные полимерные материалы, содержащие абразивные наполнители, их свойства, характеристики и эффективные области применения

Практически любой композиционный материал обрабатывающего назначения является трехфазной системой, которая состоит из связующего, природного или искусственного дисперсного абразивного наполнителя и пор [37, 62, 68]. Композиты инструментального назначения характеризует значительное содержание (>30 масс.%) произвольно распределенных в объеме связующего частиц так называемого основного, функционального наполнителя, обладающего абразивными свойствами [48].

Таким образом, свойства, присущие связующему, в том числе полимерному, и особенности его взаимодействия с абразивным наполнителем на границе раздела фаз во многом определяют уровень работоспособности инструмента, а значит, эффективность и экономичность самого процесса обработки. Так, прочность закрепления зерен природного, синтетического алмаза и других абразивов, которая зависит от типа взаимодействия между связующим и наполнителем, определяет износостойкость композитов, относящихся к классу инструментальных [223].

Промышленное производство обрабатывающего инструмента на полимерной основе широкой номенклатуры, различных типов и размеров составляет не менее 50% общего объема выпуска абразивных изделий вообще [48, 93, 212, 213]. Известно, что инструменты на полимерной основе, подобно кругам на металлических связках, используются для шлифования жаропрочных, твердых сплавов, керамики, минералов и т.д. [17, 68, 74, 212, 220]. Так, значение производительности при шлифовании заготовок из синтетического алмаза инструментом на основе органической связки В2-01 составляет 0,2 мг/мин, что не ниже, чем при использовании алмазного инструмента на металлической основе [212].

Кроме того, абразивный инструмент на полимерной основе за счет присущих высокомолекулярным соединениям, по сравнению с металлическими и керамическими связками, эластичности и упругости, обладает более выраженной способностью к самозатачиванию [62, 74, 105, 212].

Отличительной положительной особенностью технологии получения инструмента на полимерной основе является возможность его производства при значительно ($>$ чем в 1,5-3 раза), в некоторых случаях на порядок, более низких температурах, чем металлической и керамической [89, 105, 220].

Однако в полной мере характерные инструментам на полимерной основе свойства проявляются только при правильном выборе полимера.

В связи с чем, полимер-связующее, прежде всего, должен обладать:

- определенным уровнем физико-механических свойств;

- износостойкостью и стойкостью к динамическим нагрузкам;
- теплостойкостью, теплопроводностью, а так же коэффициентом теплового расширения близким к таковому к значению абразивного наполнителя;
- низким коэффициентом трения;
- адгезией по отношению к абразивному наполнителю;
- стойкостью к смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖ);
- наиболее простой и экономичной технологией производства инструмента с точными формами и размерами и качественными рабочими поверхностями [17, 68, 105, 220].

Наиболее часто в качестве основы для создания полимерных композитов инструментального назначения используются фенолформальдегидные, эпоксидные и каучуковые или вулканированные связки [5, 7, 11, 13, 21, 148]. В промышленном масштабе выпускается инструмент марок: Б, Б1-Б4, Б156, БП2 Б8, В3-01 (БР), В3-03 (Р1), Р9, Р14, Р14Е и т.д. [74, 105].

Однако из всей гаммы разработанных композиционных материалов обрабатывающего назначения более 90% инструментальных изделий выпускаются на фенолформальдегидных смолах (ФФС) [212].

Фенолформальдегидные смолы и композиты на их основе отличаются динамической прочностью, что расширяет области применения инструмента от обдирочного шлифования, прорезки пазов, заточки до окончательных и отделочных работ.

В то же время инструмент на основе ФФС характеризуется низкой теплостойкостью, а так же существенным снижением прочности с повышением температуры [74, 105, 212]. Кроме того, абразивсодержащие композиты на основе фенолформальдегидных связок интенсивно разрушаются в среде нейтральных и щелочных смазочно-охлаждающих растворов, которые по причине низкой теплостойкости необходимо использовать при их эксплуатации. Указанные недостатки в значительной степени успешно преодолеваются за счет введения дополнительных модификаторов органической и неорганической природы,

которые способствуют повышению прочности, тепло- и износостойкости, снижения коэффициента трения и температуры в зоне контакта инструмента и обрабатываемого материала [3, 142, 223].

Так, в полимерные абразивсодержащие композиты на основе ФФС вводятся: уротропин, металлические порошки и графит, дисульфид молибдена, политетрафторэтилен, полиамид и полиэтилен [3, 13, 142, 223, 238].

Проведение физической модификации композитов повышает уровень перечисленных свойств и параллельно этому способствует повышению качества обрабатываемых поверхностей и работоспособности инструмента.

Например, введением полиамида в состав алмазосодержащей ФФС добиваются в 2,0-2,5 раз повышения производительности процесса обработки чугуна [218].

Показано, что причиной повышенных износостойкости и эксплуатационных параметров работоспособности инструментальных материалов на основе фенолформальдегидных смол является способность связующего смачивать поверхность твердой фазы и даже взаимодействовать посредством имеющихся в ее составе гидроксильных групп с поверхностью алмазных или других абразивных частиц [220].

Однако производство композитов на основе ФФС длительный и многостадийный процесс, на каждой из стадии которого незначительное отклонение от задаваемого режима приводит к получению менее прочных и износостойких инструментов. Так, формирование композитов на основе ФФС происходит методом горячего прессования в диапазоне температур 375-460 К и давлений 15-50 МПа в две стадии, вслед за которыми производится дополнительная термообработка инструментальных заготовок [28, 89].

Отличительными особенностями полимерных алмазосодержащих композитов на основе эпоксидных смол является высокая адгезия полимера к абразивному материалу, что повышает физико-механические свойства материала и эксплуатационные характеристики инструмента, а также способность

связующего полностью отверждаться с малой усадкой без дополнительной термообработки [72, 213].

Однако область применения инструментальных композитов на основе эпоксидных смол ограничивается их незначительной теплостойкостью [154, 213]. Поэтому, как правило, в составы на основе эпоксидных смол, наряду с абразивными наполнителями, пластификаторами и отвердителями вводятся карбиды бора и кремния [180, 196]. Кроме повышения теплостойкости введение карбида бора повышает жесткость композитов на основе эпоксидных смол, что придает инструменту способность работать в режиме самозатачивания.

Износостойкость инструменту на основе эпоксидной смолы придает введение в состав композита прочных синтетических алмазов, а также дисперсных наполнителей с высокой твердостью, состоящих из тугоплавких боридов и нитридов металлов IV-VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева [213].

Установлено, что кислородсодержащие активные группы на поверхности этих наполнителей образуют с макромолекулами смолы прочные связи химического типа [95, 115].

Инструменты на основе эпоксифенольной связки, как правило, используются в процессах силового, обдирочного шлифования и скоростного резания. Интерес разработчиков алмазного абразивного инструмента также связан с использованием эпоксиноволачных блок-сополимеров (ЭНБС), связующих, обладающих достаточно низким коэффициентом трения, что позволяет, например, создавать инструмент, пригодный для обдирки заготовок из нержавеющей стали [105, 213].

Акриловые пластмассы близки по физико-механическим и триботехническим свойствам к эпоксидным смолам. Однако работоспособность их выше на 25-30% [105]. Наиболее эффективной областью применения инструментов на основе акриловых пластмасс является шлифование мягких сплавов и неметаллических материалов [213].

Вторая группа полимеров для производства абразивного инструмента - полимеры, обладающие высокой термо-, и износостойкостью [1, 4, 8, 10, 12, 26]. Известен состав термостойкой, износостойкой композиции на основе ароматического полиамид – поли-п-фениленизофталамид (фенилон С4) и синтетического алмазного наполнителя, содержание которого составляет 12-18 мас.ч., в композит вводятся упрочняющие материал наполнители в виде металлических порошков никеля, вольфрама или галлия в количествах 8-15 мас.ч. [12]. Таким образом, полиамидная связка и инструментальные композиты на ее основе используются для производства полировальных кругов [105, 213].

Термо- и износостойкость полиуретановых смол позволяет создавать алмазный инструмент на их основе, которым полируют различные поверхности и получают точные детали самого высокого качества [2, 6].

Факт, что сами полимеры, в особенности термостойкие, часто используются не только в качестве связующего, но и в качестве модификаторов, регулирующих физико-механические, теплофизические и эксплуатационные свойства и характеристики алмазосодержащих композитов и инструментов на их основе [9, 13, 238]. Известен композит инструментального назначения в составе которого полипропилен 80-98 об.%, полиамид 1-5 об.% и полиметилметакрилат от 1 до 10 об.% и синтетические алмазные шлифпорошки [9].

Применение полипропилена снижает когезионную прочность композита, что способствует износу связки в режиме самозатачивания с регулярным обновлением рабочей поверхности инструмента новыми алмазными частицами. Таким образом, авторам удалось разработать рецептуру алмазосодержащего материала и создать инструмент, применение которого позволило обеспечить механизм самозатачивания и в 2 раза увеличить абразивные свойства инструмента.

Самым ярким представителем упруго-пластичных полимерных материалов являются синтетические каучуки, так называемые вулканитовые связки. Так, ударная вязкость алмазных композитов на вулканитовой основе в 3-10 раз выше,

чем на керамической, и в 2-3 раза, по сравнению с фенолформальдегидной. Прочность на изгиб в 1,5-2 раза выше, чем для перечисленных связующих [105, 220].

При создании и изготовлении эластичного, износостойкого, в том числе алмазного инструмента, используют наполнение вулканитового связующего стеклянными, углеродными, полиарамидными волокнами, металлическими порошками, обладающими высокой сопротивляемостью износу [21, 28, 105, 148, 220].

Высокая гибкость связующего позволяет производить на его основе инструмент с толщиной до 0,1 мм, который используется для шлифования труднодоступных мест и геометрически сложных поверхностей [42].

Таким образом, показано, что в РФ и зарубежом созданы серийные и специальные композиты инструментального назначения на полимерной основе, которые успешно используются в различных процессах обработки. Однако создание эффективных инструментальных материалов серьезно ограничивается довольно однообразным сочетанием фенолформальдегидных, эпоксидных и каучуковых матриц с искусственными абразивными материалами, в том числе и синтетическими алмазами (СА) (рисунок 1.1).

Так, основательно сдерживающим фактором прогресса в области создания качественно новых инструментов на основе аморфных полимеров является экзотермический и трудно управляемый характер реакций полимеризации, протекание которого способствует преждевременному отверждению композиций, следствием чего является дефектность как граничного слоя полимера вблизи поверхности твердой фазы, так и в его массе, что неизбежно приводит к снижению общей прочности и износостойкости материала (рисунок 1.1).

Кроме того, недостатками связующих алмазного абразивного инструмента, в той или иной мере присущими для каждого из рассмотренных примеров, являются:

- недостаточная динамическая прочность, износо- и химическая стойкость инструментальных композитов;

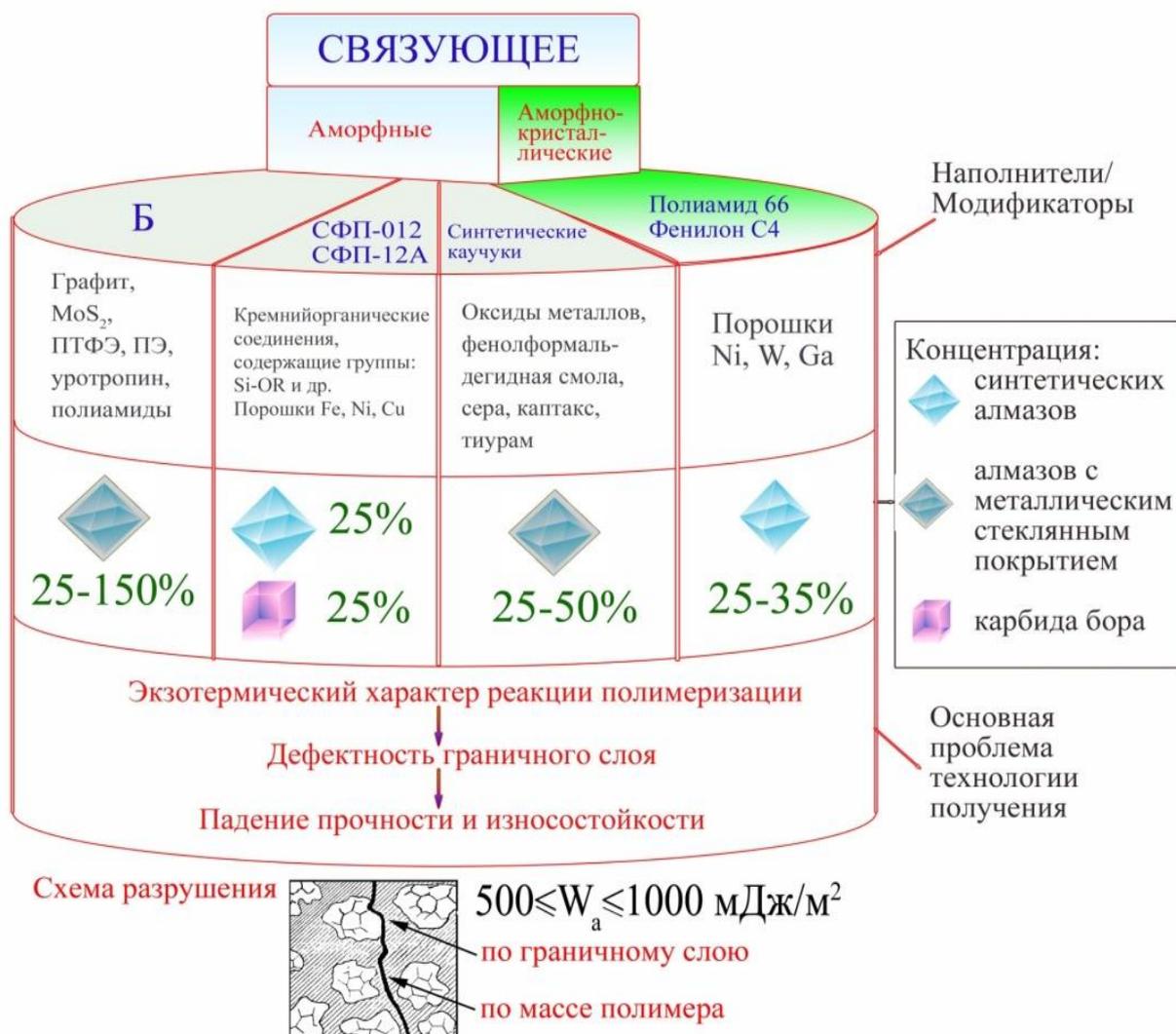


Рисунок 1.1 – Состав современных композитов инструментального назначения на полимерной основе и их недостатки

- недостаточная термостойкость и высокий коэффициент трения;
- необходимость применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), воздействие которых на композит ускоряет разрушение и снижает долговечность абразивного инструмента;
- низкая степень реализации принципа самозатачивания инструмента, в особенности в областях малых давлений;
- необходимость периодической правки рабочей поверхности, что снижает производительность обработки;

- сложнопостроенность полимерных алмазосодержащих композитов, состоящих, как правило, из 5-ти и более компонентов и соответственно этому сложная технологическая оснастка, в большинстве своем трудоемкая многостадийная и длительная (>10 ч) технология изготовления инструмента;
- высокая токсичность отвердителей и других модифицирующих аморфные полимеры добавок, проявляющаяся как в процессе изготовления, так и в процессе эксплуатации инструментальных материалов.

Таким образом, несмотря на достигнутые успехи в исследованиях, связанных с разработкой материалов на основе аморфных полимеров, содержащих наполнители с абразивными свойствами в высокой концентрации, проблема создания эффективных композитов с наиболее высокими технологическими и эксплуатационными свойствами до сих пор не является полностью решенной. Создание новых инструментальных материалов на основе аморфных полимеров ограничивается тем, что композиты сохраняют существенную зависимость служебных характеристик от скорости и степени сшивки полимерных макромолекул. Действительно, с уменьшением подвижности макромолекул полимера, происходит нарушение полноты сшивки, прежде всего в местах, контактирующих с поверхностью дисперсных алмазных частиц, то есть, в переходных слоях, ответственных за алмазоудержание. В процессе эксплуатации материалов в местах дефектного контакта образуются микротрещины, что разупрочняет композит и приводит к преждевременному выкрашиванию алмазных частиц из связующего, а по совокупности протекающих процессов к снижению износостойкости инструмента.

Это означает, что резерв улучшения эксплуатационных свойств материалов перспективных для создания на их основе алмазного инструмента нового поколения с требуемыми техническими параметрами основывается на необходимости выявления нетрадиционных полимеров, в большей степени лишенных перечисленных недостатков и обладающих прочностью, износо-, термо-, химической стойкостью, низким и стабильным коэффициентом трения,

технологичностью при переработке и минимальной экологической напряженностью при производстве и эксплуатации.

1.2 Полиолефины – перспективная основа алмазосодержащих материалов инструментального назначения

Одной из задач современного полимерного материаловедения является расширение ассортимента полезных функциональных продуктов на полимерной основе, в том числе за счет создания новых износостойких, алмазосодержащих композитов инструментального назначения.

Первым этапом процесса разработки абразивного инструмента является теоретический научно обоснованный выбор полимера-связки.

Так, в области создания инструментальных материалов принципиально новыми и практически не востребованными в этой отрасли производства остаются аморфно-кристаллические линейные полиолефины, обладающие низким коэффициентом трения и весьма ценным уровнем физико-механических свойств, ударопрочности, износостойкости, сочетающимися с возможностью в сотни раз повысить эти характеристики проведением физической модификации, максимальной химической стойкостью к большинству агрессивных сред и с температурой переработки в 2 раза ниже температуры начала графитизации природного и синтетического алмазных порошков.

Кроме, того, положительным фактом с точки зрения расширения технологических возможностей процессов обработки, является то, что полимерами – обладателями уникальных антифрикционных характеристик, являются промышленно-выпускаемые полиолефины: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – аморфно-кристаллические термопласты, различающиеся по технологиям переработки, уровню термо- и износостойкости и прочностным свойствам (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Основные свойства, различия и недостатки ПТФЭ и СВМПЭ

Проведенный в работах [36, 42, 44] анализ состояния отечественной фторполимерной химии и фторполимерного производства показал, что в подавляющем большинстве фторполимеры, в том числе и ПТФЭ, используются в качестве конструкционных, протекторных, триботехнических материалов, и в меньшей степени как функциональные. Идея использования ПТФЭ в качестве основы алмазосодержащих материалов инструментального назначения приведена в работах [25, 213], а также разработан состав композиционного материала для абразивного инструмента [139, 213].

Среди полимерных материалов, создаваемых на основе полиолефинов, большое внимание технологов привлекает также сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и материалы на его основе [128].

Так, СВМПЭ за рубежом и в РФ выпускается в промышленном масштабе, свойства выпускаемых марок СВМПЭ отечественного и зарубежного

производства приведены в таблице 1.1. Так, ежегодный рост потребления СВМПЭ в мире составляет 10-15% [221].

Таблица 1.1 – Основные свойства промышленных марок СВМПЭ [23, 177]

Показатель	СВМПЭ	HostalenGUR-412	HostalenGUR-415
Молекулярная масса	2000000	4000000	6000000
Плотность, кг/м ³	934	936	950
Прочность при растяжении, МПа	45	44	40
Относительное удлинение при разрыве, %	450	450	480

Для получения СВМПЭ с молекулярной массой более 1 млн. используют суспензионную полимеризацию этилена при низком давлении и модифицированные металлоорганические катализаторы. Повышение молекулярной массы полимера способствует повышению вязкости его расплава, показателей прочности и стойкости к удару и растрескиванию [127, 221].

Для СВМПЭ характерно уменьшение общего числа CH_3 групп за счет как концевых, так и боковых ответвлений, значительное уменьшение количества ненасыщенных связей, поэтому кристаллизация СВМПЭ затруднена. Поэтому СВМПЭ, по сравнению с ПЭНД, обладает более низкими значениями плотности и степени кристалличности [23, 177]. Кроме того, по сравнению с ПЭНД, макромолекулы СВМПЭ характеризуются большей длиной и меньшей разветвленностью. Подобное изменение структуры резко изменяет его свойства, поэтому СВМПЭ является особым типом материалов, который не принято относить ни к одной из марок ПЭНД [175].

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает высокой химической стойкостью по отношению к щелочам и их солям, кислотам, даже к таким агрессивным как уксусная, соляная, плавиковая [23, 177]. Тем не менее,

концентрированная серная и соляная кислоты, а также некоторые углеводородные растворители (толуол, ксилол, трихлорэтилен) взаимодействуют с СВМПЭ [23, 175, 177].

Термостойкость СВМПЭ невелика, однако превышает таковую для других марок полиэтиленов, поэтому при эксплуатации изделий из СВМПЭ в условиях, предусматривающих повышенных температур необходимо учитывать предел термической стойкости полимера [23]. Установленный рабочий интервал эксплуатации СВМПЭ составляет от минус 269 до +120°C [19].

Большая молекулярная масса СВМПЭ, длина его макромолекул приводят к практическому отсутствию текучести расплава полимера, что ограничивает выбор методов его переработки и вызывает трудности при разработке режимов получения изделий из композитов на его основе [46, 175].

Кроме того, трудностью при разработке технологии переработки СВМПЭ и композитов на его основе является неустановленная точная температура плавления полимера, которая изменяется в довольно широком диапазоне температур, по разным данным от 130 до 167°C и даже более 200°C [24, 46, 175].

Основными способами переработки СВМПЭ и композитов на его основе являются горячее прессование и экструзия [22, 46].

В последнее десятилетие, благодаря перечисленным свойствам, СВМПЭ широко применяется в самых различных областях народного хозяйства в качестве: отдельных деталей различных машин, гидропланок и крышек оборудования, работающего в целлюлозно-бумажной отрасли, в текстильном машиностроении для изготовления гонков, в химической промышленности СВМПЭ применяется для облицовки и футеровки различных емкостей, машин и аппаратов, для изготовления труб, фланцев, лопастей и валов мешалок, поплавков, прокладок и уплотнений, золотников затворных клапанов, седел клапанов, сальников и втулок для насосов и т.д. [91, 119]. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен и композиты на его основе, как более экономичные, последовательно вытесняют из ряда традиционных областей

применения дорогостоящие полимеры, такие как полиамид и политетрафторэтилен.

Таким образом, СВМПЭ по своим свойствам и характеристикам может являться потенциально эффективным полимером-связующим для разработки на его основе износостойких материалов инструментального назначения. Исследования структуры и свойств СВМПЭ, наполненного абразивными наполнителями, позволят разрабатывать новые функциональные композиционные материалы, что расширит область его эффективного использования.

В работе [213] было показано, что ПТФЭ также в достаточной степени соответствует рассмотренным выше требованиям, предъявляемым к связующему абразивного инструмента.

Кроме того, известно, что в интервале температур от 200 до 425°C, то есть при температуре термической деструкции, количество выделяющихся газообразных продуктов мало настолько, что не удаётся не только определить их количество, но и даже идентифицировать [45]. Таким образом, производство и эксплуатация инструментальных материалов на основе ПТФЭ будет практически безвредной. ПТФЭ отличается уникальной химической стойкостью к большинству агрессивных сред, исключением является воздействие на полимер расплавленных и растворенных щелочных металлов, трехфтористого и газообразного фтора [193, 213]. Показатель водопоглощения политетрафторэтилена за сутки значительно меньше ошибки взвешивания (рисунок 1.2). Таким образом, с достаточной степенью вероятности можно утверждать, что алмазосодержащие композиты на его основе сохраняют стойкость и работоспособность в среде СОЖ и других агрессивных средах [79, 134, 213].

Известно, что по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом, ПТФЭ характеризуется самой низкой износостойкостью [79, 134]. Однако значительно снизить износ при трении ПТФЭ можно за счет его физической модификации органическими и неорганическими наполнителями [51, 52, 83, 106, 109]. Так, дисперсные оксиды и нитриды алюминия-кремния (β -сиалоны), водимые в

полимер от 1 до 2 масс.% повышают износостойкость в 100 и более раз [51, 52, 213]. В этих случаях имеет место процесс структурного преобразования полимера из поперечно-полосчатых образований в сферолиты.

Известно, что методическими подходами для повышения прочности контакта «абразивное зерно – связующее», износостойкости, качества создаваемых алмазосодержащих материалов и работоспособности инструментов на их основе, кроме физической модификации твердыми дисперсными веществами, являются:

- нанесение металло- и стеклопокрытий на алмазные зерна (рисунок 1.1) [74];
- термическая обработка инструментальных заготовок в вакууме [48];
- использование в качестве связующего адгезинно-активных (рисунок 1.1), по отношению к абразивному наполнителю полимеров [82, 89].

Известно, что значения поверхностной энергии политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена одни из самых низких из известных для твердых тел [134, 175, 213]. Это объясняется их строением и определяет многие свойства полимеров, такие как крайне низкие: смачиваемость, адгезионную способность и коэффициент трения (рисунок 1.2). Таким образом, создание композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) на основе аморфно-кристаллических полиолефинов может быть сопряжено с получением грубогетерогенного, дефектного непрочного материала при введении значительного количества дисперсных твердых, абразивных и химически инертных частиц природного и искусственного происхождения в полимеры, отличающиеся крайне низкой адгезией.

Как правило, в процессе шлифования за счет слабого крепления абразивных зерен в полимере значительная часть их выкрашивается из него, в результате чего снижается работоспособность инструмента и увеличивается расход алмазов.

Практически полное отсутствие в литературе данных о шлифовании алмазным инструментом на основе полиолефинов дают нам основание изучить в деталях этот процесс, а также выявить его особенности, преимущества и недостатки.

Так, экспериментально подтверждающими предпосылками правильного направления в выборе полимеров для создания материалов инструментального назначения явились исследования, проведенные ранее в ИНМ СО РАН, в том числе и совместно с НПО «Алтай», которые показали, что использование в качестве модифицирующего ПТФЭ наполнителей в виде ультрадисперсных: синтетического алмазосодержащего (УДА), получаемого методом детонационного синтеза из органического сырья, и активированного природного алмазного, приводит к значительному повышению физико-механических характеристик и износостойкости чистого полимера (таблица 1.2) [131, 142].

Видно, что введение 1 масс.% порошков ультрадисперсного алмаза (УДА) приводит к увеличению износостойкости ПТФЭ в ~12 раз, а наполнителя в виде природного алмаза активированного (ПАА) в той же концентрации увеличивает этот же показатель более чем в 40 раз.

Таблица 1.2 – Физико-механические свойства и массовый износ композиций на основе ПТФЭ, наполненных синтетическим алмазоподобным (УДА) и природными активированными алмазными (ПАА) наполнителями [23, 197, 213]

№	Материал, состав (масс.%)	Прочность при растяжении, σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ_p , %	Массовый износ, мг
1	ПТФЭ	20-22	300	370-375
2	ПТФЭ (99) - УДА(1)	19-20	370-400	30-33
3	ПТФЭ (99)- ПАА (1)	23-28	250-260	10-6

По-видимому, объяснение эффекта упрочнения композитов и повышения их износостойкости при введении частиц алмазных наполнителей различной природы можно искать в плоскости химических, физических, механических взаимодействий между компонентами, а так же структурных преобразований связующего.

Было показано, что особенности в изменении надмолекулярной организации полимера коррелируют с изменениями физико-механических и трибологических свойств [131]. Так, введение в ПТФЭ небольших количеств (<1 масс.%) синтетического ультрадисперсного наполнителя приводит к сферолитообразованию с размерами структурных элементов от 30 до 60 мкм.

Увеличение концентрации наполнителей до концентрации, обеспечивающей композиту наиболее высокую износостойкость, приводит к уменьшению размеров надмолекулярных образований и изменению их формы до более округлой, что подобно изменениям в композитах, содержащих УДА и ПАА [120, 131, 213].

Однако было установлено, что при увеличении концентрации УДА до 5 масс.% весьма значительно снижаются прочностные и триботехнические характеристики композитов [131, 141]. Действительно, композиты, содержащие наполнители в количествах от 5 масс.% и более, представляют собой двухфазную механическую смесь. Таким образом, снижение прочности этих материалов связано с ослаблением связи наполнителей с полимером.

Тем не менее, было установлено, что при концентрациях алмазных наполнителей более 5 масс.% композиты триботехнического назначения начинают проявлять абразивные свойства, причем, не только в режиме сухого трения, но и в среде гидравлической жидкости [131, 142]. Коэффициент трения всех композиций составил 0,15-0,20.

Таким образом, было установлено, что введение алмазоподобных наполнителей в ПТФЭ изменяет его структуру, физико-механические характеристики и износостойкость, а также его функциональные свойства [213].

Известно, что ультрадисперсные наполнители, в том числе синтетические алмазные, характеризуются дефектностью кристаллической решётки и, как следствие, высокой энергонасыщенностью и наличием на поверхности большого числа нескомпенсированных связей [120, 213]. Их особенностью является значительно более высокая реакционная способность, которая привела к радикальным изменениям структуры ПТФЭ и, соответственно, его механических

и триботехнических свойств. Тем не менее, установлено, что введение в связующее низкой адгезии природного алмазного наполнителя такой же дисперсности оказалось значительно более эффективным [142, 197]. Таким образом, показано, что полиолефины, в частности ПТФЭ и СВМПЭ, в сочетании с природными алмазными наполнителями могут являться основой создания износостойких композитов, в том числе инструментального назначения.

Показано, что полимерами – обладателями весьма ценного уровня физико-механических свойств, ударопрочности, износостойкости, сочетающимися с уникальными антифрикционными свойствами и гидрофобностью, химической стойкостью к большинству агрессивных сред и температурой переработки, в 2 раза ниже температуры начала графитизации природного и синтетического алмазных порошков являются промышленно выпускаемые линейные полиолефины: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Однако, значения поверхностной энергии как ПТФЭ так и СВМПЭ, поэтому при введении значительного количества дисперсных химически инертных абразивных частиц природного и искусственного происхождения в полиолефины аморфно-кристаллического строения, по сути, сопряжено с получением грубогетерогенного и непрочного материала. Это обстоятельство означает, что создание новых износостойких композитов инструментального назначения может быть практически реализовано при условии разработки научно-обоснованных рекомендаций для их получения и оценки качества, свойств материалов как при производстве, так и при их эксплуатации.

1.3 Свойства, основные характеристики и оценка шлифовальных материалов в виде алмазных порошков природного и искусственного происхождения

Инструмент обрабатывающего назначения состоит из зерен различных материалов, обладающих высокой абразивной способностью, которые скрепляются в единое целое связующим.

Правильный выбор вида, зернистости, концентрации основного абразивного наполнителя и строгое соблюдение рецептуры процесса изготовления инструмента являются важнейшими условиями и гарантией обеспечения высокого уровня прочности, износостойкости и стабильности его эксплуатационных характеристик при шлифовании.

Абразивными материалами называются неметаллические вещества, зерна которых обладают высокой твердостью и достаточной прочностью, которые применяются для механической обработки поверхностей металлов, сплавов, минералов, стекла и других материалов [61, 213].

Процессы шлифования осуществляются абразивными материалами, которые, в соответствии с нормативно-технической документацией, делятся на искусственные и природные [61]. К искусственным абразивным материалам относятся: эльбор, карбид бора, зеленый карбид кремния, черный карбид кремния, смесь зеленого и черного карбидов кремния, нормальный электрокорунд, белый электрокорунд, хромотитанистый электрокорунд, циркониевый электрокорунд, монокорунд, сферокорунд, синтетический алмаз. Природными абразивными материалами являются: алмаз, корунд, кремень [61, 94].

Алмаз природный и синтетический занимает особое место среди всех известных твердых абразивных материалов.

Из таблиц 1.3-1.5 видно, что по каждой отдельно взятой характеристике с алмазом еще могут в какой-то мере соперничать другие материалы, но по всему комплексу свойств он уникален и недостижим [38]. Сочетание непревзойденной твердости алмаза (по шкале Мооса алмаз имеет максимальную твердость – 10) с высоким модулем упругости, сохраняет, без значительного деформирования и растягивающих напряжений, остроту режущих кромок алмазных зерен при шлифовании и внедрении в твердые и мягкие поверхности по причине того, что большая часть деформаций остается упругой [213].

Таким образом, благодаря этим свойствам алмазы отличаются от других материалов и более высокой абразивной способностью, что можно видеть из сравнительных данных, приведенных в таблице 1.4.

Таблица 1.3 – Физико-механические свойства алмазов и других твердых материалов [47]

Материал	Микро- твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Пределы прочности, МПа		
			при растяжении	при сжатии	при изгибе
Природный алмаз	100,6	825	79000	20	2-5
Синтетический алмаз	101	900,5	-	20	-
Карбид кремния	30	320	40	20	0,5-1,5
Карбид титана	29	300	40-60	-	12
Карбид бора	40	300	30	18	-
Карбид вольфрама	11	430	-	-	20
Сталь Р18	13-14	2160	-	35,3	36,3

Таблица 1.4 – Относительная абразивная способность искусственных и природных материалов [184]

Материал	Относительная микротвердость	Относительная абразивная способность
Алмаз	1,00	1,00
Кубический нитрид бора	0,80	0,58...0,60
Карбид бора	0,40	0,50...0,60
Карбид кремния	0,33	0,25...0,45
Электрокорунд	0,20	0,14...0,16
Наждак	-	0,03...0,08

Кроме того, относительная шлифующая способность (%): алмаза (100), карбида бора (50), карбида кремния зеленого (28) и электрокорунда различаются, в пользу алмаза в 2 и до 10 раз, при этом износостойкость алмаза превышает износостойкость твердых инструментальных и высоколегированных сталей в 40-200 и 2000-5000 раз, соответственно [16].

Уровень износостойкости алмазов и прочих абразивных материалов в некоторой степени характеризует шкала твердости на истирание по Вудделю: алмаз – 10,0; карбид бора – 9,32; карбид кремния зеленый – 9,13; электрокорунд – 9,05 [17, 213]. Работоспособность алмаза в 1500 раз выше чем, например, у карбида бора и т.п. [94, 183].

Алмаз обладает также более высокой теплопроводностью (таблица 1.5). Именно это его свойство позволяет естественным образом снижать температуру в зоне контакта «инструмент – обрабатываемая поверхность», так как выделяемое при трении тепло не аккумулируется на режущих кромках активных зерен, а отводится в основу материала шлифовального круга.

Таблица 1.5 – Теплопроводность алмаза и других твердых и абразивных материалов [47]

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)
Алмаз	146,538	0,502
Карбид кремния	15,491	18,422
Электрокорунд	19,678	0,837
Керамика	3,768	0,837
Сплав ВКЗ	58,615	1,675

Термостойкость и способность к окислению алмазов учитывают при выборе метода получения и переработки алмазосодержащих материалов. Так, алмаз на воздухе сгорает при температурах 850-1000°C [47]. Температура начала

окисления алмазов в среде чистого кислорода зависит от их размеров: более мелких составляет 600°C , а крупных – 700°C . Тем не менее, интенсивное окисление отличных по размерам зерен активно протекает при $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$, а полное окисление алмаза с превращением в углекислый газ CO_2 происходит при $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ за 3-5 часов [84].

Известно, что в диапазоне от 78°C и до 780°C коэффициент линейного теплового расширения алмаза изменяется всего в 3,7 раза, поэтому алмазные инструменты отличаются более низкими значениями усадки, а при эксплуатации обеспечивают высокую точность обработки деталей [213]. Действительно, тепловое расширение алмаза в 5 раз ниже теплового расширения твердых сплавов и в 4-6 раз меньше этого показателя для карбида кремния [156].

Известно, что природные алмазы являются минералами с высокой химической стойкостью. Так, даже при нагревании алмаз не взаимодействует со всеми минеральными кислотами, в том числе, с царской водкой [156, 177].

Это означает, что с целью снижения температуры и удаления продуктов износа из зоны трения, инструмент, содержащий технические порошки природных алмазов, можно применять без ограничений по составу смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) и практически любых, более сложных, смазочно-охлаждающих технологических систем (СОТС).

Таким образом, СОЖ, которую можно использовать в контакте с алмазным инструментом может состоять как из 3-х% водного раствора Na_2CO_3 , так и иметь практически любой вариант более сложного химического состава [86].

Кроме того, природный алмаз с чистой поверхностью, так же как и ПТФЭ и СВМПЭ, не смачивается водой и является, таким образом, абсолютно гидрофобным [47, 156].

Показано, что преимущество алмазного шлифования определяется уникальными механическими, физическими, химическими и эксплуатационными свойствами минерального кристаллического наполнителя – алмаза.

Таким образом, перечисленные свойства алмазов определяют его несомненный приоритет при выборе основного наполнителя для создания новых

типов эффективных износостойких шлифовальных инструментов на полиолефиновой основе для обработки различных материалов.

В композитах на основе аморфно-кристаллических полиолефинов низкой адгезии для обеспечения умеренной механической прочности, которая позволит поддерживать стабильное состояние рельефа поверхности круга, первостепенной задачей является поиск методического подхода для правильного совмещения абразивной способности, износостойкости, теплопроводности кристаллического наполнителя с пластичностью и сравнительно низкой износостойкостью ПТФЭ и СВМПЭ.

Таким образом, создание износостойких композитов будет определяться, в том числе, взаимодействием на границе раздела фаз совмещаемых компонентов, и определяться, морфометрическими характеристиками и поверхностными свойствами алмаза и порошков на его основе.

Действительно, изучение процессов взаимодействия алмазов с различными веществами и состояния алмазной поверхности как результата такого взаимодействия является актуальной задачей и имеет важное прикладное значение [27]. Несмотря на то, что алмаз является типичным представителем кристаллических соединений с ковалентным типом химической связи, полагают, что наличие неспаренных электронов приводит к формированию в алмазе особой, поверхностной фазы, которая обладает специфической атомной и электронной структурой [27]. Однако этот факт предполагается в теории, а на практике – на реальной поверхности алмазных частиц, имеющиеся ненасыщенные связи, вследствие хемосорбции газов (водорода и кислорода) заполнены.

Однако при дроблении технических алмазов в процессе изготовления шлифпорошков, что по аналогии, может приводить к поверхностным состояниям, характерным для наполнителей, находящихся в ультрадисперсном состоянии у которых возрастает активность по отношению к связующему за счет как более развитой межфазной поверхности, так и наличия некоторой некомпенсированной свободной энергии, что в результате повышает их реакционную и адсорбционную способность.

Исследования энергетического состояния поверхности алмазов затруднена тем, что она гетерогенна. Однако, известно, что ее химические и адсорбционные свойства при переходе от одного участка к другому изменяются весьма существенно, вследствие чего для алмаза характерен достаточно широкий интервал значений поверхностной энергии и потому он может являться активным наполнителем, способными повышать механические характеристики и износостойкость, придавать абразивные свойства высокомолекулярным веществам низкой адгезии.

Таким образом, наличие межфазной электронной структуры на поверхности алмаза может определять, в конечном итоге, адгезию вещества на ней, а возможно, алмазные частицы, являясь центрами кристаллизации, будут изменять ее ход и формировать в аморфно-кристаллических полимерах более прочные надмолекулярные структуры в граничных областях.

Зерном абразивного материала называют его осколок, размеры и поперечное сечение которого не превышают 3 мм. Абразивные зерна имеют самые разнообразные формы: округлую (правильную), неправильную (многогранную) с острыми режущими элементами, продолговатую, удлиненную, мечевидную, иглообразную и т.д. Несмотря на многообразие форм, абразивные зерна сводятся к следующим разновидностям: 1) изометричные; 2) пластинчатые; 3) мечевидные [94, 118]. Изометричные зерна имеют более округлую форму. Зерна пластинчатые, мечевидные, с выраженной несимметричностью – удлиненную [118].

По-видимому, энергетически насыщенное поверхностное состояние, в сочетании с разнообразной, неправильной, продолговатой, удлиненной, формой, характерной для алмазных зерен природного происхождения (рисунок 1.3 а), характеризующейся шероховатостью и неровностями в виде закругленных и прямолинейных участков на частицах, острыми, зазубренными кромками, алмазных зерен (кристаллов) (рисунок 1.3 б), будет способствовать закреплению алмазных частиц в полиолефиновых связках в большей степени, чем гладкая, изометричная, правильной округлой формы синтетических алмазных частиц.

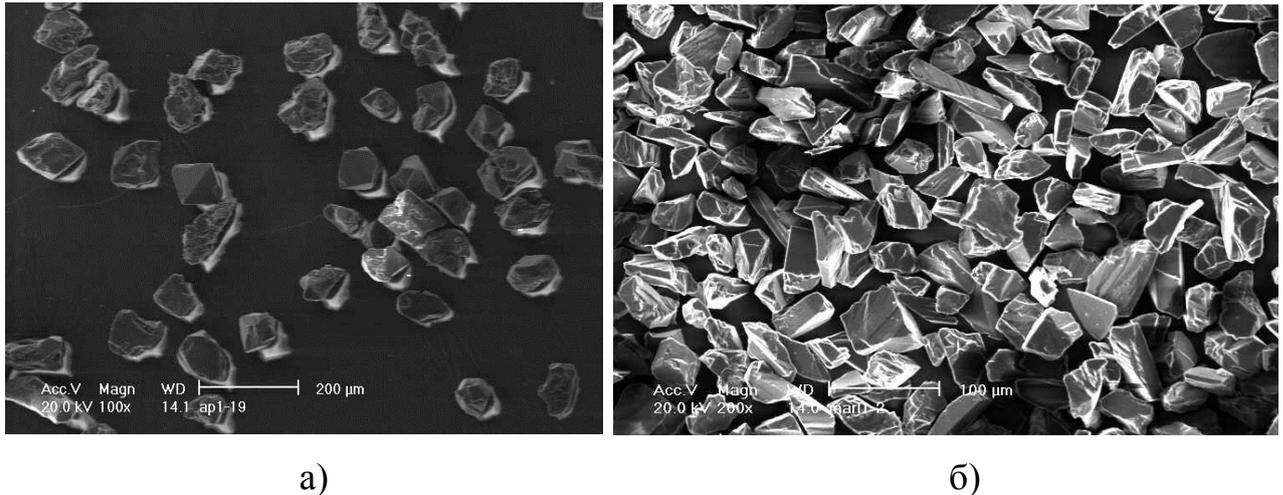


Рисунок 1.3 – Зерна шлифпорошков из синтетических (а) и природных алмазов (б).

Так, игольчатые зерна, длина которых, как правило, вдвое превосходит ширину, закрепляются в основе композита инструментального назначения на значительно большую глубину, чем округлые. Таким образом, отношение глубины заделки алмазного зерна к рабочей части на поверхности круга значительно больше в случае использования порошков игольчатой, а не изометричной, правильной округлой [114].

Действительно, многочисленные микро- и субмикровыступы алмазных зерен природного происхождения являются самостоятельными царапающими элементами, что придаст инструменту на его основе дополнительные технологические возможности в виде повышенной производительности.

Кроме того, неизометрические зерна имеют более ярко выраженное свойство самозатачивания, что как раз требуется в отделочных процессах, при шлифовании различных, в том числе труднообрабатываемых материалов с меньшими нагрузками там, где велика опасность возникновения прижогов, трещин и т.п. [94].

Таким образом, некоторые базовые и производные от них, морфометрические характеристики шлифпорошков порошков природных и синтетических алмазов представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Значения морфометрических характеристик шлифпорошков зернистостей 50/40 мкм и 125/100 мкм синтетического (SD) и природного алмаза (ND) [54].

Характеристика	50/40 мкм		125/100 мкм	
	SD	ND	SD	ND
F_{\max} ,	89,45	93,73	171,15	206,72
F_{\min} ,	58,71	57,21	131,52	132,95
f	1,3702	1,8217	1,2680	1,4137
El	1,5199	1,7973	1,2539	1,5573
F_e	1,5310	1,6373	1,3074	1,5662
Rg	1,0556	1,1264	1,0583	1,0685
d_m , мкм	74,1	75,5	151,3	169,8
d_3 , мкм	65,3	68,6	144,7	156,5
A , мкм ²	3404,6	3741,5	16579,6	19497,6
r_r , мкм	252,5	276,9	511,8	584,3
r_c , мкмк	239,1	244,7	483,4	546,6
$P_{уд}$, 1/м	0,0689	0,0828	0,0314	0,0307
$F_{уд}$, м ² /кг	77,16	93,11	32,22	31,38
n, шт.	12	14	21	24
φ , град	129,74	126,64	133,31	132,83

Сравнительный анализ показывает, что значения всех морфометрических характеристик у шлифпорошков природных алмазов выше, чем у шлифпорошков синтетических алмазов.

Композиты – это объемное монолитное искусственное сочетание разнородных по форме и свойствам компонентов, реализующие синергетический эффект по использованию преимущества каждого. Можно предположить, что поверхность микросколов природного алмаза, характеризующаяся высокой степенью кристалличности и развитым микрорельефом, будет способствовать их

устойчивости даже в матрице-основе с низкой поверхностной энергией и, соответственно, повышению износостойкости и работоспособности инструментального композита в целом.

В настоящее время более 75% технических природных алмазов расходуется на изготовление алмазных шлифпорошков, производимое путем дробления крупных кристаллов или агрегатов и последующей классификацией раздробленного сырья по фракциям. Дополнительным источником получения технических шлифпорошков является алмазобрабатывающая отрасль промышленности. Как правило, крупные природные алмазы сначала распиливают и далее гранят, в результате чего они теряют от 40-45%, а иногда и 60% своей исходной массы [47, 156]. Поэтому, в качестве исходного сырья для получения технических порошков природных алмазов можно использовать не только низкосортные алмазы, но и отходы, получаемые при обработке ювелирных алмазов.

В зависимости от качества технические природные алмазные порошки по назначению, условно, делятся на следующие группы:

- 1) алмазы, подвергающиеся обработке с целью получения зерен определенной геометрической формы. К ним относятся природные алмазы, предназначенные для резцов, сверл, наконечников, стеклорезов, подшипников и пр.;
- 2) кристаллы природных алмазов без обработки используются в коронках для бурения, алмазно-металлических карандашах и др.;
- 3) абразивные природные алмазы – в основном, мелкие кристаллы, имеющие значительные дефекты (трещины, включения, пустоты) и пригодные только для измельчения в шлифзерна, шлифпорошки и микропорошки; используются для создания инструментальных материалов и полирующих паст [47].

Необходимо отметить, что на производство порошков идут наиболее дешевые сорта природных алмазов. Так, в соответствие с генеральной классификацией алмазов, применяемой еще в СССР, к группе алмазов, которые

используются для получения порошков природных алмазов (ППА), предназначенных для предварительной обработки соответствуют: алмазы природные 5-ой категории XVII-XX групп месторождений РС (Я), характеризующиеся как целые кристаллы разной формы пониженного качества, их обломки, шпинелевые двойники, игольчатые, пластинчатые; различные; прозрачные и полупрозрачные; алмазы рекуперированные [47].

Зернистостью основного наполнителя в связующем, в основном, определяется производительность обработки и качество получаемых в этом процессе поверхностей.

Так, технические природные алмазные шлифпорошки разделяют на три основные группы: шлиф-, микро-, и субмикropорошки. Шлифпорошки- это алмазные частицы с размером более 60 мкм, а субмикropорошки менее 1 мкм [54, 94]. Зернистость алмазных шлифпорошков, которые подверглись классификации с помощью ситового метода, обозначают дробью [177]. Числитель которой соответствует размеру ячейки сита (в мкм), через которое алмазные зерна должны проходить, а знаменатель - тому размеру ячейки сита, на котором частицы задерживаясь, накапливаются (например, 40/50, 80/63, 125/100, 250/100 мкм и т.п.) [118, 213].

Каждая марка алмазных порошков обладает характерными эксплуатационными свойствами, при написании марок используют следующие обозначения: А – алмаз природный, АС – алмаз синтетический, В – высокопрочный, Р – прочный, О – обычный [23, 47].

Промышленность РФ выпускает шлифпорошки природных алмазов марок следующих марок: А1, А2, А3, А4, А5, А8 (цифра в обозначении марки показывает количество изометричных алмазных зерен в процентах) [29, 94].

Таким образом, показано, что алмазные порошки природного происхождения обладают уникальными и преимущественными, по сравнению с абразивными материалами искусственного происхождения, механическими, физическими, теплофизическими, химическими и абразивными свойствами, а также неоднозначной энергетической природой своей поверхности, особенной

морфологией и кристаллографической формой, что обосновывает их выбор в качестве основного абразивного наполнителя.

В литературном обзоре также приведен подробный физико-химический прогноз, который выявил теоретическую возможность применения аморфно-кристаллических линейных полиолефинов в качестве основы для создания износостойких материалов инструментального назначения.

Таким образом, теоретической основой разработки инструментальных материалов является научно-обоснованный выбор в качестве связующих гибких, высокоэластичных линейных аморфно-кристаллических полиолефинов для которых характерно отсутствие хрупкости в твердом состоянии и сочетание их с порошками природных алмазов, обладающих выдающейся твердостью, выраженной несимметричностью, удлиненной формой, 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 практически любые по составу смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), что придаст новые технические и эксплуатационные возможности разрабатываемым инструментальным материалам. Пластичность, умеренная механическая прочность связующих и упруго-деформационные характеристики 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 полиолефинового связующего, а также физическими, теплофизическими, физико-механическими и морфометрическими

характеристиками, зернистостью и концентрацией ППА, а также зависеть от возможности обеспечить условия увеличения упорядоченности системы при кристаллизации полиолефинов в присутствии частиц алмазного наполнителя как на межфазной поверхности, так и в объеме композита.

Практически полное отсутствие в литературе данных об особенностях получения, формирования структуры, износа, значений физико-механических свойств, эксплуатационных характеристик высоконаполненных композитов на основе полиолефинов, содержащих порошки природных алмазов дают нам основание изучить в деталях эти процессы, а также выявить особенности, преимущества и недостатки.

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

1.4 Цели и задачи исследования

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.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Объекты экспериментов

С учетом требуемого уровня свойств и необходимых характеристик полимеров (глава 1), являющихся основой алмазного инструмента были выбраны:

- политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова» (ГОСТ 10007-80);
- сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) производства ОАО «Томскнефтехим» (ТУ 6-05-18-96-80).

Уникальные физико-механические, триботехнические свойства этих линейных, аморфно-кристаллических карбоцепных термопластов позволили широко применять их в качестве основы конструкционных, уплотнительных и антифрикционных материалов. Очевидно, что функциональные свойства полиолефинов далеко еще не реализованы и эти материалы с превосходной работоспособностью в условиях трения и изнашивания имеют перспективу более масштабного использования в различных отраслях промышленности, в том числе высокотехнологичных. К числу перспективных областей применения ПТФЭ и СВМПЭ можно отнести современные технологии высокоточной механической абразивной обработки различных материалов с разнообразной, сложной геометрической поверхностью, то есть там, где их использование было до сих пор невозможным.

2.1.1 Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)

В соответствии с ТУ 6-05-18-96-80 СВМПЭ предназначается для изготовления высокопрочных технических изделий, стойких к истиранию,

повышенной стойкостью к удару и растрескиванию, а также для изготовления деталей узлов трения и пористых изделий.

В работе использовался СВМПЭ:

- Молекулярная масса – 2-4 млн.;
- Средний размер частиц – от 50 до 150 мкм;
- Плотность – не менее 935-937 кг/м³;
- Стойкость к растрескиванию – более 100 ч при 80°C;
- Водопоглощение за 24 часа – 0.

Основные свойства СВМПЭ представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные свойства СВМПЭ и ПТФЭ [23, 36, 128, 175, 176]

Характеристика	СВМПЭ	ПТФЭ
Твердость, МПа	40	38
Прочность, МПа	45	11-12
Износостойкость, мг	1040-1060	750-770
Термостойкость, °С	135	320
Коэффициент трения	0,08	0,04-0,05
Химическая стойкость	химически стоек	непревзойденная

2.1.2 Политетрафторэтилен (ПТФЭ)

ПТФЭ является хорошо освоенным отечественной промышленностью полимером [36].

В работе использовался ПТФЭ:

- Молекулярная масса – 100-500 тыс.;
- Степень кристалличности (СК) до спекания полимера – 95-98 % [187];
- Средние размеры частиц порошка полимера – 50-300 мкм [187];
- Плотность – 2150- 2260 кг/см³;
- Температура плавления кристаллов (размягчения) – 327°C;

– Водопоглощение за 24 часа – 0.

Основные свойства ПТФЭ представлены в таблице 2.1.

Создание новых материалов с необходимым набором практически важных свойств, прежде всего, является результатом нацеленного научного поиска. Таким образом, для разработки износостойких алмазосодержащих композитов и инструмента на их основе использовались два полимера одного класса – сверхгидрофобные (краевой угол смачивания $\Theta > 95^\circ$) углеводородный и фторированный полиолефины с различной технологией переработки, уровнем термо- и износостойкости, с высокими антифрикционными свойствами, однако обладающие низкой поверхностной энергией (< 100 эрг/см²) [43, 134, 241], что является серьезным ограничением при создании инструментальных материалов. Таким образом, можно говорить об области уникального использования полимерных материалов подобного типа.

2.1.3 Порошки природных алмазов (ПША)

В современном производстве алмазного инструмента для резания, шлифования, полирования и точной обработки различных материалов используют технические порошки природных, но чаще синтетических алмазов.

Среди природных алмазов правильные кристаллы с совершенными, четко очерченными гранями встречаются редко, чаще кристаллы округлые или неправильной формы с развитым микрорельефом [171], что при определенных условиях формирования композитов может способствовать их динамической устойчивости даже в полимере-основе с низкой поверхностной энергией, и, соответственно, повышению износостойкости и работоспособности шлифовального инструмента.

В работе использовались классифицированные технические шлифпорошки природных алмазов месторождений Республики Саха (Якутия) 5-ой категории XVII-XX групп (тип А1), узких диапазонов зернистостей: 125/100 мкм, 80/63 мкм, 63/50 мкм, 50/40 мкм, с плотностью 3,49-3,54 г/см³ (ГОСТ 9206-85).

Зернистость абразива в значительной мере определяет производительность процессов обработки и качество получаемых поверхностей [33, 58, 167]. Так, грубую обработку (резка, обдирка) производят инструментом, содержащим зерна абразива от 400 до 150 мкм, на операциях предварительного и окончательного шлифования используют шлифпорошки от 125 до 60 мкм, а при окончательной обработке (полирование, хонингование, суперфиниширование) – микропорошки от 40 до 7 мкм [33, 58, 167]. Инструмент на основе ПТФЭ и СВМПЭ, с учетом свойств полимеров, предназначен для применения в процессах предварительной обработки, поэтому при его разработке использовались шлифпорошки указанных выше зернистостей.

2.1.4 Структурно-активные наполнители

В качестве модификатора, обеспечивающего структурирование термопластов, в том числе ПТФЭ, использовался ультрадисперсный наполнитель неорганической природы β -сиалон, общей формулы $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, где $x = 0,8-4$ [150, 186].

β -сиалоны-это твердые растворы Al_2O_3 и AlN в Si_3N_4 , которые получают плазмохимическим синтезом. Содержание кремния – 20,8-42%, алюминия – 14-36,7%, азота – 24,8-27,5% [213, 216]. Размеры частиц вещества составляют от 250 до 1000 А [71], поэтому возможно образование агломератов, которые, разрушаются в процессе смешения компонентов композиции. Удельная поверхность частиц, которая определяет сорбционную способность наполнителя, для $\text{Si}_{5,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{0,8}\text{N}_{7,2}$ составляет $36 \text{ м}^2/\text{г}$ [71].

Плотность сиалонов от $3,063$ до $3,119 \text{ г}/\text{см}^3$, близка к значению плотности функционального алмазного наполнителя.

На втором этапе исследований, для усиления адгезии между ПТФЭ и алмазными частицами в граничных областях, был использован наполнитель органической природы – олигомер, получаемый из отходов переработки нефти. Флуорекс 1510 (ТУ 3840140-88) – это концентрат нефтяных высокомолекулярных

соединений, в основном нафтеновых кислот, дисперсный порошок темного цвета, плотностью 1,1 г/см³.

Алмазный природный технический шлифпорошок и наполнители отдельно от полимеров не подвергались технологическому воздействию. Таким образом, введение дисперсных наполнителей различной природы не меняет последовательности технологических операций процесса получения и переработки алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ.

Для определения наиболее рациональных составов композитов с оптимальным набором свойств и характеристик были получены и исследованы образцы, которые содержали в своей основе 10, 20, 30 и 40% порошков природных алмазов (ППА) по массе. Дальнейшее повышение концентрации алмазного наполнителя в полиолефинах нецелесообразно по причине возникающих технологических проблем – трудностями диспергирования твердой фазы при смешении компонентов, а также разрушением образцов при прессовании и термической обработке.

Инструментальные образцы для лабораторных и опытно-промышленных испытаний были изготовлены в соответствии с разработанными технологиями переработки высоконаполненных алмазосодержащих композиций на основе термопластов, характеризующихся отсутствием вязкотекучего состояния (пп. 3.2 и 3.3).

2.1.5 Обрабатываемые материалы

Контртела–материалы, обрабатываемые разработанным алмазным инструментом: термообработанная до HRC 50±1, сталь 40 X и минерал с твердостью 6,5-7 по шкале Мооса (нефрит Ca₂(Mg,Fe)₅[Si₄O₁₁]₂[OH]₂). Содержание компонентов в минерале (в %): SiO₂ – 55-57,6; CaO – 11,8-16; MgO – 18,8-25,7 [31].

2.2 Методики исследований

2.2.1 Методики исследования физико-механических свойств

Физико-механические характеристики полимерных алмазосодержащих композитов (ПКМ) изучались в Испытательной лаборатории проблем коррозии и старения ИПНГ СО РАН, аккредитованной Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии РФ (аттестат № РОСС RU.0001.21КК14).

В блоке комплекса физико-механических свойств КАМ определены:

1. Плотность (ГОСТ 15139-69).

Определение аддитивной плотности проводилось по формуле:

$$\rho_{ад} = \rho_{ал} w_{ал} + \rho_{пол} w_{пол}$$

где $\rho_{ад}$ – аддитивная плотность образца, г/см³; $\rho_{ал}$ – плотность ППА (равная 3,52 г/см³); $w_{ал}$ – массовая доля ППА в КАМ, доли единицы; $w_{пол}$ – массовая доля полимера в КАМ, доли единицы; $\rho_{пол}$ – плотность полимера, г/см³.

2. Усадка и дополнительная усадка алмазосодержащих образцов на основе ПТФЭ (ГОСТ 18616 – 80). В случае образцов получаемых по технологии холодного прессования с последующим спеканием целесообразно определять именно дополнительную усадку, которая рассматривается как разность размеров отформованных и охлажденных образцов после термообработки.

3. Модуль упругости при сжатии (ГОСТ 9550-81), E , МПа.
4. Предел текучести при сжатии (ГОСТ 4651-82), σ_T , МПа.
5. Напряжение при заданной относительной деформации сжатия (ГОСТ 4651-82), σ_{25} , МПа.

Перечисленные характеристики определялись на разрывной машине UTS-2, оснащенной компьютером. Скорость нагружения выбиралась на основании

стандартных требований к проведению исследований полимерных материалов на сжатие – 0,5-2 мм/мин.

Для модифицированных неорганическим и комплексным наполнителем (КН) алмазосодержащих образцов на основе ПТФЭ дополнительно определяли:

6. Предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262-80), σ_p , МПа, ε_p , %.

Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов из модифицированных алмазосодержащих материалов определяли на лопатках типа 2, количество 5-10 штук, при комнатной температуре на машине «Instron» (Англия), скорость перемещения подвижных захватов - 100 мм/мин.

2.2.2 Методики исследования теплофизических свойств

При разработке технологии переработки алмазосодержащих материалов важно знать теплофизические характеристики полимерного композита, содержащего порошки природных алмазов, обладающие высокой теплопроводностью и достаточно низкой теплоёмкостью, что позволит точно определить условия оптимального теплообмена в процессе изготовления, а также теплоотвода при эксплуатации инструмента [85].

В блоке теплофизических свойств определены:

для алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ:

- коэффициент теплопроводности при постоянной температуре (ГОСТ 23630.1-79), λ , Вт/(м·К);
- удельная теплоемкость при постоянной температуре (ГОСТ 2363.2-79), c , Дж/(кг·К);
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), α .

для образцов КАМ на основе ПТФЭ:

- температуры фазовых переходов (плавления, кристаллизации) полимерного связующего в составе композита, $T_{фп}$.

Измерения *коэффициента теплопроводности* производились на установке УТ-λ-400. *Удельная теплоемкость* определялась на приборе УТ-С-400 в соответствии с методикой [199]. Теплофизические параметры значения теплоёмкости и теплопроводности образцов регистрировались при установленной температуре. Подробное описание условий экспериментов, адаптированных для определения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости образцов на полимерной основе, содержащих ППА, приведены в работе [213].

Дилатометрические свойства (ТКЛР) КАМ на основе ПТФЭ определялись методом термомеханического анализа. Измерения проводили на анализаторе-дилатометре фирмы "Schimadzu" ТМА-50.

Испытывались по 3 образца каждой композиции, высота образца - 10 мм, диаметр 5 мм.

Измерения проводились в интервале температур от комнатной до максимальной – 380°C, выбранной с учетом теплостойкости ПТФЭ. Скорость нагрева образцов ≈2°C/мин. Регистрация измерений осуществлялась автоматически, числовые данные представлялись в формате txt – MS-DOS. Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения MS EXCEL.

ТКЛР (α) рассчитывался по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt}$$

где: l_0 – начальная длина образца, dl – изменение линейного размера образца, в мкм, dt – изменение температуры, град [213, 219].

Фазовые превращения полимерного связующего в составе композитов на основе СВМПЭ и ПТФЭ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 HP/1/G Phoenix® фирмы NETZSCH.

Параметры теплового режима сканирования: скорость нагревания и охлаждения $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, соответственно; максимальная температура нагревания образцов СВМПЭ – 225°C , образцов ПТФЭ – 380°C .

Аналитическим сигналом служила разность теплового потока от образца и эталона, или к образцу и эталону (изменение энтальпии), при нагревании образцов. ДСК-термограммы представлены в координатах «разность энтальпии – время».

Каждый исследуемый образец помещался в тигель из алюминиевой фольги. Эталонным образцом являлся пустой тигель. Масса испытуемых образцов измерялась на аналитических весах с точностью до 10^{-3} мг. Тигли располагали в печи строго на датчике. Датчик представляет собой полированную тонкую металлическую поверхность (подложку), снабженную изнутри системой из термопар, термо-ЭДС которых прямо пропорциональна тепловому потоку через датчик. Температура в печи изменялась линейно: $T(\text{печи}) = T_{\text{нач}} + at$, где a – скорость нагрева, t – время нагрева.

Как нагревание, так и охлаждение образцов производилось в соответствии с задаваемой программой в инертной среде (гелий). Параметры режима получения ДСК-термограмм чистых полимеров и алмазосодержащих композитов на их основе приведены в таблице 2.2. Параметры сканирования выбраны на основе температурных режимов переработки ПТФЭ и СВМПЭ [160, 163, 177].

Таблица 2.2 – Параметры режима получения ДСК-термограмм [177]

Параметр сканирования	Значение параметра сканирования
Начальная температура, $^{\circ}\text{C}$	20-30
Скорость нагревания, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	2
Скорость охлаждения, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	5
Максимальная температура, $^{\circ}\text{C}$	225/380
Давление, атм	1 (гелий)

Испытания переработанных политетрафторэтилена, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и их алмазосодержащих композитов состояли из трех циклов нагрева и двух циклов охлаждения. Так как в результате нагревания порошки полимеров превращались в монолитную структурированную массу образцы не спеченных полимеров подвергались однократному циклу «нагревание – охлаждение».

По полученным ДСК-термограммам определялся интервал фазового перехода как модуль разности температуры начала и конца превращения, связанного либо с поглощением, либо отдачей тепла.

Методика определения температуры плавления (кристаллизации) заключалась в выборе интервала ДСК-термограммы в области плавления (кристаллизации) [177].

2.2.3 Методы структурных исследований

Для получения наиболее прочного, износостойкого алмазосодержащего композита и существенного улучшения эксплуатационных характеристик, служебных свойств инструмента, а также анализа причин их изменения, определения методов и способов улучшения перечисленных свойств и характеристик проводятся исследования структуры и фазовой морфологии разрабатываемого материала. Так, были изучены структура композитов и особенности ее трансформации при введении ППА. Для определения структурного отклика аморфно-кристаллических полиолефинов на введение значительного количества дисперсной фазы в виде кристаллических сверхтвердых частиц ППА высоких степеней дробления были использованы методы рентгеновской дифракции, сканирующей дифрактометрии, ИК-спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии.

Рентгеноструктурный анализ алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ

Одним из классических методов исследования строения полимерных композитов является метод рентгенофазного анализа. Метод отличается высокой чувствительностью и информативностью, позволяет определить такие основные характеристики как [87, 99, 107, 164]:

- состав кристаллической и аморфных частей полимера (%);
- наличие и состав кристаллических включений в композитах;
- напряженно-деформированное и структурное состояние полимера [213].

Методы рентгеновской дифракции используют для характеристики степени “геометрического” порядка или беспорядка в расположении молекул полимера [113, 213].

Этот метод был применен для исследования фазового состава поверхностных слоев алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ и СВМПЭ в зависимости от изменения в их основе процентного содержания порошков природных алмазов (ППА).

Рентгеноструктурный анализ образцов из алмазосодержащих полимерных материалов проводили на рентгеноспектрометре ДРОН-2 при медном аноде рентгеновской трубки. Напряжение – 30 кВ; ток – 20 мА. Съемка производилась по схеме Брегга-Брентано. Интервал падения рентгеновского пучка на испытуемый образец составлял $4 \div 75^\circ$ [177]. С учетом аппаратурной погрешности измерения углов поворота детектора и держателя образца, точность определения положения максимума дифракционного профиля рентгеновской линии, была не ниже 7%.

Исследования производились в расходящемся пучке рентгеновских лучей плоских алмазосодержащих образцов с толщиной, не превышающей 2 мм и диаметром 20 мм.

Результаты записаны в виде кривой «интенсивность сигналов – угол рентгеновского пучка». 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.

Идентифицировали характеристические пики полиолефинов и алмазов следующим образом: на дифрактограмме была наложена система отметок – штрихов следующих через каждые 1° угла 2θ , далее в исследуемом пике находили его середину и с помощью метрической линейки измеряли расстояние от ближайшей отметки (угла дифракции). Это расстояние является некоторой долей угла дифракции 2θ [99].

Определение межплоскостного расстояния (d_{hkl}) производилось по таблице Гиллера, где используется угол дифракции – θ [55]. Гиллер по формуле Вульфа-Брегга рассчитал межплоскостные расстояния (d_{hkl}) для каждого угла дифракции θ и составил соответствующую таблицу. Поэтому, определив угол дифракции до сотой, подставляли найденное значение и по таблице находили d_{hkl} .

При определении интенсивности на дифрактометре измеряется либо интенсивность в максимуме, либо интегральная интенсивность. В нашем случае измерялась интенсивность в максимуме пиков. Определялись “начало” и “конец” рефлекса, что позволяло определить линию фона. За интенсивность I в максимуме принималась высота линии, которая отсчитывалась от уровня общего фона. Интенсивность I всех пиков относительно самого высокого пика переводилась на 100 бальную или процентную оценку [99, 177].

Исследования степени кристалличности полиолефинов и алмазосодержащих композитов на их основе методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии

Определение рентгеновской степени кристалличности исследуемых алмазосодержащих полимеров было осуществлено по методике Германса и Вейдингера. Для измерения степени кристалличности по этой методике было достаточно получить дифракционную кривую при произвольных условиях съемки образца. Затем на дифракционных кривых выбиралась интенсивность какого-либо максимума (или нескольких максимумов) и принималась за величину, пропорциональную содержанию упорядоченных молекул полимера.

Далее выбирался интервал углов, в котором измеряется интенсивность аморфного гало; эта интенсивность принималась за величину, пропорциональную

содержанию неупорядоченных молекул полимера. Площади под кривыми определялись взвешиванием вырезанных из ленты “пиков”.

По Германсу и Вейденгеру деление дифракционной полиэтилена кривой производится следующим образом (рисунок 2.1). Так, прямая ab , соответствует углам 12 и $25,5^\circ$ и аппроксимирует фон. Площадь аморфного гало A строится симметрично относительно прямой eg и площади под пиками K_1 и K_2 [177].

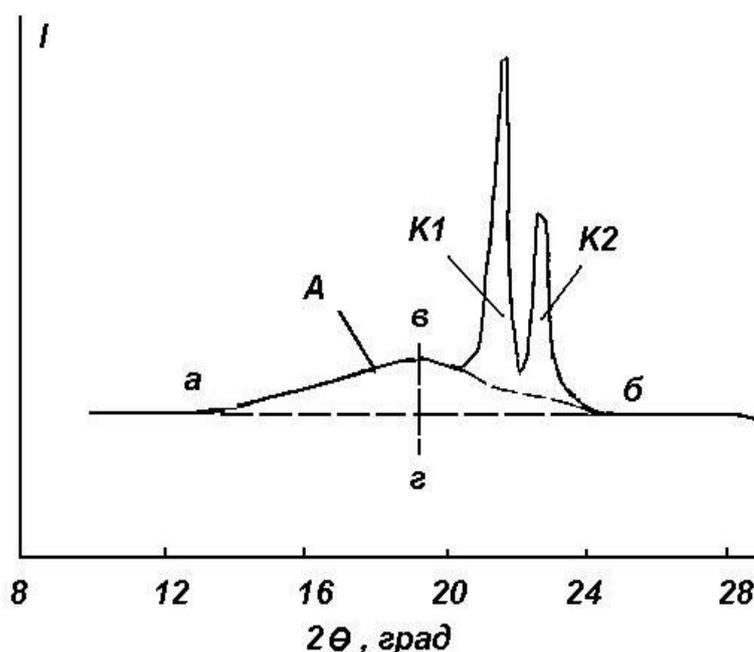


Рисунок 2.1– Пример деления дифракционной кривой полиэтилена
(по Германсу и Вейденгеру)

У политетрафторэтилена (рисунок 2.2) прямая ab , которая проводится через точки кривой 9 и 25° , аппроксимирует фон. Способ выделения аморфного гало показан на рисунке 2.2. В интервале углов 9 - 25° за вычетом фона, отношение площадей под кристаллическим пиком к общей площади под кривой дает относительную степень кристалличности полимера [107, 177].

Оценка степени кристалличности производилась по формуле:

$$\alpha = \frac{Q_{кр}}{Q_{кр} + Q_{ам}}$$

где α – рентгеновская степень кристалличности; $Q_{кр}$ – площадь кристаллического участка; $Q_{ам}$ – площадь аморфного участка.

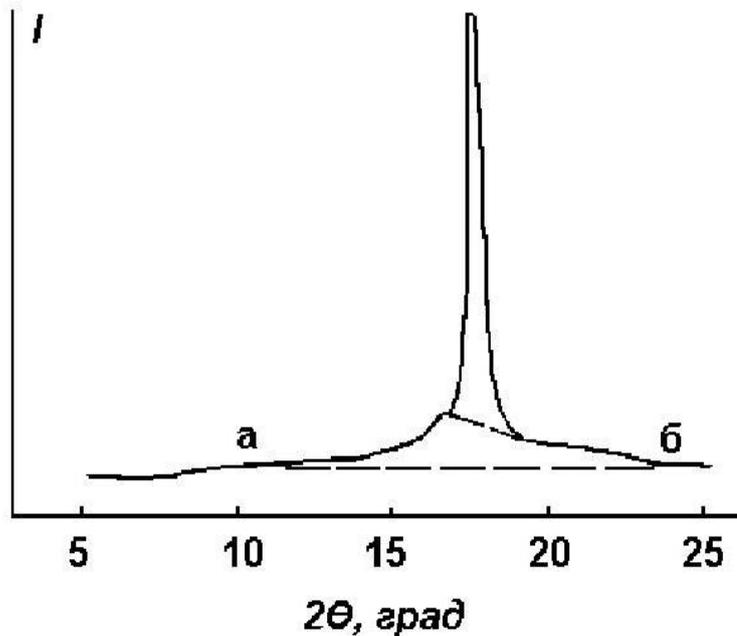


Рисунок 2.2– Пример деления дифракционной кривой политетрафторэтилена (по Германсу и Вейденгеру)

В зависимости от вида дифракционной кривой, методическая ошибка определения степени кристалличности по Германсу и Вейденгеру, обычно составляет абс.1-3% [177].

Определение степени кристалличности методом ИК-спектроскопии полимеров и полимерных композитов проводят согласно закону Бугера-Ламберта-Бера [67].

Степень кристалличности (СК) сверхвысокомолекулярного полиэтилена определялась по полосе 1894 см^{-1} , которая представляет собой комбинационный тон полос кристалличности при 731 и 1176 см^{-1} . Полоса при 1303 см^{-1}

принималась за колебания CH_2 -групп в аморфной фазе, которые имеют, по меньшей мере, одну связь в гош-конформации [177].

При анализе полимерных образцов трудно добиться точного определения толщины пленки, поскольку они деформируются под давлением микрометра. Различная толщина пленок нивелировалась относительными величинами оптических плотностей полос кристалличности и аморфности. Так, определялась оптическая плотность соответствующей полосы и делили ее на величину оптической плотности полосы внутреннего стандарта. За внутренний стандарт принималась структурно-независимая полоса соответствующая деформационным колебаниям скелета макромолекулы при 3644 см^{-1} . Для двухкомпонентной системы, содержащей аморфно-кристаллический полимер и кристаллический наполнитель определили относительные коэффициенты экстинкции по уравнениям:

$$\varepsilon'(\nu_1) = \frac{\varepsilon(\nu_1)}{\varepsilon(\nu_{\text{ст}})} = \frac{D'(\nu_1,1)D'(\nu_2,2) - D'(\nu_1,2)D'(\nu_2,1)}{D'(\nu_2,2) - D'(\nu_2,1)}$$

$$\varepsilon'(\nu_2) = \frac{\varepsilon(\nu_2)}{\varepsilon(\nu_{\text{ст}})} = \frac{D'(\nu_1,1)D'(\nu_2,2) - D'(\nu_1,2)D'(\nu_2,1)}{D'(\nu_1,1) - D'(\nu_1,2)}$$

где ε' – относительный коэффициент экстинкции, ν_1, ν_2 – полосы кристалличности и аморфности, D' – относительная оптическая плотность, цифры 1 и 2 относятся к образцам с различной степенью кристалличности [177].

Для большинства полимеров, при соблюдении условий закона Бугера-Ламберта-Бера, существует линейная зависимость оптической плотности структурно чувствительной полосы от степени кристалличности образца [67]. Поэтому СК вычислялась по формуле:

$$X = \frac{D'(\nu_1)}{\varepsilon'(\nu_1)}$$

ИК-спектроскопические исследования КАМ на основе СВМПЭ

Были проведены ИК-спектроскопические исследования КАМ на основе СВМПЭ с различной зернистостью и концентрацией алмазного наполнителя.

Регистрацию ИК-спектров образцов СВМПЭ, отдельно порошков природных алмазов (ППА), и композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) на основе СВМПЭ осуществляли на ИК-Фурье-спектрофотометре Paragon 1000 фирмы Perkin Elmer с числом сканов 16 с разрешением 4 см^{-1} . С целью получения наиболее достоверных результатов образцы полимера и композитов на его основе, с теми же параметрами сканирования, дополнительно изучались на ИК-Фурье-спектрофотометре NEXUS (Thermo Nicolet).

Известно, что у большинства органических соединений наиболее информативной является фундаментальная инфракрасная область, связанная с изменением колебательной энергии (2-40 мкм) [67], исследования спектров сверхвысокомолекулярного полиэтилена и алмазосодержащих материалов проводились в пределах волновых чисел $4000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ (2,5-20 мкм).

Прозрачные образцы СВМПЭ и КАМ на его основе исследовались методом пленок. Для исследований нерастворимых, твердых, порошкообразных материалов, обычно в ИК-спектроскопии, применяется метод таблетирования. Поэтому для проведения исследований порошков природных алмазов (ППА) были изготовлены спрессованные таблетки с KBr. Методика изготовления таблеток заключалась в тщательном перемешивании в агатовой ступке ППА с KBr и в последующем прессовании смеси в специальной пресс-форме.

Предварительного снятия спектра фона при работе с таблетками не требуется, так как кристаллический KBr оптически прозрачен в области сканирования $4000 - 340 \text{ см}^{-1}$ [192].

По полученным ИК-спектрам осуществлялось отнесение волновых чисел, проведено сравнение характеристических полос СВМПЭ с полосами полиэтилена, найденных в библиотеке спектров [81, 240], а также была произведена качественная интерпретация и сравнительный анализ спектров

сверхвысокомолекулярного полиэтилена алмазосодержащих композитов на его основе.

Для идентификации пиков поглощения частиц природного алмаза в композитах основе СВМПЭ были получены ИК-спектры шлифпорошков природного алмаза зернистостью 63/50 и 125/100 мкм. Установлено, что алмазные частицы природного происхождения характеризуются наличием одного интенсивного пика поглощения при 1088 см^{-1} , а также двумя слабыми пиками при 798 и 461 см^{-1} , которые обусловлены колебаниями кристаллической решетки алмазного наполнителя.

На ИК-спектре ненаполненного сверхвысокомолекулярного полиэтилена при 2960 - 2870 , 1471 , 1367 , 730 см^{-1} выделены полосы поглощения метиленовых групп.

Исследование надмолекулярной структуры полиолефинов без наполнения и алмазосодержащих композитов на их основе проводили на растровом электронном микроскопе XL-50 (Phillips). Съёмка образцов проводилась в режиме вторичных электронов. Реплики получали охлаждением образцов в жидком азоте на протяжении $\frac{1}{2}$ часа. Далее образцы подвергались деформации в виде скола. Так как проводимость поверхности полимерных и в том числе алмазосодержащих образцов недостаточна, в вакуумном испарителе на поверхность скола напылением наносили токопроводящую пленку золота.

Микрофотографии алмазосодержащего СВМПЭ использовались для расчетов средних размеров сферолитных образований. Расчеты производились согласно методике линейного анализа, которая используется в количественной металлографии [168]. Методика основана на измерениях средней длины отрезка, который получен при пересечении случайно проведенной прямой с границами НМО (надмолекулярных образований):

$$D = \frac{L}{n}$$

где D – средняя длина отрезка, см; L – длина секущей линии, см; n – число зерен, попавших в секущую [177].

Средний линейный размер надмолекулярного образования r вычисляли по формуле:

$$r = D \cdot M$$

где M – разрешение изображения, мкм/см [177].

Средние размеры кристаллитов полимеров оценивали из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая-Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где d – средний размер кристаллитов, λ – длина волны использованного излучения λ (CuK_α)=1,54051 Å, θ – дифракционный угол, β – ширина пика на половине высоты, $k=0,9$ [164].

Структурная организация ПТФЭ и СВМПЭ в присутствии шлифпорошков природных алмазов исследовалась на мультифункциональном дифрактометре D-8 DISCOVER (Bruker). Дифрактометр D-8 DISCOVER (Bruker) имеет двухкоординатный счетчик, с помощью которого осуществляют одновременную запись как порошковых дебаеграмм, так и точечных лауэграмм монокристаллических объектов. Диаметр зонда прибора 200 мкм. Размер зерен алмазных порошков, введенных в полимерную матрицу в этом эксперименте составляла 60-80 мкм.

Методика измерений была такова, что если зонд находился в области, где нет алмаза, то наблюдались круговые линии от множества кристаллических областей полимера, при распределении интенсивности по сечению круговых линий через центр получалась обычная рентгенограмма. Когда зонд попадал на

монокристалл алмаза – на фоне дебаеграммы появлялись отдельные яркие пятна – рефлексы Лауэ, что как правило, является признаком структурных изменений.

Атомно-силовая микроскопия. Исследования структуры образцов алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ проведено на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegraprima (NT-MDT, Россия). В экспериментах был использован кантилевер (зонд) HA_NAEtalon производства фирмы NT-MDT. Подвод зонда и сканирование производились в областях контакта алмазных частиц и полимерной матрицы, обнаруживаемых с помощью встроенной оптики АСМ. Сканирование проведено в полуконтактном режиме методом фазового контраста. Темная область на изображении рельефа поверхности соответствует полимерам, а светлая на изображении фазового контраста – частицам алмаза.

2.2.4 Методы исследования технологических параметров работы шлифовальных алмазных инструментов

С целью широкого практического применения разрабатываемых композиционных алмазосодержащих материалов на полиолефиновых матрицах, необходимо получить значения эксплуатационных характеристик инструмента на их основе и оценить уровень их работоспособности.

В блоке исследований технологических параметров работы инструментов на полиолефиновой алмазосодержащей основе были изучены следующие характеристики:

Триботехнические характеристики:

- массовый износ алмазосодержащего материала и контртела (Δm , мг);
- коэффициент трения (f_{mp});

Эксплуатационные параметры работоспособности:

- удельный расход алмазов (q_p , мг/Г; q_v , г/см³);
- производительность обработки (A_v , см³/мин; A_p , мг/мин);
- шероховатость обрабатываемой поверхности (R_a , мкм).

Дополнительно определяемые параметры шлифования алмазным инструментом на полиолефиновой основе:

- визуальное исследование и фиксация состояния рабочей поверхности инструментов до и после произведенной им операции шлифования;
- количественная оценка процесса засаливания;
- температура в зоне контакта алмазного инструмента с обрабатываемым материалом;
- микрогеометрия поверхности трения инструментов на полиолефиновой основе.

Триботехнические испытания проводились на машине трения СМЦ-2 без и с применением смазочно-охлаждающей жидкости (воды), при вращательном движении «цилиндр (вал) – плоскость», скорость вращения вала — 300 об/мин (1 м/с), нагрузка (100, 150, 200 Н), продолжительность испытаний 10...30 мин.

Обработке (шлифованию) подвергались образцы (контртела) размером 52×12×10 мм. Испытуемые образцы – алмазный инструмент – цилиндры с диаметром 10 мм и высотой 10 мм.

Определялись значения износа (мг) материала алмазного инструмента и контртела. Замеры осуществлялись взвешиванием испытуемых образцов и обрабатываемых материалов до и после испытаний на трение, измерения проводились на лабораторных весах (точность ±0,1 мг).

Износ Δm , г, определяли по формуле [177, 213]:

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

где m_0 – масса образца до испытаний, г; m_1 – масса образца после испытаний, г.

Коэффициент трения алмазосодержащих материалов определялся на машине трения ИН 5018. Образцы инструмента – круги 52×16×2 мм. Контртела – диски таких же размеров, как и образец инструмента. Выполнены из стали 40 X, термообработанной до HRC 50±1 и нефрита.

Коэффициент трения композитов определяли расчетным путем по формулам [213]:

$$M_{mp} = F_{mp} \cdot R$$

$$F_{mp} = P \cdot k = \frac{M_{mp}}{R}$$

$$k = \frac{M_{mp}}{R \cdot P}$$

где M_{mp} – измеряемый момент трения, P – сила прижатия образца, R – радиус образца, F_{mp} – сила трения, k – коэффициент трения.

Работоспособность алмазного инструмента оценивали по расчетным значениям удельного расхода алмазов, производительности обработки и экспериментальным значениям шероховатости обрабатываемой поверхности. Расчеты производились на основе значений массового износа инструмента и обрабатываемого материала. Расчеты производились в соответствии с требованиями Руководящего технического материала «Испытания алмазных шлифовальных кругов на работоспособность» (РТМ2 И 71-14-79) [166].

Все исследования и расчеты производили по единым методикам как для композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) и инструмента на основе ПТФЭ, так и на основе СВМПЭ [33, 59, 166, 213].

Удельный расход алмаза определялся как отношение массы израсходованного за испытание алмаза в мг к объему снятого обрабатываемого материала в см³, или к массе снятого материала в граммах [33, 59]. При определении расхода алмазов методом взвешивания удельный расход алмазов q_p , мг/г, вычисляли по формуле [213]:

$$q_p = \frac{\Delta P_{кр}}{\Delta P_{о.м.}} \cdot \alpha$$

где $\Delta P_{кр}$ – разность массы алмазного круга до и после проведения опыта, мг;
 $\Delta P_{о.м.}$ – разность массы обрабатываемого материала (образца) до и после проведения опыта, г [33]; α – коэффициент, характеризующий массовое содержание алмаза в алмазоносном слое и зависящий от марки связки и концентрации алмазов в круге, значение которого обычно приводится в нормативно-технической документации на связку.

Так как для рассматриваемого связующего значение коэффициента α в справочной литературе отсутствует, он рассчитывался по формуле, приведенной в [166].

Для алмазных порошков, применяемых без покрытия [213]:

$$\alpha = \frac{3,52\beta}{\gamma_{св} (1 - \beta) + 3,52\beta}$$

где 3,52 – плотность алмаза, г/см³ [204], $\gamma_{св}$ – плотность полимерной связки, г/см³;
 β – коэффициент, учитывающий относительную концентрацию алмазов в КАМ (выбирается из таблицы, приведенной в [166]).

Таблица 2.3 – Зависимость коэффициента β от относительной концентрации алмазных порошков в связующем [213]

Относительная концентрация, %	25	50	75	100	150	200
β	0,0625	0,1250	0,1875	0,2500	0,3750	0,500

После испытаний проводилась обработка полученных результатов по правилам математической статистики, для чего определялось среднее значение удельного расхода алмазов \bar{q}_p , мг/г, для каждого ряда наблюдений:

$$\bar{q}_p = \frac{\sum P_{a,i}}{\sum P_{T,i}}$$

где $\sum P_{a,i}$ – общий вес израсходованного алмаза, мг, $\sum P_{T,i}$ – общий вес сошлифованного материала, г.

Расчет на основе удельного массового расхода алмазов показателя объемного удельного расхода алмазов q_v , мг/см³, производился по формуле [166]:

$$q_v = \gamma_m q_p$$

где: γ_m – плотность обрабатываемого материала.

Производительность обработки инструментом A_v , см³/мин определялась как отношение объема снятого обрабатываемого материала ΔP , см³, к длительности обработки T , мин [166].

$$A_v = \frac{\Delta P}{T}$$

Определение шероховатости R_a , мкм, обработанной поверхности образцов до и после его обработки алмазным абразивным инструментом, производилось на профилометре модели 283 завода “Калибр”. Измерения производились на поверхности образца по три раза в различных направлениях, не менее чем в десяти точках для каждого исследуемого объекта [213].

Визуальное исследование и фиксация состояния рабочей поверхности инструментов исследовались на основе анализа их фотографий до и после произведенной им операции шлифования. Фотографирование поверхностей трения кругов производилось на оптическом микроскопе “Неофот-21”, по методике, заключающейся в произвольном выборе, точной фиксации и

определении областей исследований (не менее десяти) для каждого абразивного круга [213].

Количественная оценка процесса засаливания. Степень засаливания инструмента определяли визуально по фотографиям рабочих поверхностей, полученным на оптическом микроскопе Motic при увеличении в 40 раз, а также количественно, путем удаления продуктов износа с поверхности с помощью разбавленной соляной кислоты [177].

Температура в зоне контакта «алмазосодержащий инструментальный образец – обрабатываемый материал» определялась бесконтактным высокочувствительным инфракрасным радиометром Thermo Tracer TH102/WV.

Поверхность трения алмазного инструмента исследовалась на профилометре «Mitutoyo SJ-201P» алмазной иглой, радиусом 2 мкм; диапазон измерений R_a : 0,01-100 мкм. При шлифовании на контактных поверхностях образуются многочисленные продольные борозды, которыми определяется поперечный профиль поверхности трения. Поперечный профиль инструмента измерялся через каждый час эксплуатации инструмента. Профилометр оснащен программным обеспечением, поэтому полученные результаты обрабатываются автоматически.

2.2.5 Специальные методики исследований композиционных алмазосодержащих материалов на полимерной основе

Существенным с точки зрения оценки работы инструмента является стабильность [213]. Стабильность работы инструмента показатель, характеризующий постоянство режущих (шлифующих) параметров алмазного абразивного круга [33, 220]. Постоянство рельефа поверхности инструмента абразивного материала, то есть его стабильная работоспособность, обеспечивают протекание процесса шлифования в благоприятном режиме самозатачивания с долговременным сохранением функциональной принадлежности создаваемых материалов.

Методика оценки стабильности работоспособности шлифовального инструмента на основе алмазосодержащих полиолефинов

Методика применялась для изучения изменений концентрации алмазных зерен шлифпорошков из природных алмазов различной зернистости на поверхности в процессе трения и изнашивания инструмента на полиолефиновой. Впервые, для оценки стабильности алмазных инструментов на основе полиолефинов применяли расчетно-экспериментальный способ определения количества активных зерен (АЗ). Методика основана на данных микроскопического анализа (РЭМ-микрофотографий, полученных по методике, приведенной в п. 2.2.3) количества частиц абразива в приповерхностном слое материала [146, 173].

Известные методики расчетов позволяют вычислить исходную объемную концентрацию АЗ в основе, однако с их помощью нельзя определить ее изменение, имеющее место в процессе работы инструмента [48].

В соответствии с разработанной методикой определялись [146, 173]:

- концентрация АЗ в материале в исходном состоянии n_0 ;
- после испытания на трение и изнашивание n_1 ;
- относительное изменение количества АЗ в связке при трении и изнашивании $C=(n_0-n_1/n_0) \times 100\%$, что и характеризует, стабильность количества активных АЗ в связке.

Проверка достоверности результатов проводилась путем сравнения n_0 и значения концентрации АЗ в исходном состоянии, определенной исходя из показателей зернового состава шлифпорошка $n_{исх}$.

Полный алгоритм разработанного расчетно-экспериментального метода определения содержания АЗ в композиционном материале приведен в работе [174].

2.2.6 Статистическая обработка полученных экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлялась на основе методов математической статистики. Значения выборочного среднеквадратичного отклонения и границы доверительных интервалов определялись по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95. Во всех экспериментах количество параллельных испытаний составляло не менее 3-5, а в ряде случаев 10 (что указано по тексту Главы 2).

Для методического решения сформулированных задач и достижения цели исследования был осуществлен выбор основных объектов, современных аналитических методов изучения структуры полимерных композиционных материалов и стандартных методов оценки физико-механических, триботехнических, а также специальных эксплуатационных, технологических характеристик материалов обрабатывающего назначения.

ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ИХ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ

Современное материаловедение должно быть нацелено на создание и выбор материалов для практических нужд человека, при этом базой для этого является в настоящее время изучение взаимосвязи «состав-структура-свойства-технология». Особое значение придается влиянию технологии на формирование структуры и свойств материала [49].

Прочностные, структурные и эксплуатационные характеристики алмазного инструмента на полимерном связующем взаимосвязаны с параметрами технологического процесса его производства, который включает в себя: приготовление формовочной массы, формирование заготовок, их термообработку и, как правило, механическую доводку изделий до требуемых геометрических размеров [200].

Было установлено, что качество поверхности образцов, физико-механические свойства, макроструктура композиционных абразивсодержащих материалов зависят от конкретных технологических параметров, таких как: давление и температура при прессовании и спекании, продолжительность и условия смешения компонентов, степень механической обработки готового инструментального изделия, которые определяются специфическими технологическими особенностями процессов производства инструмента, включающего в себя указанные выше операции [41, 95, 201].

Так, при горячем прессовании изделий потенциальные прочностные возможности новых видов полимерных связующих таковы, что при оптимальных рецептуре и параметрах технологического процесса изготовления изделий можно получать обдирочные диски, работающие при высоких скоростях резания и больших усилиях прижима [200, 208]. С другой стороны, совокупность причин, влияющих на технологический процесс, часто приводит к тому, что плотность, прочность и т.п. свойства, предусмотренные подобранном составом, значительно

отличаются от фактической, что приводит к потере режущей и шлифующей способностей инструментальных материалов [200, 208].

Таким образом, параметры, режимы переработки являются ответственными за свойства готового изделия, от которых напрямую зависит уровень работоспособности и качество создаваемого инструмента, а выбор метода и процесса изготовления определяются видом и свойствами полимерного связующего и абразивного наполнителя.

Для абразивных материалов и изделий на основе аморфных реактопластов вопросы технологии смешения компонентов, однородности, прочности, износостойкости композитов изучены в достаточной степени. Тем не менее, отсутствует единая методология создания высококачественного абразивного инструмента с управляемой структурой и эксплуатационными свойствами [200, 201].

Создание новых износостойких алмазосодержащих материалов на основе аморфно-кристаллических полимеров и инструментов на их основе с наиболее высокими работоспособностью и потребительским качеством, устойчивая тенденция к развитию малоотходных технологий формообразования инструментальных заготовок, при значительно меньших энергетических затратах и снижении уровня экологической напряженности процессов их производства, порождает необходимость разработать технологию, изготовить алмазный инструмент и изучить его свойства, что ранее комплексно не проводилось.

Особенность совместной переработки как алмазосодержащего ПТФЭ, так и СВМПЭ заключается в отсутствии у этих полимеров вязкотекучего и текучего состояний, а также введением в их состав наполнителя с высочайшей абразивной способностью, что в совокупности исключает возможность применения высокопроизводительных автоматических процессов переработки. Поэтому для получения инструментальных образцов из композиций «порошковые полиолефины - порошки природных алмазов» за основу для ПТФЭ был принят метод холодного прессования заготовок с их последующим свободным

спеканием, а для СВМПЭ – спекания под давлением в форме (горячее прессование).

На этапе смешения необходимо совместить полимер-основу с наполнителем и получить дисперсную массу максимальной однородности, для чего определить предельное количество алмазного наполнителя, обоснованное как назначением композита, так и практической возможностью его введения в полимерную матрицу.

На этапе формования композитов, содержащих значительное количество порошков природных алмазов (более 10 масс.%), размером в десятки микрон, необходимо определить оптимальное давление прессования, которое обеспечит взаимодействие и равнопрочность возникающих контактов между зернами и полимерами, но исключит разупрочнение и разрушение композиционного материала.

На этапе спекания и охлаждения композитов, состоящих из компонентов с экстремально различными коэффициентами термического расширения и значительной разницей в теплофизических характеристиках, получить температурно-временной режим, который сохранит прочность упругой матрицы, сформирует вокруг алмазных зерен упорядоченную структуру с минимумом зон с неравномерной плотностью и не исказит форму готового изделия. Готовые изделия с минимальной усадкой не требуют механической обработки, которая неизбежно приводит к местным перегревам и перенапряжениям в материале и, таким образом, возникают дефекты, которые снижают алмазоудержание и износостойкость инструмента в процессе эксплуатации. Кроме того, отсутствие в процессе производства инструмента дополнительной операции механической доводки кругов до нужных геометрических параметров снижает себестоимость изделий, а также сводит к минимуму количество отходов ценного алмазного сырья, что актуально для всех полимеров и, в частности не плавких, не подвергающихся вторичной переработке.

Таким образом, для целенаправленного формирования в процессе переработки износостойких алмазосодержащих материалов на основе полимеров

с низкой адгезией, с сохраненными химическими связями, действующими вдоль главной цепи макромолекул, а также активными структурными проявлениями на межфазной границе раздела гетерогенных фаз аморфно-кристаллических полимеров и кристаллического наполнителя, обеспечивающих в совокупности стабильный и прогнозируемый комплекс физико-механических характеристик, необходим детальный научно-технический анализ деформационных и температурных воздействий, которым подвергается композит во время получения и переработки.

3.1 Проектирование технологической оснастки для прессования разнотипных алмазных инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ

При производстве изделий или прессовок (заготовок) из композитов, один из компонентов которых является абразивным используется специальный износостойкий пресс-инструмент, разработка которого является первой технологической проблемой получения алмазосодержащих изделий с минимальной усадкой, не требующих механической обработки. Поиск для ее решения уже многие годы привлекает внимание исследователей-технологов. Однако современные решения основаны на разработке методов упрочнения оформляющих алмазосодержащее изделие технологических поверхностей и связаны с изучением закономерностей изнашивания основных деталей пресс-формы [188].

Значительно меньше внимания уделяется непосредственно созданию относительно простой, по технологии изготовления, универсальной оснастки, с помощью которой можно было бы с большей интенсивностью прессовать, в том числе, качественные многослойные инструменты.

Для достижения цели исследования – определения оптимальных термобарических условий переработки алмазосодержащих композитов на основе полиолефинов, с учетом высочайшей абразивной способности природного алмаза, которая является причиной истирания деталей при засыпке, прессовании и

выемке готового изделия, была разработана эффективная оснастка для формования разрабатываемых материалов.

Основными принципами при ее проектировании являлись [213]:

- уменьшение пути соприкосновения абразивных частиц с деталями форм, не считая формообразующей;
- снижение потерь алмазного порошка;
- простота операций сборки, засыпки композиций и выемки готовых изделий;
- разработка пресс-форм для производства разнотипных инструментов и повышение производительности процесса прессования.

Разработка новой пресс-оснастки основана на базовых приемах и требованиях к конструированию пресс-форм, применяющихся для изготовления изделий из термопластов [66], и учитывает все, из перечисленных выше принципов. В результате чего создано три вида форм для прессования алмазосодержащих полимеров (рисунок 3.1 а, 3.1 б и рисунок 3.2).

В работе [188] было установлено, что интенсивность износа матрицы пресс-формы различная и изменяется по ее высоте. Так, в верхней части, в начале перемещения материала движущимся пуансоном, износ поверхности формы минимальный. Далее, при уплотнении порошкообразной композиции с трением, изнашивающее действие абразивных частиц, транспортируемых вдоль поверхности матрицы, значительно повышается. В процессе выпрессовки готовое изделие также истирает стенки матрицы, но уже не как свободный, а как связанный абразив, поэтому износ в этой части пресс-формы значительно ниже, чем в средней части формы.

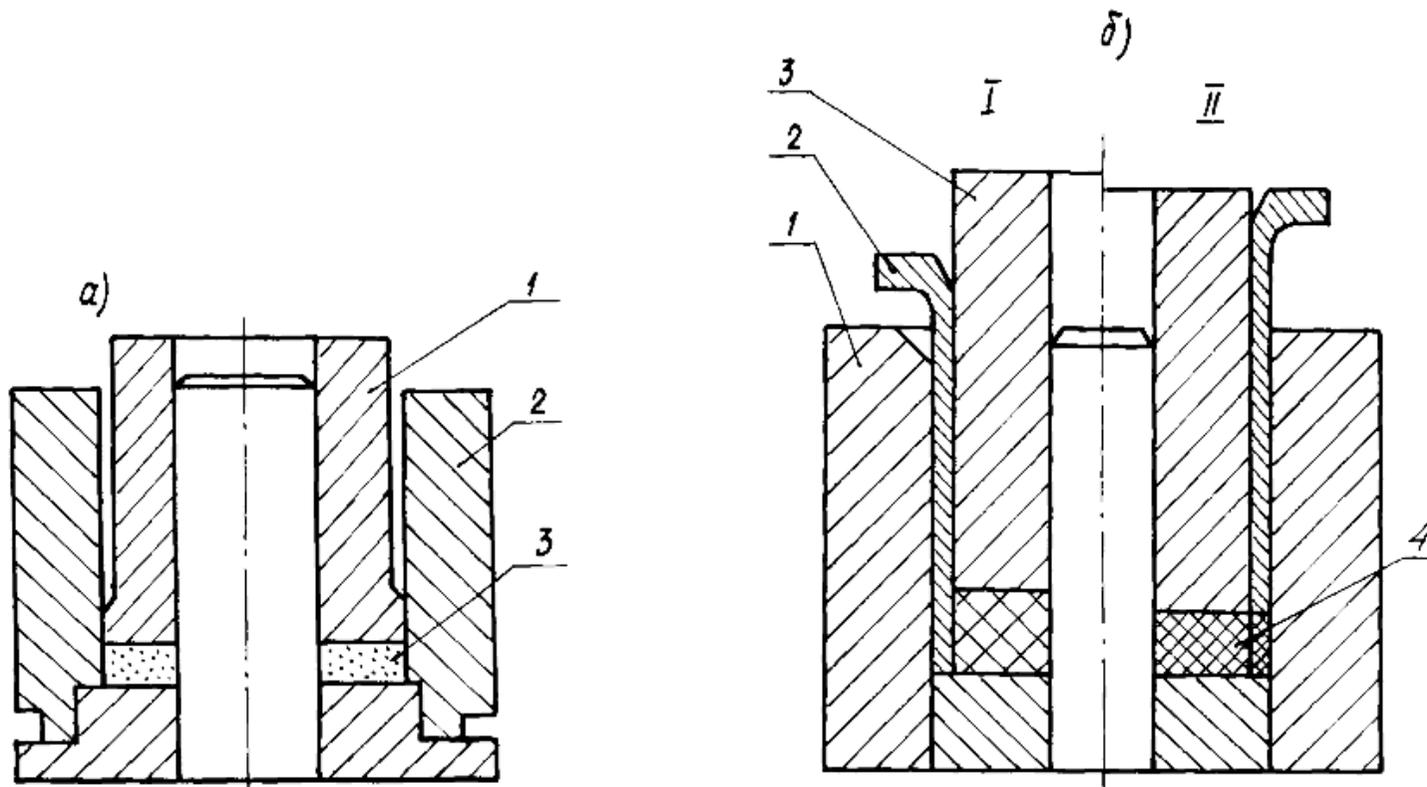


Рисунок 3.1 – Пресс-форма, предназначенная для холодного прессования многослойных инструментов на основе алмазосодержащих полиолефинов

а) пресс-форма: 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – абразивный инструмент (изделие);

б) пресс-форма: 1) обойма; 2) гильза-пуансон; 3) пуансон; 4) абразивный инструмент (изделие)

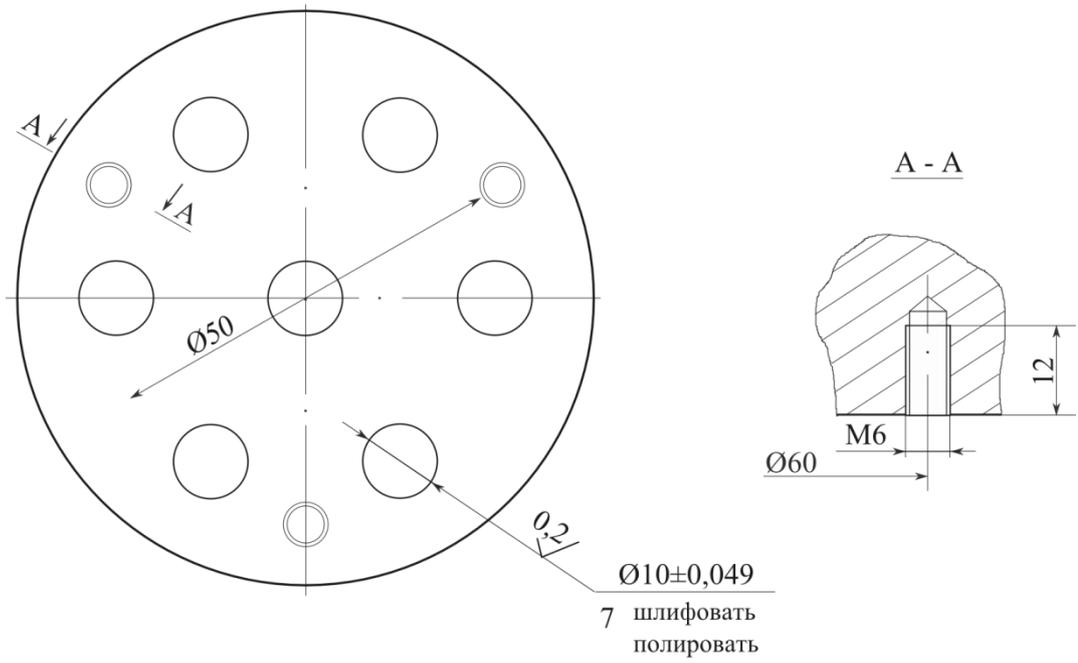


Рисунок 3.2 – Многоместная пресс-форма для горячего прессования алмазосодержащих полиолефинов

Поэтому, между внутренними поверхностями матриц всех пресс-форм между ее стенками и пуансоном был выполнен технологический зазор. Зазор в 1-2 мм начинается на высоте не менее 1 см от верхней формообразующей горизонтали, что снижает трение и износ основных деталей пресс-форм, на которых имеются частицы абразива, в основной зоне, больше всего подверженной абразивному износу (рисунок 3.1 а, 3.1 б). Установлено, что высота матрицы и пуансона пресс-форм из-за значительного уплотнения алмазосодержащих композитов, на 60% по массе состоящих из полимеров должна быть, как минимум, в 4 раза больше высоты готового изделия.

Соблюдение предложенных принципов и практически реализованное техническое решение позволило (рисунок 3.1 а) качественно и производительно формовать инструмент трех различных типов: типа АПП ГОСТ 16167-90-16180-91 – круги плоские шлифовальные прямого профиля без корпуса, круги алмазные шлифовальные специальные формы 6А2, исполнение 1.2 с прерывистым алмазосодержащим слоем, а также таблетки шлифовальные типа АТб для оснащения инструмента, применяемого для тонкого шлифования ТУ 2-037-249-84 [10, 18].

Вторая разработанная пресс-форма (рисунок 3.1 б) также является универсальной, с ее использованием прессуются инструменты типа: кругов алмазных шлифовальных прямого профиля формы 1А1 ГОСТ 16167-80Е, предназначенные для бесцентрового шлифования изделий из твердых сплавов и круги кольцевые К ГОСТ 2424-83 [18, 29].

Для изготовления изделий с прерывистым алмазным слоем было предложено пуансон разделить на две детали [213]. Так, при опущенной детали 2 (гильза-пуансон) прессованием оформляется алмазосодержащий слой инструмента. После чего деталь 2 вынимается и затем засыпается порошок чистого полимера и прессуется пуансоном 3. Отпрессованное изделие вынимается из формы и в дальнейшем заготовка подвергается термической обработке (п. 3.2). В первом варианте исполнения, безалмазный слой выполняет функцию корпуса, имеющего посадочное место определенных размеров, другой – абразивного рабочего слоя инструмента, причем, расчетное количество чистого полимера и

алмазосодержащей композиции засыпаются в пресс-форму последовательно друг за другом, прессуются и совместно спекаются.

Совершенствование конструкции инструмента – это резерв для снижения его себестоимости и повышения эффективности алмазного шлифования. Многослойные инструменты получают, как правило, склеиванием корпуса-подложки с алмазосодержащим рабочим слоем, которые сами по себе производятся по отдельности, и по разным технологиям, либо прессуются совместно различные по типу, свойствам и термическим условиям переработки полимеров, что приводит к большим и необратимым деформациям и, соответственно, недопустимо большим погрешностям формы [116]. В нашем случае, и в первом (рисунок 3.1 а) и во втором (рисунок 3.1 б) исполнении, процесс изготовления единицы заготовки многослойного изделия упрощается и сокращается по времени за счет отсутствия перечисленных выше дополнительных технологических операций. Кроме того, многослойный инструмент, полученный без склеивания, не имеет дефектных переходных зон, по которым возможен брак как в результате их производства, так и потеря долговечности по причине снижения прочности контакта в процессе эксплуатации подложки-основы с рабочим инструментальным слоем.

В результате проведенных исследований впервые показано, что с помощью разработанной технологической оснастки и термобарического режима переработки (п. 3.2) можно получить инструмент на основе ПТФЭ с прерывистым алмазосодержащим слоем как на основной, так и на торцевой частях шлифовальных кругов. Полученный алмазный инструмент фактически является единой деталью, так как между его основой из чистого полимера и алмазосодержащим рабочим слоем нет линии разъема. Усовершенствованный инструмент на основе ПТФЭ удобен при эксплуатации, рабочая, алмазосодержащая часть его изнашивается полностью до материала основания, что повышает его стойкость и продлевает ресурс, а также снижает технологические потери из-за отсутствия алмазосодержащих остатков, что приводит к дополнительной экономии ценного алмазного сырья.

Для изготовления абразивного инструмента на основе СВМПЭ используется технология горячего прессования. Совмещение процессов прессования и спекания, то есть спекание под давлением, само по себе позволяет по минимуму, в 2 раза, повысить предельный ресурс пресс-форм [48]. Применение созданной многоместной (семиместной) пресс-формы для одновременного прессования и термической обработки в разы повышает производительность процесса изготовления инструментов непосредственно из СВМПЭ и может применяться для всех алмазосодержащих полимеров, которые подвергаются переработке и не только методом горячего прессования (рисунок 3.2).

На ресурс пресс-форм по критерию износостойкости значительное влияние оказывает материал, как матрицы, так и пуансона [188]. Кроме того, детали пресс-формы, непосредственно оформляющие изделие, могут иметь сложную конфигурацию и по предполагаемому в настоящем исследовании технологическому процессу изготовления инструментов на полиолефиновой основе будут эксплуатироваться при температурах от 160 до 370°C, и давлениях >30 МПа. В указанных технологических условиях пресс-формы из обычных штамповых сталей быстро выходят из строя из-за потери точности геометрических форм и размеров [48], поэтому для их изготовления нами рекомендовано использовать легированные стали, не подверженные короблению при термообработке: 48-60 – для знаков, 42-56 – для пуансонов и выталкивателей.

Поверхности оформляющих деталей пресс-формы полируется до высокой степени чистоты (окончательная чистота поверхности составляет от 0,16 до 0,02 мкм). Степень чистоты обработки поверхности прочих деталей пресс-формы – от 2,5 до 0,16 мкм [177]. Такая обработка деталей оснастки позволяет легко извлекать готовые отпрессованные изделия из пресс-формы.

В результате проведенных исследований сконструированы и изготовлены удобные в эксплуатации пресс-формы для формования заготовок и инструментов на основе алмазосодержащих полиолефинов. С практической точки зрения достоинством разработанной оснастки являются простота операций сборки пресс-

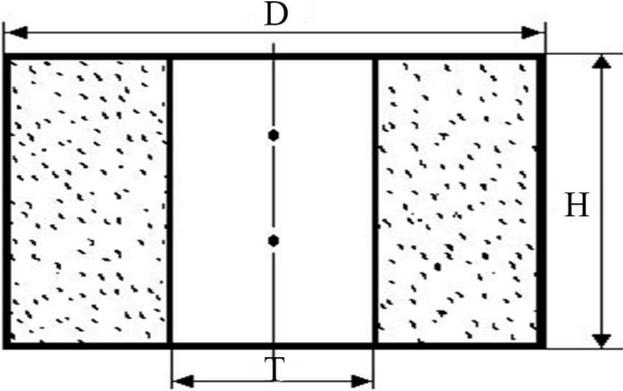
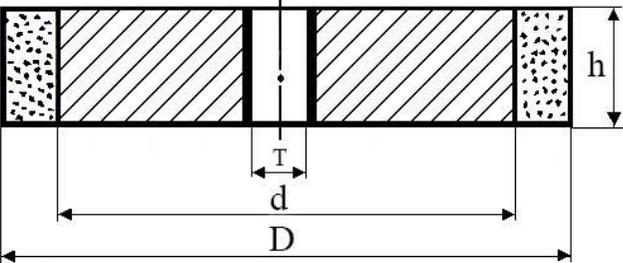
форм, выемки из них готового изделия, а также их очистки. Так, например, окончательное отделение готового изделия от пресс-форм свободно проводилось вручную, в том числе, благодаря антифрикционным и антиадгезионным свойствам полиолефиновых основ алмазосодержащих композитов. Все поверхности прессуемых заготовок из алмазосодержащего ПТФЭ и готовые изделия из СВМПЭ были качественными: ровными, гладкими, на них не наблюдалось вздутий, сколов, раковин и трещин.

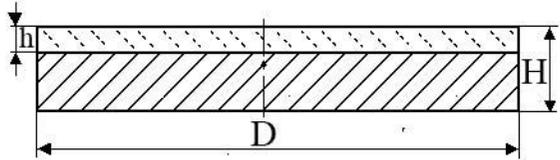
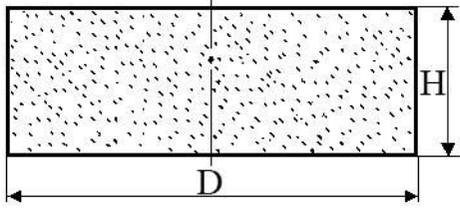
Установлено, что все виды разработанных пресс-форм отличаются долговечностью. Предельный ресурс пресс-инструментов, определяемый величиной износа матрицы, составил 76% от величины зазора между матрицей и пуансоном, задаваемого чертежами на протяжении практически всего времени выполнения исследовательских работ.

За весь период эксплуатации пресс-форм (а это >1500 изготовленных образцов) как для предварительного прессования, так и спекания под давлением они один раз подвергались зачистке, шлифованию и корректировке образующей поверхности. Показано, что сохранение геометрических характеристик пресс-форм обусловлены как научно-обоснованным выбором и свойствами полимеров-основ абразивных материалов, выступающих в том числе, в качестве разъединяющего агента, так и новыми техническими решениями, что придало дополнительную технологичность процессу переработки алмазосодержащих композитов на полимерной основе.

Впервые, из алмазосодержащих полиолефинов с использованием специально разработанной разнообразной долговечной и экономичной технологической оснастки, методом прямого прессования изделий был получен качественный шлифовальный инструмент (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Форма, основные размеры и назначение шлифовальных кругов [18, 29, 86, 125]

Наименование, обозначение	Форма	Размеры круга, мм	Назначение, область применения
круги алмазные шлифовальные плоские прямого профиля без корпуса АПП ГОСТ 16167-90-16180-91	А8 ГОСТ 16168-80Е 	$D = 10;$ $H = 2;$ $T = 3-10;$	предназначены для обработки внутренних цилиндрических поверхностей; могут использоваться также в процессах круглого наружного, плоского периферией и ручного обдирочного шлифования;
круги алмазные шлифовальные плоские прямого профиля;	1А1 	$D = 52;$ $d = 50;$ $h = 10;$ $T = 16;$	предназначены для бесцентрового шлифования изделий из твердого сплава; могут использоваться в процессах профильного и круглого наружного шлифования;

<p>круги кольцевые</p>	<p>К ГОСТ 2424-83</p>	<p>$D= 56;$ $d=46- 52;$ $h=10$</p>	<p>плоское шлифование периферией и торцом круга; используются для шлифования деталей типа тел вращения</p>
<p>круги алмазные шлифовальные специальные с прерывистым алмазонасным слоем</p>	<p>6А2 Исполнение 1.2</p> 	<p>$D= 20;$ $H=10;$ $h= 5$</p>	<p>предназначены для шлифования природных и синтетических камней и других неметаллических материалов, твердых сплавов и стали; используются в процессах плоского шлифования</p>
<p>таблетки алмазные</p>	<p>АТ6 ТУ 2-037-249-84</p> 	<p>$D= 10,$ $H= 3-10$</p>	<p>предназначены для оснащения инструмента, применяемого для тонкого шлифования.</p>

Таким образом, в результате проведенных исследований теоретически найдены и практически реализованы способы создания пресс-форм с повышенным ресурсом эксплуатации, для экономичного, качественного формования алмазосодержащих полиолефинов и получением инструмента, который может использоваться в различных процессах шлифования.

3.2 Разработка технологии переработки алмазосодержащих композиционных материалов на основе ПТФЭ

Варьированием термобарическими параметрами можно получать КАМ и инструмент с различным уровнем свойств и характеристик [48]. Повышение качества и работоспособности инструментов на полимерной основе возможно путем улучшения структурно-механических свойств, определяемых, в том числе, оптимальными условиями прессования и режимами термической обработки композитов [94].

В случае слабого адгезионного взаимодействия, предполагаемого между полимерами с низкой удельной поверхностной свободной энергией и «инертным» алмазным наполнителем, граничный слой, по причине неравновесности и незавершенности упаковочного процесса, в большей своей части становится разрыхленным, поэтому прочность и некоторые другие свойства композиции могут уменьшаться [191]. Таким образом, в идеале, для повышения прочностных, а значит, эксплуатационных характеристик инструментальных материалов необходимо создать условия способствующие развитию процесса контактной кристаллизации полимера из расплава, образованию межфазных слоев и формированию износостойкого композиционного материала, состоящего из частиц алмазного наполнителя, скрепленных кристаллической фазой полимера [97, 110].

Таким образом, с целью получения прочного композита и износостойкого инструмента на основе ПТФЭ были проведены исследования, результаты которого показывают, как влияет изменение температуры, давления, время

выдержки под давлением на свойства композиционного алмазосодержащего материала (КАМ).

Известны три способа спекания ПТФЭ: свободное спекание, спекание в формах без давления с последующим охлаждением под давлением, спекание и охлаждение в форме под давлением [63, 213]. Наиболее распространены первые два способа. Спекание и охлаждение изделий из ПТФЭ в форме под давлением применяется достаточно редко, так как в материалах возникают значительные напряжения между полимером и наполнителем, что может привести к массовому выпадению алмазных зерен из связки в условиях фрикционного контакта и снижению параметров работоспособности инструмента.

Таким образом, за основу технологического процесса переработки алмазосодержащих композиций на основе ПТФЭ принята разработанная ранее технология получения изделий на его основе сложной формы из малонаполненных композиций, содержащих наполнители в количестве от 2 до 5 масс.%, а именно, холодное прессование с последующим свободным спеканием [160, 163]. В проведенных ранее исследованиях, для обоснования технологического режима, позволяющего получить качественные образцы с наименьшей усадкой, использовался метод подбора оптимальных значений исследуемых характеристик, производимый путем изменения давления прессования от 25-75 МПа/см² и температуры спекания от 330 до 380°С. Известно, что технология переработки наполненных композиционных материалов на основе ПТФЭ, имеет свои специфические особенности, но в целом, в малой степени отличается от технологии переработки чистого полимера [160, 163]. На основании известных термобарических условий переработки малонаполненных композитов на основе ПТФЭ, в случае разработки технологии переработки алмазосодержащих материалов, варьирование этими параметрами производилось практически в тех же диапазонах.

В работе [213] было установлено, что физико-механические характеристики алмазосодержащих композитов зависят от количества введенных порошков природных алмазов в ПТФЭ и их зернистости. Было установлено, что

максимальные значения плотности и твердости присущи композитам, содержащим 40 масс.% ППА зернистостью 80/63 мкм [213]. Поэтому, исследование изменений свойств и характеристик, связанных с изменением технологических условий процесса их переработки изучалось на композитах этого состава.

Установлено, что дополнительная усадка алмазосодержащих образцов на основе ПТФЭ, полученных при воздействии температуры выше плавления кристаллической фазы полимера и до 350°C, по высоте и диаметру составляет 1-1,5% и практически не зависит от давления прессования (таблица 3.2). Видно, что при повышении температуры спекания композита от 370 до 390°C, при последовательном повышении давления происходит увеличение значений усадки до 4,5%, но не более.

Таблица 3.2 – Дополнительная усадка образцов по высоте/диаметру на основе композиции состава: ППА (40 масс.%) - ПТФЭ (остальное)

Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа/см ²				
	25,0	37,5	50,0	62,5	75,0
330	-1,1/-1,1	-1,0/-1,0	-0,9/-0,9	-0,8/-0,9	-0,8/-0,8
350	-1,0/-1,1	-1,2/-0,8	-1,3/-0,9	-1,3/-1,2	-1,5/-1,0
370	-0,9/-0,9	-1,3/-1,3	-2,5/-2,5	-3,7/-3,7	-4,3/-4,3
390	-1,5/-1,5	-2,1/-2,1	-3,3/-3,4	-4,1/-4,1	-4,5/-4,5

Примечание: знак «-» – образцы уменьшаются в размерах.

Таким образом, показано, что усадка, по своему абсолютному значению при переработке алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ, возрастает по высоте и диаметру образцов при повышении степени как деформационного, так и температурного воздействия. Однако значения усадок КАМ на основе ПТФЭ в 2 раза ниже относительно изделий, получаемых подобным способом из ненаполненного ПТФЭ [163]. Причиной общего снижения значений усадок

может, с большой степенью вероятности, являться то, что алмазный наполнитель, вводимый в полимер в количестве 40 масс.%, выступает в качестве армирующего композит каркаса, обладающего, по сравнению с матрицей, более низким коэффициентом термического расширения, что дополнительно фиксирует задаваемую форму изделия и позволяет при спекании сохранять точность заложенных геометрических параметров. Так как ПТФЭ выше 30°C и до температуры плавления кристаллической области 327°C сохраняет свою упорядоченную псевдогексагональную упаковку цепей и коэффициент его линейного термического расширения в этом промежутке растет практически линейно [101], а линейное расширение природного алмаза в этой температурной области остается неизменным [41], усадка композитов, полученных при температурах от 330 до 350 С – минимальна.

Согласно современным представлениям прочность закрепления абразивных частиц в полимерном связующем определяется взаимодействиями, обусловленными силами механической, адгезионной природы, или наличием между компонентами химической связи [48, 213]. Обычно полагают, что наиболее сильную адгезию обуславливают лондоновские дисперсионные силы при условии, что между адгезивом и поверхностью наполнителя существует тесный межмолекулярный контакт [151].

В соответствии с данными, приведенными в работе [48], для полимеров работа сил адгезии «органическое связующее – алмазный наполнитель» составляет ≤ 500 мДж/м². Таким образом, в связи с отсутствием адгезии алмазных частиц к фторированным полимерам, и в частности, к ПТФЭ, необходимо усилить связь полимера с алмазной частицей за счет их более тесного контакта и плотного прилегания макромолекул полимера к каждому алмазному зерну.

Поэтому, косвенной качественной характеристикой сил, возникающих при механическом взаимодействии политетрафторэтилена с порошками природных алмазов, монолитности и однородности композита может являться значение плотности материала (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Физико-механические характеристики образцов на основе композиции состава: ППА (40 масс.%) - ПТФЭ (остальное), полученных при различных технологических условиях

$T_{сн}, ^\circ\text{C}$	$P_{уд}, \text{МПа}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	$E, \text{МПа}$	$\sigma_{25}, \text{МПа}$	$\sigma_{т}, \text{МПа}$
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 плотность КАМ на основе ПТФЭ не зависит от продолжительности прессования, так как разброс значений параметра составляет не более 1-2%. Из таблицы 3.3 видно, что с увеличением давления прессования и

повышением температуры спекания плотность материалов повышается. Так, при температуре спекания от 330 до 390°C плотность увеличивается на 5-10%, а при изменении давления прессования с 25 до 75 МПа/см² – на 12-17% (таблица 3.3). Таким образом, высокое значение давления прессования способствует сближению алмазных частиц с полимером и повышению плотности алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ.

Высокоплотные полимерные КАМ по эксплуатационным характеристикам не уступают инструменту с металлическими матрицами [212]. Значение плотности чистого ПТФЭ, в зависимости от степени кристалличности, может изменяться от 2,15 до 2,2 г/см³ [110].

Установлено, что самое высокое значение плотности КАМ на основе ПТФЭ получено при высокотемпературном спекании и практически совпадает с аддитивным (таблица 3.3).

Так, минимальное количество третьей фазы (пор) в алмазосодержащем материале на основе ПТФЭ, при плотности композита близкой к теоретической, рассчитанной по правилу аддитивности ($\rho_{\text{кам}} = 2,7 \text{ г/см}^3$), получено для материалов, сформированных при давлениях прессования от 50 МПа и выше, и температуре последующего спекания более (>350°C). Таким образом, показано, что грубогетерогенное строение алмазосодержащего материала композита может компенсироваться его общей макрооднородностью. Вероятно, что в полученных КАМ на основе ПТФЭ, с более высокой плотностью, алмазные зерна находятся в наиболее близком контакте с полимером, поэтому композит будет характеризоваться минимальным количеством пустот между алмазными зёрнами и связующим, что, по-видимому, обеспечит стабильную работоспособность алмазного инструмента в процессе его эксплуатации.

Изменение механических свойств полимерных композиционных материалов, в том числе ПТФЭ, определяется характером структурной перестройки полимера при введении наполнителей [110]. Наиболее высокими значениями свойств и их стабильностью должны обладать материалы, предназначенные для длительной эксплуатации в условиях циклически

повторяющейся нагрузки, к числу которых относятся композиты инструментального назначения.

Чтобы оценить способность алмазосодержащих образцов с высокой степенью наполнения противостоять разрушению были исследованы следующие прочностные характеристики: модуль упругости, предел текучести, напряжения при заданной относительной деформации сжатия (таблица 3.3).

Установлено (таблица 3.3), что с повышением температуры спекания модуль упругости E , увеличивается на 33%, σ_T на 40% и σ_{25} на 75%. Показано, что давление прессования и время выдержки образцов под давлением оказывают незначительное влияние на значения исследованных прочностных характеристик алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ. Так как при повышении температуры увеличивается модуль упругости, жесткость алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ то же возрастает. Показано, что усиливающее действие алмазного наполнителя наиболее полно реализуется при повышенных температурах, тогда, когда соотношение между процессами, способствующими усилению и ослаблению, оптимально. Это означает, что переработанный композиционный алмазосодержащий материал на основе ПТФЭ, упрочняясь, сохраняет упругость и демпфирующую способность.

Как правило, наполнитель сдвигает температуру проявления оптимальной гибкости полимера в область более высоких значений [191]. Показано, что максимальное значение механических характеристик в сочетании с оптимальной гибкостью макромолекул достигается при температуре 370°C. Известно [74, 218], что значение показателя напряжения при заданной относительной деформации сжатия может служить косвенным критерием удерживающей способности связки. Из полученных данных (таблица 3.3) следует, что в композитах, спеченных при температуре 370 и 390°C, алмазные зерна закреплены в полимерной матрице прочнее, чем в термообработанных при более низкой температуре, что обеспечит алмазным частицам устойчивость и предохранит их от нежелательного перемещения, например, (вдавливания) в полимер-основу, поэтому эксплуатация

инструмента полученного при этих температурах с большой степенью вероятности будет происходить в режиме самозатачивания.

Для широкого практического применения алмазосодержащих материалов в виде инструмента требуется определить и оценить их основные эксплуатационные характеристики, которые должны соответствовать его инженерно-техническому и функциональному назначению.

Показано, (таблицы 3.2 и 3.3), что порошки природных алмазов, введенные в ПТФЭ, упрочняют материал, выполняют функцию силового каркаса и, кроме того, обеспечивают композитам износостойкость и абразивные свойства (таблица 3.4).

Установлено, что массовый износ, удельный расход алмазов и производительность обработки зависят от давления прессования и температуры спекания. При повышении температуры спекания значения массового износа алмазосодержащих композитов снижаются на 40%; удельного расхода алмазов на 20%. Производительность процесса выше для образцов, спеченных при температуре 330°C, для них же характерны более низкие плотность, прочность и износостойкость. Вероятно, что в этом материале алмазные зерна закреплены непрочны, поэтому композит производит шлифование и демонстрирует более высокие показатели производительности. Однако, вследствие интенсивного, облегченного низкой прочностью материала активно изнашивается. Так, сигнальными отрицательными показателями являются, по минимуму, в 2 раза более высокие значения массового износа и в 10 раз – удельного расхода алмазов, по сравнению с образцами, спеченными при более высокой температуре. В алмазосодержащих образцах на основе ПТФЭ, полученных при температурах 370 и 390°C, удачно совмещаются механическая прочность и умеренная износостойкость, что обеспечивает инструменту стабильную работоспособность.

Таблица 3.4 – Триботехнические и эксплуатационные характеристики КАМ на основе ПТФЭ и ППА, полученные при различных технологических условиях

$T_{сн}, ^\circ\text{C}$	$P,$ МПа/см ²	Массовый износ при обработке минерала, $\nabla m, \text{мг}$	Удельный массовый расход алмазов, $q_p, \text{мг/г}$	Производительность обработки, $A \cdot 10^{-3},$ см ³ /мин
330	25,0	-	-	-
	37,5	22,5	152,7	20,8
	50,0	18,4	186,3	20,5
	62,5	15,2	331,2	20,3
	75,0	13,6	232,4	19,6
350	25,0	18,6	18,4	18,0
	37,5	15,7	159,5	10,0
	50,0	12,4	300,8	19,8
	62,5	10,5	28,1	10,2
	75,0	8,7	269,0	3,8
370	25,0	13,2	18,5	9,6
	37,5	9,4	25,0	9,3
	50,0	7,8	23,8	10,3
	62,5	7,4	23,2	10,2
	75,0	5,4	25,5	10,0
390	25,0	7,7	16,9	7,89
	37,5	6,8	10,2	7,1
	50,0	5,4	13,8	7,8
	62,5	3,6	14,6	8,3
	75,0	2,0	18,6	8,8

Таким образом, показано, что степень удержания алмазных зерен в ПТФЭ можно регулировать, изменяя параметры технологии при изготовлении инструментальных образцов. Основными технологическими параметрами, способствующими механическому повышению прочности алмазодержания в ПТФЭ, являются давление прессования и температура спекания.

Для изготовления качественного и работоспособного алмазного инструмента на основе ПТФЭ функционирующего в условиях трения по совокупности всех исследованных характеристик установлены следующие значения параметров переработки: давление прессования – 75 МПа; время выдержки под давлением – 120 с; температура спекания – 370°C.

Термообработка является заключительной стадией технологического процесса переработки алмазосодержащих композитов.

Показано, что спекание алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ – технологическая операция, результатом которой является превращение непрочной заготовки в прочное спеченное тело, при этом, в зависимости от температуры, из композита одного и того же состава формируется материал с различным уровнем свойств (таблица 3.2, 3.3, 3.4).

Многофазность наполненных систем – одна из причин возникновения остаточных напряжений в процессе структурных превращений на границе раздела фаз [74].

Факторы, определяющие механическое поведение наполненных систем, такие как структура полимера, наличие напряженных участков в его объеме и на поверхности частиц наполнителя, являются производными от природы полимера и наполнителя, а также способа и температуры их переработки [191]. Превращение под действием температуры спекаемого материала в литой и однородный, либо рыхлый и дефектный материал является следствием изменения характера межчастичных контактов с образованием обширных областей, принадлежащих одновременно многим частицам. Так как наполнитель препятствует усадке полимерной фазы при охлаждении термообработанных изделий, напряжения в композитах возрастают [76], что также влияет на значения

показателей физико-механических и функциональных свойств разрабатываемых композитов.

Таким образом, кроме непосредственно температуры спекания, переменными параметрами всего процесса для аморфно-кристаллического алмазосодержащего ПТФЭ в совокупности являются: скорость нагрева, выдержка при температуре начала плавления кристаллитов, продолжительность выдержки при температуре спекания, скорость охлаждения.

Для получения однородного по структуре и свойствам алмазосодержащего композита на основе ПТФЭ скорость нагревания и охлаждения должна быть достаточной, чтобы обеспечить наиболее полную релаксацию расплава полимера вокруг алмазных зерен и сформировать кристаллическую структуру на его поверхности и в объеме.

При температуре спекания КАМ на основе ПТФЭ природный алмаз является термодинамически устойчивой фазой, его прочностные свойства и внутренняя структура сохраняются [41]. Установлено, что композиционный материал, содержащий в качестве наполнителя порошки природных алмазов, имеет значения теплофизических характеристик более близкие к ПТФЭ (таблицы 3.5, 3.6).

Таблица 3.5 – Коэффициент линейного температурного расширения КАМ на основе ПТФЭ, содержащих ППА различных зернистостей

Материал (содержание ППА – 40 масс.%)	Коэффициент термического линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-5}$ град ⁻¹	
	при $T= 30^{\circ}\text{C}$	при $T= 370^{\circ}\text{C}$
ПТФЭ + ППА 80/63 мкм	30,0	22,2
ПТФЭ + ППА 125/100 мкм	35,0	29,7
ПТФЭ + ППА 50/ 40 мкм	38,0	30,0

Таблица 3.6 – Теплофизические свойства природного алмаза, ПТФЭ и КАМ на его основе

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, Дж/кг·К
Природный алмаз	146,53	502
ПТФЭ*	0,38	1381
КАМ* на основе ПТФЭ	0,50	1320

*Значения теплофизических характеристик приведены для температуры 250°С

С учетом теплофизических и дилатометрических свойств ПТФЭ и композитов, содержащих порошки природных алмазов в количестве десятков массовых процентов, предложен новый режим термической обработки, адаптированный для свободного спекания пресс-изделий инструментального назначения на основе ПТФЭ (рисунок 3.3).

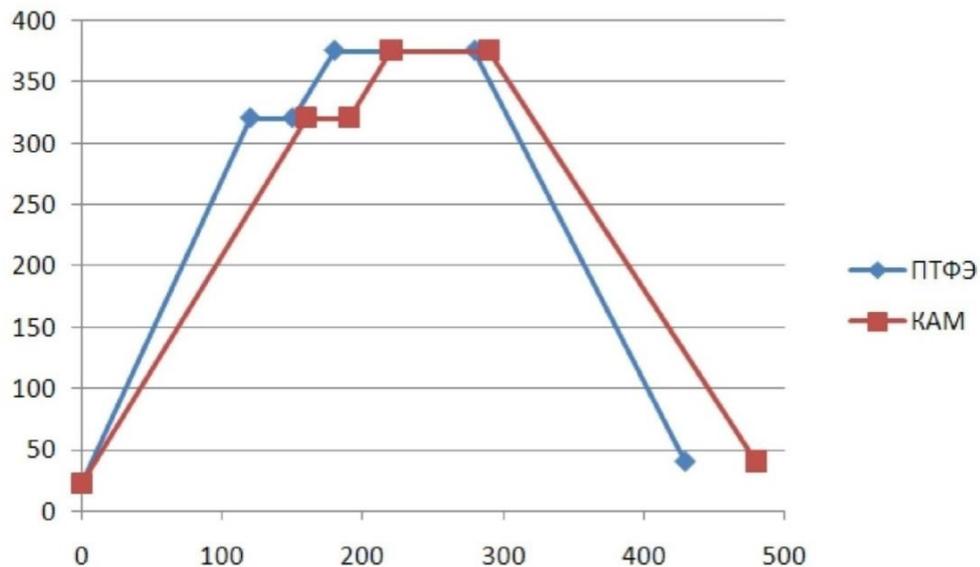


Рисунок 3.3 – Температурно-временной режим свободного спекания ПТФЭ и алмазосодержащих композиций на его основе

Очевидно, что полученный режим спекания алмазосодержащего ПТФЭ, в основном, характерен режиму термической обработки заготовок из ненаполненных фторопластов [160, 163]. Общая продолжительность процесса свободного спекания алмазосодержащего композита, за счет более продолжительного нагрева и охлаждения спекаемых веществ, по сравнению с аналогичным для чистого полимера, увеличилась не более чем на 60 мин. Однако, для технологических процессов получения абразивных инструментов, такое повышение можно считать незначительным. В результате практической реализации разработанного режима термической обработки получен качественный, прочный, плотный материал, алмазный инструмент с хорошими триботехническими и эксплуатационными показателями и минимальной усадкой.

Видно, что особое внимание в процессе спекания алмазосодержащих композиций на основе политетрафторэтилена уделяется нагреванию заготовки до температуры спекания. Ранее было установлено, что процесс плавления кристаллических областей для ПТФЭ начинается с температуры 280°C и завершается при 330°C [110]. Критической на этом участке является температура 327°C – точка так называемого гелеобразования, когда в ПТФЭ в процессе плавления кристаллитов полимер значительно расширяется, примерно на 25% [224].

Внутренние остаточные напряжения в материале, определяются, в том числе, разностью коэффициентов температурного линейного расширения алмаза и полимерной основы [165]. В тех случаях, когда коэффициент линейного расширения алмазных зерен значительно меньше, чем полимера, последний увеличивается и сокращается в объеме больше, чем частицы наполнителя, следовательно, в образцах во время термообработки могут возникать напряжения, которые приведут к образованию микротрещин на границе их совмещения, результатом чего будет активное и преждевременное выкрашивание алмазных частиц из композиционного материала в жестких условиях работы инструмента.

Политетрафторэтилен обладает значительным коэффициентом линейного термического расширения, который имеет сложную зависимость от температуры

[110]. При температурах выше 0°C КЛТР резко возрастает и достигает максимальной величины $30 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ при температуре 20°C , затем вновь падает до $18 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ в диапазоне от 60 до 127°C ; при дальнейшем повышении температуры наблюдается ступенчатое увеличение коэффициента линейного расширения до $32 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ [110].

Температурный коэффициент линейного расширения α промышленно-выпускаемого политетрафторэтилена по данным приведенным в работе [36] составляет $8-25 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Коэффициент линейного термического расширения природного алмаза обычно составляет $0,9 \cdot 10^{-6} - 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, при температуре 78°C – $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, и лишь при температуре 780°C – $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ – значительно изменяется [18, 47].

Экспериментально установлено, что при введении порошков природных алмазов любой зернистости в ПТФЭ коэффициент линейного расширения незначительно изменяет свои значения, в том числе и при температуре спекания (таблица 3.5).

Известно [74], что даже в случае большой разницы коэффициентов термического расширения, деформации связующего могут возникать в меньшей степени, если в качестве основы композита используется пластичный полимер, в котором интенсивно протекают релаксационные процессы. Таким образом, микротрещины в зонах, прилегающих к алмазному зерну, в пластичных связках, к числу которых относится ПТФЭ, могут не только не образовываться, но локализовываться и “зарасти”, что приводит к самооживлению поверхности [53, 93, 151].

Тем не менее, адсорбционное взаимодействие макромолекул с поверхностью наполнителя изменяет молекулярную подвижность, характер упаковки, надмолекулярное структурообразование, как в сетчатых, так и в линейных полимерах. Кроме того, при формировании композита изменяется и кинетика процесса структурообразования [97].

Таким образом, при термической обработке композитов на основе ПТФЭ нельзя не учитывать необходимость наиболее полного прогрева массы

низкотеплопроводной, по отношению к алмазному наполнителю, связи (таблица 3.6). Только медленно и равномерно прогретая матрица последовательно выберет микропустоты и зазоры на поверхности алмазных частиц и, таким образом, в процессе спекания будет в максимальной степени реализовано взаимодействие аморфно-кристаллического линейного полимера, характеризующегося низкой поверхностной энергией, с микрометровыми частицами кристаллического алмазного наполнителя. [97].

Самой высокой теплопроводностью среди всех известных материалов обладает алмаз (таблица 3.6). Установлено, что его введение в ПТФЭ приводит к заметному, в 1,3 раза, повышению теплопроводности и незначительному, по сравнению с чистым полимером, снижению удельной теплоемкости алмазосодержащих композитов на его основе (таблица 3.6).

Однако, повышение теплопроводности композитов по своему абсолютному значению невелико и, таким образом, для обеспечения условий оптимального теплообмена между частицами природных алмазов с высочайшей теплопроводностью, нагрев которых в процессе свободного спекания образцов происходит значительно быстрее, чем ПТФЭ, скорость стадии нагрева была снижена в 1,3 раза (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Скорость стадий термообработки чистого ПТФЭ и алмазосодержащего материала на его основе

№	Стадия	ПТФЭ	КАМ на основе ПТФЭ
1	Подъем температуры до температуры плавления кристаллитов	2,5°/мин	1,8°/мин
2	Выдержка образцов при температуре плавления кристаллитов (320°С)	3 мин/мм	3 мин/мм
3	Подъем температуры до температуры спекания (370°С)	1,8°/мин	1,8°/мин
4	Выдержка при температуре спекания	10 мин/мм	7 мин/мм
5	Охлаждение	2,2°/мин	1,8°/мин

Далее (рисунок 3.3), процесс спекания изделий продолжается при температурах на 40-50°C выше температуры начала плавления кристаллитов ($327 \pm 40-50^\circ\text{C}$), то есть, при установленной в настоящей работе оптимальной температуре, обеспечивающей наиболее высокие значения комплекса свойств и характеристик алмазосодержащему материалу на основе ПТФЭ.

В результате, медленно прогретый композит, с установившейся в этих температурных условиях теплопроводностью на 30% выше, чем для чистого ПТФЭ, выдерживался при температуре спекания меньше, чем образец из чистого полимера, тем самым была на ~30% сокращена продолжительность этого промежутка процесса по времени.

Механические свойства ПТФЭ определяются степенью кристалличности полимера после спекания, которая в интервале температур переработки полимера от 360 до 250°C зависит от скорости его охлаждения. Известно, что увеличение скорости охлаждения в 4 раза приводит к уменьшению степени кристалличности на 20%. Максимальное содержание кристаллической фазы исходного материала композита наблюдается при минимальной скорости охлаждения, тогда, когда создаются благоприятные условия для формирования кристаллитов. Кроме того, надмолекулярная структура композитов, образованная при малой скорости охлаждения, является термодинамически более устойчивой в отличие от гетерогенной структуры, удаленной от равновесного состояния, полученной при недостаточном времени охлаждения. Такая неустойчивая структура композита, по-видимому, имеет многочисленные внутренние дефекты, что снижает механическую прочность и износостойкость материала [110].

Теплоперенос в композиционном материале на основе аморфно-кристаллических полимеров определяется в том числе, проводимостью наполнителя [110]. При снижении температуры спекания, ПТФЭ, по-видимому, кристаллизуется путем конденсации и наслаивания монослоев органического связующего на поверхностях алмазного наполнителя, интенсивно остывающего и передающего тепло полимеру-основе, такой механизм переноса энергии имеет

релаксационный характер. Поэтому, в процессе охлаждения композитов, с целью сохранения структурно-фазового состояния ПТФЭ, стадия охлаждения спекаемых алмазосодержащих материалов проводилась в 1,2 раза медленнее, чем для чистого полимера.

Установлено, что при определенной продолжительности режима охлаждения, задаваемой его скоростью, которая незначительно, но отличается от скорости охлаждения ненаполненного ПТФЭ, процесс кристаллизации алмазосодержащего композита завершается, и материал из аморфного переходит в аморфно-кристаллическое состояние, в результате чего получают инструментальные материалы с высокими показателями физико-механических и эксплуатационных показателей (таблица 3.2, 3.3, 3.4) и стабильно упорядоченной структурой (глава 4).

В таблице 3.7 приведены скорости всех основных стадий термообработки алмазонаполненного ПТФЭ, в сравнении с ненаполненным, чистым полимером.

Правильность определенных в работе условий термообработки, и что важно – близких к значениям режимов переработки чистого ПТФЭ (таблица 3.7), подтверждается возможностью получения не только образцов, целиком состоящих из алмазосодержащего композита, но и не требующих доводки, прочных, качественных, без признаков расслоения на границе их совмещения, двухслойных, состоящих из чистого ПТФЭ и алмазосодержащего. Так, для инструмента типа 1А1, значения усадок находятся в пределах:

для наружного диаметра – 1,6-2%;

для внутреннего диаметра не более 1%.

Процесс формирования надмолекулярной структуры композита начинается в процессе изготовления под влиянием различных технологических факторов [110]. Установлено, что в условиях свободного спекания при постепенном и более медленном равномерном нагреве композиции аморфно-кристаллического полимерного связующего, содержащего алмазный наполнитель, получается практически беспористый и износостойкий материал, в котором достаточно равномерно расположены прочно защемленные связкой алмазные зерна, что

подтверждается полученными физико-механическими эксплуатационными характеристиками композитов, а так же данными структурных исследований, приведенными в главе 4.

Таким образом, проведенный анализ впервые установленных теплофизических, физико-механических, прочностных и эксплуатационных характеристик композиционных алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ способствовал определению оптимальных режимов термической обработки и позволил разработать, с внесением минимальных изменений, технологический процесс переработки малонаполненных композитов для получения алмазных шлифовальных инструментов разных типов (таблица 3.1) с минимальными усадкой и производственными отходами.

3.3 Разработка технологии горячего прессования алмазосодержащих материалов на основе СВМПЭ

С целью расширения новых сфер применения СВМПЭ технологии его переработки необходимо развивать, иначе России придется торговать порошком уникального полимера, теряя при этом большие возможности, а значит, и большие деньги [135].

Сверхвысокомолекулярная, свыше 1000.000 г/моль, масса этого полимера, определяющая его уникальные физико-механические свойства, одновременно усложняет его переработку. Высокая вязкость, как и у ПТФЭ, препятствует использованию традиционных для термопластов и эффективных методов переработки. СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние даже при температуре выше точки плавления его кристаллической фазы, а остается деформационно-упругим [35, 177].

Для получения монолитных изделий из СВМПЭ (сверхвысокомолекулярного полиэтилена) используют: горячее прессование (прессование под давлением), холодное прессование с последующим спеканием, плунжерную экструзию и литье под давлением [129, 135, 177].

В настоящей главе (п. 3.2) было показано, что с применением метода прессования с последующим спеканием при переработке алмазосодержащего ПТФЭ получены качественные прочные материалы инструментального назначения.

Однако далее было установлено, что холодное прессование с последующим свободным спеканием технологически не подходит для получения инструментальных изделий на основе СВМПЭ. Так, на стадии холодного прессования не удалось получить заготовки даже с минимальным количеством алмазного наполнителя, отвечающего требованиям к материалам абразивного назначения, – заготовки расслаивались и разрушались, таким образом, их последующее спекание не представлялось возможным.

Основным методом переработки СВМПЭ и композитов на его основе в настоящее время является горячее прессование [129]. Так, в работах [23, 130] было установлено, что переработка малонаполненных композитов на основе СВМПЭ этим методом позволяет получать материалы с высокими прочностными свойствами и триботехническими характеристиками.

Кроме того, одновременное воздействие давления и температуры будет способствовать «затеканию» материала полимера в микротрещины и открытые поры, имеющиеся на развитой не ровной поверхности алмазных частиц природного происхождения, что тем самым обеспечит их уплотнение в материале и, возможно, его структурирование, что должно способствовать повышению износостойкости композита вообще.

Таким образом, с целью изучения особенностей процессов формирования алмазосодержащих материалов основе линейных аморфно-кристаллических полимеров в различных технологических условиях, композиты на основе СВМПЭ перерабатывались методом горячего прессования.

Общими для технологического процесса горячего прессования изменяемыми параметрами процесса являются: скорость нагревания, температура и давление горячего прессования, продолжительность выдержки материала в пресс-форме, темп охлаждения. Таким образом, определялись значения

параметров технологического процесса, обеспечивающие получение алмазосодержащих материалов с равномерным распределением алмазных частиц в связующем и характеризующихся максимальной плотностью, прочностью, износостойкостью и минимальной усадкой.

Современный акцент исследований по СВМПЭ явно смещен не в область его синтеза, а в область определения эффективных термобарических условий переработки полимера, и, соответственно, композитов на его основе. Известно, что значения температур плавления СВМПЭ – отправной точки процесса обработки порошкообразного полимера, полученные исследователями ранее, изменяются в широком диапазоне от 130 до 170°C [175]. Отмечается, что полное плавление кристаллической фазы наблюдается при температурах даже больших, чем 200°C [35, 175, 177].

Согласно данным работы [175], максимально возможная температура спекания при переработке СВМПЭ обеспечивает получение более прочных изделий.

Таким образом, для СВМПЭ нижний предел должен соответствовать температуре плавления кристаллитов, а верхний – не превышать температуру, при которой начинается интенсивное окисление (200°C), и затем, деструкция материала (260°C) [202, 235, 239].

На приведенной ДСК-термограмме видно (рисунок 3.4), что температура плавления порошка СВМПЭ составляет 143,4°C, никаких деструктивных процессов и связанных с ними изменений на ДСК-кривой до 200°C не зафиксировано. Методом ДСК были определены также температуры плавления и кристаллизации и интервалы фазовых переходов порошковой композиции «СВМПЭ – порошки природных алмазов» (таблица 3.8).

Установлено, что значения температуры плавления композиции «СВМПЭ – порошки природных алмазов» и чистого СВМПЭ составляют 144°C. Установлено минимальное отличие в температурных интервалах от начала до завершения при нагревании перехода полимера в вязкоэластическое состояние. Таким образом, по аналогии с разработанным режимом термической обработки алмазосодержащего ПТФЭ, температура спекания которого на $45\pm 5^\circ\text{C}$ выше температуры плавления кристаллической фазы обеспечила комплекс требуемых свойств и алмазоудержание, для композитов на основе СВМПЭ, содержащих порошки природных алмазов, определена температура горячего прессования, которая с учетом установленной температуры плавления композитов, содержащих порошки природных алмазов, составила 180°C.

Известно, что активным технологическим параметром для получения изделий из термопластичных полимеров с минимальной усадкой является давление прессования [163, 175, 177]. Известно, что при нормальных давлениях с увеличением температуры порошков СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние вплоть до разложения полимера [175].

Учитывая, что в процессе холодного прессования не удалось получить прочные заготовки на основе композитов, в состав которых вводилось большое количество крупнозернистого наполнителя, для его уплотнения в условиях спекания совместно с полимером-основой необходимо использовать максимальные усилия прессования. Обычно, для получения плотных, прочных, твердых, жестких, износостойких изделий СВМПЭ, содержащих различные дисперсные и ультрадисперсные наполнители, применяют давления от 40 до 110 МПа [235, 239].

Установлено, что одновременное воздействие температуры $>180^\circ\text{C}$ и давления прессования >75 МПа приводит, в лучшем случае, к значительной деформации образцов, а в отдельных – к частичному истечению композиции из пресс-формы.

Таким образом, для обеспечения полного плавления полимера во всем объеме композита при повышенном давлении для переработки КАМ на основе СВМПЭ рациональными значениями температуры и давления горячего прессования приняты 180°C и 75 МПа, соответственно.

Термический цикл получения алмазосодержащих образцов на основе СВМПЭ состоит из трех этапов: подпрессовка образца с целью удаления воздуха из полости формы и компактизации порошкообразной композиции, горячее прессование, охлаждение образца внутри пресс-формы под остаточным давлением пресса (рисунок 3.5, таблица 3.9.).

Таблица 3.9 – Скорость стадий термообработки СВМПЭ и КАМ на его основе

Стадия	СВМПЭ [44]	КАМ на основе СВМПЭ
Нагрев до температуры плавления	Установка холодной пресс-формы с полимером в нагретый до 140±5°C пресс	до 144°C – 5,7°/мин;
Выдержка образцов при температуре плавления кристаллитов	5 мин/1 мм толщины	отсутствует
Подъем температуры до температуры спекания	3,3°/мин (до 190±5°C)	4°/мин (до 180°C)
Выдержка при температуре спекания	5 мин/1 мм	отсутствует
Охлаждение	20±3°/мин (до 45±5°C)	2,5°/мин (до температуры начала кристаллизации и затем, охлаждение 0,5°/мин (до 60°C)

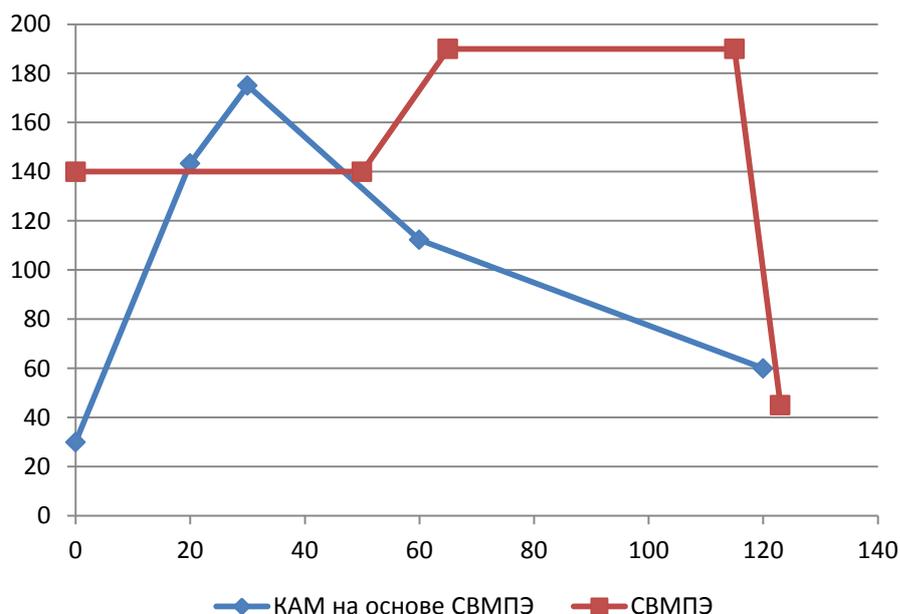


Рисунок 3.5 – Температурно-временной режим горячего прессования СВМПЭ и алмазосодержащих композиций на его основе

Необходимо отметить, что при разработке технологии горячего спекания СВМПЭ исследователями приводятся только значения технологических параметров, поэтому, для сравнения полученного в работе температурно-временного режима использовались данные, приведенные в ТУ 6-05-1896-80 «Полиэтилен высокомолекулярный низкого давления и композиции на его основе» [202].

Видно, что продолжительности, рекомендованные для переработки чистого СВМПЭ и разработанного температурно-временного режимов горячего прессования алмазосодержащего СВМПЭ, не различаются: весь процесс спекания по времени составляет ~120 минут.

Теплофизические характеристики СВМПЭ незначительно отличаются от таковых для ПТФЭ (таблица 3.5, 3.6). Теплопроводность СВМПЭ – 0,42 Вт/(м·°C); удельная теплоемкость СВМПЭ – 1880 Дж/(кг·°C), коэффициент линейного термического расширения СВМПЭ – $2 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ [175].

Установлено, что теплофизические характеристики ПТФЭ, содержащего в качестве наполнителя ППА, относительно чистого ПТФЭ, по своим абсолютным

значениям изменяются незначительно, что послужило основанием проводить процесс нагрева КАМ со скоростью ниже, чем при спекании полимера без наполнителя.

Так как введение в СВМПЭ порошков природных алмазов осуществлялось в тех же количествах, логично проводить процесс нагрева композита до температуры плавления кристаллической фазы и спекания в медленном режиме. Видно (рисунок 3.5), что нагрев композиции осуществлялся постепенно относительно процесса переработки чистого полимера, который, по существу, прогревается только от 140 до 190°C, тогда как алмазосодержащий композит на основе СВМПЭ последовательно: от 25°C до температуры плавления кристаллической фазы при 144°C, и затем, до температуры спекания 180°C. Таким образом, по аналогии с переработкой алмазосодержащего ПТФЭ, соблюдалось то же условие – равномерный медленный процесс нагрева системы «полиолефин – порошки природных алмазов».

В п. 3.2. было показано, что влияние продолжительности прессования на свойства алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ, невелико. Ввиду слабого отклика свойств получаемых композитов на изменение этого параметра, а также того, что термообработка алмазосодержащих композитов на основе СВМПЭ проводится под давлением, что определяет значительную степень контакта компонентов, за счет чего более высокую эффективность передачи тепла от поверхности твердых частиц наполнителя, образующих каркас, в объем связующего, удельная теплопроводность которого в 1,3 раза выше этого значения для ПТФЭ, стадия выдержки КАМ в пресс-форме была исключена из технологического процесса.

По-видимому, формирование граничного слоя вокруг алмазного зерна в композите обусловлено режимом охлаждения образцов КАМ в пресс-форме. Видно (таблица 3.8), что кристаллизация дисперсной смеси СВМПЭ и алмазного наполнителя происходит в более широком температурном интервале, начинаясь на ~10° по температуре раньше, чем кристаллизация порошка ненаполненного полимера.

Таким образом, кристаллизация СВМПЭ в присутствии алмазного наполнителя меняет гомогенный механизм протекающего процесса, присущий чистому полимеру, на гетерогенный, в ходе которого полимер начинает, прежде всего, формировать кристаллические структуры по поверхности алмазных зерен, а в дальнейшем и в объеме. Поэтому при охлаждении алмазосодержащего композита процесс кристаллизации полимера протекает медленнее. Чтобы исключить возможность расслоения фаз и замедления теплосъема, что обеспечивает равномерный рост кристаллитов полимера и, в конечном итоге, равномерную структуру композита, процесс охлаждения проводили значительно более медленно при остаточном давлении внутри пресс-формы (рисунок 3.5, таблица 3.9). То есть, для формирования кристаллической, бездефектной структуры алмазосодержащего материала на основе СВМПЭ, использован прием снижения скорости охлаждения композитов, как и в случае переработки алмазосодержащего ПТФЭ. Как правило, охлаждение при переработке композитов на основе СВМПЭ проводят без давления до температуры в 2 раза ниже температуры спекания полимера [139, 235, 239]. В разработанном процессе горячего спекания алмазосодержащего СВМПЭ охлаждение проводилось ступенчато, начиная от температуры спекания до температуры кристаллизации и далее до значения температуры, в 3 раза ниже температуры спекания (рисунок 3.5, таблица 3.9).

Таким образом, в результате разработанного процесса получены алмазосодержащие образцы инструментального назначения на основе СВМПЭ внешне соответствующие установленным регламентом требованиям [222].

Впервые для переработки алмазосодержащих композиций на основе СВМПЭ разработана технология горячего спекания, которая отличается от стандартной более высоким давлением прессования и отсутствием в общей последовательности технологических воздействий стадии выдержки материала в пресс-форме, что не сказывается на качестве получаемых образцов.

Установлено, что методом горячего (рисунок 3.5, таблица 3.10) получены алмазосодержащие материалы с плотностью, близкой к аддитивной; с прочностью

на 35% выше, чем у ненаполненного СВМПЭ и усадкой, не превышающей 2,3%, что в 2 раза ниже, чем для материалов на основе ПТФЭ, получаемых методом холодного прессования с последующим спеканием. Установлено, что физические и механические свойства алмазосодержащего СВМПЭ, переработанного в одинаковых условиях, в указанных пределах добавок наполнителя изменяются в зависимости их концентрации и зернистости (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – 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 зерн. 63/50 мкм	1,42	1,48	379±19	2,3
СВМПЭ+20 масс.% ППА зерн. 63/50 мкм	1,66	1,74	400±20	2,1
СВМПЭ+30 масс.% ППА зерн. 63/50 мкм	1,87	1,99	432±22	1,9
СВМПЭ+10 масс.% ППА зерн. 125/100 мкм	1,40	1,48	427±19	2,0
СВМПЭ+20 масс.% ППА зерн. 125/100 мкм	1,62	1,74	429±21	1,7
СВМПЭ+30 масс.% ППА зерн. 125/100 мкм	1,83	1,99	448±22	1,5

Установлено, что плотность образцов на основе СВМПЭ, содержащих ППА любой зернистости растет с повышением концентрации алмазного наполнителя (таблица 3.10). Подобная зависимость для материалов на основе ПТФЭ, содержащих ППА, была установлена в работе [213]. Таким образом, показано, что

для получения инструментальных материалов на основе полиолефинов, независимо от технологии их переработки, с наиболее высокой плотностью, составы композитов должны содержать алмазный наполнитель в концентрациях >30 масс.%.

Установлено, что с повышением концентрации алмазного наполнителя в СВМПЭ, независимо от зернистости алмазных частиц, усадка снижается в 1,2-1,3, а также в 1,4-1,5 раза повышается жесткость материала. Таким образом, показано, что установленные параметры переработки композитов в сочетании с введенными в полимер-основу порошками природных алмазов упрочняют СВМПЭ.

Установлено, что более высокая прочность алмазосодержащих композитов на основе СВМПЭ, полученных по разработанной технологии, обеспечила инструментальным материалам эксплуатационную прочность закрепления алмазных зерен в полимере, высокую износостойкость при обработке различных материалов. Видно, что износ алмазосодержащего композита на основе СВМПЭ в 7 раз и в 1,4 раза ниже при обработке стали и минералов, по сравнению с этим показателем для композита на основе ПТФЭ [145, 177]. Видно, что повышается качество обработки поверхностей различной природы (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Триботехнические свойства алмазосодержащих композиций на основе ПТФЭ и СВМПЭ

Состав композита	Износ при обработке стали, мг	Износ при обработке минерала, мг	R_a стали, мкм	R_a минерала, мкм	f_{mp} (по стали)
ПТФЭ-ППА [139]	14,0	5,0	0,42	0,5	0,42
СВМПЭ-ППА [145]	2,0	3,5	0,40	0,27	0,42

Установлено, что износостойкость композитов зависит от количества вводимого алмазного наполнителя (таблица 3.12). Оптимальной рецептурой композита на основе СВМПЭ является состав, содержащий 30 масс.% порошков природных алмазов, так как такое значение степени наполнения придает ему также более высокие прочность и плотность (таблица 3.10).

Таблица 3.12 – Зависимость износа алмазосодержащего материала на основе СВМПЭ от концентрации алмазного наполнителя

Состав композиции, масс.%	Износ при обработке при обработке стали, мг
Алмазный порошок-20 СВМПЭ-80	3,0
Алмазный порошок-30 СВМПЭ-70	2,0
Алмазный порошок-40 СВМПЭ-60	3,0

Таким образом, в процессе прямого одностороннего горячего прессования были получены алмазосодержащие изделия на основе СВМПЭ с высокой размерной стабильностью, минимальной пористостью, высокой прочностью и износостойкостью.

На рисунке 3.6 схематично представлены разработанные малоотходные технологии получения качественных шлифовальных инструментов на основе полиолефинов, характеризующихся отсутствием вязкотекучего состояния, и дисперсного природного алмаза с непревзойденной твердостью и абразивной способностью.

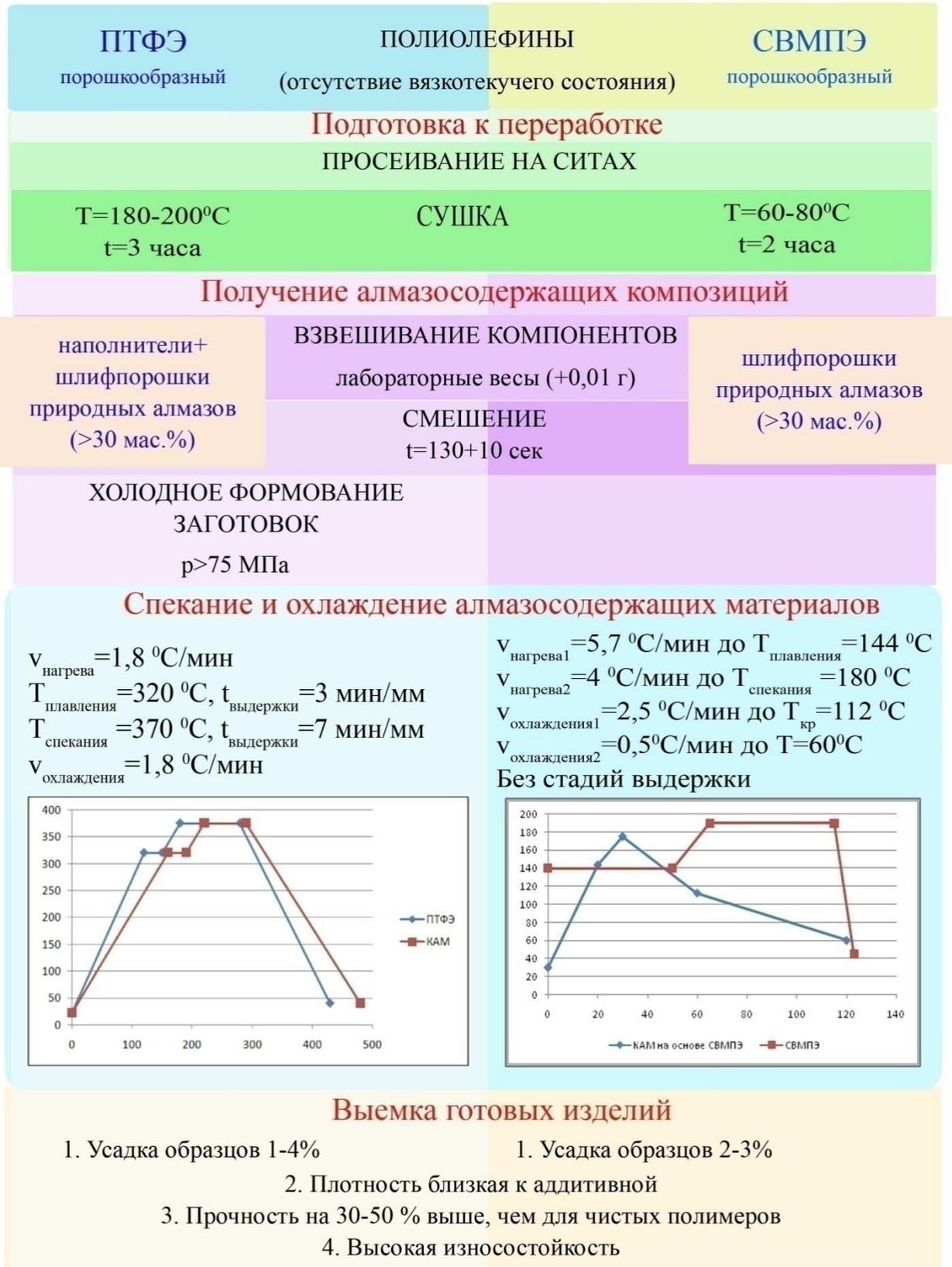


Рисунок 3.6 – Технологический регламент получения алмазосодержащих композитов и инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ

В методически описательном виде разработанная технология получения алмазосодержащих композиций и инструмента заключается в следующих последовательно производимых технологических операциях, приведенных на рисунке 3.6.

1. Подготовка компонентов к переработке сырья (подготовительная стадия процесса).

Порошки ПТФЭ/СВМПЭ просеиваются через сито, затем сушатся в течение 3-х часов при температуре 180-200°C и 2-х часов при температуре 60-80°C, соответственно.

С целью сохранения функциональных свойств технические порошки природных алмазов и структурно-активные наполнители не подвергаются специальной подготовке.

2. Получение алмазосодержащих композиций.

Композиции на основе полиолефинов получают путем сухого смешения расчетных навесок полимеров, наполнителей и алмазного порошка на высокооборотной мельнице. Навески взвешиваются на лабораторных весах с точностью $\pm 0,01$ г. Порошки насыпаются в специально подготовленные и взвешенные развесы из алюминиевой фольги, с которых компоненты материала легко ссыпаются в смеситель. Отталкиваясь от производственной целесообразности, время смешения полиолефинов с порошками природных алмазов составляет 120 сек. Видно (рисунок 3.7), что получаемая в течение рекомендуемой продолжительности смешения композиционная смесь выглядит гомогенно, в полимерном порошке достаточно равномерно распределены алмазные частицы.

Готовые композиции на таких же развесах перемещаются в пресс-формы. Во избежание ошибки при дозировании, все развесы имеют одинаковую массу. По окончании работы развесы помещаются в эксикатор.

Установлено, что составы композитов на полиолефиновой основе должны содержать не менее 30 масс.% порошков природных алмазов, так как именно этой концентрацией обеспечивается плотность, максимально близкая к аддитивной, и

прочность, на 30-50% выше, чем чистого полиолефина. Показано, что такой прочности достаточно, чтобы за счет высокого наполнения алмазными порошками природного происхождения придать материалам на основе аморфно-кристаллических полимеров износостойкость и абразивную способность.

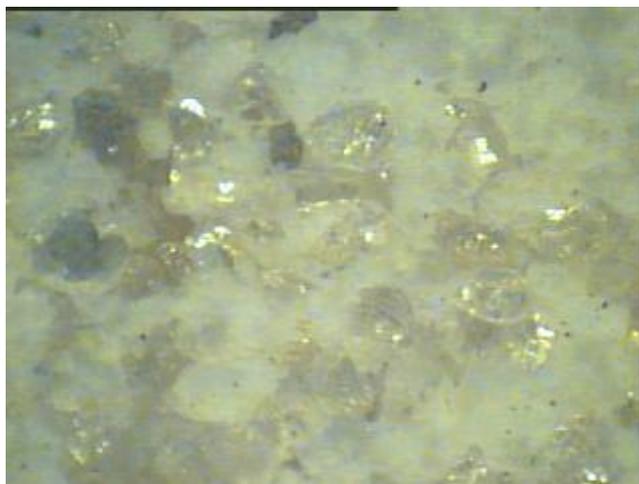


Рисунок 3.7 – Вид готовых к переработке композиций «полиолефин – порошки природных алмазов» после завершения процесса смешения компонентов

3. Холодное формование заготовок из ПТФЭ.

Процесс состоит из стадий заполнения пресс-форм, специально разработанных (п. 3.1) для формования алмазосодержащих материалов, собственно прессования и извлечения заготовки.

Композиции на основе ПТФЭ обладают плохой сыпучестью, неравномерно засыпанный порошок в пресс-форму при прессовании не “растекается” [213]. Поэтому важным на данном этапе изготовления инструмента является равномерная засыпка алмазосодержащего композита в пресс-форму. Для этого, при засыпке пресс-форма поворачивается устройством типа “гончарный круг” и поверхности ПТФЭ, либо алмазосодержащих композиций, выравниваются скребком вручную. После выравнивания основы инструмента в матрицу вставляется пуансон, прижимающий алмазосодержащую композицию. Загруженная таким образом пресс-форма далее устанавливается на нижнюю плиту пресса [213].

Усилие прессования устанавливается в зависимости от площади заготовки и настраивается автоматическим регулятором. Так как извлеченная отпрессованная заготовка не прочная, поэтому хранятся они до спекания на специальных шпильках, защищенных кожухом [213].

Процесс загрузки в пресс-форму алмазосодержащих композиций на основе СВМПЭ аналогичен таковому для ПТФЭ.

Установлено, что для осуществления наиболее плотного контакта алмазных частиц, размер которых не менее 50 и не более 125 мкм с полиолефинами, характеризующимися низкой адгезией давлению, в процессах холодного и горячего прессования композитов должно быть не менее 75 МПа, но не более того значения, которое приводит к получению деформированных заготовок или истечению связующего их пресс-формы.

Контроль правильности определяемых значений осуществляется на основе визуального качества поверхностей образцов и анализа физико-механических показателей получаемых материалов.

4. Спекание и охлаждение алмазосодержащих материалов на основе полиолефинов.

Далее, в соответствии с определенными температурно-временными режимами процессов свободного спекания (п. 3.2) и горячего прессования (п. 3.3), производится термическая обработка и охлаждение алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ.

Установлено, что спекание композитов на основе полимеров, характеризующихся отсутствием вязкотекучего состояния, содержащих алмазный наполнитель, проводят при температуре на 40-50°C выше температуры плавления их кристаллической фазы.

Нагрев и охлаждение алмазосодержащих композитов на полиолефиновой основе необходимо производить в 1,2-1,3 раза медленнее, относительно скорости этих же процессов для чистого полимера. Стадия выдержки при температуре спекания может быть в случае свободного спекания сокращена вдвое, и исключена – при горячем прессовании композитов.

После спекания и охлаждения выемка готовых изделий производится непосредственно из печи (свободное спекание), либо из пресс-форм (горячее прессование).

Показано, что точность переменных термобарических параметров всех этапов процесса формирования износостойких алмазосодержащих композитов на основе полиолефинов с технической и практической точек зрения достаточно просто как задавать, так и контролировать, что является основным техническим преимуществом переработки алмазосодержащих аморфно-кристаллических полимеров, от аморфных. Таким образом, соблюдение установленных значений параметров переработки гарантирует прочное механическое закрепление природных алмазов в аморфно-кристаллических полимерах и свойства композитов, обусловленные их составами.

Кроме того, процессы получения разработанных инструментальных материалов отличаются от переработки и получения инструмента на основе аморфных полимеров сокращенным циклом производства за счет количества, продолжительности и качества получения однородных формовочных масс на операциях предварительной подготовки ингредиентов и их смешения. Установлено, что процессы переработки алмазосодержащих полиолефинов относятся к малоотходным, в отличие от процессов, основанных на переработке реактопластов, характеризующихся выделением газообразных летучих продуктов, представляющих опасность для здоровья человека, а также наличием твердых отходов – недоотвержденных полимерных масс, которые не подвергаются вторичной переработке.

Показано, что разработанные, для получения алмазосодержащих полиолефинов и переработки их в инструментальные изделия технологии являются эффективными, экономичными и безопасными для окружающей среды.

Проведенные в дальнейшем лабораторные и опытно-промышленные испытания (главы 5 и 6) показали, что полученным алмазным инструментом как на основе ПТФЭ, так и СВМПЭ можно производительно, экономично и качественно обрабатывать различные поверхности.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОРОШКОВ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Вопросы взаимосвязи межмолекулярного взаимодействия и релаксационных процессов в проблеме адгезионной прочности, особенно в высоконаполненных системах с применением разномодульных твердых веществ, а также исследования по влиянию поверхности алмаза на строение связующего для современного материаловедения были и остаются актуальными [69, 115, 222].

Особенностью полимерных молекул является цепное строение последовательно расположенных атомных группировок, связанных силами главных валентностей в длинную и гибкую цепь. Большая асимметрия макромолекул полимеров обуславливает не только их гибкость, но и стремление к образованию устойчивых ассоциатов – различного рода надмолекулярных структур.

Общий признак структурного совершенства как аморфных, так и кристаллических полимеров проявляется в образовании надмолекулярных образований (НМО), которые играют важнейшую роль в формировании физико-механических, эксплуатационных и технологических свойств полимерных композиционных материалов.

Оптимальная структура, в том числе и алмазосодержащих композитов, формируется при сочетании определенных факторов, способствующих ее образованию, таких как характер взаимодействия алмазного наполнителя со связующим, показатель степени кристалличности, тип и размеры надмолекулярных образований полимера, особенности локализации алмазных зерен в матрице [69, 115, 212, 222].

Как правило, существенно и одновременно повысить значения всех свойств и характеристик полимерных композиционных материалов, образующихся при совмещении компонентов, с четко выраженной границей раздела чрезвычайно

трудно, а иногда, практически невозможно. Причиной этого является возникновение, при введении твердых дисперсных веществ, непрерывной полимерной граничной фазы, имеющей некоторую толщину, структурирование в которой происходит иначе, чем в объеме связующего [97, 111, 191, 217].

Наполнители вводятся в полимерную фазу для изменения физических, физико-механических, термических, электрических, фрикционных и других свойств материалов, то есть оказывают на полимер то или иное структурное влияние. Активность наполнителя, в том числе и структурная, заключается в их способности, помимо повышения механических свойств наполняемого полимера, направленно воздействовать на морфологию первичных и вторичных надмолекулярных структур. Величина и форма проявления структурной активности наполнителя различна и зависит от строения полимера, химической природы самого модификатора, размеров и формы его частиц, их полимерофильности или способности твердой поверхности наполнителя смачиваться мономером, олигомером, мономерно-олигомерными композициями, расплавами полимеров, величины поверхностной энергии, концентрации, а также от условий получения и переработки наполненной системы [69, 97, 107, 111, 115, 191, 212, 217, 222].

Так, например, повышение структурной активности алмазного наполнителя искусственного происхождения наблюдается при нанесении на его частицы неметаллического покрытия из расплавов оксидов металлов, за счет чего на их поверхностях образуются адсорбционные слои с химически фиксируемыми полярными группами связующего и, таким образом, обеспечиваются фиксация алмазных зерен в композите и соответственная этому повышается износостойкость и работоспособность инструмента на его основе [74]. Таким образом, модифицированная поверхность алмазного наполнителя, которая сама по себе не стремится к химическому контакту с аморфной полимерной матрицей, превращается в поверхность, которая хорошо смачивается и образует с полимером-основой связи химического типа.

Тем не менее, фенолформальдегидные, эпоксидные, каучуковые, полиимидные, полиамидоимидные и т.д. связки, несмотря на возможности химической модификации с получением при этом композиций с заданной структурой и физико-механическими и технологическими свойствами, имеют существенную зависимость служебных характеристик от скорости и полноты сшивки их макромолекул. Так, например, замедление отверждения сетчатого полимера, вызванное уменьшением подвижности контактирующих с поверхностью алмазных частиц макромолекул, и селективная адсорбция компонентов связующего ведут к снижению полноты сшивки в ответственных за алмазоудержание переходных слоях, причиной чему является преждевременное выкрашивание алмазных частиц из полимера, ослабленного в приграничной зоне, а по совокупности протекающих процессов – снижение износостойкости инструментального композита вообще [30, 69, 116].

Известно, что ПТФЭ и СВМПЭ характеризуются как полимеры с низкой адгезией – значения поверхностного натяжения смачивания, γ_c равны 18,5 и 31 дин/см для ПТФЭ и СВМПЭ, соответственно и называются «поверхностями с низкой энергией» – ниже 100 эрг/см^2 [134, 241].

Алмаз – типичный представитель кристаллов с ковалентным типом химической связи. В современной литературе прочно утвердилось мнение об инертности алмаза к воздействию ряда жидкостных и газофазных сред, особенно при температурах не превышающих 400 К [27].

Тем не менее, энергетическое состояние поверхности алмазов, ее химические и адсорбционные свойства при переходе от одного участка к другому изменяются весьма существенно. Вследствие чего, имеющийся широкий интервал значений поверхностной энергии, изменяющийся в различных направлениях, влияет на степень взаимодействия алмазов с твердой, жидкой и газовыми средами в процессе извлечения, сортировки, классификации, изготовления инструмента, паст и других композитов [27].

Поэтому, неоднозначная энергетическая природа поверхности алмазного наполнителя природного происхождения и его особенная морфология и

кристаллографическая форма [27, 169, 170, 171], а также полученные, в результате технологической переработки, физико-механические и триботехнические характеристики алмазосодержащих композитов, содержащих дисперсные и ультрадисперсные ППА, превышающие показатели для чистых полиолефинов, характеризующихся низкой адгезией (п. 3.2 и 3.3), [142] являются предпосылками считать алмазный наполнитель природного происхождения активным, то есть, как механически усиливающим композит, так и структурообразующим, под влиянием которого в аморфно-кристаллических полимерах возможно возникновение упорядоченных НМО и переходных слоев, достаточно прочных для удержания дисперсных алмазных зерен.

Существующие в настоящее время взгляды на надмолекулярную организацию (НМО) полимеров, механизм ее трансформации при введении наполнителей нельзя считать полностью установившимися, не требующими дополнений [107, 191]. Таким образом, при разработке инструментов особенно важно как изучение явлений, протекающих на границе раздела поверхностей алмаза и полимера-основы, так и исследование закономерностей формирования структуры полимеров в зависимости от зернистости, концентрации вводимых ППА. Такие исследования могут выявить возможную корреляцию свойств алмазосодержащих композитов с особенностями их строения и стать теоретической базой методического подхода к созданию износостойких материалов абразивного назначения на основе аморфно-кристаллических полимеров, содержащих кристаллический дисперсный минеральный наполнитель в виде технических шлифпорошков природных алмазов.

4.1 Исследование структурно-фазового состава композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, содержащих технические шлифпорошки природных алмазов

Эксплуатационные характеристики абразивного инструмента определяются, при прочих равных условиях, структурой полимера-основы [41, 74, 77, 161].

В действительности, создание прочных композиционных алмазосодержащих материалов на основе полиолефинов, обладающих свергидрофобностью и низкой адгезией, при введении в них значительного количества дисперсных, сверхтвердых, не активных алмазных частиц сопряжено с возможностью получения не структурно-организованного, а структурно-дефектного, грубогетерогенного материала.

Создание новых композиционных материалов является одним из наиболее перспективных методов формирования заданного комплекса физико-химических свойств, что связано с необходимостью проведения рентгеноструктурных исследований получаемых материалов во всей области составов [98].

Так, наиболее непосредственное доказательство одновременного присутствия кристаллических и аморфных областей в полимерах было получено с помощью дифракции рентгеновских лучей [107].

Как правило, на рентгенограммах аморфно-кристаллических полимеров выделяются резкие максимумы (кристаллиты) и широкие гало (аморфные области). Рентгеновские методы характеризуют степень “геометрического” порядка или беспорядка в расположении полимерных макромолекул [107].

Метод рентгеновской дифракции использован для исследования процентного состава кристаллической и аморфных частей полимерной основы, наличия напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев материалов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, в зависимости от количества вводимых ППА.

Известно, что наполнители, помимо надмолекулярного структурообразования, оказывают влияние и на тонкую кристаллическую структуру [191]. Кристаллические структуры формируются из цепей макромолекул, которые располагаются в значительной степени упорядоченно параллельно друг другу, подобно структуре истинных кристаллов, имея, например, гексагональную ячейку, как у политетрафторэтилена [64, 210]. Поперечные размеры кристаллов равны десяткам или сотням ангстрем [87, 210].

На основе экспериментальных данных, полученных методом РФА в соответствие с методикой, приведенной в п. 2.2.3, были рассчитаны размеры кристаллитов аморфно-кристаллических полиолефинов, содержащих порошки природных алмазов.

Установлено, что в зависимости от степени наполнения полиолефинов порошками природных алмазов увеличиваются размеры кристаллитов как СВМПЭ, так и ПТФЭ. Причем увеличение кристаллитов в случае ПТФЭ происходит в 1,6 раз, а в случае СВМПЭ – в 3 раза. Максимальные размеры кристаллитов полимерной связки наблюдаются в КАМ на основе ПТФЭ, содержащем 40масс.% ППА, а на основе СВМПЭ – 30-40 масс.% ППА (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Размеры кристаллитов ПТФЭ и СВМПЭ в зависимости от концентрации ППА

Содержание ППА, масс.%	0	10	20	30	40	50
Размер кристаллитов ПТФЭ, нм	41	44	57	62	67	48
Размер кристаллитов СВМПЭ, нм	10	30	29	33	31	30

Показано, что установленный характер изменений в тонкой структуре полимерных связок является следствием большей структурной чувствительности макромолекул СВМПЭ на введение ППА, чем ПТФЭ. Поэтому, следует ожидать, что наполнение СВМПЭ порошками природных алмазов приведет к более существенным изменениям в структуре, по сравнению с ПТФЭ, и на более высоком, макромолекулярном уровне.

Параметры кристаллитов ПТФЭ и СВМПЭ, формирующихся в процессе кристаллизации, как и любых кристаллических тел, диктуются термодинамическими факторами: скоростью нагревания и охлаждения и давлением прессования, соблюдение которых является условием для полноценной

кристаллизации полимеров, протекающей в присутствии большого количества частиц алмазного наполнителя.

Таким образом, установлено, что медленный темп нагревания и охлаждения гетерогенной системы, состоящей из высоконаполненного кристаллическим наполнителем аморфно-кристаллического полимера, приводит к получению композитов, в которых сочетаются, по сравнению с ненаполненными связующими, жесткость, механическая прочность с пластичностью и упругостью, присущие полимеру-основе (таблицы 3.3, 3.4, 3.10, 3.11), что является положительной тенденцией для реализации упруго-релаксационного механизма сопротивления динамическим нагрузкам и обеспечения самозатачивающего инструмента на их основе.

Свойства композиционных полимерных материалов, в том числе алмазосодержащих, предопределяются как индивидуальными свойствами компонентов, так и характером связи между ними [64, 74, 191]. Как правило, проявление на рентгенограммах новых типов рефлексов свидетельствует о наличии химического взаимодействия между составляющими композита [99, 107, 164].

Установлено, что рентгенограммы всех исследованных алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ качественно идентичны (рисунки 4.1 и 4.2).

Видно, что на рентгенограммах всех образцов алмазосодержащих композитов четко проявляются три типа рефлексов – два типа от кристаллической и аморфной фаз полимера, и один тип, принадлежащий рефлексам алмазной кристаллической решетки (рисунки 4.1 и 4.2).

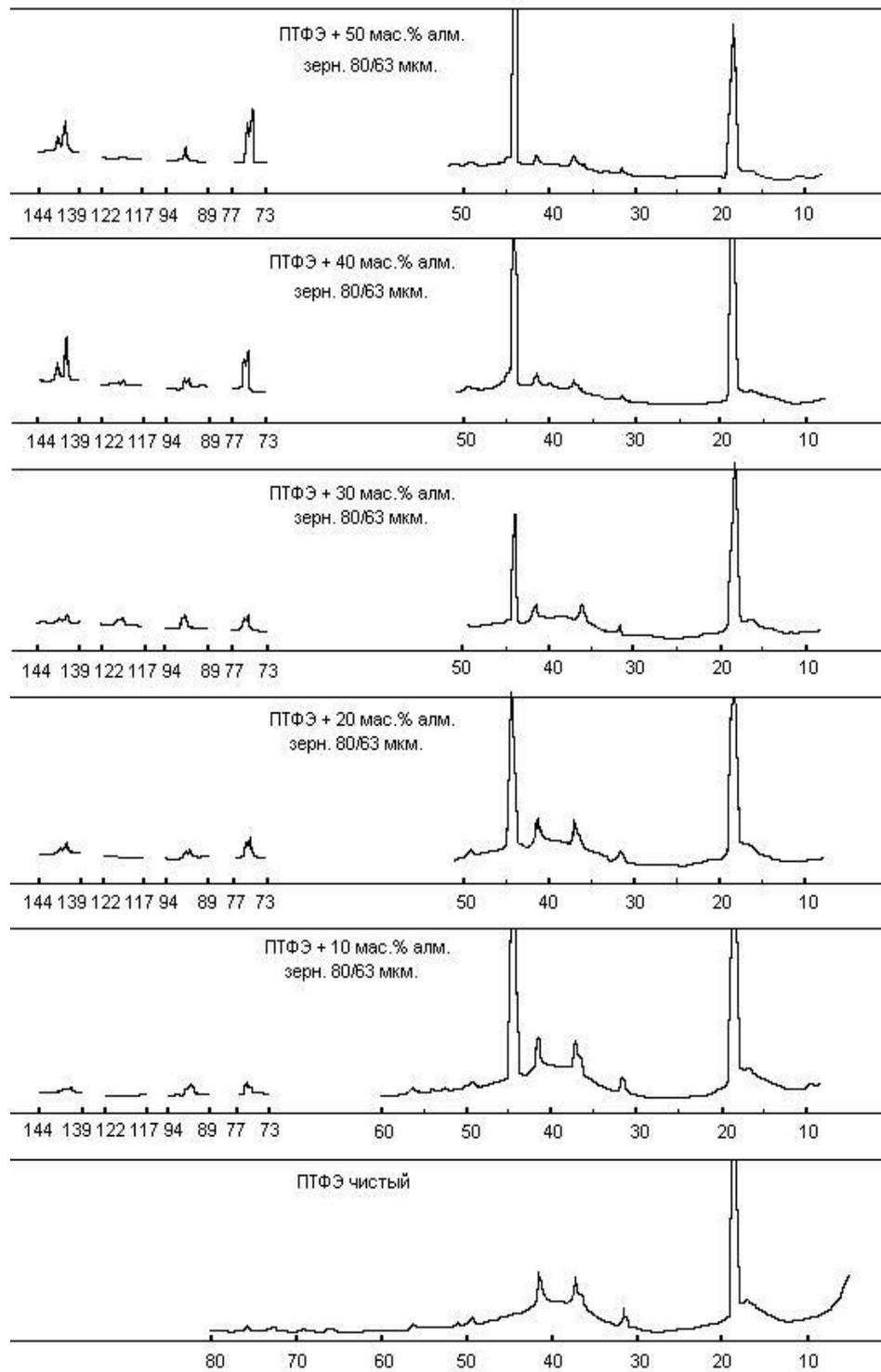


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы ПТФЭ и композитов на его основе, содержащих ППА в различных концентрациях

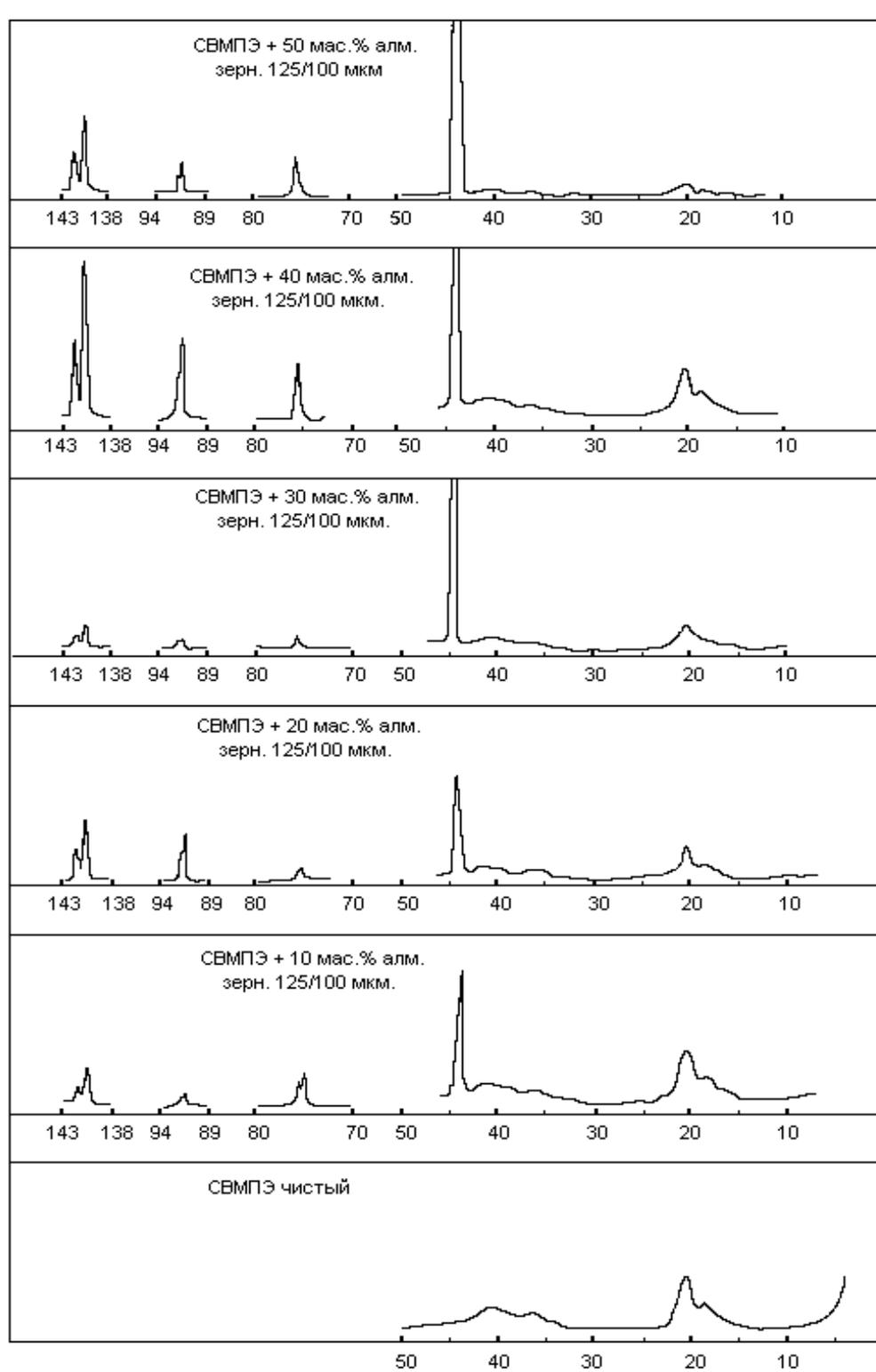


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы СВМПЭ и композитов на его основе, содержащих ППА в различных концентрациях

На рентгенограммах, полученных в соответствии с методикой (п. 2.2.3), при углах дифракции 2θ обнаружены: для ПТФЭ мощный кристаллический рефлекс при $18,08^\circ$ и аморфное гало при $16,72^\circ$; для СВМПЭ – кристаллический рефлекс при $20,40^\circ$ и аморфное гало при $19,15^\circ$, что полностью соответствует характеристическим пикам исследуемых полимеров [99, 107, 111].

При сравнении рентгенограмм полиолефинов и алмазосодержащих композитов на их основе установлено, что введение в ПТФЭ и СВМПЭ порошков природных алмазов в концентрациях от 10 до 50 масс.% не влияет на вид характерной рентгенограммы полимера-основы композита (рисунки 4.1 и 4.2). Видно, что происходит наложение рефлексов алмазной решетки (первая компонента $2\theta 44^\circ$) на соответствующую рентгенограмму ПТФЭ и СВМПЭ.

Показано, что при изменении состава композитов при последовательном увеличении концентрации ППА снижаются интенсивности идентифицированных пиков его полимерной составляющей (рисунок 4.3 и 4.4).

Проведенный расчет (таблица 4.2) показал, что рентгеновские дифракционные рефлексы кристаллической фазы ПТФЭ и СВМПЭ при введении алмазного наполнителя не имеют расширений, полуширины дифракционных пиков остаются неизменными, причем, во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Небольшие смещения центров тяжести пиков кристаллической области при отсутствии расширений дифракционных рефлексов полиолефинов могут являться следствием появления незначительных напряжений-сжатия при отсутствии дефектов первого и второго рода [107].

Если макро-свойства композитов при введении порошков природных алмазов, исходя из изначально характерных для ненаполненных полимеров, можно спрогнозировать, то явления, имеющие место на границе «алмаз – полиолефин», трудно предугадать.

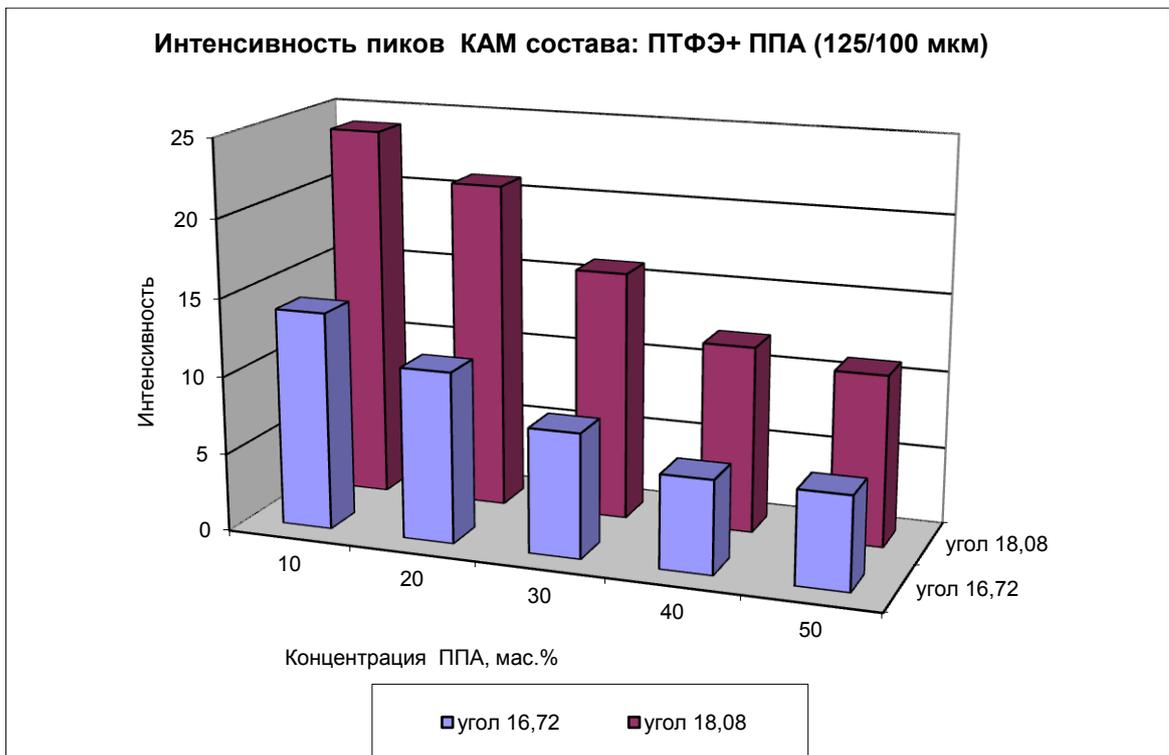


Рисунок 4.3 – Зависимость интенсивности рентгенографических пиков от концентрации вводимых ППА для КАМ на основе ПТФЭ

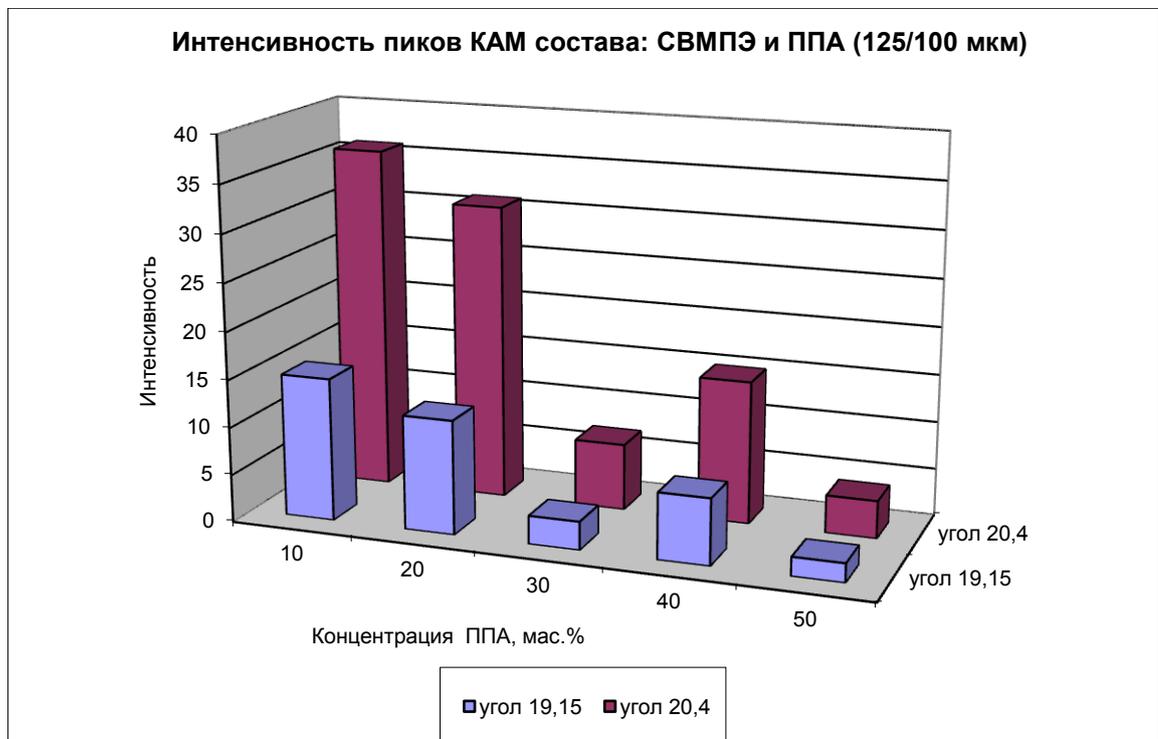


Рисунок 4.4 – Зависимость интенсивности рентгенографических пиков от концентрации вводимых ППА для КАМ на основе СВМПЭ

Таблица 4.2 – Углы дифракции (2θ) и межплоскостные расстояния (d) пиков исследуемых полимеров и композитов, содержащих порошки природных алмазов (зернистость ППА 125/100 мкм)

Состав композита, (ППА, масс.%)	2θ	d	Состав композита, (ППА, масс.%)	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

Так как на рентгенограммах КАМ на основе ПТФЭ и СВМПЭ новых типов рефлексов не обнаружено, можно считать, что химическое взаимодействие между алмазным наполнителем природного происхождения и полиолефинами исключено. Характер поведения кристаллической фазы алмазонаполненных полиолефинов, вероятно, связан с особенностями их кристаллизации непосредственно на поверхности алмазных частиц, что и вызывает некоторые деформации кристаллических областей полимеров, которые являются следствием физического зацемяления алмазных зерен частиц полимерной матрицей.

Установлено, что выявленные особенности структурообразования в алмазосодержащих композитах на основе ПТФЭ, СВМПЭ прослеживаются на оптическом уровне.

Известно, что строение ПТФЭ отличается отсутствием, типичной, сферолитной структуры, присущей большинству термопластов, в том числе, сверхвысокомолекулярному полиэтилену [134, 161, 175]. Ненаполненный политетрафторэтилен характеризуется ленточной структурой, состоящей из пачек ламелей, обладающих высокой степенью кристалличности [134].

На рисунке 4.5 приведены микрофотоснимки поверхностей скола ПТФЭ и алмазосодержащего композита на его основе. Видно, что надмолекулярная структура ПТФЭ (рисунок 4.5 а) и структура полимера, содержащего частицы алмазного наполнителя (рисунок 4.5 б), идентичны [213]. Установлено, что в присутствии наполнителя в виде микрометровых алмазных частиц природного происхождения полимер кристаллизуется с образованием надмолекулярных структур типа «лент», состоящих из ламелей [131, 213].

Таким образом, показано, что при введении порошков природных алмазов с полимерной основой – политетрафторэтиленом, не происходит значимых морфологических изменений. Полимерная матрица механически “охватывает” алмазное зерно [213].

Определяющую роль в конфигурации цепи кристаллического ПТФЭ, играют внутримолекулярные, а не межмолекулярные силы взаимодействия, спиральная структура полимера упаковывается весьма некомпактно. Кроме того, для ПТФЭ характерна низкая энтропия плавления 6,07 Дж/моль, что свидетельствует о низкой подвижности макромолекул [100, 134]. Вероятно, что в состоянии расплава в интервале температур от 327 до 420°C, из-за крайне высокой жесткости молекул ПТФЭ, области полимера, бывшие кристаллитами, остаются частично упорядоченными, то есть термическая обработка спрессованных блоков не приводит к их плавлению, а наблюдается спекание по типу склеивания поверхностей кристаллитов за счет их частичной аморфизации (разупорядочения).

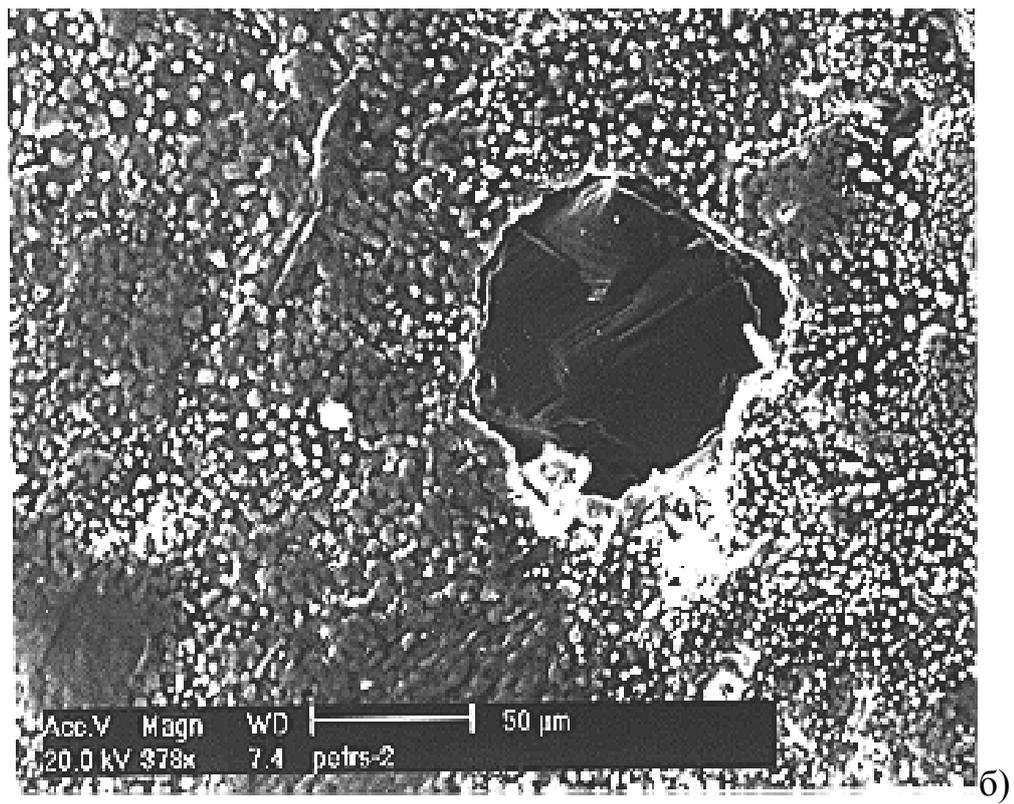
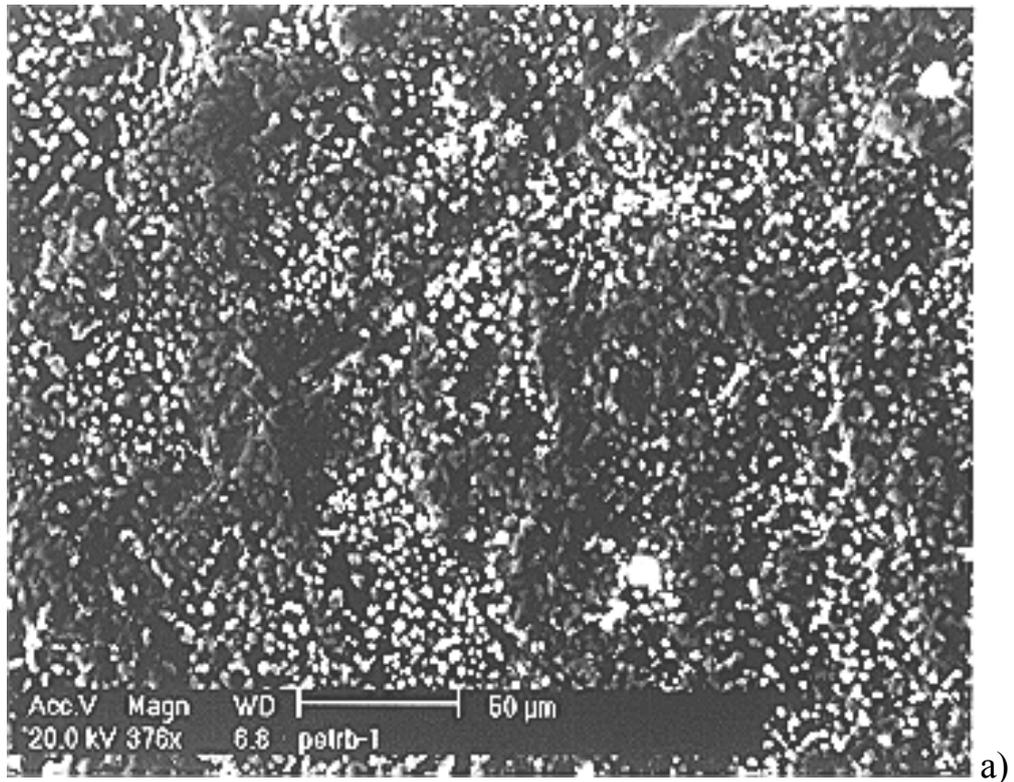


Рисунок 4.5 – Микроструктура поверхности скола ПТФЭ (а) и алмазосодержащего композита на его основе (б)

Таким образом, смешение, прессование и последующее спекание двухфазной смеси: аморфно-кристаллического политетрафторэтилена и кристаллического алмазного наполнителя, приводит к формированию композита, структура которого представляет собой спекшуюся массу кристаллитов полимера со статистически распределенными в ней алмазными частицами.

Установлено, что кристаллические ядра частиц порошка ПТФЭ не изменяются в течение всего технологического процесса переработки, а это: прессование, спекание и охлаждение композитов. Тем не менее, видно (рисунок 4.5 б), что связка довольно плотно прижата к алмазной частице, в результате чего образуется достаточно монолитная композиционная система со стабильными физико-механическими свойствами.

На основании анализа полученных результатов, можно утверждать, что прочность алмазоудержания и износостойкость композитов на основе ПТФЭ будет определяться показателями их плотности, которые зависят от концентрации, зернистости природного алмазного наполнителя и технологических параметров получения разрабатываемых материалов (таблицы 4.3, 3.3).

Таблица 4.3 – Плотность КАМ на основе ПТФЭ в зависимости от концентрации и зернистости вводимых в полимер порошков природных алмазов

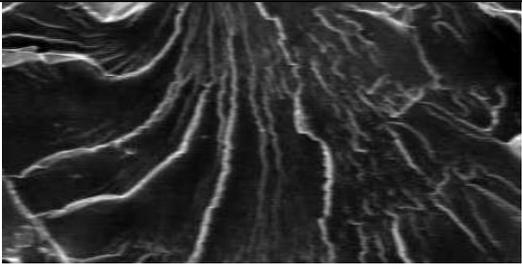
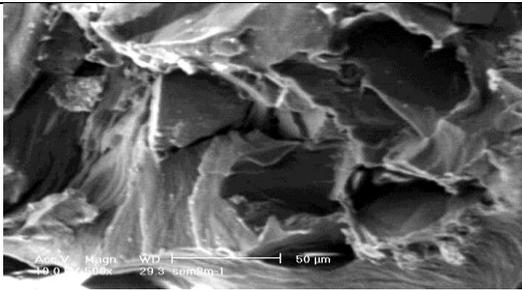
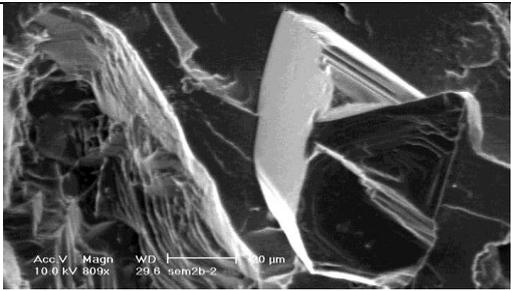
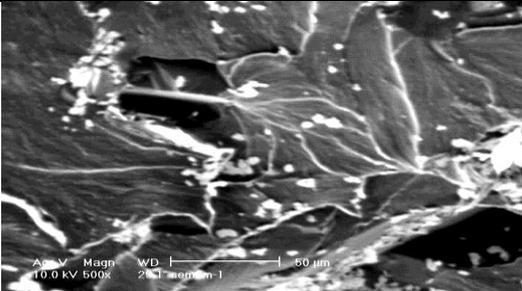
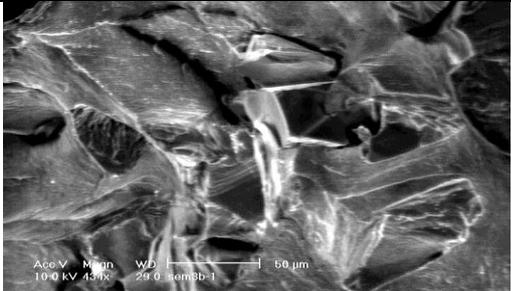
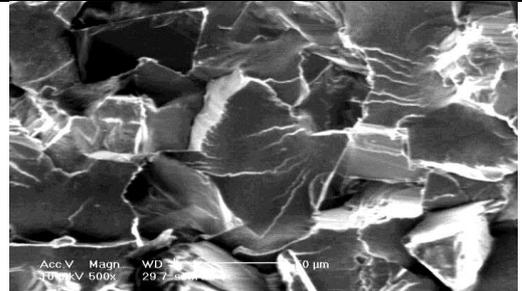
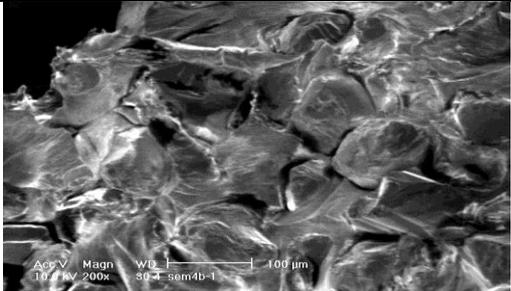
Состав композита, масс.%	Плотность, г/см ³ , ППА (80/63 мкм)	Плотность, г/см ³ , ППА (125/100 мкм)
ПТФЭ (100)	2,16	2,16
ПТФЭ (90) – ППА (10)	2,27	2,19
ПТФЭ (80) – ППА(20)	2,37	2,24
ПТФЭ (70) – ППА(30)	2,42	2,33
ПТФЭ (60) – ППА(40)	2,49	2,42

Показано, что введение в ПТФЭ порошков природных алмазов способствует сохранению вытянутых структурных образований и их более плотной упаковке в композите при определенной зернистости и концентрации наполнителя.

Известно, что макромолекулы СВМПЭ достаточно гибкие и полимер обладает высокой чувствительностью к структурным модификаторам [128, 130, 176]. Степень структурных преобразований полимера находится в зависимости от размеров и концентрации наполнителей модификаторов в композите на его основе. Например, при введении наночастиц «мягкой» керамики гидроскиапатита в количестве 0,5 масс.% удалось сохранить однородную сферолитную структуру СВМПЭ, что обеспечило кратное повышение устойчивости композита к изнашиванию в условиях сухого трения. Введение в СВМПЭ микрометровых частиц модификатора в количестве 20 масс.% не нарушило сферолитную структуру, но привело к уменьшению их размеров и стабилизации свойств, а при концентрации 40 масс.% наблюдалось подавление сферолитообразования и соответственное этому падение прочности композита [117].

Анализ структуры алмазосодержащих композиций на основе СВМПЭ отчетливо показал наличие фазовой гетерогенности, обусловленное присутствием алмазных частиц. Установлено, что морфология СВМПЭ при введении алмазного наполнителя изменяется: для исходного состояния полимера характерно наличие значительных по размерам структурных элементов, а при введении порошков природных алмазов размеры элементов надмолекулярной структуры уменьшаются (таблица 4.4).

Таблица 4.4– Микроструктура поверхностей сколов СВМПЭ и КАМ на его основе

СВМПЭ		
Средний размер образований (г)	300 мкм	
Концентрация ППА, масс. %	Зернистость ППА, мкм	
	63/50	125/100
20		
Средний размер образований (г)	150 мкм	150 мкм
30		
Средний размер образований (г)	90 мкм	80 мкм
40		
Средний размер образований (г)	50 мкм	60 мкм

Так как условия формирования образцов ненаполненного и алмазосодержащего СВМПЭ абсолютно идентичны, то наблюдаемые морфологические изменения в полимере можно связать только с присутствием посторонних включений в виде наполнителя, то есть алмазных частиц.

Показано, что в результате разработанного процесса технологической переработки (п. 3.3) чистый СВМПЭ приобретает сферолитную структуру с размерами надмолекулярных структур до 300 мкм (таблица 4.4).

В таблице 4.4 представлены микрофотографии низкотемпературных сколов алмазосодержащих композитов на основе СВМПЭ, также полученных по технологии, приведенной в п. 3.3. Видно, что алмазные зерна локализованы в СВМПЭ, но не связаны друг с другом. Образовавшиеся надмолекулярные образования представлены разупорядоченными сферолитами фибриллярного характера. Рост сферолитов начинается от поверхности алмазных частиц (таблица 4.4).

Известно, что в процессе структурообразования при переходе полимера из расплава в твердое состояние наполнитель может ограничивать рост структурных элементов связующего [203]. Показано, что в отличие от ПТФЭ, кристаллизацию СВМПЭ нуклеируют поверхности алмазных частиц, при этом рост концентрации алмазного наполнителя в полимере вызывает искажение и разрыхление однородной сферолитной структуры ввиду стерических ограничений, накладываемых растущей долей объема композита, оккупируемого алмазными частицами.

Однако, контакт алмазных зерен с СВМПЭ достаточно плотен, о чем можно судить по отсутствию пустот на границе между полимером и алмазными частицами (таблица 4.4).

Установлено, что повышение концентрации алмазного наполнителя частиц в связующем приводит к уменьшению в 2-6 раз средних линейных размеров надмолекулярных структур СВМПЭ. Наблюдается также деформации их формы.

Наиболее упорядоченной структурой полимера, с относительно четко оформленными сферолитами, характеризуется композит, содержащий в своей

основе 20 масс.% ППА. Морфология СВМПЭ в композите, содержащем порошки природных алмазов в количестве 30 масс.%, имеет сферолитоподобный характер. Введение в полимер 40 масс.% ППА зернистостью 125/100 мкм приводит к значительному уменьшению размеров сферолитов.

Физикохимия поверхностных явлений в гетерогенных полимерных системах является теоретическим базисом получения материалов с необходимым комплексом свойств [69, 96]. Для наиболее глубокой оценки влияния поверхности алмаза на процесс структурирования СВМПЭ, алмазосодержащие композиты дополнительно исследовались методом ИК-спектроскопии [67].

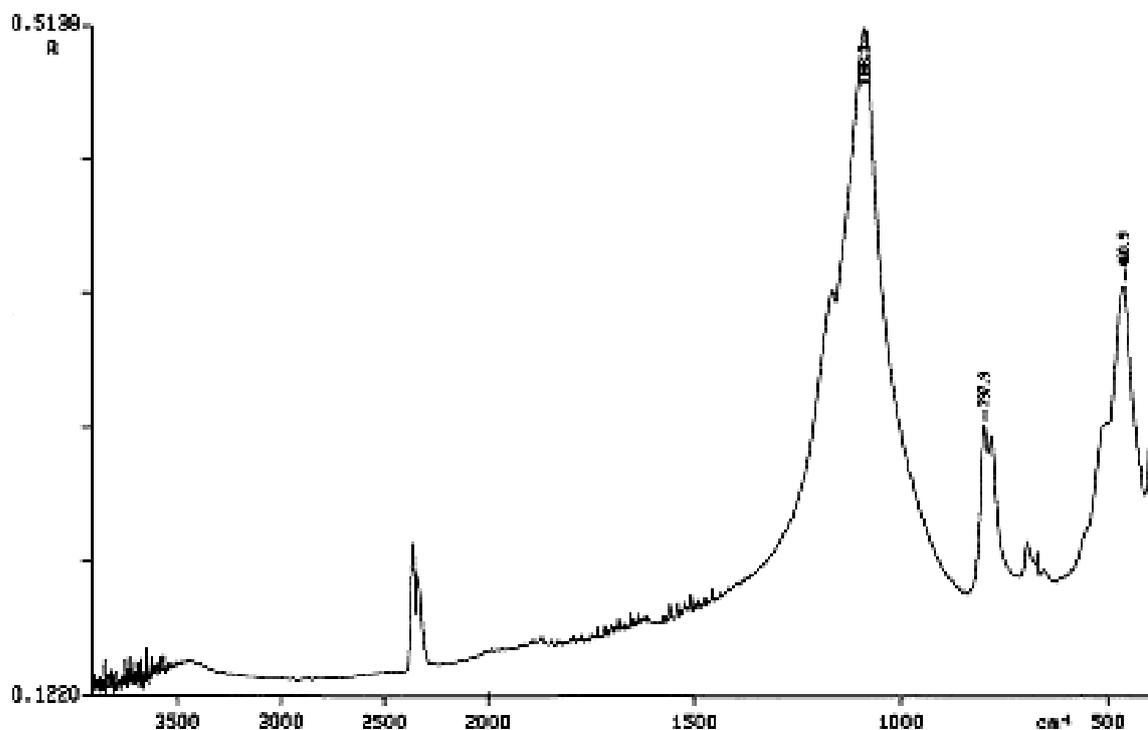


Рисунок 4.6 – Характеристический ИК-спектр ППА
(зернистости 63/50 и 125/100 мкм)

Для обнаружения в композитах на основе СВМПЭ пиков поглощения алмазных частиц были получены спектры шлифпорошков природных алмазов, зернистостью 63/50 и 125/100 мкм (рисунок 4.6). Установлено, что ИК-спектры ППА обеих зернистостей идентичны друг другу. Качественная интерпретация полученных спектров показала, что алмазные частицы порошков природных

алмазов имеют один интенсивный пик поглощения при 1088 см^{-1} , а также два слабых пика при 798 и 461 см^{-1} (рисунок 4.6). Все пики на ИК-спектрах обусловлены колебаниями кристаллической решетки алмазов [204].

Для получения информации о характере взаимодействия алмазных частиц и макромолекул СВМПЭ были получены ИК-спектры СВМПЭ и композитов на его основе, содержащих 20, 30, 40 масс.% ППА различных зернистостей (рисунки 4.7 и 4.8).

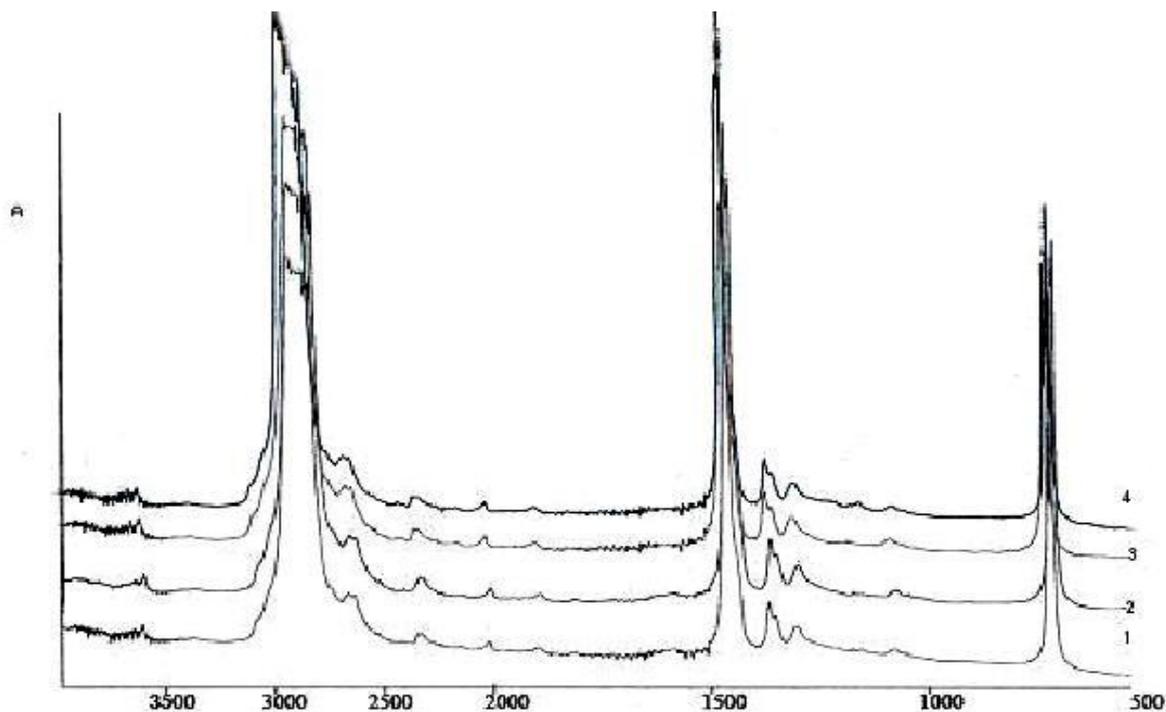


Рисунок 4.7 – ИК-спектры поглощения образцов СВМПЭ (1) и композитов на его основе, содержащих ППА 125/100 мкм в концентрациях:

2) 20 масс.%, 3) 30 масс.%, 4) 40 масс.%

В таблице 4.5 представлены результаты отнесения волновых чисел в области фундаментального инфракрасного спектра СВМПЭ и алмазосодержащих композитов на его основе.

Рассмотрим краткую характеристику колебательных спектров основы полимерного алмазосодержащего композита – СВМПЭ, а затем проанализируем изменения, наблюдаемые в спектрах после введения в сверхвысокомолекулярный полиэтилен порошков природных алмазов. Видно, что на спектрах поглощения

СВМПЭ наблюдаются характеристические полосы поглощения метиленовых групп при 2960-2870, 1471, 1367, 730 cm^{-1} . Полосы поглощения, характерные для концевых метильных групп имеют низкую интенсивность и налагаются на полосы поглощения метиленовых групп, что обуславливает их кажущееся отсутствие. Спектр сверхвысокомолекулярного полиэтилена идентифицируется как спектр поглощения линейной неразветвленной полиметиленовой цепи с высоким соотношением CH_2/CH_3 [67, 177].

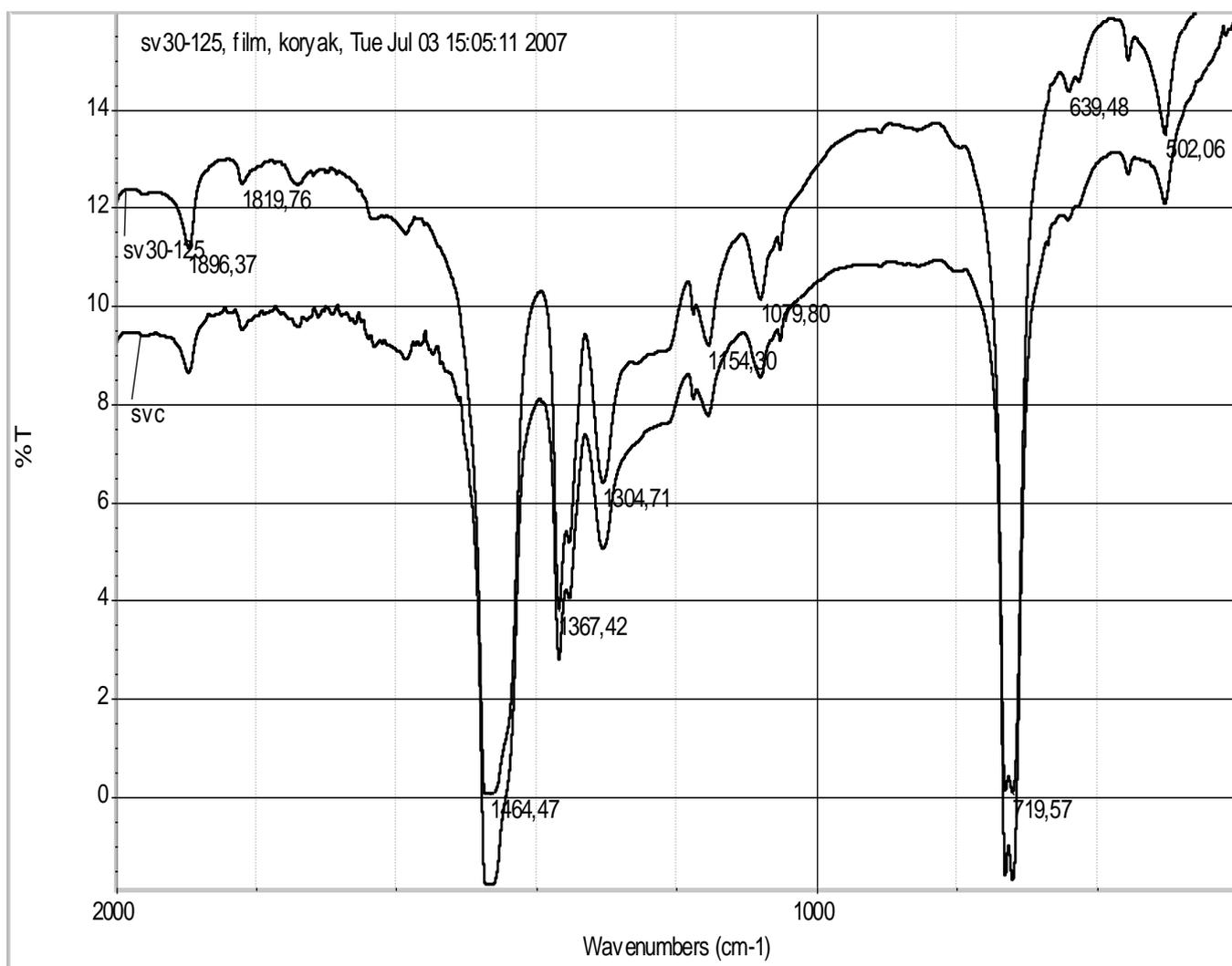


Рисунок 4.8 – ИК-спектры пропускания СВМПЭ (sv30-125) и композитов, содержащих ППА в количестве 30 масс. % (зернистость 125/100 мкм) (sv30-125)

Таблица 4.5 – Волновые числа алмазосодержащих композитов на основе СВМПЭ и их отнесение

Фаза	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Состав композита, концентрация ППА (масс.%), зернистость, мкм						
			СВМПЭ	СВМПЭ (20), 125/100	СВМПЭ (30), 125/100	СВМПЭ (40), 125/100	СВМПЭ (20), 63/50	СВМПЭ (30), 63/50	СВМПЭ (40), 63/50
Кристаллическая	730	ρCH_2 внутрифазные двух звеньев крист.реш.	730	730	730	730	730	730	730
	1050	CH_2 крутильные	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050
	1176	CH_2 веерные	1176	1176	1176	1176	1176	1176	1176
	1463	$\delta_s\text{CH}_2$ (широкая)	1463	1462	1464	1462	1468	1468	1468
	1820	Комбинационный тон полос при 1100 или 1130 и 720/730	1820	1820	1820	1820	1820	1820	1820
	1894	Комбинационный тон полос при 1168 и 720/730	1897	1896	1896	1897	1896	1896	1897
Аморфная	720	$\rho(\text{CH}_2)_n$	720	720	720	720	720	720	720
	1078	δ скелетные С-С (g и t конформации)	1078	1078	1079	1078	1078	1078	1078
	1303	CH_2 веерные (gtg конформации)	1305	1305	1305	1305	1305	1305	1305
	1353	CH_2 веерные (gg конформации)	1353	1353	1353	1353	1353	1353	1353
	1368	CH_2 веерные (gtg конформации)	1367	1367	1367	1367	1368	1367	1368
Кристаллическая и аморфная	2016	Комбинационный тон полос при 1294 и 720/730	2019	2019	2018	2019	2020	2018	2020
Структурно независимые	2850	$\nu_s\text{CH}_2$ (широкая)	2850	2850	2850	2850	2850	2850	2850
	2918	$\nu_{as}\text{CH}_2$ (широкая)	2918	2918	2918	2918	2918	2918	2918
	3644	δ скелетные С-С	3644	3644	3644	3644	3644	3644	3644

Примечание к таблице 4.5 – ν_s – валентные симметричные колебания; ν_{as} – валентные асимметричные колебания; δ – деформационные колебания; δ_s – плоскостное деформационное или ножничное колебание; ρ – плоскостное деформационное или маятниковое колебание [177].

Сравнительный анализ ИК-спектров алмазосодержащих композитов показал их идентичность спектру СВМПЭ (рисунки 4.7 и 4.8). Таким образом, дефектные структуры в незначимом количестве присутствуют в алмазосодержащем СВМПЭ, так как их наличие не оказывает значительного влияния на полосы поглощения полимера. Видимое отсутствие полос поглощения алмазных частиц на спектре композитов на основе СВМПЭ можно объяснить наложением алмазного пика при 1088 см^{-1} на полосы поглощения метиленовой группы. Характеристические полосы алмазов при 798 и 461 см^{-1} обладают слишком низкой интенсивностью, поэтому так же не проявляются на спектрах КАМ на основе СВМПЭ.

Установлено, что новых полос поглощения на ИК-спектрах алмазосодержащего СВМПЭ не обнаружено, смещение частот полос полимера находится в пределах ошибки эксперимента. Данные факты свидетельствуют о подтверждении предположения об отсутствии химического типа взаимодействия между СВМПЭ и поверхностью частиц порошков природных алмазов.

Согласно результатам структурных исследований композитов на полиолефиновой основе, содержащих порошки природных алмазов установлен факт сохранения индивидуальных особенностей компонентов и совмещения их в материале без возникновения между ними связей химического типа. Взаимодействие между алмазным наполнителем и полиолефинами и образование износостойких композитов реализуется посредством их физического контакта и силы реакции ПТФЭ и СВМПЭ, которые в процессе переработки при нагревании механически заращивает, а при охлаждении фиксирует в композите алмазные частицы.

4.2. Исследование степени кристалличности ПТФЭ и СВМПЭ в зависимости от состава алмазосодержащих композитов на их основе

Структура полимера может быть аморфной, иметь промежуточные упорядоченные состояния, мезоморфной с областями различной

упорядоченности, а также быть полностью кристаллической. Упорядоченные области полимера количественно характеризуются степенью кристалличности [80].

Степень кристалличности (СК) полиолефинов и алмазосодержащих композитов на их основе определялась методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Результаты расчетов степени кристалличности ПТФЭ и СВМПЭ и полиолефинов в алмазосодержащих композитах приведены в таблице 4.6.

Установлено, что значение СК аморфно-кристаллических полимеров имеет экстремальный характер и зависит от концентрации алмазного наполнителя в композите.

Показано, что максимальное значение СК присуще композитам на основе СВМПЭ, содержащим в своем составе 30 масс.% алмазного наполнителя и на основе ПТФЭ с содержанием ППА 40 масс.%. Установлено, что повышение в полимерных композитах концентрации ППА до 50 масс.% приводит к падению, степени кристалличности как ПТФЭ, так и СВМПЭ, что вызывает аморфизацию полиолефинов.

Вероятно, что рост кристаллической фазы полиолефинов достигает своего максимального значения с последующим спадом характеристики вследствие стерических факторов, накладываемых высокими концентрациями алмазного наполнителя на подвижность макромолекул полиолефинов.

Известно, что все гомополимеры фторолефинов – кристаллические продукты [43]. Наиболее кристалличны ПТФЭ (политетрафторэтилен) и ПТФХЭ (политрифторхлорэтилен), их степень кристалличности в порошкообразном состоянии составляет 92-95 % [134].

Установлено, что в ходе технологического процесса переработки алмазосодержащего ПТФЭ степень кристалличности полимера достигает 60% (таблица 4.6)

Таблица 4.6 – Значения степени кристалличности ПТФЭ и СВМПЭ и КАМ на их основе в зависимости от концентрации и зернистости ППА, полученные методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии (ИКС)

Концентрация ППА, масс.%	Степень кристалличности, %			
	ПТФЭ-ППА (80/63 мкм)		ПТФЭ-ППА (125/100 мкм)	
	РФА		РФА	
0	51		51	
10	48		47	
20	53		48	
30	54		57	
40	63		60	
50	56		54	
	СВМПЭ-ППА (63/50 мкм)		СВМПЭ-ППА (125/100 мкм)	
	РФА	ИКС	РФА	ИКС
0	28	23	28	23
10	62	-	28	-
20	65	60	31	25
30	71	64	32	28
40	70	64	28	27
50	64	-	29	-

В отличие от ПТФЭ, СВМПЭ характеризуется относительно низким показателем степени кристалличности (в среднем 25%) [130, 175]. Установлено, что введение в ПТФЭ алмазных частиц любой зернистости не существенно изменяет степень кристалличности, тогда как добавки в СВМПЭ алмазных частиц более мелкой зернистости и концентрации 10 масс.% приводит к резкому и

значительному (в 2 раза), увеличению показателя СК. Минимальные значения степени кристалличности 28-32%, характерны композитам на основе СВМПЭ, содержащим ППА более крупной зернистости - 125/100 мкм.

Установлено, что максимальная степень кристалличности СК 60 и 70% характерна для композитов на полиолефиновой основе, содержащих в своем составе не менее 20, но не более 40 масс.% ППА.

Показано, что эффективность роста кристаллической фазы СВМПЭ, в случае использования в композитах мелких алмазов выше, чем при введении ППА любых размеров в ПТФЭ. Установлено, что при кристаллизации полиолефинов в присутствии алмазного наполнителя, максимальное значение степени кристалличности СВМПЭ достигается при меньшей концентрации ППА, чем у ПТФЭ.

По-видимому, более гибкие молекулярные цепи СВМПЭ, по сравнению с ПТФЭ, отдельные участки, отрезки которых в присутствии более мелких фракций алмазного наполнителя, имеют возможность при кристаллизации образовывать более правильную кристаллическую решетку.

Изменение соотношения аморфных и кристаллических участков полиолефинов, при повышении концентрации вводимых в их основу ППА, прочности и других свойств алмазосодержащих композитов можно объяснить существованием в аморфных областях правильных кристаллических участков – межфазных переходных слоев, по плотности и характеру упаковки отличающихся от некристаллизующейся части более высокой степенью упорядоченности структуры.

Таким образом, можно предположить, что введение в полиолефины алмазных дисперсных наполнителей природного происхождения вызывает структурные изменения в тонких пристенных слоях полимерного связующего, непосредственно граничащих с алмазной частицей.

С целью более детального исследования кристаллического профиля граничного слоя «алмаз – полимер» были получены и исследованы лауэграммы алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ на

мультифункциональном дифрактометре D-8 DISCOVER (Bruker) фирмы Bruker, в областях непосредственного контакта полимера с алмазным зерном и в областях на расстоянии от алмазной частицы в 60 и 80 мкм.

Методический подход к исследованию был таков, что если зонд находился в области полимера где нет алмаза – наблюдались круговые линии от множества его кристаллических областей, а при распределении интенсивности по сечению круговых линий через центр получалась обычная рентгенограмма. Когда зонд попадал на монокристалл природного алмаза – на фоне дебаеграммы появлялись отдельные яркие пятна – рефлексы Лауэ, что как правило, является признаком структурных изменений вещества.

Установлено (рисунок 4.9), что при появлении рефлексов Лауэ от монокристалла алмаза наблюдается и изменение дифрактограммы ПТФЭ. Так, в интервале $2\theta=30-50^\circ$, на границе ПТФЭ и алмазного зерна видны 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, установлено, что область полимера вокруг алмазных частиц отличается повышенной кристалличностью, а значит большей упорядоченностью макромолекул ПТФЭ, чем в области объема самого полимера.

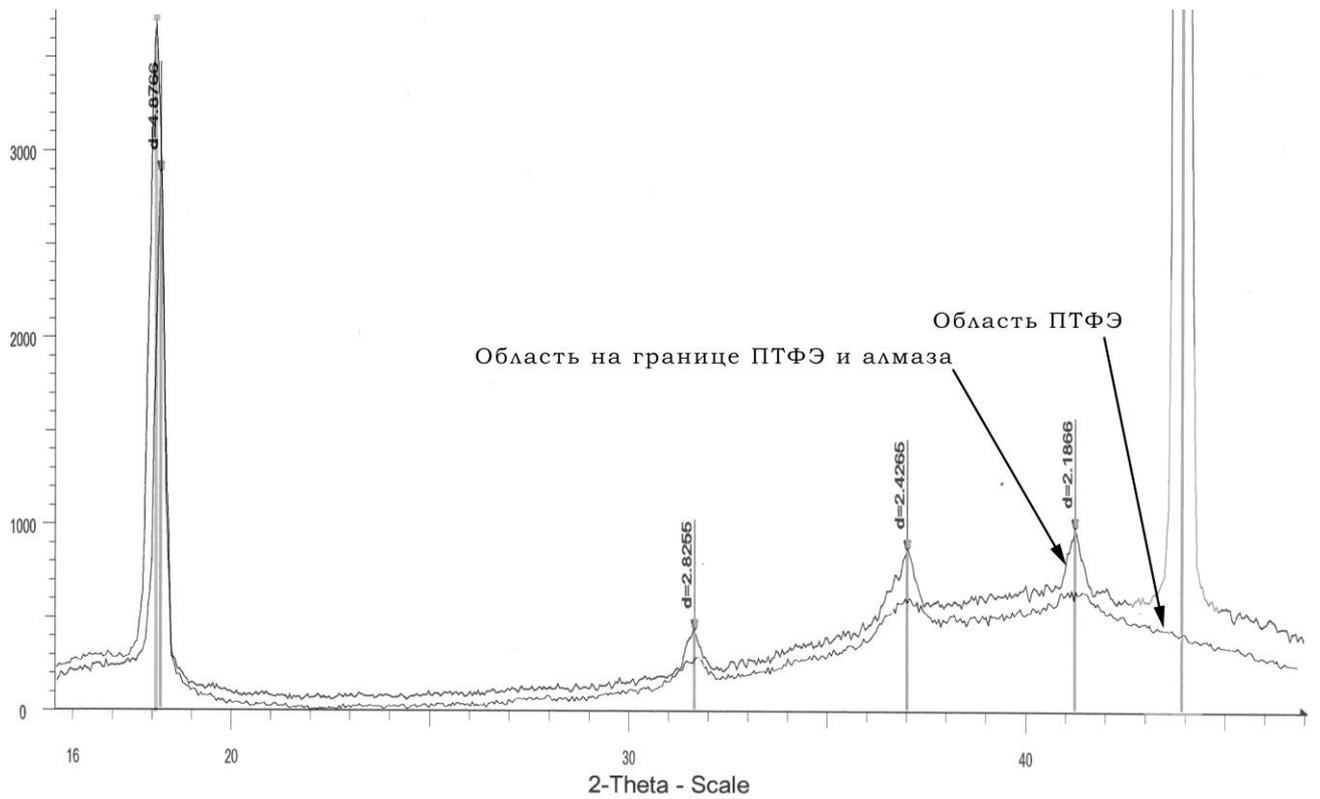


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма КАМ на основе ПТФЭ в областях с алмазными частицами и без них (образец один и тот же)

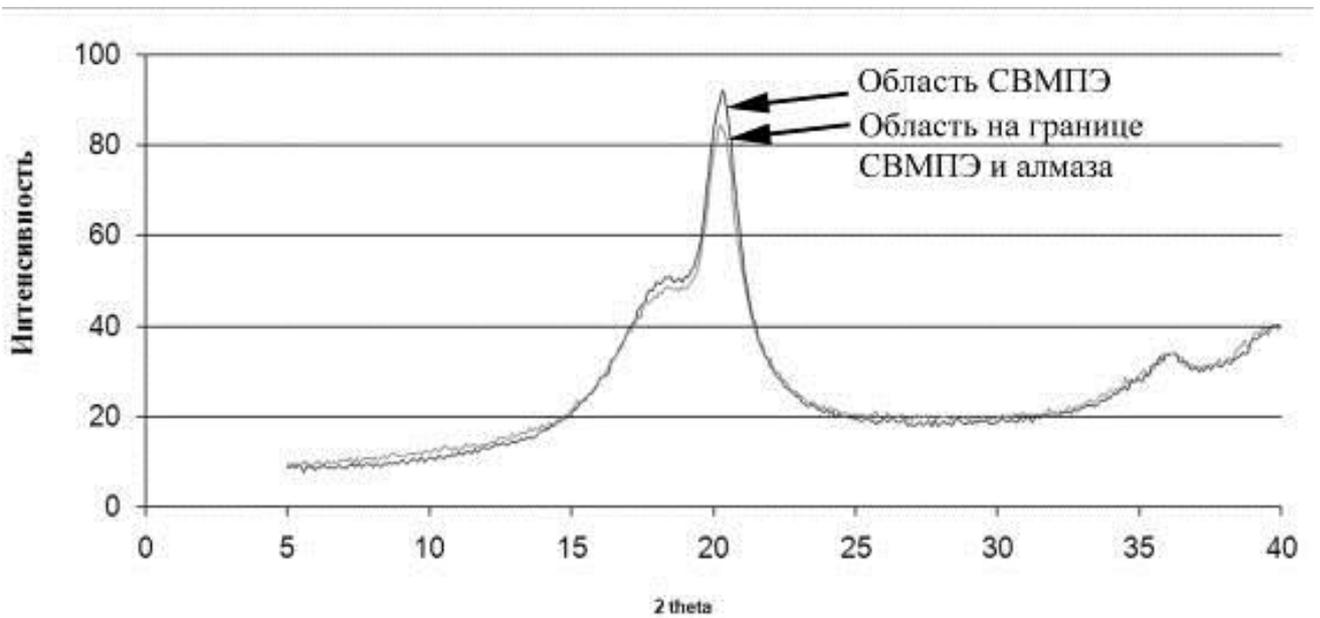


Рисунок 4.10 – Дифрактограмма КАМ на основе SVMPE в областях с алмазными частицами и без них (образец один и тот же)

Анализ кристаллического профиля алмазосодержащего композита на основе СВМПЭ 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 (рисунок 4.10).

Показано, что СВМПЭ, по сравнению с ПТФЭ, формирует более мощный межфазный слой, который простирается далеко вглубь материала, что и обуславливает его кажущееся отсутствие на лауэграммах.

Таким образом, на поверхности алмазных частиц природного происхождения и полиолефинов существует граничный слой упорядоченной структуры.

На основании проведенных исследований можно дать приблизительную количественную оценку толщины граничного слоя, сформированного полиолефинами на поверхности кристаллического минерального наполнителя природного происхождения в виде порошков природных алмазов. Так, в ПТФЭ он равен ~30-60 нм (то есть меньше расстояния съемки дифрактограмм), а в СВМПЭ ~60-150 нм (превышающий расстояние съемки дифрактограмм).

Показано, что основной структурной характеристикой алмазосодержащих композитов на основе аморфно-кристаллических полиолефинов является степень кристалличности.

Физико-механическое поведение алмазосодержащих композитов определяется не только соотношением свойств наполнителей и полимерной основы, которые аддитивно сочетаются, но и взаимосвязью между ними, вызывающей структурные метаморфозы всей композитной системы.

Экспериментальные значения степени кристалличности никогда не достигают аддитивных, а в областях высоких концентраций эти отклонения максимальны [224]. Поэтому, рационально находить максимумы по прочностным показателям композитов и сравнивать их с индексом кристалличности [203]. Таким образом была найдена зависимость модуля упругости от степени кристалличности для кристаллических полимеров. Сопоставление механических свойств полимеров с их структурой показало, что большое влияние на прочность

оказывают регулярность структуры и характер надмолекулярных образований [224].

Знание структурных особенностей разрабатываемых алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ и СВМПЭ позволяет проследить степень влияния алмазной составляющей композитов на их свойства. Так, помимо упрочняющего воздействия самих непревзойденно твердых и износостойких алмазных частиц в результате структурообразования, которое протекает вблизи фазовой границы, стимулирует упорядочивание структуры и в объеме материалов, а также приводит к качественным изменениям свойств композитов, содержащих минеральный наполнитель, получаемых в результате их совместной технологической переработки.

Установлено, что составы на основе СВМПЭ, обладающие упорядоченной структурой как за счет уменьшения морфологических единиц, так и за счет повышения степени кристалличности, обеспечивают также наиболее высокий модуль упругости при сжатии, симбатного показателю прочности удержания алмазных частиц полимером, и более высокие показатели производительности (рисунок 4.11) [214].

Показано, что в композите на основе СВМПЭ с ППА зернистостью 63/50 мкм с высокой СК (>70%) в сочетании с уменьшением, до 50 мкм, размеров надмолекулярных сферолитных структур полимера-основы композита наблюдается увеличение модуля упругости и показателя производительности работы инструмента (рисунок 4.11). Эксплуатационные показатели и прочность композита на основе СВМПЭ, содержащего ППА зернистостью 125/100 мкм при низкой СК полимерной связки (от 30 до 40%), компенсируются средними по размерам (в пределах от 100 до 150 мкм) надмолекулярными образованиями относительно чистого СВМПЭ.

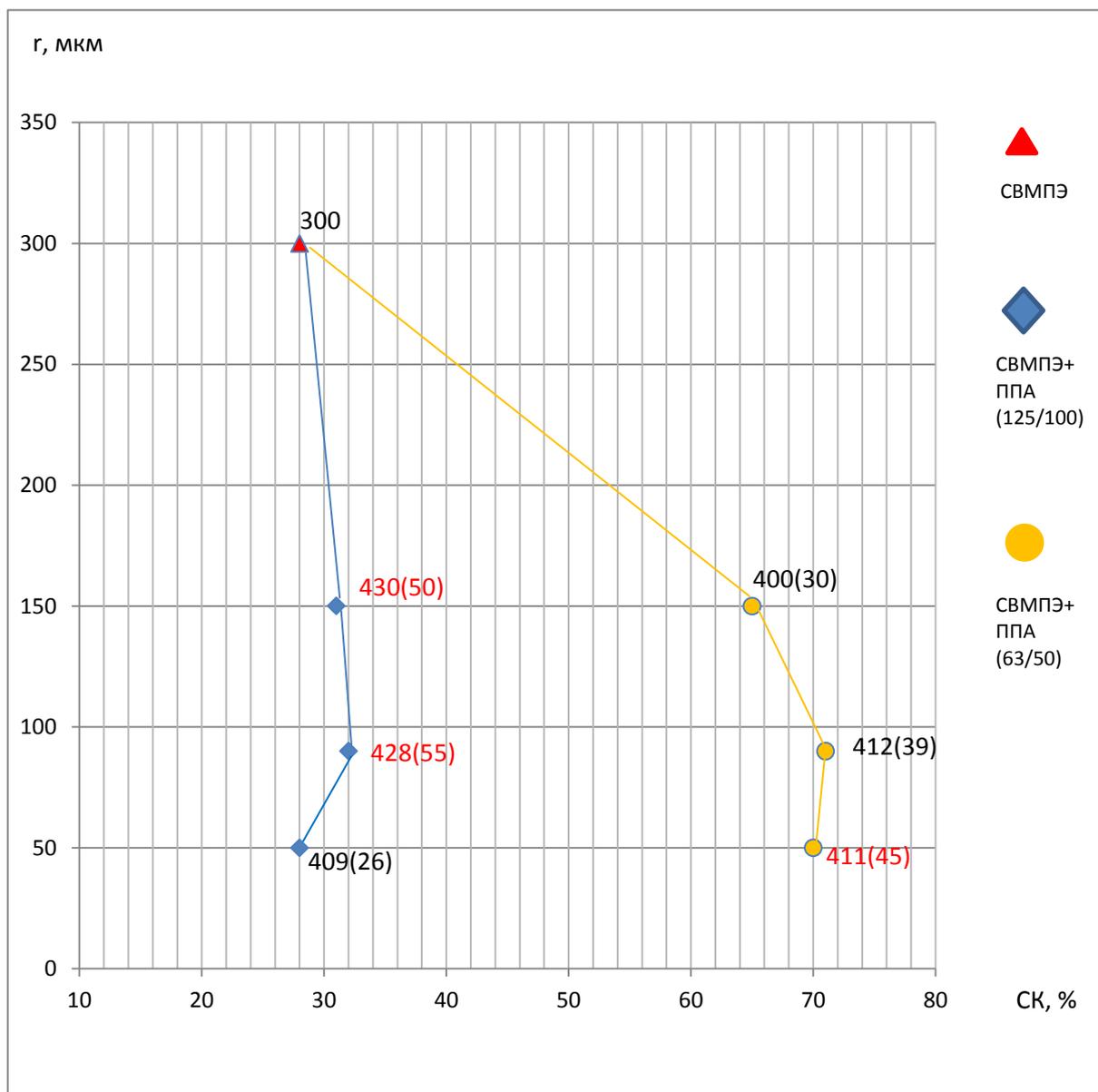


Рисунок 4.11 – Зависимость модуля упругости (МПа) и производительности работы инструмента(в скобках, мг/мин)на основе СВМПЭ и ППА от параметров надмолекулярных образований полимерной матрицы: r – размер сферолитных образований полимера, СК –его степень кристалличности. Красным цветом отмечены составы с оптимальным уровнем свойств.

Таким образом, отбор оптимальных по структурным характеристикам алмазосодержащих составов для полиолефинового связующего, склонного к сферолитизации, рекомендуется осуществлять в соответствии с установленными закономерностями:

- при СК алмазосодержащих композитов {30-40%}, $r=150-100$ мкм;

- при СК >70%, $r < 50$ мкм.

Установленные сочетания структурных характеристик будут соответствовать оптимальным составам, с точки зрения прочности и работоспособности инструментальных материалов на их основе.

В отличие от системы СВМПЭ-ППА, в формировании композитов на основе ПТФЭ, алмазный наполнитель не проявил активности в стимулировании и преобразовании его надмолекулярной структуры. Было установлено, что при некотором упорядочивании структуры ПТФЭ за счет поверхностных эффектов и образования около поверхности алмазного наполнителя слабо развитого межкомпонентного слоя, алмазосодержащий композит на основе ПТФЭ представляет собой монолитную мелкокристаллическую спеченную массу полимера с алмазными дисперсными частицами. Действительно, механические свойства КАМ на основе ПТФЭ практически не зависят от структурной характеристики – степени кристалличности полимера (рисунок 4.12).

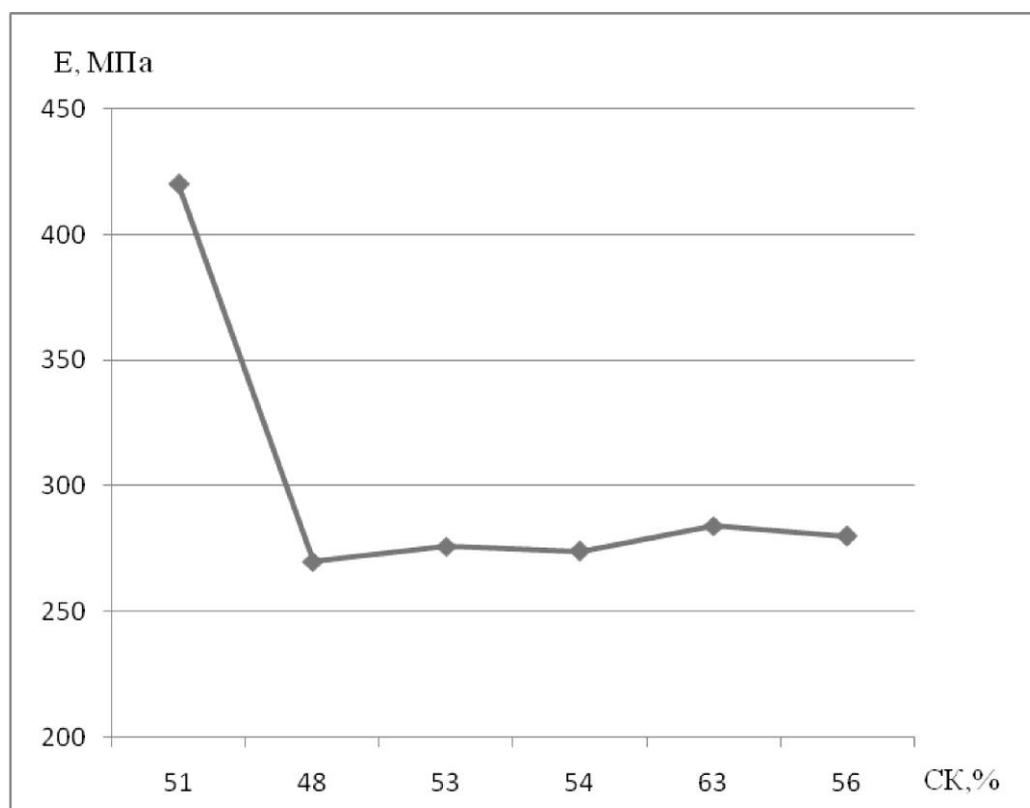


Рисунок 4.12 – Зависимость модуля упругости КАМ на основе ПТФЭ от степени кристалличности полимерной связи

Таким образом, механизмы адаптации алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ к эксплуатационным нагрузкам, а значит и эффективность алмазодержания, по-видимому, будут отличаться. Вероятно, матрица СВМПЭ, имея гибкую псевдосетчатую структуру, обволакивающую алмазные зерна, при приложении нагрузки в процессе эксплуатации упрочняется за счет сжатия-растяжения макромолекул полимера на твердой поверхности алмазного наполнителя. Так, обнаруженный в процессе проведенных исследований межфазный слой с упорядоченной структурой способствует алмазодержанию, что и приводит к значительному повышению износостойкости разработанных инструментальных материалов на основе СВМПЭ (п. 3.3).

В случае композитов на основе ПТФЭ, алмазные частицы за счет отсутствия протяженного межфазного слоя, который бы прочно фиксировал и удерживал зерна, вдавливаясь под действием нагрузки в аморфно-кристаллическую матрицу, будут испытывать сопротивление, обусловленное защемлением их мелкокристаллитными областями ПТФЭ. Тем не менее, в рабочем цикле инструментальных материалов на основе ПТФЭ имеется возможность поддержания работоспособности за счет повышения плотности упаковки кристаллических областей и возникновения высококристаллитного слоя, сдерживающего процесс выкрашивания алмазных зерен. Таким образом, прочно защемленные матрицей алмазные зерна производят полезную работу шлифования, а инструментальный материал на основе ПТФЭ, относится к износостойким (п. 3.2).

Показано, что адгезионная прочность между компонентами гетерогенной композиционной системы обусловлена физическими силами и зависит от глубины изменений в структуре аморфно-кристаллического полимера в присутствии алмазного наполнителя.

Впервые, на основании проведенных исследований можно утверждать, что модель структуры алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ будет включать кристаллическую и аморфную фазы полимера, фазу алмазного

наполнителя и мезофазу – граничный межфазный слой, образующийся на границе раздела фаз «полиолефин – алмазный наполнитель» и обладающий высокой кристалличностью (рисунок 4.13).

Однако, ввиду различий технологии переработки композитов, изначального строения и структуры аморфно-кристаллических полимеров, рост надмолекулярных образований осуществляется в ПТФЭ и СВМПЭ различным путем. Установлено, что политетрафторэтилен формирует скрытокристаллическую ленточную структуру с тонкой межфазной зоной вокруг алмаза с высокой степенью упорядоченности, тогда как СВМПЭ, локализуясь на поверхности алмаза, формирует сферолиты (рисунок 4.13). Следствием чего, при увеличении концентрации используемых ППА является возрастание, но в разной степени, кристалличности полимеров.

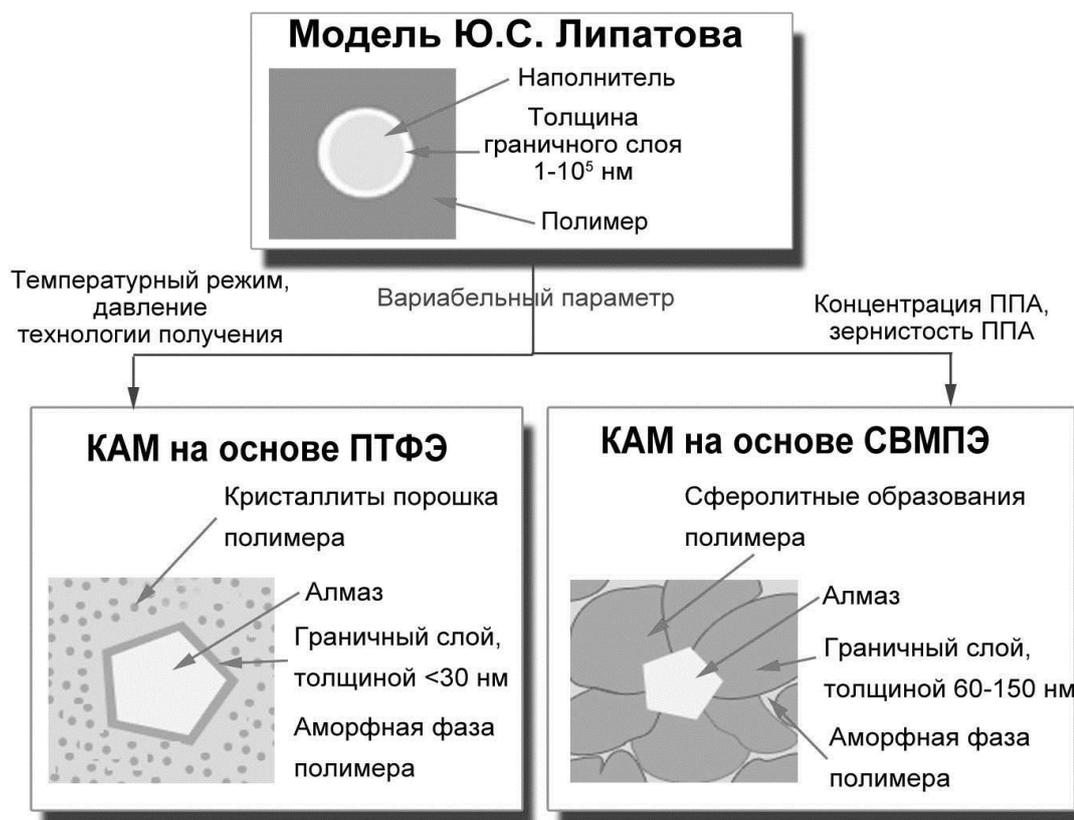


Рисунок 4.13 – Модели структуры алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ

Показано, что основное отличие структуры алмазосодержащих композитов заключается в том, что СВМПЭ, по сравнению с ПТФЭ, формирует в 2 раза более мощный межфазный слой, который простирается далеко вглубь материала. Основным структурирующим агентом в композитах на основе ПТФЭ и СВМПЭ выступает поверхность сколотого алмаза, на которой, при отсутствии химического взаимодействия, происходит эпитаксиальный рост полимерных надмолекулярных структур. Это означает, что для наиболее эффективной реализации функционального назначения подобных систем будет особенно важен тщательный выбор зернистости и концентрации абразивного наполнителя. И если учесть, что алмазный наполнитель играет бóльшую структурирующую роль по отношению к СВМПЭ, чем к ПТФЭ, вероятно, оптимальный уровень работоспособности инструментов на основе СВМПЭ будет достигаться при меньших концентрациях ППА, чем из материала на основе ПТФЭ.

Выбор связки, концентрации и зернистости алмазного порошка осуществляется в настоящее время эмпирически на основании трудоемких экспериментальных исследований. Показано, что на этапе структурных исследований КАМ на основе полиолефинов можно дать оценку влияния характеристик алмазной составляющей на прочность композита и эксплуатационные свойства инструмента.

Косвенно о величине структурной активности наполнителей можно судить по температурам фазовых переходов полимера-основы [111, 191]. Проявление активности поверхности наполнителя и сдвиги температур фазовых переходов могут быть связаны либо с подавлением частицами наполнителя сегментальной подвижности полимерных цепей, либо с их ролью в качестве зародышей образования первичных НМО [111, 191].

Установлено, что в присутствии твердой поверхности кристаллического наполнителя кристаллизация расплава СВМПЭ происходит в более широком интервале температур (15°), чем в ПТФЭ (7°), что подтверждается ДСК-исследованиями композитов (таблица 4.7).

Установлено, что смешение порошков полимеров и алмазов не приводит к существенному изменению температуры плавления: происходит лишь индивидуальное плавление ПТФЭ и СВМПЭ в смеси, ПТФЭ – при 336°C и СВМПЭ – при 143°C (таблицы 4.7 и 3.8). Процесс плавления спеченных материалов, чистого ПТФЭ и алмазосодержащего, происходит при одной и той же температуре – 328°C и в интервале температур $5\pm 1^\circ\text{C}$.

Так как термодинамические условия формирования структуры полимеров при введении ППА меняются, процесс роста упорядоченных структур СВМПЭ в присутствии кристаллического наполнителя микрометровой размерности происходит полнее и дольше, а значит структурирующее влияние ППА в отношении СВМПЭ выше, чем в случае ПТФЭ.

На основании анализа приведенных данных можно утверждать, что кардинальных изменений в структуре полимера при введении ППА не произошло, что подтверждают результаты исследований структуры алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ, приведенные выше.

Установлено, что спеченный СВМПЭ, надмолекулярная структура которого более развита и характеризуется наличием крупных и мелких сферолитных структур, начинает плавиться при более высокой температуре, чем порошок чистого полимера и композиции, содержащей алмазные частицы на его основе (таблица 3.8).

Так, процесс плавления алмазосодержащих образцов, по сравнению, как с порошковыми составами, так и спеченным чистым СВМПЭ протекает в более широком температурном интервале – 19°C.

Формирование упорядоченных надмолекулярных структур происходит в ходе кристаллизации полимера. Установлено, что кристаллизация ПТФЭ, алмазосодержащих порошковых и спеченных композитов на основе ПТФЭ протекает при одинаковой температуре – 318°C и в одинаковом интервале: $6\pm 1^\circ\text{C}$. Процессы кристаллизации смеси СВМПЭ с ППА и алмазосодержащего спеченного образца начинаются при более высокой температуре (121°C и 112°C,

соответственно), по сравнению с этой характеристикой для чистого не спеченного СВМПЭ (103°C).

Таблица 4.7 – Значения температур фазовых переходов в ПТФЭ, СВМПЭ и композиций «ПТФЭ, СВМПЭ - ППА»

№	Образец	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	ΔT интервала процесса плавления, $^\circ\text{C}$	$T_{кр.}, ^\circ\text{C}$	ΔT интервала процесса кристаллизации, $^\circ\text{C}$
1	ПТФЭ (не спеченный порошок полимера)	335,9	5,2	318,1	5,3
2	ПТФЭ - ППА (не спеченная порошковая композиция)	336,5	5,6	318,6	6,9
3	ПТФЭ (спеченный)	328,2	4,1	316,9	7,1
4	ПТФЭ-ППА (спеченный)	328,3	6,4	318,4	5,8
5	СВМПЭ (спеченный)	163,1	15,7	129,4	9,2
6	СВМПЭ-ППА (спеченный)	135,3	19,1	121,2	6,7

Так как кристаллизация композиционной системы СВМПЭ - ППА не имеющей термической предыстории протекает в наиболее широком диапазоне (до 15°C) и процесс начинается при более высокой температуре в присутствии ППА, можно считать, что поверхность алмазного наполнителя обладает структурной

активностью, и процесс в его присутствии протекает дольше. Кроме того, кристаллизация КАМ на основе СВМПЭ носит характер восстановления надмолекулярной структуры полимера, так как протекает в 2 раза более узком температурном диапазоне – $6,7^{\circ}\text{C}$. Таким образом, показано, что в ходе термобарического процесса получения композита в полимере происходит формирование устойчивой надмолекулярной структуры, которая при повторном плавлении частично сохраняется.

Эволюция структуры композита, и в большей степени – формирование межфазного слоя между компонентами, в ходе технологического процесса получения приводит к синергетическому проявлению в полимерном композите совершенно новых, специфических свойств, не присущих отдельно взятым его компонентам [97].

Впервые показано, что твердый кристаллический минеральный природный наполнитель с дисперсностью частиц в десятки микрон – порошки природных алмазов, не покрытые модификаторами, повышающими их структурную активность – стимулируют упорядочивание физической структуры линейных, разветвленных полиолефинов, характеризующихся низкой адгезией и смачивающей способностью. Закономерностью этого процесса является снижение гетерогенности композиционной системы в сформированных композиционных материалах за счет образования переходных граничных слоев различной протяженности с упорядоченной структурой, в которых макромолекулы полимеров подвержены адсорбционному воздействию наполнителя. Показано, что механизм образования такого слоя при контакте аморфно-кристаллических полимеров и кристаллического наполнителя заключается в реализации обычного адгезионного взаимодействия, обусловленного выгодными конформационными изменениями макромолекул. Толщина граничного переходного слоя зависит от молекулярной гибкости аморфно-кристаллического полимера и изменяется в пределах от 30 до 150 нм.

Таким образом, минеральная добавка в виде микросколов природного алмаза с развитым микрорельефом, вызывает изменения, являющиеся следствием

только поверхностных эффектов, а формирование граничных слоев между полимером и алмазным зерном приводит к упрочнению и повышению износостойкости композитов в целом.

Известно, что идеально чистая алмазная поверхность крайне гидрофобна, однако ее измельчение в процессе получения приводит к образованию полостей и сколов, а наличие естественных минеральных загрязнений приводят к росту ее гидрофильности [209]. Поэтому поверхности раздробленных частиц природных алмазов имеют зоны как гидрофильности, так и гидрофобности. В работе [213], экспериментально был установлен факт преимущественной ориентации зерен природного алмаза в ПТФЭ. При увеличении концентрации ППА в ПТФЭ до 30-40 масс.% наблюдалось значительное увеличение интенсивности рефлекса дифракции наиболее твердой и абразивостойкой плоскости природного алмаза (111) при практическом отсутствии рефлекса от плоскости (220). По-видимому, это связано различной степенью полимерофильности указанных плоскостей, в том числе и к ПТФЭ.

Показано, что гомогенный механизм смачивания абразивного наполнителя полимерным связующим – желательное, но необязательное условие для разработки прочных и износостойких композитов инструментального назначения на полиолефиновой основе.

Установлено, что основной физико-химической закономерностью формирования КАМ на полиолефиновой основе является рост упорядоченных структур на поверхности алмазного наполнителя природного происхождения, проявляющий свою активность и соответствующее упрочняющее воздействие по отношению к полимерам с низкой адгезией при концентрациях ППА от 0,5 до 1 масс.% и от 20 до 40 масс.%. [139, 140, 142, 143, 145, 213].

ГЛАВА 5 ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА ИЗНАШИВАНИЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА НА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ СВЯЗКАХ

При создании абразивных материалов с особой тщательностью устанавливаются и анализируются параметры работоспособности инструмента на их основе: производительность, удельный расход алмазов и шероховатость обрабатываемой поверхности. Далее, из полученных данных выбираются составы композитов, соответствующие максимальному уровню эксплуатационных свойств инструмента [48, 103, 108].

Работоспособность любого связующего характеризуется двумя основными свойствами – ее износостойкостью и способностью при эксплуатации прочно удерживать алмазные зерна, которая снижается в результате истирания композита [74, 116, 181, 218].

Как правило, в процессе шлифования, за счет слабого механического и ослабленного разрывом связей химического типа, значительная часть алмазных зерен вырывается из связки прежде, чем они произведут какую-либо работу, хрупко разрушается и выкрашивается из полимерной основы, в результате чего снижается износостойкость, работоспособность инструментального материала и увеличивается расход алмазов [20, 70, 74, 82, 103].

Для обеспечения работы инструмента в режиме самозатачивания необходимым условием является постоянное естественное обновление рабочей поверхности инструмента за счет изнашивания связующего, удаления из зоны контакта отработанных абразивных зерен и появления на поверхности новых, из объема материала [103, 179, 213]. Таким образом, 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 [179, 180]. Так, в результате несоответствия удерживающей способности основы с размером используемого абразивного наполнителя, алмазное зерно при

приложении нагрузки может скалываться и затем выкрашиваться из материала матрицы, либо, при вдавливании в полимерную основу, зашлифовываться [32, 195].

Образованные дефектные, то есть безалмазные участки рабочей поверхности инструмента, в процессе шлифования восстанавливаются не сразу, что не позволяет шлифовальным кругам сохранять стабильность эксплуатационных свойств. Новые зерна порошков, расположенные в глубине алмазосодержащего слоя круга, не успевают обнажаться и, таким образом, образуется практически сглаженная рабочая поверхность трения, состоящая в основном из полимерной связки [213]. Инструмент при этом можно считать затупленным, то есть временно потерявшим свою шлифовальную способность. Как правило, допустимый износ связующего позволяет в процессе работы восстановить режущие свойства круга. Однако такие условия работы инструмента далеки от режима стабильного самозатачивания.

Закономерным последствием протекания данных процессов являются как низкие значения производительности работы инструмента, так и повышенный расход алмазов [82, 153].

Эксплуатация инструмента с самозатачиванием, происходит в результате одновременного и равномерного износа хаотично расположенных на рабочей поверхности алмазных зерен и связующего [48, 74, 153, 181]. Поверхность такого рода шлифовальных кругов в процессе работы насыщена как деформированными и частично разрушенными алмазными зернами, вдавленными в матрицу инструмента под действием нагрузки, но удерживаемыми ею, так и новыми частицами из основного алмазосодержащего слоя инструмента [213]. Способность связующего прочно закреплять алмазные зерна оптимального размера в процессе работы шлифовального круга, в сочетании с определенной износостойкостью связки, обеспечивают работу инструмента в режиме самозатачивания при наиболее высоких параметрах работоспособности [30].

Таким образом, наблюдения за внешними признаками изнашивания алмазосодержащих композитов и их изменениями при его работе показывают, что

кроме свойств абразивного наполнителя, его концентрации, формы, размеров и положения единичного зерна в процессах эффективного шлифования весомую роль играет связующее [152, 181].

В связи с чем были поставлены задачи определения значений параметров работоспособности алмазосодержащих композитов, выявления специфики изнашивания инструмента на полиолефиновой основе, а также влияния концентрации и зернистости ППА на эксплуатационные свойства шлифовальных кругов.

5.1 Закономерности изнашивания и работоспособность алмазных инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ

Шлифующая способность инструмента в значительной мере зависит от состояния рабочей поверхности, характеризуемого обязательным наличием как можно большего количества алмазных частиц [68, 181].

Распределение зерен на рабочей поверхности инструментов изучается различными методами, которые можно разделить на три группы: оптическое наблюдение (с помощью микроскопов), количественная оценка параметров режущей поверхности, и профилометрирование – запись рельефа режущей поверхности [103, 181, 195]. Перечисленные методы исследований позволяют дать текущую и перспективную оценку режущей способности кругов, уровню производительности процесса шлифования, свойственного конкретному алмазному инструменту.

Установлено, что качественным показателем степени алмазоудержания в ПТФЭ и СВМПЭ может служить относительное изменение количества АЗ (активных зерен) в матрице-основе в процессе эксплуатации инструмента.

Разработан расчетно-экспериментальный метод определения количества активных зерен (АЗ) в абразивном композиционном материале в процессе изнашивания и с его использованием проведена оценка работоспособности и

качества шлифовального инструмента на основе алмазосодержащих полиолефинов [146, 172, 174].

Полный алгоритм разработанного метода, проверка достоверности расчетной формулы приведены в работе [174].

Определялись следующие характеристики: концентрации АЗ (активных зерен) в материале в исходном состоянии n_0 и после испытания, то есть трения-шлифования n_3 .

Относительное изменение количества АЗ в полиолефинах определялось по формуле $C=[(n_0-n_3)/n_0]100\%$, что, по нашему мнению, характеризует стабильность количества активных АЗ в композите [172, 174].

Результаты подсчетов количества активных алмазных зерен исследованных композиционных материалов приведены в таблицах 5.1, 5.3.

Таблица 5.1 – 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

Показано, что шлифовальный инструмент на основе ПТФЭ, на рабочей поверхности которого в процессе эксплуатации значительным образом изменяется количество активных зерен, не гарантирует стабильности функциональных свойств, а значит эффективности процесса обработки поверхности.

Установлено, что наличие активных зерен (АЗ) на поверхности инструмента на основе ПТФЭ существенно зависит от зернистости шлифпорошков природного алмаза (таблица 5.1). Так, в процессе шлифования изменений концентрации АЗ размерностью 80/63 мкм не происходит, тогда как их количество для

зернистостей 125/100 и 50/40 мкм значительно ниже исходного (таблица 5.1). Таким образом, более высокая динамическая устойчивость в ПТФЭ характерна для зерен шлифпорошков из природных алмазов зернистостью 80/63 мкм, самая низкая – для зернистости 125/100 мкм.

Результаты исследований хорошо согласуются с ранее полученными данными, приведенными в таблице 5.2 – это результаты исследований зависимости эксплуатационных характеристик инструмента на основе ПТФЭ от зернистости ППА.

Таблица 5.2 – Влияние зернистости шлифпорошков природных алмазов на работоспособность алмазного инструмента на основе ПТФЭ [25, 213]

Зернистость ППА, мкм	Удельный расход алмазов		A, см ³ /мин
	q _v , мг/см ³	q _p , мг/г	
50/ 40	78	26	0,003
80/63	24,9	8,3	0,01
125/100	32,4	10,8	0,015

Было показано, что при более высоком значении производительности работы инструмента, содержащего алмазные порошки 125/100 мкм, по сравнению с инструментом, содержащим ППА зернистостью 80/63 мкм, алмазные круги с более крупными зернами характеризуются высоким коэффициентом вариации удельного расхода алмазов – 11,2%, относительно кругов, содержащих ППА зернистостью 80/63 мкм – 9,4%. Следовательно, их высокая работоспособность ограничивается нестабильностью динамической устойчивости крупных алмазных частиц в ПТФЭ. В процессе шлифования алмазные зерна скалываются и затем выкрашиваются из связки, а пока новые частицы порошка, расположенные в глубине алмазоносного слоя круга, не успевают обнажаться на поверхности круга, недостаточно алмазных зерен для поддержания высокого уровня производительности обработки. Круги с ППА самой мелкой зернистости по

сравнению с кругами, содержащими ППА зернистостью 80/63 мкм, обладают и в 3 раза меньшей производительностью [213].

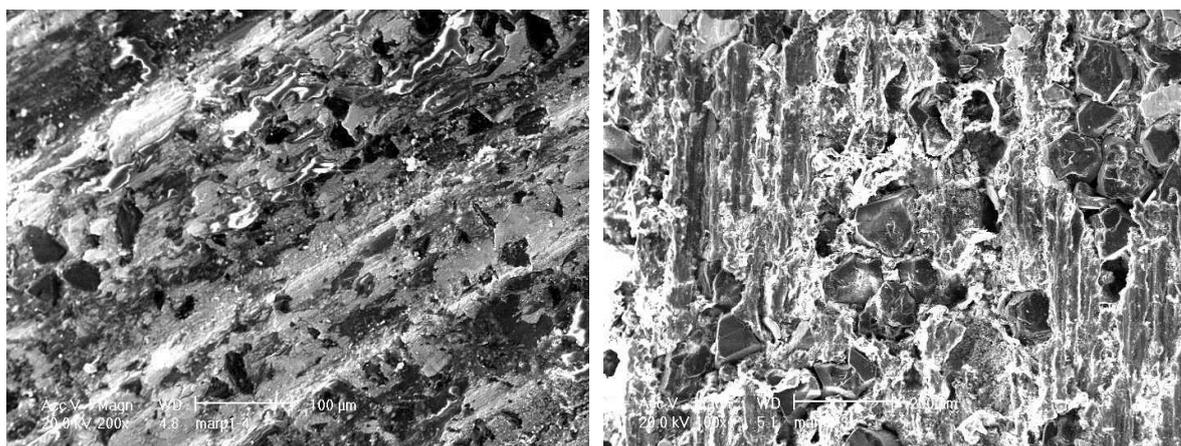
Полученные результаты подтверждаются РЭМ-фотографиями поверхностей трения инструментов на основе ПТФЭ и анализом особенностей взаимодействия компонентов в структурно-неоднородной композиции, состоящей из частиц алмазного шлифпорошка и связующего, как установлено в главе 4, механически удерживающего эти зерна в процессе эксплуатации абразивного инструмента.

Установлено (рисунок 5.1 а), что в процессе приложения эксплуатационной нагрузки происходит вдавливание и явная зашлифовка ППА 50/40 мкм в полимер. Закономерным следствием чего является значительно более низкое значение производительности работы этого инструмента.

Удельный расход алмазов – является одним из основных показателей работоспособности алмазных кругов, составляющими которого являются: износ алмазных зерен в процессе трения и связующего [182, 213]. При определении удельного расхода алмазов методом взвешивания, его значения вычисляют как отношение разности массы алмазного круга до и после трения к разности массы обрабатываемого материала (образца) до и после шлифования с учетом коэффициента, характеризующего массовое содержание алмаза в алмазоносном слое инструмента (п. 2.2.4) [213]. Учитывая то, что мелкие алмазные частицы вдавливаются в полимер-основу инструмента, приповерхностные, рабочие слои композита, соприкасающиеся с обрабатываемым материалом, содержат алмазные зерна в значительно меньшем количестве, относительно исходного, поэтому в случае износа композитов на основе ПТФЭ, содержащих ППА зернистостью 50/40 мкм, высокие значения удельного расхода алмазов обусловлены в основном сильным износом самого связующего – ПТФЭ, и в меньшей степени – мелких частиц алмазного порошка.

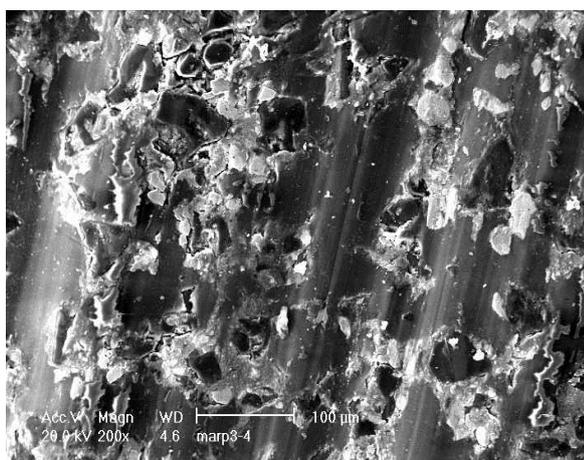
Видимое уменьшение концентрации крупнодисперсных шлифпорошков на поверхности инструмента вызвано их выкрашиванием из полимерной матрицы, в том числе в результате их хрупкого скалывания (рисунок 5.1 в). Так как алмазные частицы не покрыты полимером, можно утверждать, что причина разрушения

композиции на основе ПТФЭ, содержащей ППА 125/100 мкм, заключается в недостаточной механической прочности адгезионного соединения и полном отделении адгезива от субстрата по границе раздела фаз между алмазным зерном и полимером, поэтому инструмент характеризуется тоже высокими значениями удельного расхода алмазов (таблица 5.2).



а

б



в

Рисунок 5.1 – Поверхности трения композитов на основе ПТФЭ, содержащего шлифпорошки из природных алмазов различной зернистости: а) 50/40 мкм; б) 80/63 мкм; в) 125/100 мкм (растровая электронная микроскопия).

Установлено, что композит на основе ПТФЭ, содержащий алмазный порошок зернистости 80/63 мкм, сохраняет в процессе эксплуатации рабочую поверхность, максимально насыщенную алмазными частицами (рисунок 5.1 б).

Показано, что порошки природных алмазов с зернистостью 80/63 мкм оптимальны по размеру для ПТФЭ, и по сравнению с ППА 125/100 мкм и 50/40 мкм, прочно удерживаются как в объеме, так и на поверхности композита и, тем самым, обеспечивают работу алмазного абразивного инструмента в режиме самозатачивания.

Таким образом, для ПТФЭ найден состав композита, износ полимерной основы которого соответствует степени полезной стойкости и эффективной работоспособности алмазных зерен природного происхождения. При концентрации ППА в 40 масс.% оптимальной с точки зрения алмазодержания и работы инструмента в благоприятном режиме самозатачивания является зернистость 80/63 мкм.

Установлено, что все инструментальные материалы на основе СВМПЭ, независимо от концентрации алмазных шлифпорошков, проявляют заметную стабильность АЗ на своей рабочей поверхности (таблица 5.3). Стабильность АЗ в материалах на основе СВМПЭ значительно выше, чем на поверхности инструмента на основе ПТФЭ, о чем свидетельствуют ее значения (таблица 5.3): -34%, -23% и -17% (знак минус показывает увеличение концентрации активных зерен). По сравнению с этими данными, в таблице 5.1 количество зерен на поверхности инструмента на основе ПТФЭ для зернистостей 125/100 и 50/40 мкм значительно ниже исходного на 50% и 25%, соответственно.

Таблица 5.3 – 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_3	122±12	139±14	182±18
$C, \%$	-34%	-23%	-17%

Известно, что колебательные движения зерна при эксплуатации инструментальных материалов являются причиной нарушения контакта зерна со связующим, и выпадения из нее практически не износившейся алмазной частицы [198, 208]. Установлено, что наиболее крупные алмазные частицы при воздействии эксплуатационных нагрузок, значительно лучше удерживаются в СВМПЭ, чем в ПТФЭ. По-видимому, упорядочение надмолекулярных образований СВМПЭ в виде межфазного слоя вдоль граней кристаллической добавки, по своим размерам в 2 и более раза превосходящего граничную зону, образовавшуюся вокруг алмаза в композитах на основе ПТФЭ, приводят к прочному закреплению и удержанию связующим алмазных зерен, в том числе и самых крупных.

Удельная поверхность алмазных порошков (поверхность, приходящаяся на единицу массы порошка) в значительной степени определяет их эксплуатационные показатели. Известно, что удельная поверхность алмаза с уменьшением размера зерна увеличивается [74]. Так, удельная поверхность шлифпорошков марки АСО зернистостью 50/40 мкм – 160/125 мкм составляет от 0,16 до 0,060 м²/г, соответственно [74]. Таким образом, низкая прочность закрепления в ПТФЭ крупноразмерных шлифпорошков, кроме того, связана со снижением удельной поверхности зерен, вовлеченных в структурообразование, обусловленное образованием упорядоченных переходных граничных областей.

Кроме того, по сравнению с шлифпорошками 80/63 мкм, которых в композитах при одной и той же концентрации в 4 раза по литературным [181] и в 7 раз по полученным экспериментальным данным (таблица 5.1) больше, нагрузка, удельное давление на каждую отдельную крупную алмазную частицу будут более высокими. Это также способствует локализации напряжений в полимерной матрице и в окрестностях, прилегающих к алмазным зернам, и, как следствие, их преждевременному выкрашиванию.

Оптическое изучение рабочей поверхности кругов после шлифования позволяет определить вид износа алмазных зерен и связующего, а также

обосновать выбор характеристик абразивного материала и его концентрации в инструментальном композите [103]. Как правило, исходная топография рабочей поверхности шлифовального круга формируется или в процессе изготовления абразивного инструмента, либо уже после его правки [40]. На рисунке 5.2 а представлена микрофотография типичной поверхности шлифовального инструмента на основе СВМПЭ, полученного в результате разработанного технологического процесса переработки алмазосодержащих композитов (п 3.3).

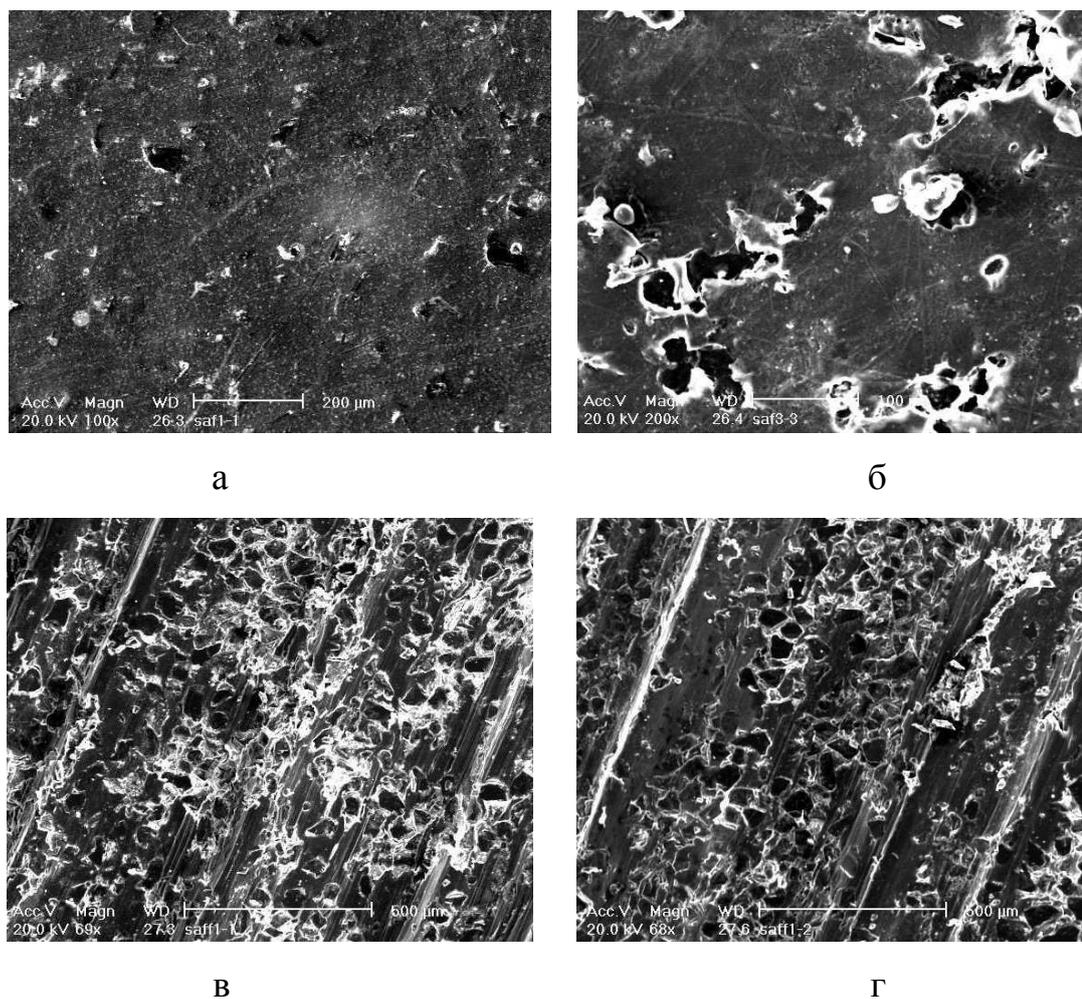


Рисунок 5.2 – Поверхности трения композитов на основе СВМПЭ, содержащего шлифпорошки из природных алмазов различной зернистости:
 а) исходная поверхность трения алмазосодержащего СВМПЭ; б) после трения, содержащего ППА в количестве 10 масс.%; в) содержащего ППА зернистостью 63/50 мкм в количестве 30 масс.% г) содержащего ППА зернистостью 125/100 мкм в количестве 30 масс.% (растровая электронная микроскопия).

Видно, что рельеф кругов на основе СВМПЭ складывается непосредственно из неровностей самих алмазных зерен, расположенных в полимере-основе композита (рисунок 5.2 б, в, г). При внимательном визуальном изучении рабочих поверхностей кругов на основе СВМПЭ после трения, содержащих ППА различных зернистостей и концентрации, видно, что они приобретают некоторые качественные различия.

Прежде всего, установлено, что в процессе эксплуатации алмазные зерна различных зернистостей достаточно хорошо удерживаются в СВМПЭ (рисунок 5.2 в, г), так как все шлифующие поверхности кругов на основе СВМПЭ содержат алмазные зерна.

При изменении концентрации алмазного наполнителя от 10 до 40 масс.% повышается насыщенность инструментальной поверхности работоспособными частицами.

Как известно, шлифование представляет собой массовый процесс микрорезания [48, 108, 181]. Режущая способность и производительность процесса обработки инструмента на основе СВМПЭ, который обеспечивает устойчивые при эксплуатации, прочно закрепленные в матрице работоспособные зерна в значительно меньшем количестве (рисунок 5.2 б), будут низкими. Таким образом, композит, который содержит ППА в количестве 10 масс.%, как шлифовальный материал не отвечает требованиям технологической целесообразности его применения.

Из рисунка 5.2 видно, что рост концентрации, независимо от зернистости ППА, приводит к выравниванию режущей способности инструментов на основе СВМПЭ за счет значительного обогащения их рабочей поверхности дисперсными алмазными частицами (рисунок 5.2 в, г). Это обеспечивает данным материалам высокие уровни производительности при шлифовании.

Таким образом, показано (таблица 5.3, рисунок 5.2), что алмазный инструмент на основе СВМПЭ характеризуется равномерной структурой, однако, активизируется как шлифовальный и работает в режиме самообновления режущей поверхности при концентрации ППА в композите >20 масс.%.

Показано, что оптимизировать процесс шлифования инструментов на полиолефиновой основе, создавать управляемый рельеф поверхностей трения с максимальной насыщенностью и равномерным распределением зерен можно варьированием концентрации и зернистости вводимых в их основу ППА.

Работоспособность алмазных кругов в различных предприятиях, заводах оценивается с помощью разнообразных методов и критериев и потому результаты анализа в ряде случаев не поддаются сравнительной оценке [28, 82, 85, 93, 105, 181]. Приведенный в настоящей работе качественный и количественный анализ процесса изнашивания алмазосодержащих материалов на основе полиолефинов позволил выявить составы, соответствующие стабильному высокоразвитому состоянию рельефа режущей поверхности шлифовальных кругов, наиболее насыщенных алмазными зернами.

Таким образом, количество АЗ на поверхности алмазного инструмента можно использовать как критерий сравнительной оценки работоспособности, а разработанный подход применять для контроля качества серийных и вновь создаваемых материалов обрабатываемого назначения на полимерной основе.

Полученные данные стабилизации оптимального режущего рельефа алмазных кругов на основе ПТФЭ и СВМПЭ при определенных зернистости и концентрациях вводимых ППА подтверждаются исследованиями, проведенными при изучении триботехнических характеристик и параметров работоспособности инструментов.

Износ алмазного инструмента – это постепенное отделение частиц рабочего слоя круга, приводящее к уменьшению его массы и размеров при шлифовании [60]. В зависимости от величин, которыми выражаются количество отделившихся частиц рабочего слоя (масса, объем, площадь), различают массовый, объемный и поверхностный износ [60].

При шлифовании изнашивается режущая часть алмазных зерен, поверхностные слои связки также изнашиваются и удаляются с рабочей поверхности круга. Абсолютное значение интенсивности износа зерен и связки,

их соотношение характеризуют эффективность использования абразивного инструмента [153].

Изнашивание шлифуемого материала и алмазного инструмента характеризуется производительностью и удельным расходом алмазов, которые, в свою очередь, находятся в прямой зависимости от концентрации и зернистости алмазного наполнителя, механической нагрузки, типа обрабатываемого материала и связующего [166].

Как правило, оценка эффективности применения природного алмаза вообще, а особенно в составе нового связующего, производится по уровню работоспособности инструмента и удельному расходу алмазов [34].

Работоспособность алмазных кругов оценивали на основании экспериментальных данных по параметрам удельного расхода алмазов (объемного удельного расхода алмазов q_v и удельного массового расхода алмазов q_p), производительности A и шероховатости обработанной поверхности (R_a) [34, 166].

Эффективная обработка твердых сплавов и разнообразных износостойких материалов, а также дерева, пластмасс, стекла, камня и других материалов, невозможна без применения алмазных инструментов. Тем не менее, многочисленные эксперименты и производственные наблюдения подтверждают, что для каждого обрабатываемого материала и условий обработки существует наиболее эффективный шлифовальный инструмент [68, 189].

Установлено, что эффективность обработки пластичного материала – стальной поверхности – при использовании инструмента всех исследованных алмазосодержащих составов на основе СВМПЭ в 5-10 раз ниже, чем шлифование хрупкого неметаллического минерала (таблица 5.4).

Установлено, что практически равные показатели производительности обработки, как при шлифовании стали, так и минералов, характерны для инструментов на основе СВМПЭ, содержащими в своем составе ППА в количестве 30 масс.%. При этом разница в значениях этого показателя для зернистостей 63/50 и 125/100 мкм незначительная (таблица 5.4). Установлено, что

удельный расход алмазов при обработке поверхностей из стали и минерального сырья постепенно повышается с увеличением концентрации и достигает максимального значения для композитов, характеризующихся самой разрушенной сферолитной структурой, содержащих ППА в концентрации 40 масс.%.

Таблица 5.4 – Производительность и удельный расход алмазов инструментальных композитов на основе СВМПЭ [177, 214]

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

По совокупности значений показателей работоспособности установлено, что при обработке стали целесообразно применение инструмента с зернистостью ППА 125/100 мкм и концентрацией 30 масс.%, а при обработке минералов – круги с зернистостью 63/50 мкм той же концентрации. Отмечена корреляция размеров кристаллитов с составами, демонстрирующими наиболее высокие показатели работоспособности: чем больше размер кристаллитов СВМПЭ в алмазосодержащем композите, тем выше уровень значений указанных характеристик.

Таким образом, показано, что при определенном количественном сочетании аморфно-кристаллического полимера и кристаллического наполнителя образуются упорядоченная структура и граничная область – транскристаллические участки, простирающиеся в массу полимера, что в совокупности приводит к улучшению механических и эксплуатационных свойств разрабатываемого композита инструментального назначения.

Кроме того, для алмазного инструмента на основе СВМПЭ соблюдается закономерность: крупная зернистость алмазного наполнителя обеспечивает более высокую производительность обработки, мелкие ППА – более высокое качество шлифования.

Показано, что преимущество мелкозернистого алмазного наполнителя 63/50 мкм при шлифовании различных материалов проявляются с точки зрения качества обработки поверхностей (таблица 5.5). Так, при обработке стальной поверхности шероховатость снижается в 3 раза относительно исходной, а минеральной – в 5 раз.

Таблица 5.5 – Шероховатость R_a обработанных поверхностей различной природы алмазным инструментом на основе СВМПЭ

Материал, состав, масс. %	R_a (сталь), мкм		R_a (минерал), мкм	
	Начальная	Конечная	Начальная	Конечная
СВМПЭ (70) ППА 63/50 мкм (30)	1,2-1,3	0,3	1,5-1,6	0,2
СВМПЭ (60) ППА 63/50 мкм (40)	1,2- 1,3	0,5	1,5- 1,6	0,3
СВМПЭ (70) ППА 125/100 мкм (30)	1,2-1,3	0,7	1,5- 1,6	0,6
СВМПЭ (60) ППА 125/100 мкм (40)	1,2-1,3	0,7	1,5- 1,6	0,7

Установлено, что качество обработки, как стального, так и минерального контртел, практически в 2-3 раза выше при использовании ППА зернистостью 63/50 мкм при тех же концентрациях, которые обеспечивают наиболее высокий уровень работоспособности.

Установлено, что значение параметра шероховатости (R_a) находится в пределах $0,2 \div 1,2$ мкм, а достигаемый уровень качества обработки инструментом на основе СВМПЭ соответствует 5-6 квалитетам чистоты [86].

Профилометрическими исследованиями в диссертации показано, что, используя алмазное сырье различной зернистости, можно управлять микрогеометрией рабочей поверхности инструмента. На рисунке 5.3 приведены поперечные профили рабочей поверхности инструмента на основе СВМПЭ, содержащего ППА крупной зернистости 125/100 мкм. Как видно из профилограмм, использование алмазного сырья крупной зернистости позволяет получать более развитую микрогеометрию с значительными высотами неровностей – до $\sim 70-80$ мкм. Это обуславливает более эффективную, с точки зрения производительности, обработку материалов.

Для сравнения на рисунке 5.4 приведены поперечные профили рабочей поверхности инструмента на основе СВМПЭ, содержащего ППА более мелкой зернистости 63/50 мкм. Как видно из сравнения профилограмм, использование алмазного сырья мелкой зернистости позволяет получать гладкую микрогеометрию с незначительными высотами неровностей – до $\sim 1-3$ мкм. Это обуславливает более качественную доработку материалов.

Установлено, что разработанный материал и алмазный инструмент на основе СВМПЭ обладает высокой износостойкостью (в 2,8-4,2 раза), чем у известных аналогов (таблицы 5.6 и 3.11) и значительно более высоким качеством обработки поверхностей [140, 145, 177].

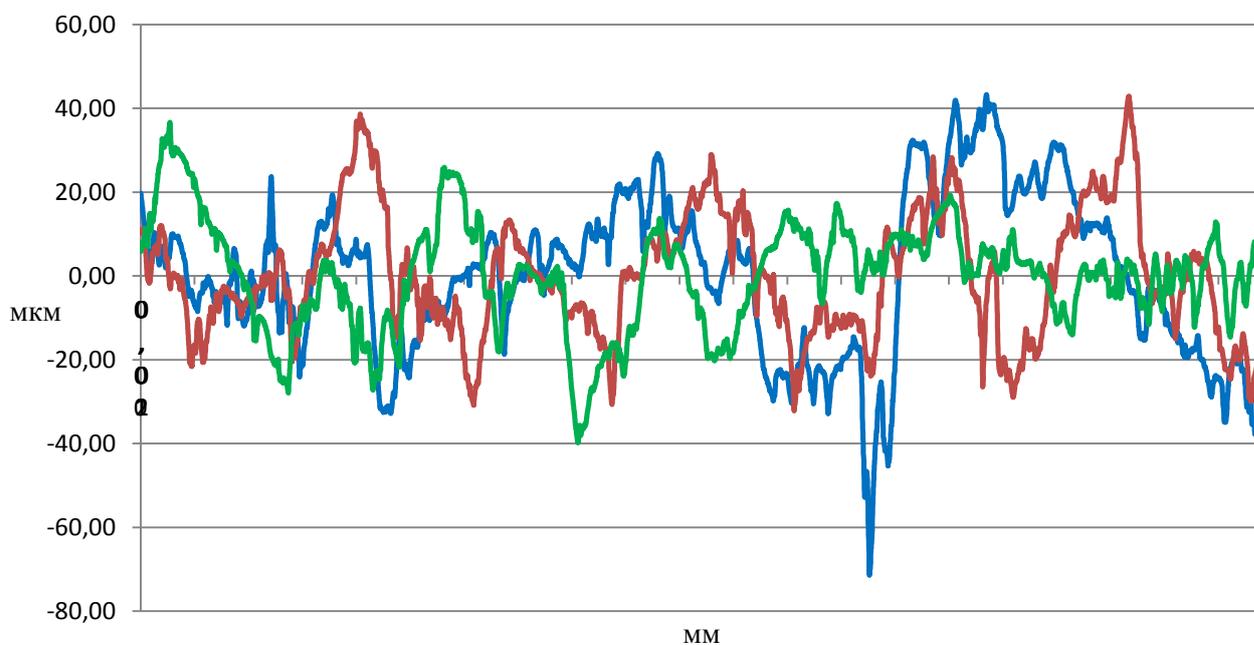


Рисунок 5.3 – Поперечные профили рабочей поверхности инструмента на основе СВМПЭ, содержащего ППА зернистости 125/100 мкм: синий – исходная поверхность; красный – после 1 часа эксплуатации; зеленый – после 2-х часов эксплуатации.

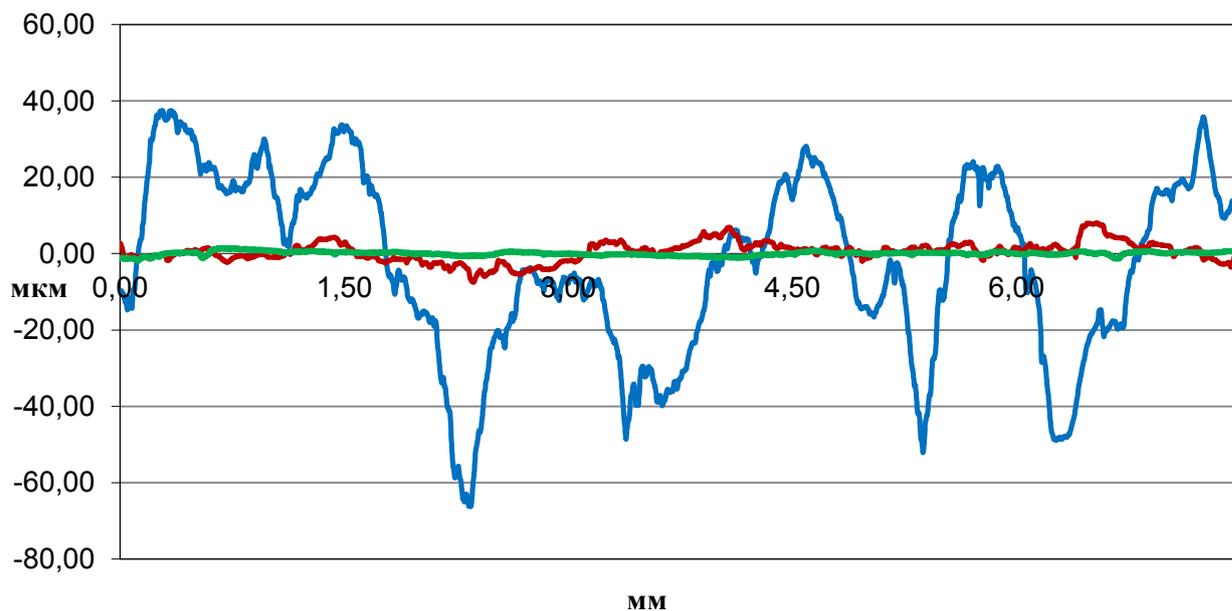


Рисунок 5.4 – Поперечные профили рабочей поверхности инструмента на основе СВМПЭ, содержащего ППА зернистостью 63/50 мкм: синий – исходная поверхность; красный – после 1 часа эксплуатации; зеленый – после 2-х часов эксплуатации.

Таблица 5.6 – Триботехнические характеристики алмазосодержащих композиций на основе СВМПЭ и ближайшего аналога – упрочненного (КН) 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) [145]	2,0	3,5	0,42	0,27
<i>(прототип)</i>				
ППА (40) КН (7) ПТФЭ (53) [143]	8,5	1,5	0,36	0,40

Кроме того, по сравнению с алмазосодержащим ПТФЭ, разработанный композит на основе СВМПЭ значительно превосходит аналог по износостойкости, при том, что в его составе на 10 масс.% понижена концентрация алмазного наполнителя природного происхождения, что привело к дополнительному техническому эффекту в виде экономии ценного алмазного сырья.

Установлено, что показатели удельного расхода алмазов для инструмента на основе СВМПЭ, содержащего шлифпорошки природных алмазов, по меньшей мере, в 3 раза превосходят этот показатель, определенный для кругов на органической связке Б1, содержащей синтетические алмазы, металлизированные методом электролитического осаждения никеля (количество никеля, наносимого на зерна составляло от 20 до 150 масс.%) с наложением ультразвуковых колебаний частотой 880-3000 кГц [74]. Однако, известно, что количественные показатели удельного расхода алмазов даже для одних и тех же материалов при обработке в одинаковых условиях, приведенные разными авторами, колеблются в

широких пределах. Это объясняется разной степенью износа круга и различной динамической неуравновешенностью оборудования, разными показателями эксплуатационных свойств инструмента и другими различиями сравниваемых процессов [16]. Необходимо отметить, что в настоящей работе для сравнения используются литературные данные, а не результаты сравнительных испытаний. Инструмент на основе связки Б1, содержащей металлизированные синтетические алмазные шлифпорошки, испытывался в производственных условиях и предназначен для процесса заточки твердосплавного инструмента со скоростью более 10 м/с [74].

Таким образом, задача дальнейшего повышения путем модификации СВМПЭ износостойкости и эксплуатационных параметров инструментов на его основе на данном этапе исследований не является актуальной.

Для достижения задаваемой геометрической формы и качества поверхности изделий, разработанные инструментальные материалы на основе СВМПЭ можно рекомендовать к использованию в технологических процессах окончательного (чистового) шлифования металлических и неметаллических материалов [86]. Эффективность применения разработанного алмазного инструмента на основе СВМПЭ подтверждается положительными отзывами потребителей после проведения опытно-промышленных испытаний, которые, в основном, подтвердили результаты и выводы лабораторных исследований (Глава 6 и Приложения 1-5).

5.2 Исследование свойств и структуры модифицированного алмазосодержащего инструментального материала на полиолефиновой основе

Актуальной задачей при создании методического подхода к получению износостойких алмазосодержащих композитов, косвенно связанной с проблемой прочного алмазоудержания, является оптимизация структуры связок [222]. Так, в главе 4 было показано, что структура композита, содержащего ПТФЭ и ППА,

образуется в результате воздействия температуры и давления при их совместной переработке с возникновением достаточно плотно упакованного поверхностного слоя макромолекул полимера малой протяженности на поверхности алмазного наполнителя. Однако, как было показано (п. 5.1), что при таком строении композита сложно добиться прочного удержания хаотично расположенных алмазных зерен в связующем и обеспечить тем самым высокую износостойкость композиционного материала. Тем не менее, сохраненный в процессе технологической переработки тонкий уровень структурной организации полимера и соответствующий ему подбор зернистости и концентрации наполнителя, удачно сочетаясь в составе композита, позволили создать материал с максимальной плотностью, прочностью и свойством самозатачивания. Однако, даже при оптимальных характеристиках композита, одним из основных недостатков инструмента на основе ПТФЭ является его низкая износостойкость.

Физико-химические, и особенно, механические свойства полимеров во многом определяются структурно-морфологическими факторами, поэтому часто полимеры модифицируют направленным воздействием на процессы структурирования, что, как правило, распространяется только на область физических превращений при стабильности химических характеристик и все положительные эффекты достигаются за счет изменения межмолекулярного взаимодействия [190, 213].

Следует отметить, что физическая модификация полимеров твердыми дисперсными веществами используется также для повышения износостойкости, прочности и долговечности композиционных полимерных материалов абразивного назначения [14, 15, 237, 238].

Проведенный анализ литературных данных и патентного поиска показал, что традиционными, наиболее часто используемыми для повышения износостойкости алмазного инструмента являются наполнители высокой твердости, такие как тугоплавкие карбиды и нитриды металлов, электрокорунд и т.д. [13, 142].

Как уже было отмечено в главе 4, существенное повышение износостойкости материалов достигается путем использования в композициях металлизированных алмазных зерен [73, 74, 137, 223].

Эффективным методом повышения износостойкости алмазосодержащих композиций на основе термореактивных связующих является применение в качестве связки различных блок-олигомеров, образованных по реакции сополимеризации. Такие связки характеризуются сетчатой структурой и обладают необходимым комплексом физико-механических, технологических и эксплуатационных характеристик. Регулирование густоты сетки получаемого полимера происходит путем варьирования содержания олигомера и основного связующего, отвердителя и ускорителя исследуемой системы [3, 9, 138, 213].

Ранее проведенные и современные исследования последних лет показали, что значительно повысить износостойкость материалов на основе ПТФЭ можно введением небольшого количества (1-2 масс.%) ультра-, нанодисперсных структурно-активных наполнителей неорганической природы [23, 56, 132, 136, 149, 187, 197, 213].

Было показано, что частицы УДН имеют высокую поверхностную энергию, естественный поляризационный заряд, который оказывает влияние на структуру граничных слоев связующего [50, 71, 132].

Благодаря столь специфическим поверхностным состояниям, уникальным физическим свойствам ультрадисперсные координационно-связанные частицы УДН способны коренным образом реорганизовывать надмолекулярную структуру полимера и значительно улучшать весь комплекс его свойств, включая триботехнические [112, 158].

Так, нитриды, оксинитриды переходных металлов являются искусственными зародышами структурообразования и в процессе кристаллизации ПТФЭ инициируют сферолитообразование, характер которого меняется в зависимости от содержания наполнителя. Установлено наличие критических концентраций УДН, приводящее к искомым изменениям в надмолекулярной структуре полимера [52, 129]. Малонаполненные ультрадисперсными частицами

полимерные композиты обладают необычными эксплуатационными свойствами: их отличает сочетание достаточно высоких износостойкости и прочности при сохранении эластичности, присущей исходному полимерному материалу. Это свойство отвечает требованиям, предъявляемым к связующему, применяемому в качестве основы алмазного абразивного инструмента [213].

Таким образом, на основе анализа современных методов модификации для повышения износостойкости алмазосодержащего ПТФЭ, алмазоудержания и работоспособности инструмента на его основе, выбраны два пути модификации: первый – применение в качестве структурно-активного наполнителя ультрадисперсных неорганических веществ, и второй – введение в композит модификаторов органической природы.

В качестве наполнителя, обеспечивающего максимальное структурирование полимера, использовался β -сиалон [216, 229].

Известно, что введение в полимеры олигомерных наполнителей с активными функциональными группами позволяет решить проблему повышения прочности на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» [159]. Межмолекулярные процессы, происходящие в переходном слое, усиливают адгезионное взаимодействие в композите, что и является основной причиной его общего упрочнения. Кроме того, известно, что в технологическом цикле получения природных алмазов, в процессе заключительного этапа, так называемого липкостного обогащения, для эффективного отделения алмазов размерами от 0,2 до 2 мм от пустой породы используются вазелин, автол и его смесь с парафином, нигрол, олеиновая кислота и сырая нефть [57]. В настоящее время предпринимаются всесторонние теоретические попытки объяснить это физическое явление, однако пока нет научно обоснованного механизма прилипания алмазов к этим веществам [38].

Олигомер Флуорекс-1510 является концентратом нефтяных высокомолекулярных соединений, в основном нафтеновых кислот. Возможно, что это дополнительное обстоятельство также будет способствовать усилению

межфазного слоя между ПТФЭ и алмазными шлифпорошками природного происхождения.

Введение дисперсного наполнителя органической природы, также не изменяет последовательности технологического процесса получения алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ (рисунок 3.6).

Таблица 5.7 – Физико-механические свойства и износ композиций на основе ПТФЭ и ППА (125/100 мкм), модифицированных ультрадисперсным наполнителем [131, 213]

Материал, состав, (% масс.)	Массовый износ, мг	Прочность при разрыве σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %
ПТФЭ (60) ППА (40)	14-15	16-18	250-270
ПТФЭ (59) ППА (40) β -сиалон (1,0)	10-12	18-20	290-310
ПТФЭ (58) ППА (40) β -сиалон (2,0)	8-9	20-25	300-320
ПТФЭ (55) ППА (40) β -сиалон (5,0)	10-12	22-23	280-300
ПТФЭ (53) ППА (40) β -сиалон (2,0) Флуорекс (5,0)	8,0-8,5	16-18	250-280

Установлено, что введение в ПТФЭ β -сиалона приводит к улучшению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик КАМ

(таблица 5.7). Прочность при разрыве и относительное удлинение повышаются на 40-20%, износ композитов снижается в 1,6-1,7 раза. Найдена оптимальная концентрация ультрадисперсного неорганического модификатора, обеспечивающая максимальные значения рассматриваемых параметров – 2,0 масс.% для КАМ на основе ПТФЭ, содержащих в своей основе β -сиалон.

Установлено, что прочностные и триботехнические свойства алмазосодержащих композиций улучшаются за счет ожидаемого преобразования ленточной структуры ПТФЭ в сферолитную (рисунок 5.5).

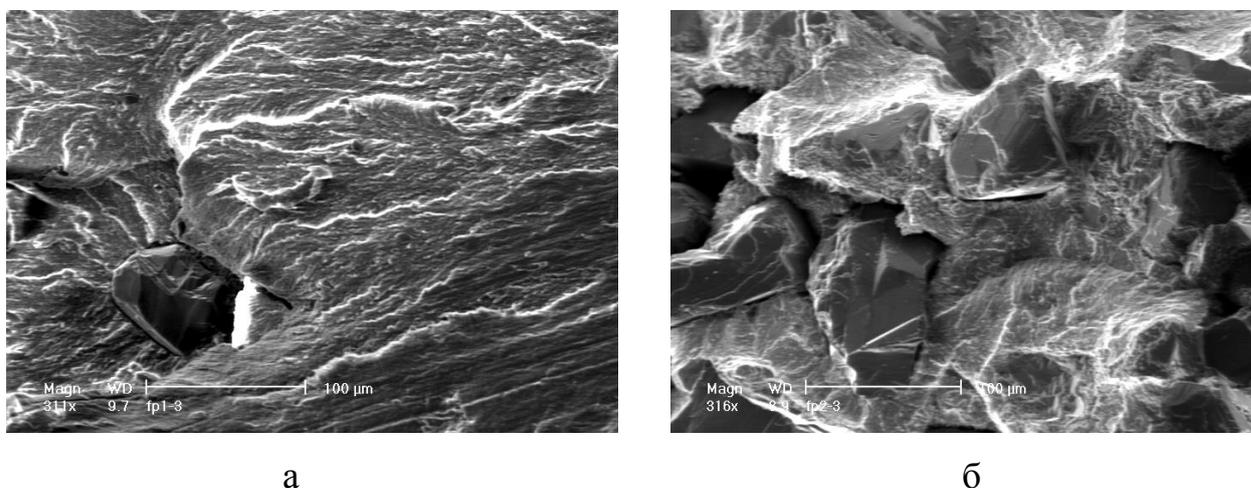


Рисунок 5.5 – Надмолекулярная структура КАМ на основе ПТФЭ, модифицированного β -сиалоном, содержащий ППА зернистостью 125/100мкм

На рисунке 5.5 а видно, что при введении в ПТФЭ, совместно с ППА, частиц УДН наблюдается рост качественно сформированных сферолитов, радиальные составляющие которых сходятся к алмазной частице. Однако крупные частицы ППА образуют агрегаты, что сопровождается их непосредственным контактом при этом, естественно, происходит неполное их взаимодействие с полимером (рисунок 5.5 б). Действительно, в массе связующего наблюдаются микроразрывы в сплошности композита, происходит расслаивание компонентов на границе раздела фаз и снижается алмазоудержание.

С этими данными согласуются значения изменения плотности модифицированных УДН алмазосодержащих композиций, которая снизилась, по

сравнению с ненаполненными неорганическим наполнителем составами, содержащими ППА 125/100 и 80/63 мкм, на 6 и 3%, соответственно (таблица 5.8). Незначительное, на 2%, повышение плотности модифицированного алмазосодержащего связующего наблюдается для композиции, содержащей в своем составе алмазные порошки самой мелкой зернистости – 50/40 мкм, состав, который демонстрирует и улучшение параметров работоспособности (таблица 5.9).

Таблица 5.8 –Плотность модифицированных КАМ на основе ПТФЭ

Состав композита, масс.%,		Плотность, г/см ³
ПТФЭ		2,16
ПТФЭ	(98)	2,25
β-сиалон	(2)	
ПТФЭ	(60)	2,49
ППА 80/63 мкм	(40)	
ПТФЭ	(58)	2,44
β-сиалон	(2)	
ППА 80/63 мкм	(40)	
ПТФЭ	(60)	2,26
ППА 50/40 мкм	(40)	
ПТФЭ	(58)	2,31
β-сиалон	(2)	
ППА 50/40 мкм	(40)	
ПТФЭ	(60)	2,42
ППА 125/100 мкм	(40)	
ПТФЭ	(58)	2,28
β-сиалон	(2)	
ППА 125/100 мкм	(40)	

Так как реальные инструментальные материалы, ввиду неоднородности структуры, наличия пор, трещин, неравномерного распределения внутренних напряжений, являются анизотропными, в процессе трения возникает вероятность отрыва и среза алмазных зерен из прочного связующего материала [213].

Таблица 5.9 – Работоспособность абразивного инструмента на основе ПТФЭ и ППА в количестве 40 масс.%, содержащего модифицирующие добавки в виде неорганического и комплексного наполнителей [213]

№	ППА, мкм	Состав композита, масс.%	q_v , мг/см ³	R_a , мкм		A, см ³ /мин
				начальная	конечная	
1	80/63	ПТФЭ (60)	25,5	1,3-1,4	0,45	0,01
2	80/63	ПТФЭ (58) β-сиалон (2)	33,6	1,3- 1,4	0,50	0,007
3	80/63	ПТФЭ (53) β-сиалон (2) Флуорекс (5)	24,9	1,3-1,4	0,36	0,01
4	50/40	ПТФЭ (60)	78,2	1,3- 1,4	0,45	0,003
5	50/40	ПТФЭ (58) β-сиалон (2)	50,7	1,3-1,4	0,45	0,005
6	50/40	ПТФЭ (53) β-сиалон (2) Флуорекс (5)	25,1	1,3-1,4	0,34	0,007
7	125/100	ПТФЭ (60)	40,5	1,3-1,4	0,60	0,01
8	125/100	ПТФЭ (58) β-сиалон (2)	46,5	1,3-1,4	0,70	0,01
9	125/100	ПТФЭ (53) β-сиалон (2) Флуорекс (5)	32,4	1,3-1,4	0,60	0,015

Действительно, несмотря на существенное улучшение прочности и износостойкости модифицированной β -сиалоном алмазосодержащей композиции на основе ПТФЭ, показатель, характеризующий динамическую прочность закрепления алмазов в связующем – удельный расход алмазов, в случае использования алмазных порошков крупных зернистостей 125/100 мкм и 80/63 мкм повышается на 15-30% (таблица 5.9).

Таким образом, введение УДН в алмазосодержащий композит на основе ПТФЭ традиционно привело к повышению прочностных и триботехнических характеристик материала, однако этого недостаточно в случае разработки инструментальных материалов, так как преобразование надмолекулярной структуры полимера не способствовало повышению прочности закрепления алмазных зерен в связующем и работоспособности инструмента.

Установлено, что совместное введение в ПТФЭ ультрадисперсного неорганического и органического наполнителей сохраняет уровень полученных при введении УДН трансформаций надмолекулярной структуры и прочностных характеристик (таблица 5.7). Кроме того, введение комплексного наполнителя (КН), по сравнению с материалами на основе алмазосодержащего полимера, модифицированного только ультрадисперсным неорганическим наполнителем, привело к восстановлению частично потерянной работоспособности инструмента, содержащего ППА зернистостью 80/63 мкм. Также происходит повышение в 1,4 раза производительности и уменьшение в 2 раза удельного расхода алмазов у инструмента с ППА 50/40 мкм, повышение в 1,5 раза эксплуатационных характеристик кругов, содержащих самые крупные алмазные частицы – 125/100 мкм (таблица 5.9).

Установлено, что материал на основе ПТФЭ, содержащий алмазный и комплексный наполнитель (КН), характеризуется в 1,2-1,7 и в 3-5 раза большей износостойкостью, по сравнению с алмазосодержащими композитами на основе чистого ПТФЭ, а также модифицированного неорганическими наполнителями, при обработке стальных и камнецветных поверхностей, соответственно [139, 140, 143] (рисунок 5.6).

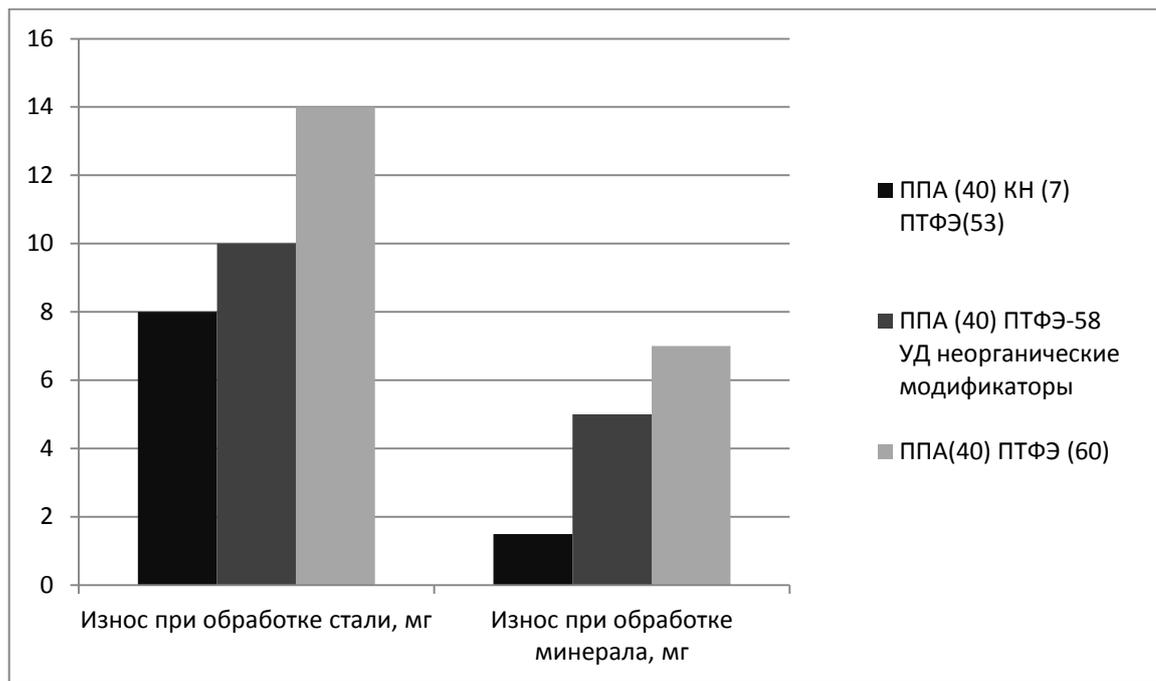
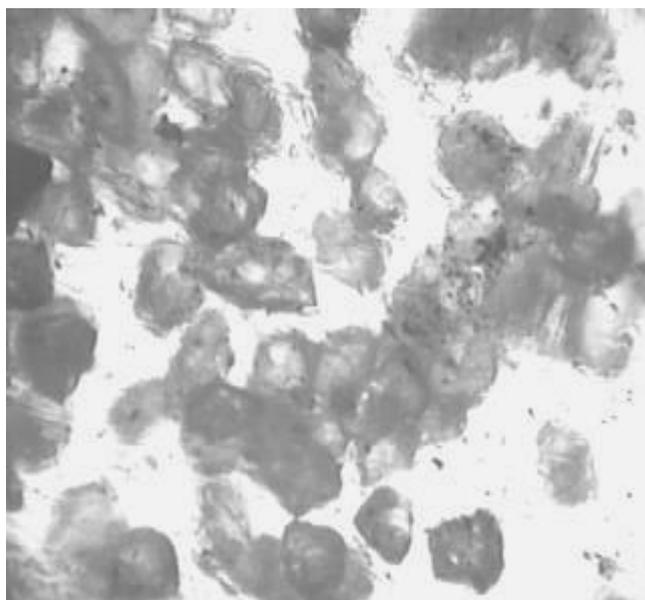
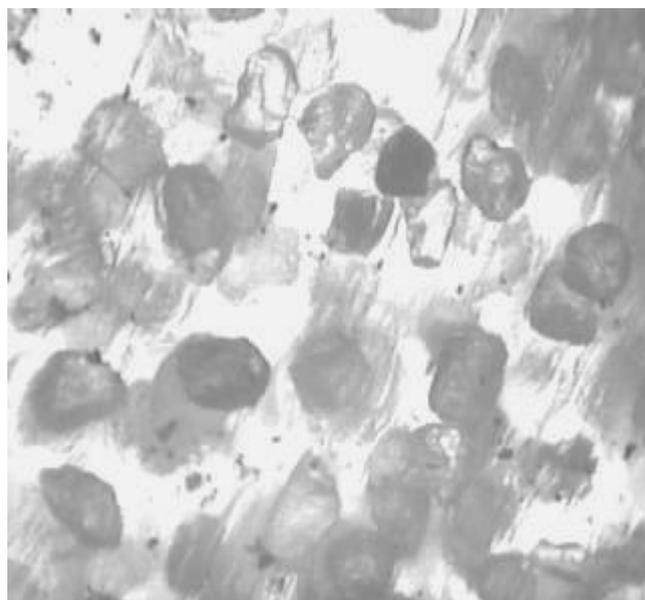


Рисунок 5.6 – Износ алмазосодержащих композитов на основе ПТФЭ



а



б

Рисунок 5.7 – Фотографии рабочих поверхностей инструмента на основе модифицированного комплексным наполнителем (КН) ПТФЭ, содержащего ППА зернистостью 125/100 мкм: **а)** после 1 часа эксплуатации; **б)** после 2-х часов эксплуатации.

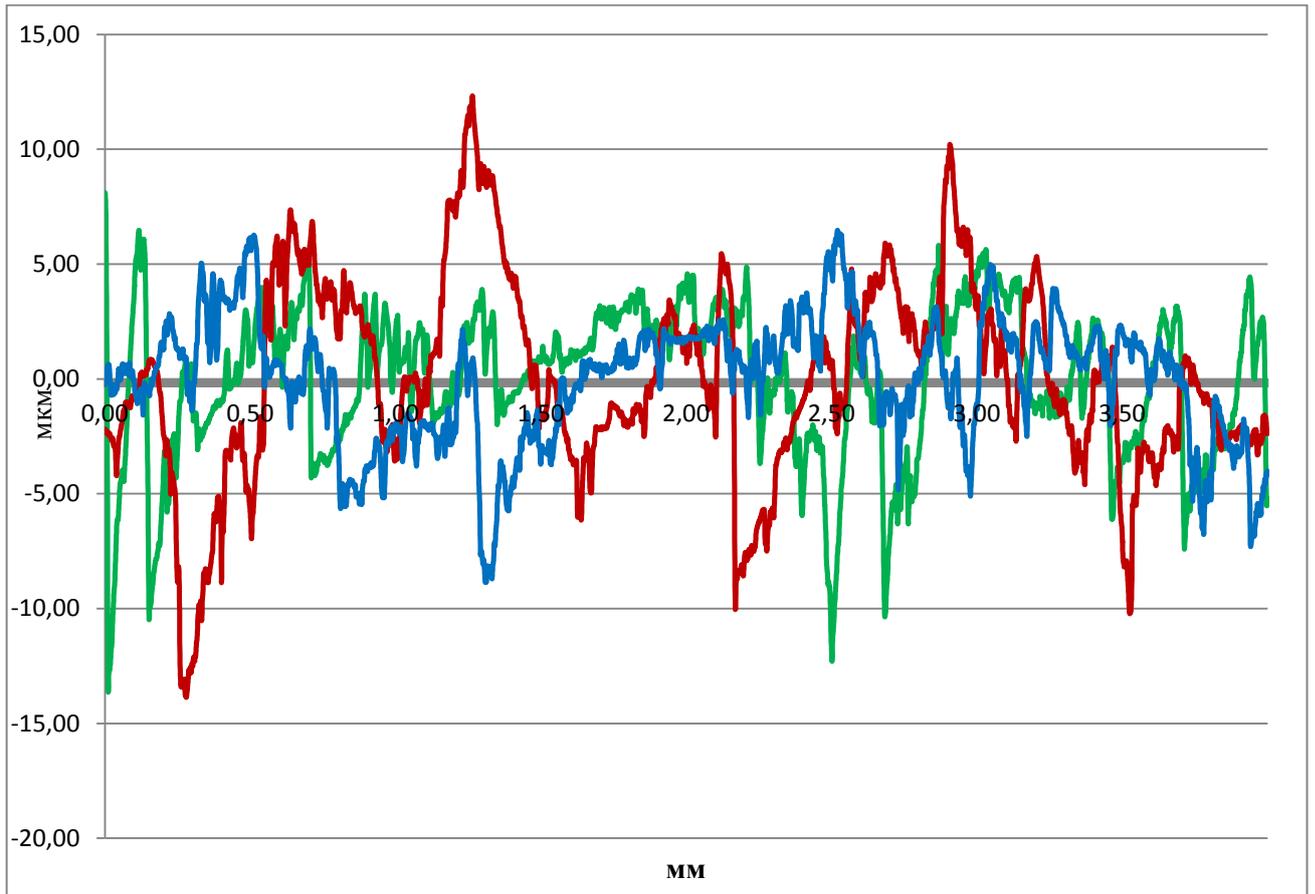


Рисунок 5.8 – Поперечные профили рабочей поверхности инструмента на основе модифицированного комплексным (КН) наполнителем ПТФЭ, содержащего ППА зернистостью 125/100 мкм: синий – исходная поверхность; красный – после 1 часа эксплуатации; зеленый – после 2-х часов эксплуатации.

Таким образом, показано, что при эксплуатации композита, хорошо закрепленные в полимерной матрице зерна остаются на ее поверхности и производят полезную работу при шлифовании (рисунок 5.7).

Анализируя полученные результаты и микрогеометрию рабочей поверхности инструментов из алмазосодержащих композитов, модифицированных КН, показано, что шлифование, благодаря высокой износостойчивости и большой прочности алмазоудержания режущих зерен в связке, длительное время осуществляется в режиме самозатачивания. Так, на приведенных профилограммах на рисунке 5.8 видно, что высоты неровностей в процессе шлифования распределены практически равномерно по рабочей поверхности. Наблюдается небольшое сглаживание профиля относительно исходного в процессе эксплуатации, высота неровностей незначительно снижается от ~ 25 до ~ 20 мкм (рисунок 5.8). По-видимому, в процессе шлифования при непрерывном снижении уровня связки с износом режущих зерен, изменяется количество как выступающих, так и выпавших, вдавленных и заглаженных полимером зерен, смена которых происходит с интенсивностью, соответствующей износостойкости полимера-основы. Инструмент на модифицированном связующем, изнашиваясь в процессе абразивной обработки, сохраняет на своей поверхности частично отработавшие зерна, и последовательно обнажает новые выступы и режущие грани алмазных зерен. Поэтому микрогеометрия рабочей поверхности регулярно многократно восстанавливается в процессе эксплуатации инструмента и практически сохраняется (рисунок 5.8).

Для сравнения на рисунке 5.9 приведены поперечные профилограммы рабочей поверхности инструмента на основе обычной связки – ПТФЭ, без модификаторов. Как видно из графиков, наблюдается существенное сглаживание профиля относительно исходного в процессе эксплуатации, высота неровностей снижается практически втрое – от ~ 45 до ~ 15 мкм.

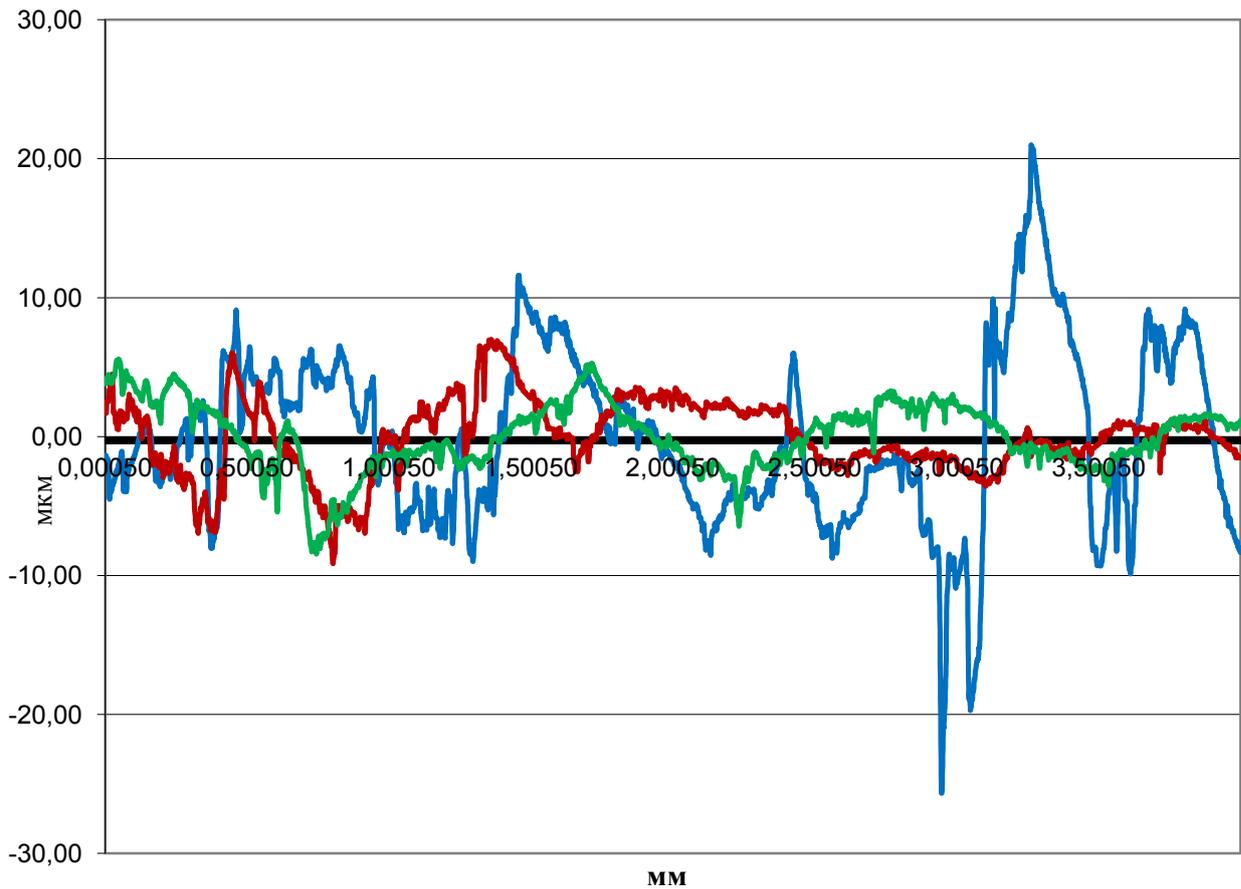


Рисунок 5.9 – Поперечные профили рабочей поверхности инструмента на основе обычного ПТФЭ, содержащего ППА зернистостью 125/100 мкм: синий – исходная поверхность; красный – после 1 часа эксплуатации; зеленый – после 2-х часов эксплуатации.

Таким образом, правильно подобранный состав связки, при прочих равных условиях, обеспечивает прочность закрепления, соответствующую усилиям резания, стремящимся вырвать зерно из матрицы. Это приводит к тому, что масса выпавших зерен в результате эксплуатации алмазного шлифовального инструмента на основе ПТФЭ становится минимальной.

Так, в результате проведенных исследований определен состав композита инструментального назначения, который обладает прочностью, износостойкостью, и наиболее высокими значениями эксплуатационных показателей: β -сиалон – 2 масс.%, Флуорекс – 5 масс.%, ППА – 40 масс.%, ПТФЭ – остальное.

Показано, что повышение износостойкости алмазосодержащих материалов на основе ПТФЭ, модифицированных комплексным наполнителем, происходит, в том числе, в результате упрочняющего действия органического модификатора [131, 213].

На рисунке 5.10 приведена надмолекулярная структура полученного алмазосодержащего композиционного материала на основе ПТФЭ, содержащего КН. Видно, что введение Флуорекса не изменяет картину поверхности скола алмазосодержащего ПТФЭ, модифицированного β -сиалоном; структура композита представляет собой сферолитную надмолекулярную структуру, имеющую достаточно совершенный характер. Наблюдается равномерность распределения алмазных частиц в композите с минимальной степенью расслаивания.

На рисунках 5.11 и 5.12 приведены результаты исследования образца на основе ПТФЭ, модифицированного комплексным наполнителем, содержащего ППА зернистостью 125/100 мкм, проведенные методом атомно силовой микроскопии в полуконтактном режиме методом фазового контраста.

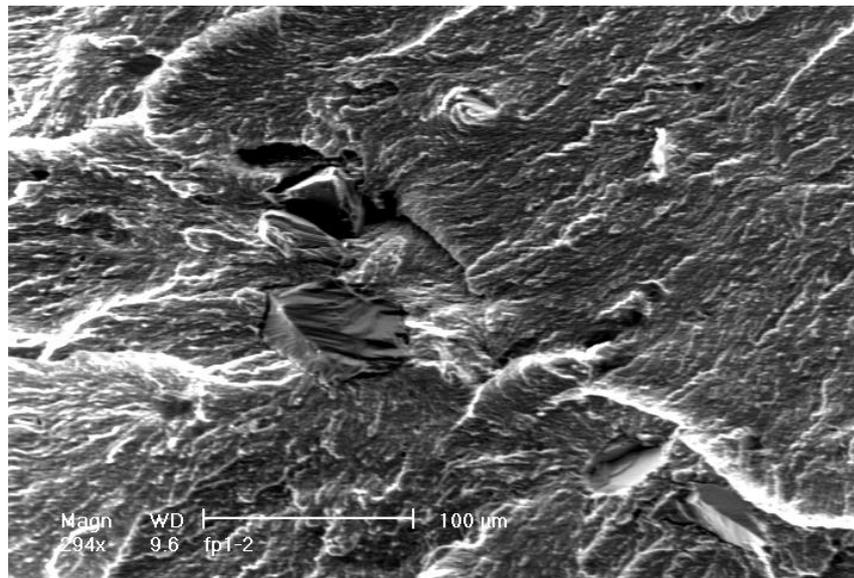
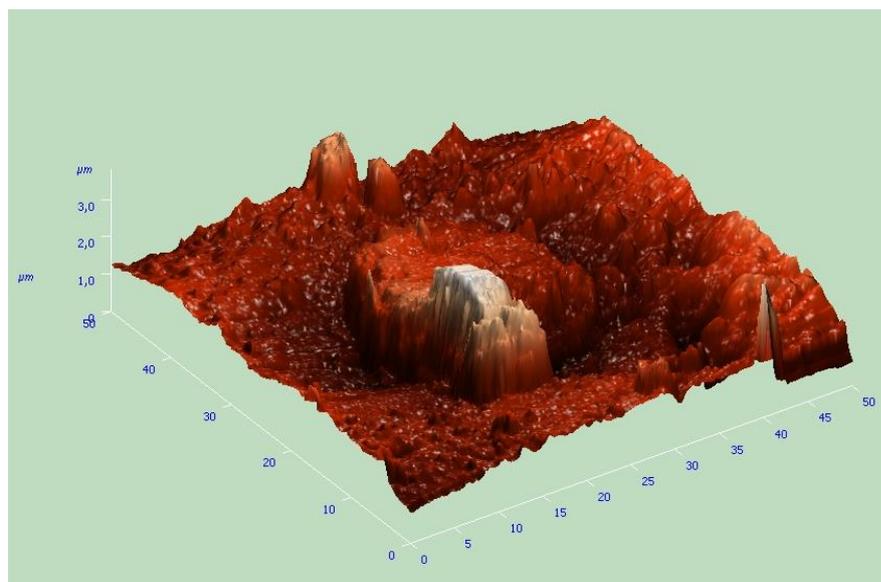
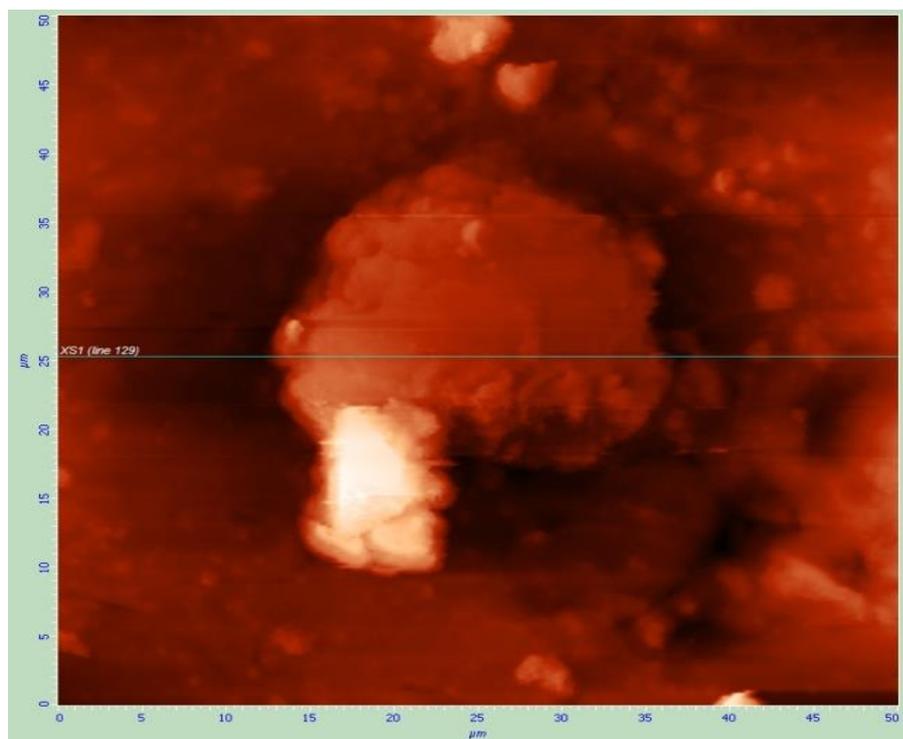


Рисунок 5.10 – Надмолекулярная структура композиционного алмазосодержащего материала на основе ПТФЭ, модифицированного комплексным гибридным наполнителем.



а



б



в

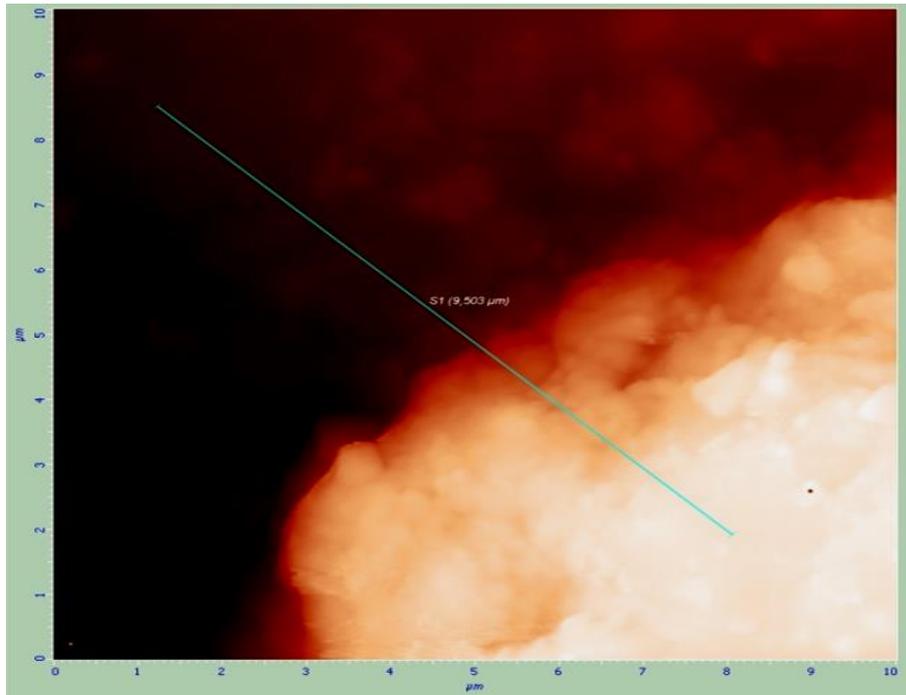
Рисунок 5.11 – АСМ снимки образца ПТФЭ-КН-ППА 125/100 мкм: а) трехмерное изображение рельефа поверхности; б) изображение рельефа поверхности с указанием сечения (размер скана 50x50 мкм²); в) профиль сечения, проведенного на рельефе поверхности.

В трехмерном изображении рельефа поверхности композита видно, что алмазная частица выступает над поверхностью полимерной основы на ~ 4 мкм (рисунок 5.11 а, б, в). Более детальное рассмотрение области межфазной границы между связующим и алмазной частицей показало сплошность композита в переходной зоне и отсутствие разрыва между кристаллическим наполнителем и полимерной матрицей-основой (рисунки 5.11 б и 5.12 а, б).

Известно, что эффективность введения органических добавок с электроноакцепторными функциональными группами в ПТФЭ для создания гибридных износостойких связующих характеризуется образованием прочных переходных слоев. Так, в местах контакта с органическим модификатором наблюдалось разветвление и прорастание фибрилл ПТФЭ в аморфную матрицу Флуорекса, на основании чего не исключалась возможность адсорбционного взаимодействия полимера и наполнителя на границе раздела фаз [56, 129, 132].

По видимому, добавляемая в алмазосодержащую композицию на основе ПТФЭ олигомерная добавка концентрируется как в межсферолитном пространстве, и этим скрепляет образованные при введении УДН надмолекулярные образования, так и вдоль граней частиц кристаллической (алмазной) добавки, что дополнительно упрочняет сформированные в процессе переработки на ее поверхности межфазные слои.

Действительно, Флуорекс – вещество углеродной природы, и потому стремится заполнить промежутки между полярным ПТФЭ и не полярным алмазом, на основании чего можно предполагать усиление адгезии между компонентами. В результате этого формируется псевдосетчатый износостойкий каркас с эластичной и прочной зоной вокруг алмазных частиц, упруго удерживающий алмазные зерна в процессе эксплуатации инструмента.



а



б

Рисунок 5.12 – АСМ снимки образца ПТФЭ-КН-ППА 125/100 мкм:
а) изображение рельефа поверхности (размер скана 10×10 мкм²); б) профиль сечения, проведенного на рельефе поверхности.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований открываются новые возможности и подходы к использованию компатибилизаторов неорганической и органической природы при создании износостойких полимерных алмазосодержащих материалов на полиолефиновой основе, которые позволяют смену неблагоприятного износа инструмента на работу в режиме самозатачивания.

Обзор полученных результатов исследований особенностей износа при шлифовании алмазным инструментом на полиолефиновой основе позволяют сделать следующие выводы:

- показано, что для реализации принципа самозатачивания инструментов на основе композитов, характеризующихся отсутствием между алмазом и полимером-основой связей химического типа, необходимо тщательное определение рациональной зернистости и концентрации ППА в их составе;

- выявлено, что все композиционные материалы на полиолефиновой основе, содержащие ППА от 40 до 125 мкм в концентрации от 20 до 40 масс.%, в большей или в меньшей степени, являются работоспособными, и, таким образом, подтверждено их основное функциональное назначение – возможность использования в качестве эффективных шлифовальных материалов;

- 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 связующее, характерного для композитов ПТФЭ - ППА 50/40 мкм (40 масс.%) и СВМПЭ - ППА 63/50 мкм и 125/100 мкм (10 масс.%) и до самозатачивания, характерного для композитов 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.%) (рисунок 5.13 а, б, в).

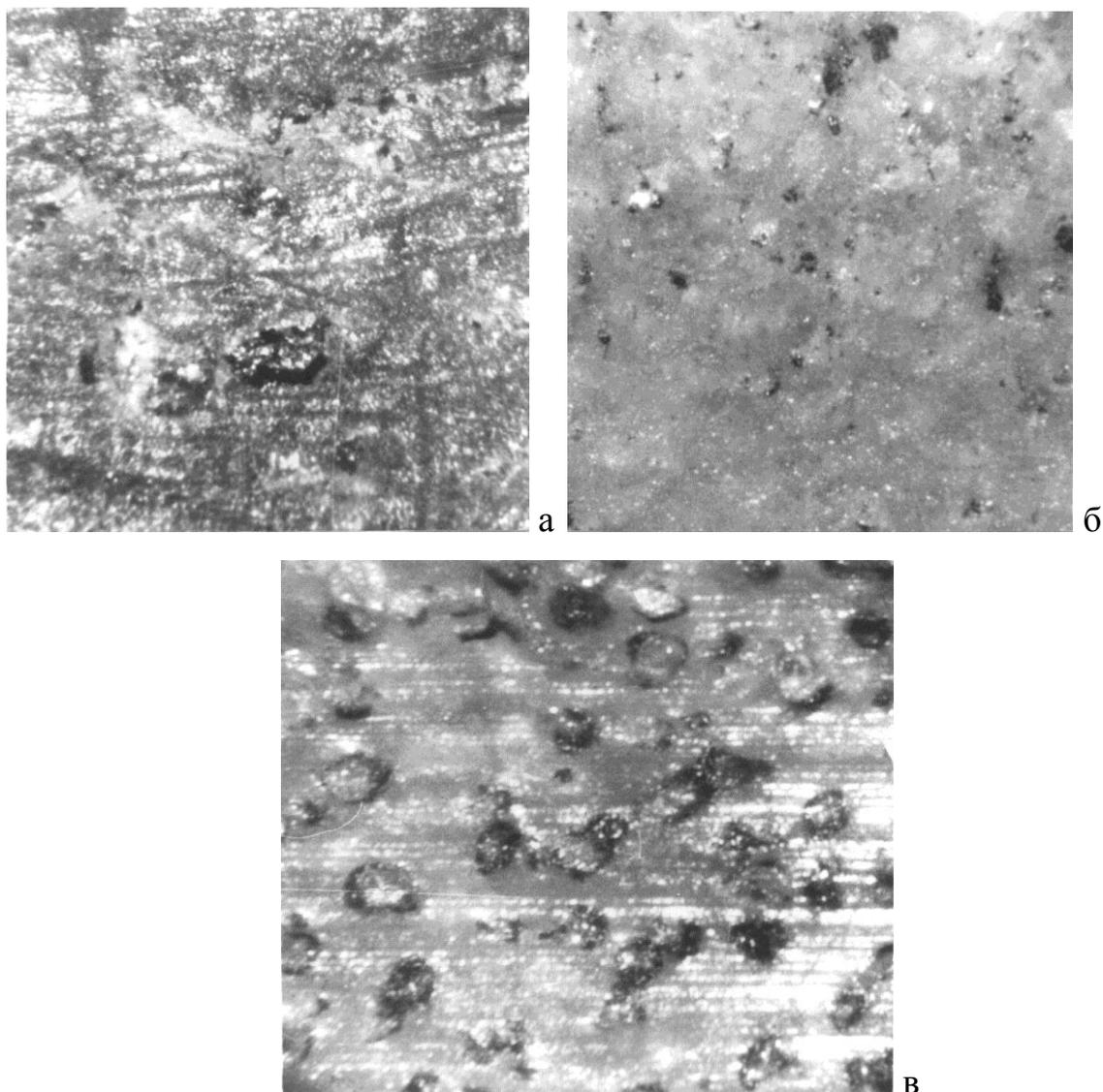


Рисунок 5.13 – Вид типичных рабочих поверхностей инструментов на основе алмазосодержащих полиолефиновых связующих:

а) сглаженная, при преждевременном выкрашивании алмазных частиц из связующего, инструментальная поверхность; б) сглаженная инструментальная поверхность, при отсутствии алмазных частиц и затупленная, полученная в результате вдавливания зерен в полимерное связующее; в) работоспособная инструментальная поверхность, характеризующаяся устойчивостью рельефа и самозатачиванием

Таким образом, показано, что правильно подобранная, соответственно размеру и концентрации алмазного наполнителя природного происхождения, аморфно-кристаллическая полимерная связка низкой адгезии способна, до определенного момента, надежно фиксировать и удерживать, и далее, при трении, обеспечивать своевременное обновление поверхности инструмента «свежими» алмазными частицами из объема алмазосодержащего рабочего слоя (рисунок 5.13 в и 5.14).

В главе 4 было показано, что раздробленные кристаллы природного алмаза с неровной, развитой поверхностью и разнообразной неправильной формой способствуют формированию в контактной зоне переходных слоев усложненной структуры. Они при приложении нагрузки выступают как псевдосетчатый каркас, механически сдерживающий каждую алмазную частицу в процессе эксплуатации инструмента.

Показано, что роль связующего в реализации режима самозатачивания, базируется на способности полиолефиновой основы в процессе шлифования удерживать алмазные зерна при контактных деформациях, и вследствие сохраненных упруго-деформационных свойств, перемещать и выталкивать их из глубины алмазосодержащего слоя инструмента на его рабочую поверхность (рисунок 5.14).

Таким образом, получение композиционного алмазосодержащего материала с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами может быть достигнуто при использовании связующего с гибкой топологической структурой. Такая структура способна релаксировать напряжения в граничном слое при контакте с алмазными частицами, проявляющими, как было установлено, свою активность по отношению к полиолефинам. Активность дисперсного минерального кристаллического наполнителя природного происхождения по отношению к полиолефинам подтверждена повышением механических характеристик высоконаполненных композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, влиянием их на структурообразование связующего, а также стабильным проявлением основных функциональных свойств в процессе шлифования.

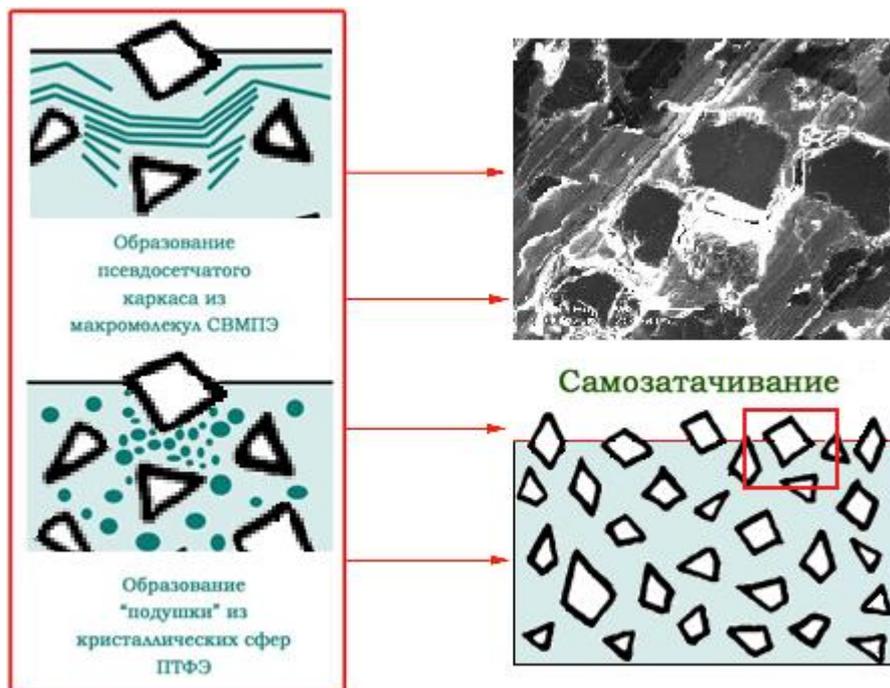


Рисунок 5.14 –Динамическая устойчивость ППА в ПТФЭ и СВМПЭ

Таким образом, впервые установлено, что роль и степень влияния порошков природных алмазов, вводимых в матрицу с минимальными адгезией и смачивающей способностью, при создании износостойких материалов абразивного назначения является весьма многосторонней.

В работах [169, 170] анализом РЭМ-фотографий зерен шлифпорошков алмаза было установлено, что зерна шлифпорошков из синтетических алмазов имеют округлую форму, тогда как большинство зерен из шлифпорошков природных алмазов – пластинчатую и игольчатую, только иногда встречаются кристаллы с четкой огранкой и с острыми ребрами. Кроме того, было установлено, что у синтетических алмазных шлифпорошков изометричность зерен (в %) существенно выше, чем у природных [171]. Показано, что шлифпорошки зернистостью от 40 до 300 мкм синтетического и природного алмаза отличаются между собой по значениям почти всех морфометрических характеристик, таких как: Feret- удлинение, форм-фактор фактической проекции, шероховатость зерен, внешняя удельная поверхность и количество режущих кромок. Данные характеристики шлифпорошков природных алмазов оказались

выше, чем у синтетических алмазов, что свидетельствует о том, что природные алмазные частицы имеют более неправильную форму. Особенно существенное различие для алмазных синтетических и природных алмазных порошков зернистостью 125/100 мкм установлено в количестве их режущих кромок.

Таким образом, на основании выявленной в работах [169, 170, 171] значительной разницы и превосходства природных алмазов практически по всем морфометрическим характеристикам, можно констатировать, что дисперсные зерна природных алмазов характеризуются более развитой формой, топографией поверхности, шероховатым контуром частиц с микро- и субмикровыступами. Развитая поверхность алмазных частиц позволяет в процессе переработки сформировать упорядоченный межфазный слой вокруг каждой топографически сложной алмазной частицы, следствием чего является структурирование полиолефинов, в которое вовлекается больший объем полимера, поэтому в результате получается достаточно однородный по своей макроструктуре, износостойкий материал. Действительно, созданные материалы содержат прочно связанные полимерной средой алмазные зерна и потому демонстрируют стабильные показатели работоспособности.

Кроме того, наличие большего количества режущих кромок у природного алмаза, как самостоятельных царапающих обрабатываемые поверхности элементов, также отвечает за полученный высокий уровень работоспособности алмазного инструмента на полиолефиновой основе.

В результате, на основе комплексного подхода, а именно: определения параметров технологии получения, физико-механических, триботехнических свойств, состава, структуры создаваемых алмазосодержащих материалов и, в конечном итоге, эксплуатационных характеристик инструментов на их основе, решена проблема создания нового класса 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

С ростом научно-технического прогресса вырастают требования к точности, износостойкости и долговечности деталей машин, что приводит к постоянному росту применения на финишной обработке операции шлифования [68]. Необходимость повышения производительности и качества шлифования, в результате применения технологических мероприятий при обработке труднообрабатываемых поверхностей различной природы, тесно связано с совершенствованием алмазного инструмента, получением и поддержанием устойчивого качества его режущих кромок и требуемой геометрической стойкости формы профиля.

Показано, что способность полиолефиновых связок к упругим макро- и микродеформациям в сочетании с порошками природных алмазов, обладающих высокой абразивной способностью, открывает дополнительные технологические возможности повышения эффективности процессов шлифования.

6.1 Апробация алмазного инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ в производственных условиях и разработка практических рекомендаций для его применения

В настоящее время размерная обработка, производимая абразивными инструментами, играет в промышленности весьма важную роль. Так, получение практически каждой детали связано напрямую или косвенно с каким-либо процессом массового микрорезания.

С целью определения уровня эксплуатационных возможностей разработанных инструментов на основе полиолефинов, содержащих порошки природных технических алмазов, испытания проводились на базе предприятий

которые, с целью получения готовой продукции, используют соответствующее оборудование и серийно выпускаемые инструменты.

Проведенная опытно-промышленная апробация инструментов, в основном, подтвердила и дополнила результаты лабораторных исследований.

Так, повышение производительности технологического процесса обработки минералов инструментом типа К ГОСТ 2424-83 было обеспечено за счет совмещения операций предварительного и чистового шлифования.

Круги испытывались в производственных условиях при обработке-шлифовании деталей типа тел вращения из минералов, кости с твердостью от 2,5 до 6,5 единиц по шкале Мооса и плотностью от 2,0 до 3,2 г/см³. Ранее, до использования разработанного инструмента на основе алмазосодержащего ПТФЭ, процесс получения готового изделия заключался в последовательной смене инструмента при выполнении ряда операций: обдирка, предварительное, окончательное шлифование, полирование.

Применение инструмента формы А8 на основе ПТФЭ, содержащего ППА зернистости 125/100 мкм, позволило сократить вдвое количество производимых операций. Конечный результат обработки по качеству обработки соответствовал требуемому. Отзыв о проведенных опытно-промышленных испытаниях инструмента типа К ГОСТ 2424-75 приведен в акте внедрения (Приложение 1).

Действительно, фактическое сокращение производственного цикла по времени, а значит повышение производительности процесса вообще, объединением предварительной и окончательной обработки заготовок в одну операцию, при требуемом конечном качестве безусловно связано с установленной в настоящей работе важной ролью связующего, удерживающего целые алмазные зерна, а затем, при снятии нагрузки, выталкивающего сколотые и новые частицы, сменяющие старые при износе самого полимера. Кроме того, установлено, что композиты на полиолефиновых связках, наполненные алмазными частицами, обладают низким коэффициентом трения от 0,36 до 0,48 [143, 145], что способствует дополнительному выглаживанию микронеровностей на обрабатываемой поверхности. Таким образом, основная часть припуска

сошлифовывается с высокими показателями производительности, крупнозернистым абразивным слоем, а оставшаяся часть – доводится рабочей поверхностью связки с менее насыщенным алмазами, рабочим слоем. Эти процессы, сменяя друг друга, в совокупности приводят к эффективной и экономичной обработке, в том числе, поверхностей вязких и хрупких минералов различной твердости как плоского, так и сложного профилей (Приложение 1).

Таким образом, антифрикционные, физико-механические свойства, присущие полиолефинам определяют высокую степень эффективности реализации режущих свойств алмазных зерен и в равной мере оказывают влияние на процесс диспергирования поверхностного слоя обрабатываемого материала и, в конечном итоге, на качество готовой поверхности изделия.

Установлено, что алмазный инструмент на полиолефиновой основе обеспечивает шероховатость всех типов обрабатываемых материалов в диапазоне от 0,3 до 0,7 мкм, что показано в настоящей работе (Глава 5), отражено в актах внедрения (Приложения 1 и 2) и полностью соответствует требованиям руководящего технического материала (РТМ) [166].

Установлено, что поверхностные дефекты в виде шлифовочных прижогов и трещин как на металлических, так и на минеральных поверхностях, достаточно характерные для процессов такого рода, отсутствуют (рисунок 6.1), в том числе, в условиях сухого трения стали (продолжительность процесса шлифования в условиях сухого трения – 5 минут). Видно, что в процессе обработки полностью удалены глубокие риски-порезы, образованные на предшествующих операциях.

Так, на приведенных фотографиях готовых художественных изделий видно, что и ровная поверхность и кромки обработанного достаточно твердого и хрупкого минерала – нефрита, формируются качественно, без зазубрин и выкрашиваний, по которым наблюдался брак при обработке обычно применяемым инструментом (Приложения 1, 2 и 3).

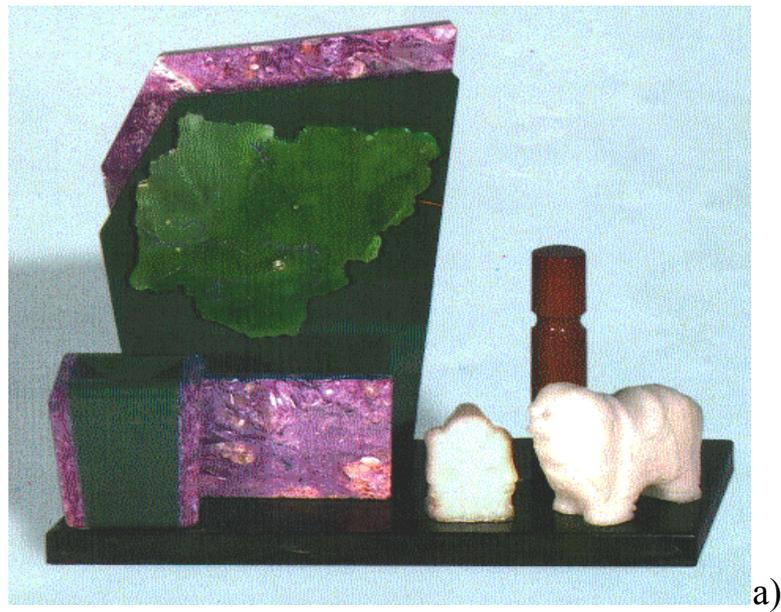


Рисунок 6.1 – Фотографии готовых изделий, полученных с применением разработанных алмазных инструментов: а) подарочный мини-письменный прибор (мрамор, нефрит, чароит); б) набор ложек из серебра (нефрит, змеевик)

Так, была успешно решена технологическая проблема применения высокоэффективного алмазного шлифования-полирования твердых минералов, склонных к трещинообразованию типа нефрита, гематита и т.п. (Приложения 1, 2, 3 и 4).

Таким образом, для того, чтобы инструмент на основе ПТФЭ и СВМПЭ сохранял максимальный уровень производительности и экономичности, с реализацией присущего этому процессу эффекта самозатачивания рекомендуется обрабатывать полудрагоценные минералы с близкими к нефриту значениями плотности и твердости (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Минералы, рекомендуемые для обработки инструментом на основе алмазосодержащих полиолефинов, и их свойства [133]

Минерал	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по шкале Мооса
Нефрит	2,96	6,5
Хромдиопсид	3,30	8,0
Яшма	2,91	6,0
Агат	2,60	6,5
Родонит	3,60	6,0
Гематит	5,01	6,0

Тем не менее, разработанный инструмент на основе полиолефинов можно считать универсальным при обработке камнецветного сырья. Так, в акте внедрения (Приложение 2) указано, что инструмент на основе СВМПЭ с высокой интенсивностью производит шлифование и относительно мягких минералов типа мрамора.

Установлено, что значения удельного расхода алмазов для разработанных инструментов находятся в пределах от 20 до 24 мг/см³ и ниже, а производительность обработки от 0,01 до 0,025 см³/мин и выше [177, 213, 214, 215]. Показано, что полученные значения эксплуатационных параметров, по

меньшей мере, в 2 раза превосходят нормативные значения, указанные в соответствующем РТМ, предназначенном для определения уровня работоспособности при испытаниях инструментов на органическом связующем в заводских условиях.

Показано, что так называемая сверхгидрофобность, присущая ПТФЭ и СВМПЭ, позволяет осуществлять обработку различных материалов с использованием воды, что существенным образом не ограничивает ресурс работы разработанного инструментального материала. Так, все разработанные инструменты и в лабораторных, и в опытно-промышленных условиях характеризовались долговечностью и стабильной наработкой (то есть временем до их замены на новые). Так, например, рабочий ресурс разработанных шлифовальных материалов при обработке плоских поверхностей в среде СОЖ в 3 раза превысил этот же показатель относительно кругов, применяемых на производстве ранее (Приложение 3).

Кроме того, повышенная химическая устойчивость обоих полимеров и инертность алмазного наполнителя к агрессивным средам расширяют возможности их применения при обработке материалов с использованием практически всех смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) на водной основе, а для ПТФЭ – включая маслосодержащие жидкости.

Известно, что производительность шлифовального круга зависит от радиального давления [74, 126, 181]. В работах [178, 215] было установлено, что от силы прижима алмазного инструмента на основе СВМПЭ, ПТФЭ изменяются в сторону ухудшения значения параметров, характеризующих его работоспособность. Таким образом, для обеспечения наиболее высоких значений производительности и низкого удельного расхода алмазов рекомендуемая максимальная нагрузка на инструмент на основе СВМПЭ не должна превышать 150 Н, а на основе ПТФЭ – 200 Н [214].

Выделение тепла и, как следствие, повышение температуры контактирующих деталей является причиной появления структурных и фазовых превращений как в алмазосодержащих композиционных, так и в обрабатываемых

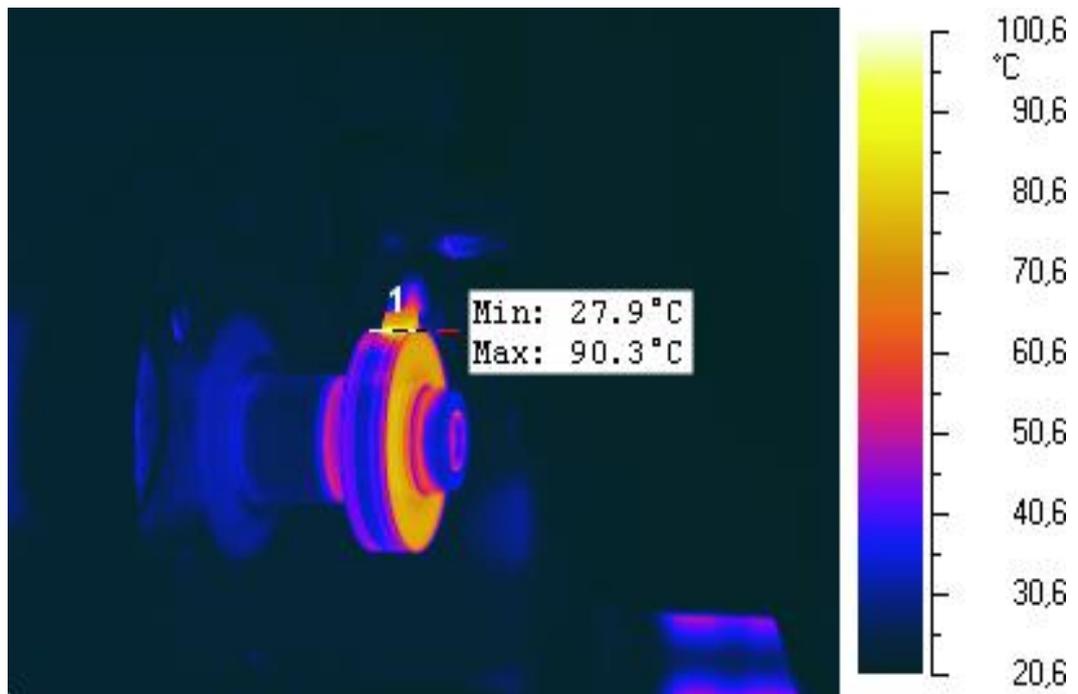
материалах, что приводит к возникновению остаточных напряжений в их поверхностных слоях, а также способствует ускоренному разрушению шлифовальных кругов [37, 85, 102, 213].

В процессе проведения исследований методом радиометрии установлено, что в условиях сухого трения максимальная температура в зоне скользящего контакта «алмазный инструмент на основе ПТФЭ – обрабатываемая поверхность» составляет 90°C , у СВМПЭ – 118°C (рисунок 6.2 а, б). При использовании СОЖ температура контакта с обрабатываемой деталью для обоих алмазосодержащих связующих не превышает 35°C (рисунок 6.3 а, б).

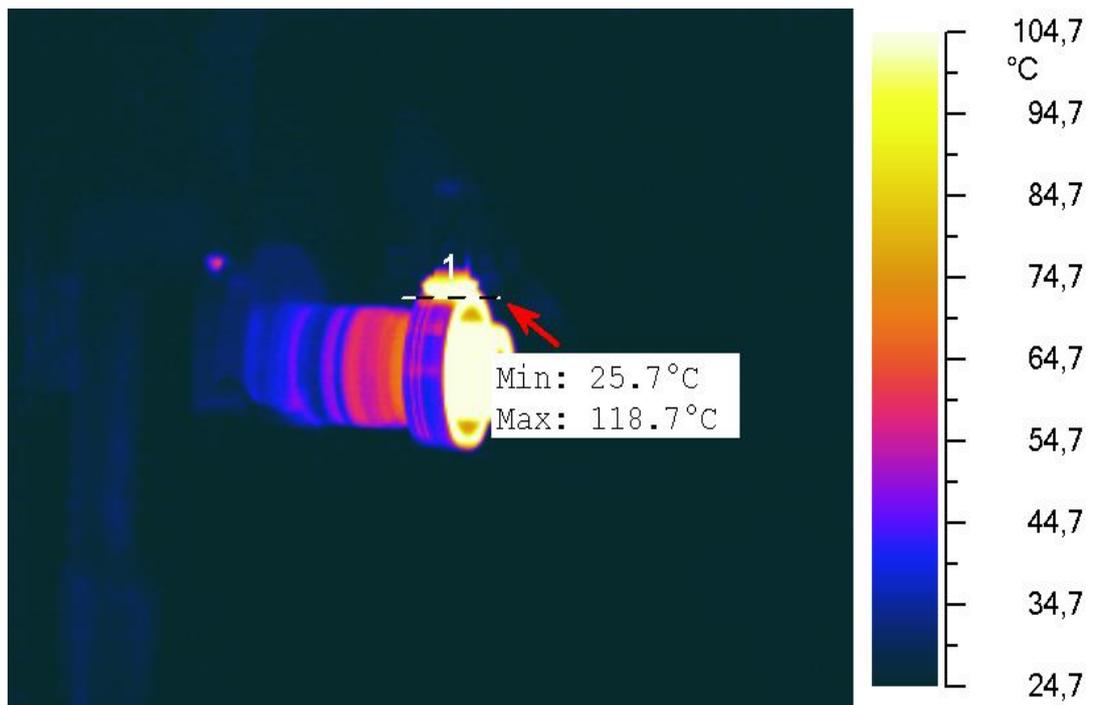
Однако, даже при небольших нагрузках, контактная поверхность при трении сильно нагревается, что может привести к повреждению и ухудшению качества и технических характеристик обрабатываемого материала и инструмента.

Как было показано (Глава 5), упругие свойства алмазосодержащего композита при действии импульсной нагрузки обеспечивают эффективную работу алмазных зерен. Особенно важно сохранение механических свойств композита при нагреве [75].

Установлено (рисунок 6.4), что модуль упругости КАМ на основе СВМПЭ уже при повышении температуры от комнатной до 40°C снижается практически в 4 раза. Далее, до температуры 100°C значение показателя снижается незначительно: от 124 до 97 МПа. Установлено, что температура 120°C является критической, так как при ее достижении происходит разупрочнение связки, что приводит к разрушению и, соответственно, потере стойкости алмазного инструмента.

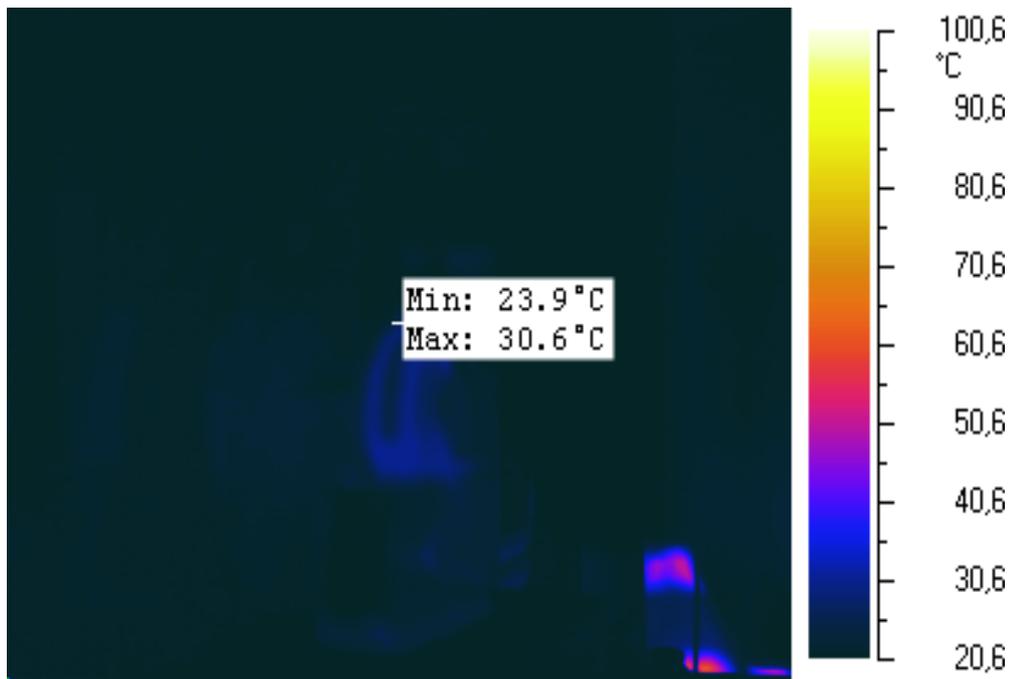


а



б

Рисунок 6.2 – Температура в зоне контакта (1) алмазного инструмента на основе:
а) ПТФЭ и б) СВМПЭ с обрабатываемым материалом (сталь) в режиме сухого
трения (продолжительность испытаний 20 мин.);



а



б

Рисунок 6.3 – Температура в зоне контакта (1) алмазного инструмента на основе а) ПТФЭ и б) СВМПЭ с обрабатываемым материалом (сталь) в среде СОЖ (вода) (продолжительность испытаний > 60 мин.)

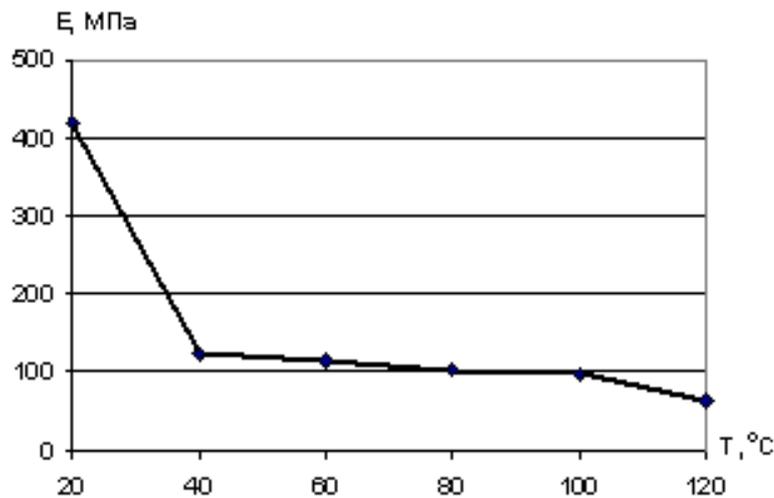


Рисунок 6.4 – Зависимость модуля упругости (E) алмазосодержащего композита на основе СВМПЭ от температуры

Таким образом, с целью исключения перегрева материалов и понижения работоспособности инструмента на полиолефиновой основе рекомендовано использование смазывающих охлаждающих технических средств (СОТС) на водной основе.

Известно, что причиной частичной или полной потери работоспособности инструментальных материалов, в том числе на основе полимерных связующих, при обработке стальных поверхностей, является так называемое засаливание. Это негативное явление является следствием образования на рабочей поверхности инструмента пленки, содержащей продукты износа как обрабатываемого, так и обрабатываемого материалов, что значительно снижает эффективность процесса шлифования [105].

Установлено, что типичный вид «засаленной» поверхности характерен при обработке стали как для алмазного инструмента на основе ПТФЭ, так и СВМПЭ (рисунок 6.5 б, г). Видно, что при обработке минерального сырья процесса затупления за счет налипания продуктов износа на рабочую поверхность шлифовального инструмента не наблюдается (рисунок 6.6 в).

В проведенных исследованиях установлена зависимость величины засаливания Δt от продолжительности t работы алмазных инструментов на

полиолефиновой основе (таблица 6.2). Установлено, что это отрицательное технологическое явление при шлифовании металлических материалов интенсивно протекает у инструментов на основе ПТФЭ, а с продолжительностью обработки усугубляется.

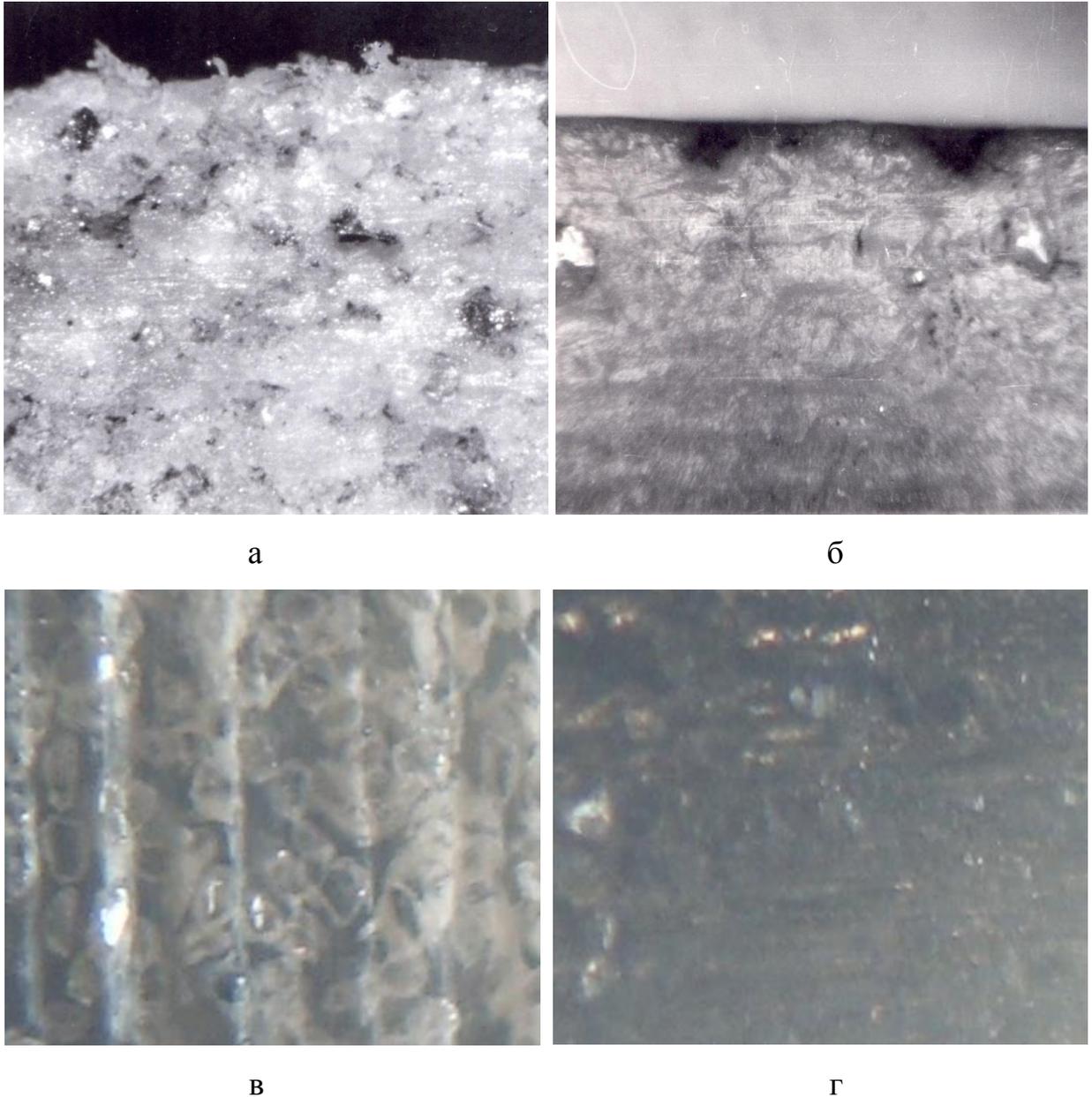


Рисунок 6.5 – Типичный вид рабочих поверхностей алмазного инструмента на основе полиолефинов а) до и б) после обработки стального контртела алмазным инструментом на основе ПТФЭ; в) после обработки минерального; г) стального, контртел алмазным инструментом на основе СВМПЭ

Таблица 6.2 – Зависимость степени засаливания и показателя удельного расхода алмазов инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ от времени обработки

Состав КАМ, мас. %	t , мин	Δm , мг	q_m , мг/Г
ПТФЭ - 60 ППА(125/100 мкм) - 40	2	2	0,0694
	5	3	0,0448
	10	3	0,0204
	20	4	0,0168
	30	5	0,0131
СВМПЭ - 70 ППА (125/100 мкм) - 30	2	1	0,1416
	5	1	0,0210
	10	2	0,0173
	20	2	0,0041
	30	2	0,0035

Установлено, что значения удельного расхода алмазов для алмазосодержащих инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ снижаются с ростом t (таблица 6.2). Действительно, частичная потеря режущих свойств инструментов в процессе шлифования стали происходит в результате «засаливания». Показано, что протекание процесса «засаливания» приводит к постепенному снижению производительности обработки стали инструментами на основе ПТФЭ, тогда как на основе СВМПЭ в начальный период шлифования инструмент на основе СВМПЭ имеет низкую режущую способность, затем, производительность шлифования возрастает и достигает значений, характерных для кругов на основе ПТФЭ при их кратковременном испытании (рисунок 6.6).

Таким образом, с целью оптимизации процесса предварительного шлифования инструмент на основе ПТФЭ следует применять при кратковременном шлифовании сталей, а инструмент на основе СВМПЭ – при длительном шлифовании минералов и сталей.

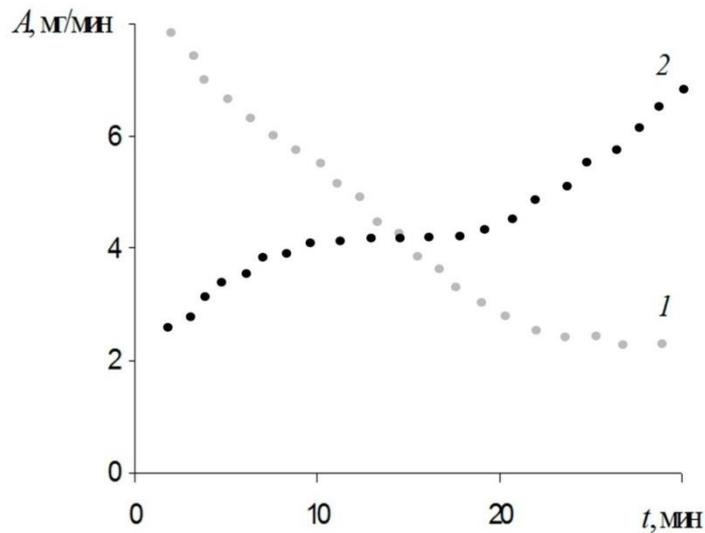


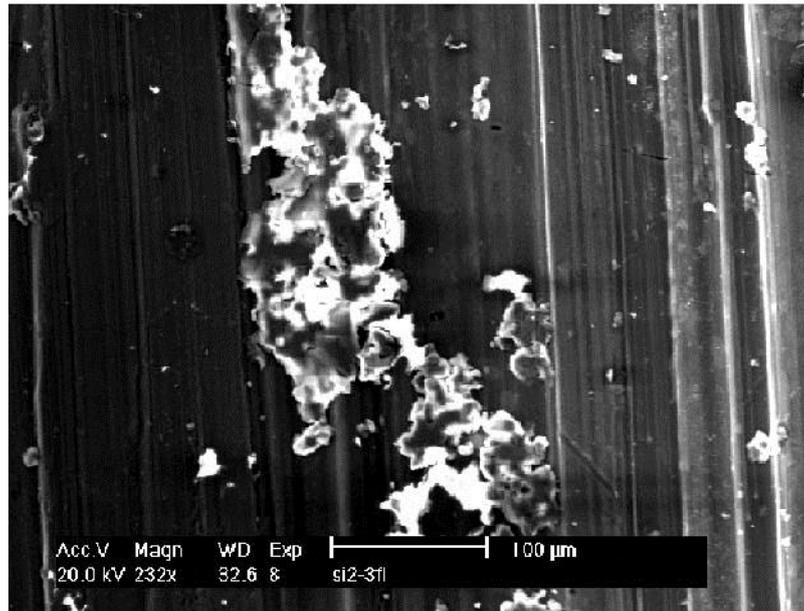
Рисунок 6.6 – Зависимость производительности процесса шлифования от времени обработки: 1 — инструмента на основе материала состава ПТФЭ - 40 масс.% ППА (125/100 мкм); 2 — инструмента на основе материала состава СВМПЭ- 30 масс.% ППА (125/100 мкм)

Для устранения «засаливания» кругов на основе ПТФЭ и СВМПЭ и смыва продуктов износа рекомендуется применять смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ).

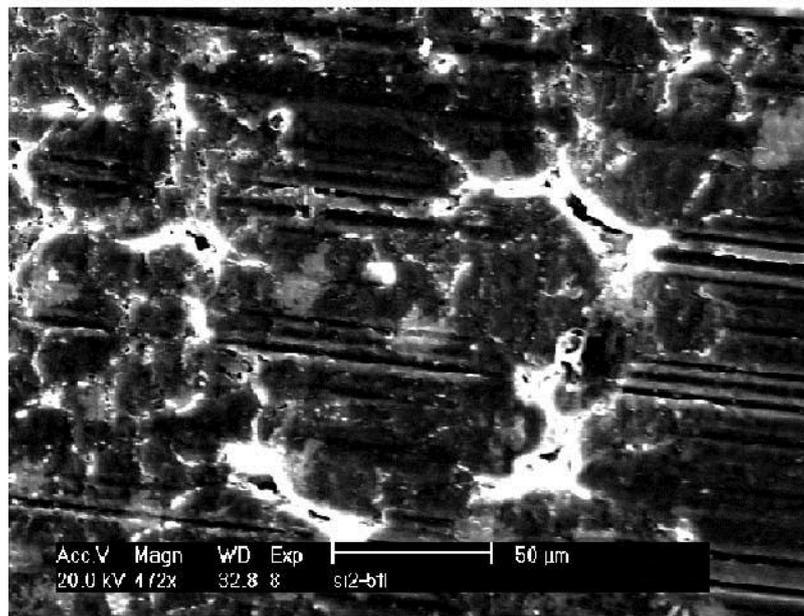
При необходимости исключения из процесса обработки охлаждающих жидкостей, рекомендуется использовать инструмент на основе модифицированного ПТФЭ.

Установлено, что введение органического модификатора приводит к увеличению количества и равномерности распределения ультрадисперсных частиц неорганического наполнителя на поверхностях трения (рисунок 6.7 а) [132]. Наличие большего количества ультрадисперсного наполнителя способствует образованию дискретных частиц шлама (рисунок 6.7 б), легко удаляемых в процессе шлифования [131, 132, 213].

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые определены технические особенности эксплуатации и разработаны практические рекомендации по применению алмазного инструмента на основе аморфно-кристаллических полиолефинов (рисунок 6.8).



А

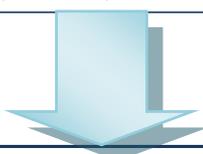


Б

Рисунок 6.7 – (А) и поверхности трения (Б) ПТФЭ, модифицированного комплексным наполнителем состава: 2 масс.% УДН + 5 масс.% флуорекса

Технологические возможности алмазного инструмента на
полиолефиновой основе

1. Производительность $A_v > 0,01-0,02 \text{ см}^3/\text{мин}$
2. Удельный расход алмазов $q_v < 20-24 \text{ мг}/\text{см}^3$
3. Использование любых СОЖ на водной основе
4. Стабильно качественная бесприжоговая обработка различных материалов – хрупких и твердых (поделочные и полудрагоценные минералы), мелких и пластичных (стали и драгоценные сплавы)
5. Обеспечение устойчивости режущего рельефа кругов и самозатачивания
6. Значительное уменьшение времени шлифования за счет совмещения промежуточных фаз обработки
7. Срок службы шлифовальных кругов (наработка) не зависит от использования СОЖ
8. Отсутствие необходимости правки
9. Возможность создания инструмента для обработки деталей типа тел вращения
10. Абсолютная физиологическая безвредность как в процессе производства, так и эксплуатации
11. Повышенный срок эксплуатации (наработки) за счет сохранения геометрической формы инструмента и износостойкости в среде СОЖ
12. Возможность изготовления и использования двухслойных шлифовальных кругов, за счет чего работоспособность их продлевается до полного износа алмазосодержащего слоя, что приводит к минимальным инструментальным остаткам, содержащим ППА
13. Пластичность алмазосодержащего ПТФЭ позволяет использовать инструмент для шлифования мелких, тонких, труднодоступных деталей.



Рекомендации по оптимизации процесса обработки абразивным инструментом
на основе полиолефинов, содержащих ППА

Обработка:

-Цветные минералы и неметаллические материалы с твердостью 5,0-8,0 единиц по шкале Мооса (на основе СВМПЭ, ПТФЭ)
-Сталь, драгоценные сплавы (на основе СВМПЭ, модифицированного ПТФЭ).

Виды шлифования:

Обдирочное:
V=50-60 м/с
Ra=2,5-5,0 мкм

Предварительное:
V=40-60 м/с
Ra=1,25-2,5 мкм

Тонкое:
V<35 м/с
Ra=0,025-0,1 мкм

Окончательное:
V=35-40 м/с
Ra=0,2-1,2 мкм

Условия эксплуатации

Нагрузка:

На основе СВМПЭ < 150 Н
На основе ПТФЭ < 200 Н

Использование СОЖ:

На основе СВМПЭ: обязательное, на водной основе
На основе ПТФЭ: без СОЖ - t < 5 мин, СОЖ на маслосодержащей и водной основе

Сухое трение (недопустимо использование СОЖ):

На основе модифицированного ПТФЭ

Рисунок 6.8 – Технические возможности и рекомендации по эффективному использованию алмазного инструмента на основе ПТФЭ и СВМПЭ

Испытания и анализ условий эксплуатации всего спектра разработанных инструментов показали, что приемлемыми для них могут считаться следующие виды шлифования: окончательного, чистового, круглого наружного и внутреннего, плоского периферией и торцом круга, бесцентрового, профильного, резьбо- и зубошлифования, а также шлифования-копирования со снятием тонких слоев обрабатываемого материала и получением деталей высокой точности и т.д.

Разработанными алмазными инструментами на полиолефиновой основе можно эффективно с высоким качеством, производительностью и низким расходом алмазного сырья обрабатывать твердые, хрупкие природные и синтетические камни, а так же другие неметаллические материалы, мягкие драгоценные сплавы и стали (рисунок 6.8).

Повышенная износостойкость и способность разработанных алмазосодержащих материалов к активному самозатачиванию позволяют осуществлять обработку материалов в непрерывном режиме, при малых и достаточно высоких скоростях (рисунок 6.8). Таким образом, отсутствие принудительной правки инструмента упрощает технологию обработки и, соответственно, повышает общую производительность, снижает трудо- и энергозатраты.

Так как разработанные алмазосодержащие композиты на основе полиолефинов отличаются высокой гидрофобностью, плотностью и однородностью, возможность проникновения СОТС на граничную поверхность контактного взаимодействия компонентов сведена к минимуму, поэтому алмазный инструмент на основе полиолефинов является работоспособным без потери долговечности в среде СОЖ (рисунок 6.8).

Необходимо отметить, что разработанные износостойкие материалы на основе алмазосодержащих полиолефинов обладают физиологической безвредностью в процессах как изготовления, так эксплуатации.

Таким образом, проведенные лабораторные и опытно-промышленные испытания показали, что технический эффект от применения шлифовального алмазного инструмента на основе кристаллизующихся термопластов

обеспечивается наличием стабильного и развитого режущего профиля при обработке материалов с различными физическими характеристиками и может считаться перспективным для широкого использования, что подтверждается актами внедрения, которые приводятся в Приложениях 1-4.

Создание новых композиционных алмазосодержащих материалов осуществлялось так же в рамках федеральной программы «Старт» фонда содействия малых предприятий в научно-технической сфере в ООО «Технопласт» (Приложение 5).

Оригинальность разработок подтверждена отзывами, приведенными в приложениях в виде актов внедрения (Приложения 1-4) и патентами РФ [143, 145]. Материалы представлены в электронном сборнике разработок СО РАН: (<http://www.sbras.nsc.ru/dvlp/rus/index.htm>), а образцы алмазного инструмента – в «Государственном хранилище ценностей РС(Я)».

6.2 Основные методические принципы создания износостойких алмазосодержащих композитов на основе полимеров низкой адгезии

Полученные результаты, представленные в главах 3, 4, 5, позволяют выработать комплексный научный подход к проблеме создания композиционных алмазосодержащих материалов на основе полиолефинов, обладающих низкой адгезией по отношению к природному алмазу (рисунок 6.9).

1. Установлено, что оптимальная с точки зрения алмазоудержания и износостойкости упорядоченная структура композитов на основе полиолефиновых связующих формируется при одновременном воздействии температуры и давления. На основании чего метод горячего прессования при создании инструментальных материалов является приоритетным.

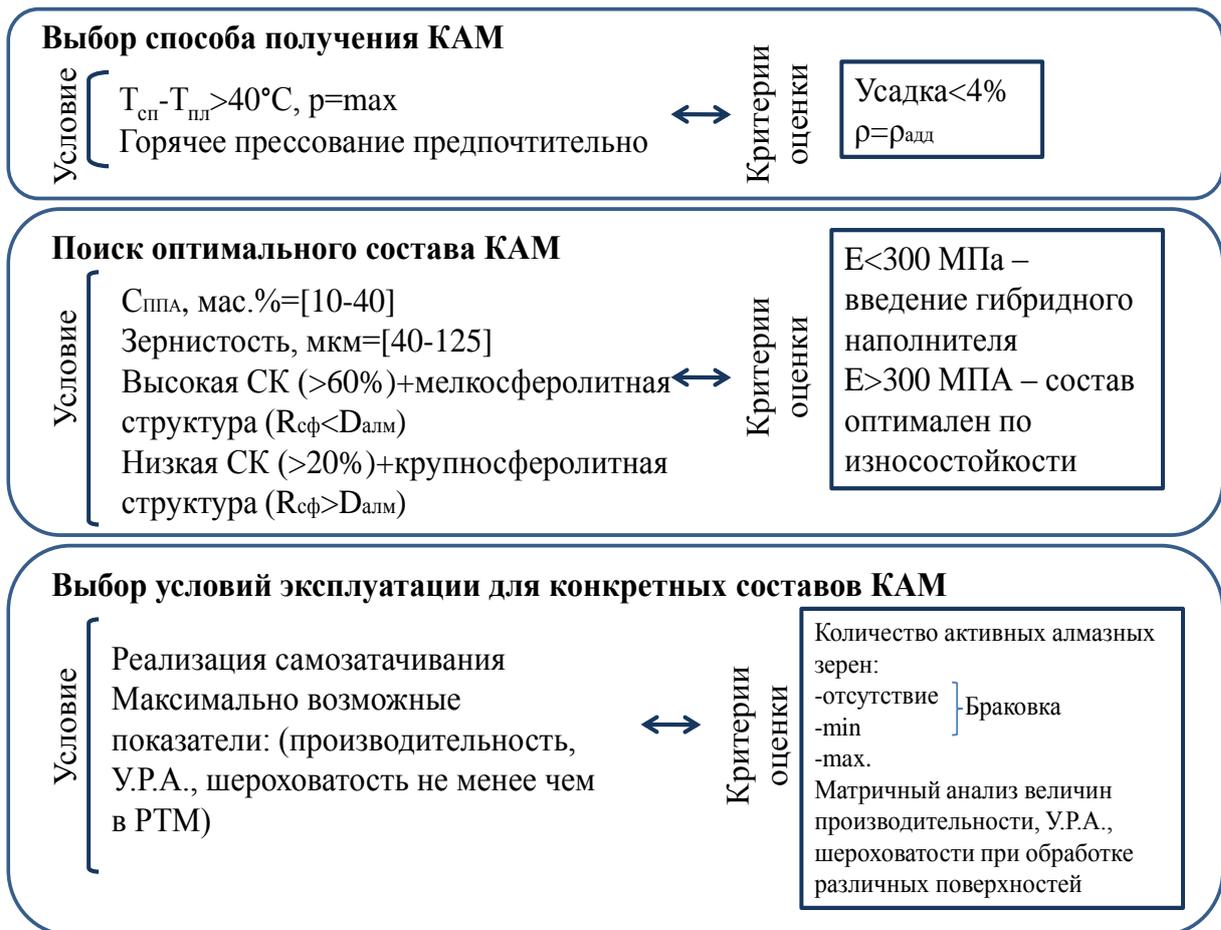


Рисунок 6.9 – Основные методические принципы создания износостойких алмазосодержащих композитов на основе полимеров низкой адгезии

2. Для получения алмазосодержащих изделий с минимальной усадкой и плотностью, близкой к аддитивной, методами холодного прессования с последующим спеканием и горячего прессования на основе полимеров, характеризующихся отсутствием вязкотекучего состояния, термическую обработку необходимо проводить при температурах на $40 \pm 5^\circ\text{C}$ выше индивидуальной температуры полного плавления кристаллической фазы аморфно-кристаллического полимера. Давление прессования должно быть максимальным, но не допускающим расслоения и растрескивания в условиях холодного прессования, а также истечения материала композита из пресс-формы в условиях горячего прессования.

3. Показано, что показатели усадки и плотности и прочности материалов инструментального назначения на полиолефиновой основе, получаемых различными способами переработки, являются индикаторами качества, однородности и монолитности получаемых алмазосодержащих образцов.
4. Установлено, что твердый дисперсный кристаллический минеральный наполнитель природного происхождения вызывает изменения в аморфно-кристаллической полиолефиновой основе, которые являются следствием поверхностных эффектов и обычных адгезионных взаимодействий, реализуемых на границе раздела фаз. Таким образом, для реализации функционального назначения композитов с отсутствием между абразивом и полимером-основой связей химического типа на основе исследований физико-механических, триботехнических и эксплуатационных характеристик и особенностей износа разрабатываемых материалов необходимо определить рациональную зернистость и концентрацию наполнителя.
5. Установлено, что износостойкий, прочный алмазосодержащий композит на полиолефиновой основе с наиболее высокой работоспособностью формируется при концентрации ППА не менее 10 и не более 40 масс.%, с зернистостью в диапазоне от 40 мкм до 125/100 мкм.
6. Установлено, что гибридный наполнитель способствует образованию эластичного слоя на границе раздела фаз «ПТФЭ - природный алмаз», что приводит к упрочнению связующего и границы раздела между упорядоченными структурными элементами композита, а также к комплексному повышению прочностных, триботехнических и эксплуатационных характеристик. Таким образом, показано, что для полиолефинов, характеризующихся низкой износостойкостью, необходим поиск и введение структурирующих и упрочняющих наполнителей.
7. Показано, что динамическая устойчивость алмазных зерен природного происхождения в полимерной основе низкой адгезии и особенности износа КАМ определяются:
 - зернистостью и концентрацией алмазного наполнителя;

- плотностью КАМ;
- структурным откликом связующего на введение алмазных частиц с сохранением элементов тонкой структуры аморфно-кристаллической матрицы и желаемым формированием более протяженного переходного межфазного слоя;
- предпочтительно крупной сферолитной структурой со степенью кристалличности не менее 20%, и мелкосферолитной со степенью кристалличности более 60%, обеспечивающих оптимальные свойства композитов и инструментов на основе алмазосодержащих полиолефинов.

8. Показано, что качественной характеристикой, определяющей способность инструмента на полиолефиновой основе осуществлять процесс обработки в режиме самозатачиваения, является показатель количества активных алмазных зерен (АЗ) на рабочей поверхности до и после трения. Чем выше этот показатель, тем выше интенсивность шлифования, а значит правильно, по концентрации и зернистости алмазных шлифпорошков, подобран состав композита.

Таким образом, полученные результаты и разработанный методический подход открывают принципиально новые возможности практического применения полиолефинов, в том числе, путем создания на их основе эффективных износостойких алмазосодержащих материалов инструментального назначения.

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.

6.3 Расчет себестоимости разработанных инструментов на основе ПТФЭ и СВМПЭ, содержащих порошки природных алмазов

Всего лишь одна пятая часть от мирового объема производства алмазов используется для изготовления ювелирных украшений, в то время как около 80% используется в промышленных целях [121]. Так, в 2012 году мировое производство природных промышленных алмазов выросло на 1,7% по сравнению с 2011 годом и достигло 61,5 миллионов карат. В тоже время, производство синтетических промышленных алмазов выросло на 0,16% и превысило 4,38 миллиардов карат. В 2012 году общий объем производства промышленных алмазов составил более 4,44 миллиарда карат [121].

Конго является лидирующим производителем природных промышленных алмазов; на долю страны приходится свыше 26% от мирового объема производства (рисунок 6.10). Китай является ведущим производителем синтетических промышленных алмазов, на долю которого в мировом производстве приходится 91% (рисунок 6.11)

К лидерам на мировом рынке промышленных технических природных и синтетических алмазов относятся компании: Diamond Innovations, Industrial Diamond Laboratories, Abrasivos Industriais, OJSCALROSA, Drex-Chem, Henan Sifang Super Hard Material, De Beers Consolidated Mines, Murowa Diamond Mine и Argyle Pink Diamonds [65].

В настоящее время мировое производство синтетических алмазов, которые используются в технических целях, достигло 5 млрд. каратов. А их стоимость составляет от 0,4 до 2 долларов за карат, что на несколько порядков превосходит объемы и стоимость добываемых технических природных [65].



Рисунок 6.10 – Природные промышленные алмазы: структура мирового производства по странам (данные 2012 года)

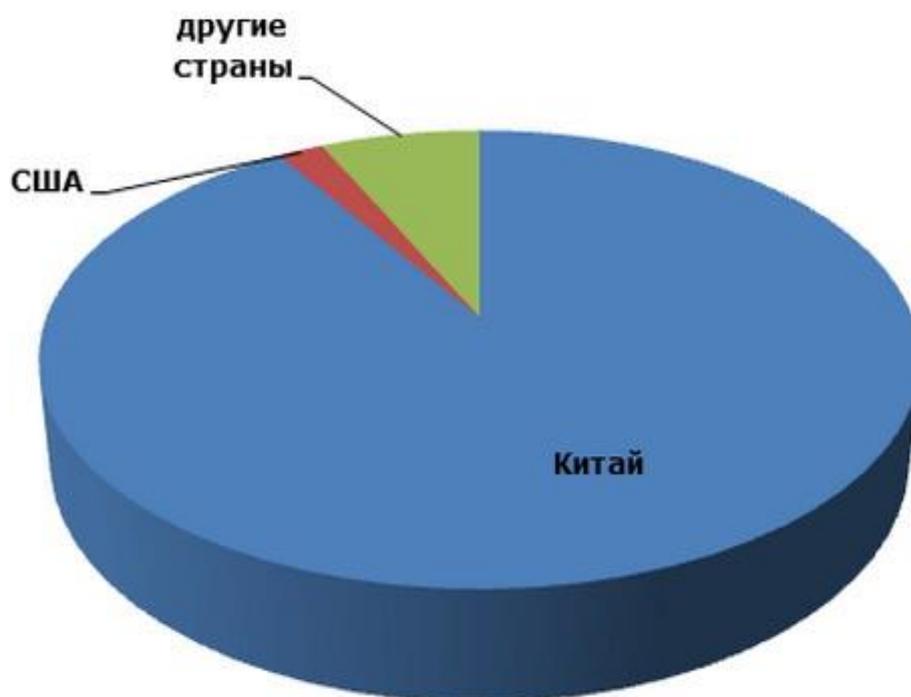


Рисунок 6.11 – Синтетические промышленные алмазы: структура мирового производства по странам (данные 2012 года)

По причине все нарастающего объема и, соответственно, конкуренции со стороны компаний, производящих искусственные алмазы, в перспективе ожидается, что производство природных промышленных алмазов в ближайшие годы будет иметь тенденцию к сокращению. Так, предполагается, что в 2015 году производство природных и синтетических промышленных алмазов составит около 60 миллионов карат и 4,42 миллиарда карат, соответственно [65]. Таким образом, РФ значительно отставая в промышленном производстве синтетических алмазов (рисунок 6.11), может восполнить этот пробел более интенсивным применением в промышленности природных технических алмазов (рисунок 6.10) за счет создания новых инновационных материалов и современных технологий с их использованием.

Немаловажным фактором перспективы широкого успешного применения новых материалов является их себестоимость.

Расчет себестоимости разработанного инструмента с применением технических шлифпорошков природных алмазов выполнялся в следующей последовательности:

1. Определялась текущая стоимость основных расходных материалов: политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт-4) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова» (ГОСТ 10007-80); сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) производства ОАО «Томскнефтехим» (ТУ 6-05-18-96-80); классифицированных технических шлифпорошков природных алмазов узких диапазонов зернистостей: 125/100 мкм, 80/63 мкм, 63/50 мкм, 50/40 мкм, с плотностью 3,49-3,54 г/см³ (ГОСТ 9206-85), а так же близких им по качеству и характеристикам синтетических алмазов тех же зернистостей. Так как объектом сравнения являлся инструмент, основа которого, но не алмазоносный слой, изготовлены из конструкционной стали, производился выбор и определялась стоимость металлической основы круга.

2. Расчеты производились для алмазного шлифовального инструмента промышленно выпускаемого типа – круг шлифовальный 1А1 (таблица 3.1) с размерами 100x10x3x20мм, со 100% концентрацией алмазов в рабочем алмазоносном слое, то есть, 4,4 карата в 1 см^3 материала [94]. Далее, исходя из размеров инструмента, определялись объем всей заготовки и алмазоносного рабочего слоя.
3. Исходя из известных плотностей ПТФЭ, СВМПЭ и стали определялась масса заготовки, изготовленная из перечисленных материалов. По концентрации алмазных порошков в связующем определялась их масса в рабочем слое.
4. Далее из цены за 1 кг материала и массы исходного материала в виде стали, либо ПТФЭ, либо СВМПЭ, необходимого для изготовления инструмента, определялась себестоимость единицы продукции по материалам.

Для расчетов использовались следующие цены на основные материалы с учетом НДС:

Цена на сталь марки СТ3 – 23 руб/кг [92, 155].

Цена на ПТФЭ – 650 руб/кг [205, 207].

Цены на СВМПЭ – 280 руб/кг [123, 124].

Цены на природные технические шлифпорошки, производства компании АК «АЛРОСА» (зернистостью 125/100 мкм – 5,7 руб/карат (Приложение 6)) или ~0,21 долл/карат.

Цены на искусственные технические шлифпорошки, производства Китай, качественного уровня компании Element Six (структура De Beers) – 5,2 руб/карат ~0,19 долл/карат [225, 228].

Геометрические размеры круга шлифовального типа 1А1:

Диаметр (D) – 100 мм;

Высота (Т) – 10 мм;

Диаметр центрального (посадочного) отверстия (Н) – 20 мм;

Толщина алмазоносного слоя (h) – 3 мм;

Концентрация алмазов – 100% (4,4 карата/см³);

Масса алмазов в рабочем слое, (карат/г) – 40,2 (карат/8г).

Объем заготовки и алмазоносного слоя:

Расчетный объем инструмента формы 1А1 указанных размеров – 78,5 см³

Расчетный объем заготовки (без алмазоносного слоя) – 69,4 см³;

Расчетный объем алмазоносного слоя – 9,1 см³.

Масса инструмента и алмазных шлифпорошков в его рабочем слое:

Масса инструмента из стали СТ3 (при плотности стали 7,8 г/см³) – 551,9 г;

Масса инструмента из ПТФЭ (при плотности ПТФЭ – 2,15 г/см³) – 152,1 г;

Масса инструмента из СВМПЭ (при плотности СВМПЭ – 0,9 г/см³) – 63,7 г;

Масса алмазов в алмазоносном слое – 40 карат или 8 г.

Себестоимость инструмента по материалам (с учетом НДС):

Инструмент из стали:

Сталь – 12,7 руб.;

Шлифпорошки из искусственных алмазов (производства Element Six, AC4) – 208 руб.;

Итого – 220,7 руб.

Инструмент из ПТФЭ:

ПТФЭ – 76,1 руб.

Шлифпорошки из природных алмазов («АЛРОСА») – 228 руб.

Итого – 304 руб.

Инструмент из СВМПЭ:

СВМПЭ – 19,1 руб.

Шлифпорошки из природных алмазов («АЛРОСА») – 228 руб.

Итого – 247,1 руб.

Таким образом, показано, что стоимость шлифовальных инструментов независимо от используемого связующего-основы определяется, в основном, стоимостью алмазных шлифпорошков. Однако, видно (Приложение 6 и таблица 6.3), что рыночная стоимость шлифпорошков природных алмазов в 2013 году, по сравнению с 2008 и 2009 годами, снизилась более чем в 15 раз и в долларовом и рублевом выражениях.

Таблица 6.3– Изменение рыночной стоимости ППА за последние 5 лет (*по данным АК АК «АЛРОСА», Приложение 6)

Размер зерна в мкм, ГОСТ Р 52370-2005	Рыночная стоимость ППА, \$/руб.		
	2008 г.	2009 г.	2013 г.
A5-A2 K32, 125/100	4,85/120,6	5,82/174,7	0,21/7,35
Сравнительная стоимость	>23/17	>27/24	-

* Стоимость ППА в рублях рассчитывалась на основе данных ЦБ РФ

Необходимо отметить, что тенденции подобного снижения стоимости ППА, связана, вероятнее всего, со значительно растущими объемами производства, производимых в основном в Китае (рисунок 6.11) синтетических шлифпорошков, значительных колебаний в сторону снижения рыночной стоимости которых, за этот же промежуток времени (2008-2013 гг.), не наблюдалось [121].

Действительно, рыночная стоимость (данные за январь-апрель 2014 года) кругов шлифовальных алмазных 1A1 прямого профиля 100×10×3×20 мм с алмазами АС4 составляет 480,26 руб [122]. Что в 1,5 и 1,9 раза выше рассчитанной себестоимости кругов шлифовальных на основе ПТФЭ и СВМПЭ, соответственно.

Так, при рассмотрении блока вопросов, связанных с эксплуатационными и механическими свойствами алмазных порошков, которые обсуждались специалистами ИСМ НАНУ, ИФТПС СО РАН, СВФУ им. М.К. Аммосова, и в том числе, автором этой работы, на Международной научно-практической конференции «Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений», которая проходила в 2011 году в г. Мирный, «была доказана необходимость производства порошков из природных алмазов с определенными морфологическими, адсорбционно-структурными характеристиками, а также и широкого использования классифицированных природных алмазных порошков для производства обрабатывающего инструмента» [157].

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 (рисунок 6.11).

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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 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 обрабатывающего 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 зернами, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1266723 СССР, МКИ В 24D3/28. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / А.Г. Морозова, М.И. Брагина, Б.Л. Фисенко (СССР). – 3915970/25-08; заявлено 20.05.85; опубл. 30.10.86, Бюл. 40. – 4 с.
2. А.с. 1537495 СССР, МКИ В 24D 3/22, 3/28. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / Ю.В. Шкляев, Н.Г. Желобов, В.П. Бегишев, К.Л. Сутормин (СССР). – 4335639/31-08; заявлено 26.11.87; опубл. 23.01.90, Бюл. 3. – 4 с.
3. А.с. 593907 СССР, МКИ В 24D 3/34. Связка для изготовления абразивного инструмента [Текст] / В.Н. Галицкий, В.А. Муромский, С.И. Лищинский (СССР). – 2368468/25-08; заявлено 22.04.76; опубл. 02.12.78, Бюл. 7. – 2 с.
4. А.с. 595138 СССР, МКИ В 24D 3/34. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / А.А. Цокур, А.И. Драев, Ю.П. Ковтонюк, С.М. Полонский (СССР). – 2398152/25-08; заявлено 15.06.76; опубл. 15.03.78, Бюл. 8. – 2 с.
5. А.с. 674887 СССР, МКИ В 24D 3/28. Абразивная масса для изготовления инструмента [Текст] / Ю.С. Багайсков, Г.С. Генина (СССР). – 2561942/25-08; заявлено 27.12.77; опубл. 25.07.79, Бюл. 27. – 2 с.
6. А.с. 767141 СССР, МКИ С 08L 11/00. Композиция для изготовления абразивного инструмента [Текст] / А.Я. Чернихов, М.Н. Яковлев, А.В. Комарницкая, В.Б. Лысова (СССР). – 2432554/23-05; заявлено 04.11.77; опубл. 30.09.80, Бюл. 36. – 3 с.
7. А.с. 795922 СССР, МКИ В 24D 3/20. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / В.Н. Алексеев, А.В. Соловьев, Е.Г. Каспорова (СССР). – 2752464/25-08; заявлено 01.03.79; опубл. 15.01.81, Бюл. 2. – 2 с.
8. А.с. 837835 СССР, МКИ В 24 D 3/34. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / Г.Д. Злочевский, С.Б. Чиминев и др. (СССР). – 2818970/25-08; заявлено 17.09.79; опубл. 15.06.81, Бюл. 22. – 3 с.
9. А.с. 937481 СССР, МКИ С 08 L 23/12, В 24D 3/28. Связка для изготовления алмазного абразивного инструмента [Текст] / Ю.Н. Зимицкий, Э.Д. Каган,

- В.Н.Разин (СССР). – 3210789/23-05; заявлено 01.12.80; опубл. 23.06.82, Бюл. 23. – 2 с.
10. А.с. 950513 СССР, МКИ В 24D 3/28. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / Л.Н.Лупинович, Г.И.Орехова, Х.А.Мамин (СССР). – 3009534/25-08; заявлено 01.12.80; опубл. 15.08.82, Бюл. 30. – 6 с.
 11. А.с. 952934 СССР, МКИ С 09 G 1/02, В 24D 3/28. Абразивная масса [Текст] / Кислый П.С., Дзядыкевич Ю.В., Кальба Е.Н. (СССР). – 2870506/23-05; заявлено 09.01.80; опубл. 23.08.82, Бюл. 31. – 3 с.
 12. А.с. 959989 СССР, МКИ В 24D 3/34. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / Беляев И.С., Алалыкин В.Е., Соколов Л.Б., Герасимов В.Д. (СССР). – 2936894/25-08; заявлено 11.06.80; опубл. 29.09.82, Бюл. 35. – 2 с.
 13. А.с. 975374 СССР, МКИ В 24D 3/28. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / Бальшин М.С., Неймарк Г.И., Сейфазин Э.А. (СССР). – 3319672/25-08; заявлено 15.01.81; опубл. 23.11.82, Бюл. 43. – 3 с.
 14. А.с. № 947168 СССР, МКИ С 09 К 3/14. Материал для абразивного инструмента [Текст] / Климович А.Ф., Сысоев П.В., Миронов В.С. и др. (СССР). – 3215736/23-26; заявлено 05.03.80; опубл. 07.05.82, Бюл. 28. – 4 с.
 15. А.с. №1191272 СССР, МКИ В 24 D 3/28. Масса для изготовления абразивного инструмента [Текст] / Василенко В.А. (СССР). – 3675911/25-08; заявлено 22.12.83; опубл. 15.11.85, Бюл. 42. – 2 с.
 16. Абразивная и алмазная обработка материалов [Текст]: справочник / ред. А.Н. Резников. – Москва: Машиностроение, 1977. – 391 с.
 17. Абразивная и алмазная обработка материалов [Текст]: справочник / ред. Квасков В.Б. – Москва: Полярон, 1997. – 304 с.
 18. Абразивные материалы и инструменты: каталог [Текст] / ред. В.А. Рыбаков. – Москва: НИИмаш, 1981. – 359 с.
 19. Абрамова И.М. Структура и свойства композиции на основе полиэтиленов, наполненных каолином [Текст] / Абрамова И. М., Бунина Л.О. // Пластические массы. – 1987. - №6.

20. Авдотьин Н.С. Рациональная эксплуатация алмазного инструмента [Текст]. / Авдотьин Н.С. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 110 с.
21. Адрианова О.А. Абразивный инструмент на основе полимеров и технических алмазных порошков природного происхождения [Текст] / Адрианова О.А., Охлопкова А.А., Шиц Е.Ю., Петрова Н.Н., Соколова М.Д. // Алмазы. –2000. – №1. – С. 105-108.
22. Адрианова О.А. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства СВМПЭ [Текст] / Адрианова О.А. // Полимерные композиты: сб. тр.межд. научно-техн. конф. – Гомель, 1998. – С. 192-195.
23. Адрианова О.А. Модифицированные полимерные и эластомерные триботехнические материалы для техники Севера[Текст]:дис.....д-ра техн. наук: 05.02.01: утв. 14.04.2000 / Адрианова Ольга Анатольевна. – Москва , 2000. – 280 с.
24. Адрианова О.А. Морозостойкие и износостойкие материалы на основе СВМПЭ для техники Севера [Текст] /Адрианова О.А., Постол Е.А. // Неметаллические материалы и изделия в условиях Севера: сб. статей. – Якутск: ЯФ СО АН СССР. – С. 56-61.
25. Адрианова О.А. 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.
26. Адрова Н.А. Полиимиды - новый класс термостойких полимеров [Текст] /Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайлус Л.А. и др. – Л.: Наука, 1968. – 102 с.
27. Алешин В.Г. Химия поверхности алмаза [Текст] / Алешин В.Г., Смехов А.А., Богатырева Г.П., Круг В.Б. – Киев: Наукова Думка, 1990. – 200 с.
28. Алмазные инструменты [Текст] / ред. Петросян Н.П. – Москва: Машиностроение, 1962. – 98 с.
29. Алмазный инструмент [Текст]: отраслевой каталог. – Москва: ВНИИТЭМЭР,1989. – 143 с.

30. Алмазосодержащие материалы и их применение [Текст]: сб. науч. тр. / ред. Бондарев Е.К. – Киев: ИСМ АН УССР, 1985. – 144 с.
31. Андерсон Б.У. Определение драгоценных камней [Текст] / Андерсон Б.У.; пер. с англ. Л.В.Булгака, ред. В.П.Петров. – М.: Мир, 1983. – 458 с.
32. Бакуль В.Н. Оптимальные марки алмазов для кругов на органической связке [Текст] / Бакуль В.Н., Сердюк В.М. // Синтетические алмазы. – 1970. – №4. – С. 4-9.
33. Бакуль В.Н. Работоспособность алмазных кругов на органической связке отечественного и зарубежного производства [Текст] / Бакуль В.Н. – Киев: Наукова Думка, 1969. – 28 с.
34. Бакуль В.Н. Работоспособность алмазных кругов на органической связке отечественного и зарубежного производства [Текст] / Бакуль В.Н., Землянский Е.С. – Киев: УкрНИИНТИ, 1969. – 125 с.
35. Баронин Г.С. Молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных жидко- и твердофазной экструзией [Текст] / Баронин Г.С., Столин А.М., Пугачев Д.В. и др. // Физика и техника высоких давлений.– 2009. – Т.19. – №2. – С. 146-154.
36. Баскин З.Л. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината [Текст] / Баскин З.Л., Шабалин Д.А., Выражейкин Е.С., Дедов С.А. // Рос.хим.ж. – 2008. – Т. LI. – №3. – С. 13-23.
37. Бейлина Л.В. Высокопроизводительные алмазные хонинговальные бруски [Текст] / Бейлина Л.В., Кошелев А.Г. и др. // Полимерабразивные технологические материалы и инструменты в металлообработке: сб.статей.– Киев: Наукова думка, 1981. – С. 17-20.
38. Бескрованов В.В. О механизме прилипания алмаза к жировым смесям [Текст] / Бескрованов В.В., Ботвин В.В. // Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений: сб. докл. межд. науч.-практ. конф. – Новосибирск: Наука, 2011. – С. 425-426.

39. Бойко А.А. Новая керамическая связка для получения алмазосодержащих шлифовальных кругов [Текст] / Бойко А.А., Д.М. Авдеев, Кенько В.М. // Полимерные композиты. Секция А «Динамика, прочность и надежность машин»: сб. матер. межд. науч.-техн. конф. – Гомель, 2000 – С. 172-175.
40. Бокучава Г.В. Трибология процесса шлифования [Текст] / Бокучава Г.В. – Тбилиси: Изд-во «Сабчота Сакартвело», 1984. – 238 с.
41. Бугаков В.И. Процессы и технологии получения высокоэффективного алмазного инструмента при высоких давлениях и температурах с применением новых алмазных материалов и порошковых композиций [Текст]: дис. д-ра техн. наук: 05.16.06: утв. 20.01.06 / Бугаков Василий Иванович. – Москва, 2005. – 340 с.
42. Бузник В.М. Предисловие [Текст] / Бузник В.М., Хохлов А.Р. // Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – №3, С. 3-4.
43. Бузник В.М. Современное материаловедение на примере фторполимеров [Текст] / Бузник В.М. // Академические чтения в Томском государственном университете. – 2012. – Вып. 1. – 42 с.
44. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития [Текст] / Бузник В.М. // Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – №3. – С. 7-12.
45. Ванштейн В.Э. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы [Текст] / Ванштейн В.Э., Трояновская Г.И. – Москва: Машиностроение, 1968. – 180 с.
46. Варфоломеев М. Н. Переработка СВМПЭ спеканием [Текст] / Варфоломеев М. Н., Бухгалтер В. И., Белова Р. И. и др. // Пластмассы. – 1985. – № 10. – С. 31-33.
47. Васильев Л.А. Алмазы, их свойства и применение [Текст] / Васильев Л.А., Белых З.П. – М.: Недра, 1983. – 101 с.
48. Верещагин А.В. Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия [Текст] / Верещагин А.В., Журавлев В.В. – Минск: Навука и Тэхніка, 1991. – 208 с.

49. Верхотуров А.Д. Некоторые вопросы современного состояния и перспективы развития материаловедения Ч.1. [Текст] / Верхотуров А.Д., Фадеев В.С. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 320 с.
50. Виноградов А.В. Влияние высокодисперсного наполнителя на структуру и износостойкость ПТФЭ [Текст] / Виноградов А.В., Адрианова О.А., Семенов Я.С., Демидова Ю.С. // Механика композиционных материалов. – 1991. – №4. – С. 25-29.
51. Виноградов А.В. Износ ПТФЭ, наполненного дисперсными соединениями [Текст] / Виноградов А.В., Адрианова О.А., Демидова Ю.В., Охлопкова А.А. // Труды междунар. симпоз. по трибологии фрикционных материалов. – Ярославль, 1991. – С. 261-266.
52. Виноградов А.В. Создание и исследование машиностроительных триботехнических материалов на основе ПТФЭ и ультрадисперсных сиалонов [Текст]: дис.....д-ра техн. наук: 05.02.01/ А.В. Виноградов. – Гомель, 1993. – 293 с.
53. Галицкий В.Н. Алмазно-абразивный инструмент на металлических связках для обработки твердого сплава и стали [Текст] / Галицкий В.Н., Курищук А.В., Муравский В.А. – Киев: Наукова думка, 1986. – 130 с.
54. Гаршин А.П. Абразивные материалы [Текст] / Гаршин А.П. – Москва: Наука, 1983. – 183 с.
55. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний [Текст]: в 2-х т./ Гиллер Я.Л. – М.: Недра, 1966. – 360 с. – 2 т.
56. Гоголева О.В. Разработка триботехнических нанокompозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, смесей фторопластов и шпинелей магния, меди, кобальта [Текст]: дис.....канд. техн. наук: 05.02.01 / Гоголева Ольга Владимировна. – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – 115 с.
57. Горная энциклопедия [Текст]: в 5-и т. / ред. Е.А. Козловский. – М.: Сов.энцикл., 1984. – 174 с. – Т.1.
58. Горчакова С.А. Обработка резанием: учебн. пособие [Текст] / Горчакова С.А., Килин В.А., Тарасов В.В. – Владивосток: Мор.гос.ун-т, 2006. – 88 с.

59. ГОСТ 16181-82. Круги алмазные шлифовальные. Техн. условия [Текст] – Взамен ГОСТ 16181-70; Введ. с 01.17.83. – Москва: Изд-во стандартов, 1982. – 24 с.
60. ГОСТ 21445-84 (СТ СЭВ 4403-83), ГОСТ 23505-79. Материалы и инструменты абразивные. Обработка абразивная. Термины и определения [Текст]. – Взамен ГОСТ 21445-75; Введ. 1985 – 07 – 01. – Гос.комитет СССР по стандартам. – Москва: Изд-во стандартов, 1985.
61. ГОСТ 21445-84 (СТ СЭВ 4403-83). Материалы и инструменты абразивные. Материалы и инструменты абразивные. Термины и определения [Текст]. – Взамен ГОСТ 21445-75; Введ. 01.07.85. – Москва: Изд-во стандартов, 1993. – 18 с.
62. Грабченко А.И. Расширение технологических возможностей алмазного шлифования [Текст] / Грабченко А.И. – Харьков: Вища школа, 1975. – 184с.
63. Гуль, В.Е. Основы переработки пластмасс [Текст] / Гуль В.Е., Акутин М.С. – М.: Химия, 1985. – 400 с.
64. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст] / Гуль В.Е. – М.: Химия, 1971. – 328 с.
65. Данилов Ю.Г. Технические алмазы и их роль в алмазодобыче России [Электронный ресурс] / Данилов Ю.Г. – Электрон. текстовые дан.– Режим доступа: <http://www.rough-polished.com/ru/analytics/69732.html?print=Y>, свободный.
66. Демин Е.Н. Справочник по пресс-формам [Текст] / Демин Е.Н. – Л.: Лениздат, 1967. – 349 с.
67. Дехант И. ИК-спектроскопия полимеров [Текст] / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; пер. с нем. В. Архангельский, ред. Э. Олейник. – М.: Химия, 1976. – С. 24-132.
68. Еланова Т.О. Финишная обработка изделий алмазным шлифовальным инструментом. Аналитический обзор [Текст] / Еланова Т.О. – М.: ВНИИТЭМР, 1991. – 52 с.

69. Ефанова В.В. Исследование и разработка композиционного алмаз-полимерного материала для шлифования титановых сплавов [Текст]: дис..... канд. техн. наук: 05.02.01 / Ефанова Вера Васильевна. – Киев, 1981. – 248 с.
70. Желобов Н.К. Изготовление и свойства абразивных инструментов на основе полиуретана [Текст] / Желобов Н.К., Шкляев Ю.В. // INTERGRIND: сб. тр. 8-ой межд.конф. по шлифовальным абразивным материалам. – Л.: ВНИИТЭМР, 1991. – С. 67-70.
71. Жуков М.Ф. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза [Текст]/Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н. и др. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 312 с. – Сер. Низкотемпературная плазма. Т.14.
72. Журавлев В.В. Исследование износа алмазных кругов на органической связке[Текст] /Журавлев В.В. // Алмазы. – 1968. – Вып.2 – 132 с.
73. Зайцев А. Повышение качества шлифовальных поверхностей и режущих свойств абразивного алмазного инструмента[Текст] / Зайцев А. – Минск, 1972. – 57 с.
74. Захаренко, И.П. Алмазные инструменты и процессы обработки [Текст]/ Захаренко И.П.– Киев: Техніка, 1980. – 215 с.
75. Захаренко И.П. Основы алмазной обработки твердосплавного инструмента [Текст] / Захаренко И.П. – Киев: Наукова думка, 1981. – 300 с.
76. Злочевский Г.Д. Влияние количества отвердителя органической связки на свойства алмазосодержащей системы [Текст]/ Злочевский Г.Д. // Сверхтвердые материалы. – 1980. – №4 – С. 29-35.
77. Зубов А.С. Исследование и разработка процесса получения абразивного материала для силового шлифования на основе корунда [Текст]: Дис.....канд. техн. наук: 02.00.01 / Зубов Альберт Сергеевич. – Челябинск, 1982. – 163 с.

78. Зубов А.С. Некоторые закономерности обработки жаростойких материалов алмазным инструментом с регламентированной пористостью [Текст] / Зубов А.С., Кичин А.В., Сафронов В.Г., Егоров В.Н., Морозов А.В., Новиков Г.А. // Полимерабразивные технологические материалы и инструменты в металлообработке: сб. статей. – Киев: Наукова думка, 1981. – С.62-69.
79. Зыбин Ю.А. Наполненные фторопласты [Текст] / Зыбин Ю.А., Самосатский Н.Н. – Киев: Наукова думка, 1965. – 120 с.
80. Игнатъева Л.Н. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм [Текст]/ Игнатъева Л.Н. Бузник В.М. // Рос.хим. ж. – 2008. – Т. LII. – №3. – С. 139-146.
81. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ [Текст]/ ред. В.М. Чулановский. – Л.: Химия, 1969. – 356 с.
82. Ипполитов Г.М. Абразивно-алмазная обработка [Текст] / Г.М. Ипполитов– М.: Высшая школа, 1985. – 480 с.
83. Истомин Н.П. Изыскание оптимальных наполнителей для антифрикционных пластмасс на базе Ф-4 [Текст] / Н.П.Истомин // Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах: сб. статей. – Москва: Наука, 1968. – С. 32-34.
84. Калина Ю.П. Абразивные материалы[Текст] /Ю.П. Калина – Рига: Типография РПИ, 1989. – 55 с.
85. Каминский А.Н. Рациональная эксплуатация алмазного инструмента[Текст] / А.Н. Каминский.– Москва: Машгиз, 1965. – 67 с.
86. Кашук В.А. Справочник шлифовщика [Текст] / В.А. Кашук, А.Б. Верещагин.– Москва: Машиностроение, 1988. – 477 с.
87. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел[Текст]/ А.И. Китайгородский. – Москва: Гос.изд. технико-теор. литературы, 1952. – 589 с.
88. Кичин А.В. Некоторые закономерности обработки жаростойких материалов алмазным инструментом с регламентированной пористостью

- [Текст] / А.В. Кичин, В.Г. Сафронов, В.Н. Егоров, А.В. Морозов, Г.А. Новиков // Полимерабразивные технологические материалы и инструменты в металлообработке: сб. статей. – Киев: Наукова думка, 1981. – С. 62-69
89. Ковальчук Ю.М. Основы проектирования и технологии изготовления абразивного и алмазного инструмента. Уч. Пособие[Текст] / Ю.М. Ковальчук, В.А. Букин.– Москва: Машиностроение, 1984. – 288 с.
90. Креймер Д.Б. Влияние фазового состава глиноземистого фарфора на его механическую прочность [Текст] / Д.Б. Креймер, Т.И.Чистякова // Стекло и керамика. – 1989. – №12. – С. 16-19.
91. Кржижановский В.К. Мелкомодульные зубчатые колеса из новых полимеров[Текст] / Кржижановский В.К. – Ленинград: ЛДНТП, 1973. – 20 с.
92. Круг горячекатаный стальной: цены на продукцию [Электронный ресурс] / ООО «МПХ». – Электрон. текстовые дан. – URL: <http://www.mpc-metall.ru/krug.html>
93. Круги шлифовальные алмазные на органической связке[Текст].– Москва: ЦБТИ, 1964. – 95 с.
94. Кудасов Г.Ф. Абразивные материалы и инструменты[Текст] / Г.Ф. Кудасов. – Ленинград: Машиностроение, 1967. – 159 с.
95. Курицин А.М. Исследование процесса шлифования быстрорежущих сталей повышенной производительности кругами из синтетических алмазов на органических и керамических связках[Текст]: дис....канд. техн. наук: др. специальности /А.М. Курицин. – Пермь, 1967. – 171 с.
96. Липатов Ю.С. Исследование структурообразования в концентрированных растворах полимеров и в наполненных полимерах [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук / Липатов Юрий Сергеевич. – Москва, 1964. – 22 с.
97. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах[Текст] / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.

98. Липатов Ю.С. Рентгенографические исследования полимерных смесей полиэтилен низкого давления – полиоксиметилен и полиэтилен высокого давления – полиоксиметилен, получаемых экструзией [Текст] /Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Н.Н. Миненко и др. // Физико-химические свойства и структура полимеров: сб. стат. / ред. Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова Думка, 1977. – С. 11-28.
99. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм[Текст]/ Г. Липсон, Г. Стипл; пер. с англ. Н.В. Белова. – Москва: Мир, 1972. – 384 с.
100. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров[Текст] /Б.А. Логинов. – 2-ое изд., доп. – Москва:ООО «Девятый элемент», 2009. – 168 с.
101. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров[Текст]/ Б.А. Логинов. – Москва: ООО «Девятый элемент», 2007. – 128 с.
102. Лоладзе Т.Н. Износ алмазов и алмазных кругов [Текст] / Т.Н. Лоладзе. – Киев: Наукова думка, 1967. – С. 70-85.
103. Лоладзе Т.Н. Износ алмазов и алмазных кругов [Текст] / Т.Н. Лоладзе, Г.В. Бокучава. – Москва: Машиностроение, 1967. – 111 с.
104. Лоладзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента [Текст] / Т.Н. Лоладзе. – Москва: Машиностроение, 1982. – 320 с.
105. Лупинович Л.М., Мамин Х.А. Опыт применения полимерных материалов в абразивной промышленности [Текст] / Л.М. Лупинович, Х.А. Мамин. – Москва: Наука, 1986. – С. 14-46.
106. Маркус К. Влияние наполнителей на трение и износ СВМПЭ и ПТФЭ композитов [Текст] / К. Маркус, С. Алиян // Новые материалы и технологии в трибологии: тез.докл. междунар.конф. – Минск, 1992. – С. 81-82.
107. Мартынов М. А. Рентгенография полимеров [Текст]: методическое пособие для промышленных лабораторий / М.А. Мартынов, К.А. Вылегжанина. – Ленинград: Химия, 1972. – 96 с.
108. Маслов Е.Н. Основы теории шлифования металлов [Текст] / Е.Н. Маслов. – Москва: Машгиз, 1951. – 179 с.

109. Машков Ю.К. Влияние межфазного слоя на теплоемкость и износостойкость наполненного политетрафторэтилена [Текст] / Ю.К. Машков, Вад.И. Суриков, Вал.И. Суриков, И.А. Кузнецов // Трение и износ.– 1998. Т.19, №4. – С. 487-492.
110. Машков Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. [Текст] / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – Москва: Машиностроение, 2005. – 240 с.
111. Машков Ю.К. Полимерные композиционные материалы в триботехнике [Текст] / Ю.К. Машков, М.Ю. Овчар, М. Ю. Байбарацкая, О. А. Мамаев. – Москва: Недра, 2004. – 264 с.
112. Миллер Т.Н. Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений [Текст] / Т.Н. Миллер // Неорганические материалы.-1979. – Т.15, №4. – С. 557-561.
113. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ [Текст] / Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976. – 328 с.
114. Мишнаевский Л.Л. Износ шлифовальных кругов [Текст] / Л.Л. Мишнаевский. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 192 с.
115. Мордвинов В.Г. Разработка шлифовальных кругов на эпоксиполимерных связках для обработки высокоизносостойких магнитомягких сплавов [Текст]: Дисс.... Канд. техн. Наук:05.02.01 / Мордвинов Виктор Георгиевич. – Новосибирск, 1992. – 227 с.
116. Муслина Г.Р. Применение алмазных эластичных кругов для шлифования заготовок из труднообрабатываемых сталей и сплавов [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.02.08) / Муслина Галина Рафаиловна; Ульяновский политехнический институт. – Куйбышев, 1989. – 23 с.
117. Наронгрит Сонджайтам. Повышение износостойкости сверхвысокомолекулярного полиэтилена при абразивном изнашивании, сухом трении и граничной смазке введением неорганических микро - и

- нанонаполнителей [Текст]: автореф. дис. на соиск. степ. канд. техн. наук (05.16.09) / Наронгрит Сонджайтам; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. – Томск, 2013. – 18 с.
118. Никитин Ю.И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков [Текст] / Ю.И. Никитин. – Киев: Наукова думка, 1984. – 262 с.
119. Никольский М.Т. Применение гидропланок и синтетических сеток [Текст] / М.Т. Никольский, А.Д. Абрамович // Бумажная промышленность. – Москва, 1973 – №12. –С. 9-12
120. О неоднородности физических характеристик ультрадисперсных частиц [Текст] / И.Д. Морохов, Л.И. Трусков, В.Н. Лаповок и др. – Москва: ДАН СССР, 1980. – Т.251, №1. – С. 79-81.
121. Обзор рынка промышленных алмазов: аналит. исследование [Электронный ресурс] / TheMarketPublishers, Ltd. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа:
http://marketpublishers.ru/report/industry/raw_materials_fillers/industrial_diamond_market_review.html
122. ООО «Инструментально-подшипниковый центр» [Электронный ресурс] / ООО «ИПЦ». – Электронные текстовые данные. – Москва. – URL:<http://www.inpo.ru/>.
123. ООО «Пластмассы СПб»: цены на высокомолекулярный полиэтилен PE [Электронный ресурс] /Деловая сеть «Навигатор для бизнеса». – Электрон.текстовые дан. – URL: http://n4.biz/products/-/products/item_details/52064019_%D0%92%D1%8B%D1%81%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BD%D1%8B%D0%B9-%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%8D%D1%82%D0%B8%D0%B%D0%B5%D0%BD-PE-500
124. ООО «Пром металл»: цены на сверхвысокомолекулярный полиэтилен UHMW-PE в Санкт-Петербурге [Электронный ресурс] / Портал «Пульс цен». – Электрон. текстовые дан. – URL:

http://spb.pulscen.ru/products/sverkhvysokomolekulyarny_polietilen_uhmw_5774111

125. Оробинский В.М. Абразивные методы обработки и их оптимизация [Текст]: монография / В.М. Оробинский. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Машиностроение, 2000. – 314 с.
126. Основы алмазного шлифования [Текст] / Под ред. М.Ф. Силко. – Киев: Наукова думка, 1978. – 250 с.
127. Охлопкова А. А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями [Текст] / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 164 с.
128. Охлопкова А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными наполнителями [Текст] / А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. – Якутск: ЯФ, изд-ва СО РАН, 2003. – 224 с.
129. Охлопкова А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / Охлопкова А.А., А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук - Гомель: ИММС им. В.А. Белого. - 1999. - 162 с.
130. Охлопкова А.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений [Текст] / А.А. Охлопкова, О.В. Гоголева, Е.Ю. Шиц // Трение и износ. – 2004. – Т.25, №2. – С. 202-206.
131. Охлопкова А.А. Структура и свойства композитов на основе политетрафторэтилена и порошков природных алмазов [Текст] / А.А. Охлопкова, Е.Ю. Шиц // Механика композитных материалов. –2004. – Т.40, №2. – С. 225-234.
132. Охлопкова А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01, 05.02.04/ Айталиня Алексеевна Охлопкова. – Гомель, 2000. – 295 с.

133. Оценка рыночной стоимости ювелирных изделий [Текст]. Москва: Дело, 1998. – 159 с.
134. Паншин Ю.А. Фторопласты [Текст] / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, У.С. Дунаевская. – Москва: Химия, 1978. – 232 с.
135. Пармон В.Н. Инновационный потенциал каталитических технологий [Текст] / В.Н. Пармон, А.С. Носков // Континент Сибирь. – 2006. – №25. – 15 с.
136. Парникова А.Г. Разработка и исследование функциональных композитов на основе политетрафторэтилена и наноструктурных оксидов алюминия и магния [Текст]: дис...канд.техн.наук: 05.16.09. / Анастасия Гавриловна Парникова. – Комсомольск-на-Амуре, 2012. – 119 с.
137. Пат. 1722231 Российская Федерация, С09К3/14. Абразивное зерно на основе карбида кремния с покрытием и способ его получения [Текст] / Рейнер Дитрих, Рейнер Кунц; заявитель и патентообладатель фирма Лонгца АГ. – № 3330511; опубл. 23.03.92, Бюл. №11.
138. Пат. 1775422 СССР, МПК С 08 К 13/02. Органическая связка для изготовления абразивного инструмента [Текст] / И.П. Серпов - №4692204/05; заявл. 16.05.1989; опубл. 15.11.1992, Бюл. №42. – 3 с.
139. Пат. 2064942 Российская Федерация, С08J5/14, С08L27:18, В24D3/28. Композиционный полимерный материал для абразивного инструмента [Текст] / Адрианова О.А., Охлопкова А.А., Попов С.Н., Черский И.Н.; заявитель и патентообладатель Ин-т неметаллических материалов СО РАН; Национальный научно-исследовательский центр алмазов, драгоценных камней и самородного золота.– № 94036713/04; заявл. 29.09.94; опубл. 10.09.96, Бюл. № 22. – 6 с.
140. Пат. 2064943 Российская Федерация, С08J5/14, С08L27:18, В24D3/28. Композиционный полимерный материал для абразивного инструмента [Текст] / Адрианова О.А., Охлопкова А.А., Попов С.Н., Черский И.Н.; заявитель и патентообладатель Ин-т неметаллических материалов СО РАН; Национальный научно-исследовательский центр алмазов,

- драгоценных камней и самородного золота. - № 94036714/04; заявл. 29.09.94; опубл. 10.09.96, Бюл. № 22. – 6 с.
141. Пат. 2114874 Российская Федерация, C08J5/16, C08L27/18, C08K3/04, C09K3/10. Антифрикционная полимерная композиция герметизирующего назначения [Текст] / Адрианова О.А., Охлопкова А.А., Попов С.Н., Черский И.Н.; заявитель и патентообладатель Институт неметаллических материалов СО РАН. – №94036653/04; заявл. 29.09.96; опубл.10.07.98.
142. Пат. 2161087 Российская Федерация, МПК В24D3/00, В24D18/00. Режущий инструмент на основе поликристаллического кубического нитрида бора и способ его изготовления [Текст] / Ксян ЯО, Мэтью В. КОЛЬЕ, Мадапуси К. КЕШАВАН, Ганшиам РАЙ; заявитель и патентообладатель СМИТ ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК. (US). - № 97120695/02; заявл. 15.05.1996; опубл. 27.12.2000.
143. Пат. 2164522 Российская Федерация, МКИ C08J 5/14. Композиционный алмазосодержащий полимерный материал для абразивного инструмента [Текст] / Е.Ю. Шиц, А. А. Охлопкова, М.Д. Соколова, А.А. Васильев; заявитель и патентообладатель Ин-т неметаллических материалов.- №99116269/04; заявл. 27.07.1999; опубл. 27.03.01, Бюл. №9. – 6 с.
144. Пат. 2177963 Российская Федерация, МКИ C08J 5/16. Полимерная композиция триботехнического назначения [Текст] / Охлопкова А.А., Брощева П.Н., Шиц Е.Ю., Попов С.Н., Ючюгяева Т.С.; заявитель и патентообладатель Ин-т неметаллических материалов СО РАН. – №2000121667/04; заявл.14.08.2000; опубл. 10.01.2002, Бюл. №1. – 8 с.
145. Пат. 2326136 Российская Федерация, МКИ C08J 5/14. Композиционный алмазосодержащий полимерный материал для абразивного инструмента [Текст] / Шиц Е.Ю., Охлопкова А.А., Семенова Е.С. и др.; заявитель и патентообладатель ООО «Технопласт». – № 2006109302/04; заявл. 23.03.2006; опубл. 10.06.2008, Бюл. №16. – 3 с.
146. Пат. 2422261 Российская Федерация, МПК В24D 3/00 G01N 3/56. Способ определения количества активных зерен в абразивном композиционном

- материале [Текст] / Сафонова М.Н., Сыромятникова А.С., Шиц Е.Ю.; заявитель и патентообладатель Ин-т физ.-техн. проблем Севера им. В.П. Ларионова. – № 2008102191/02; заявл. 21.01.2008; опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18. – 10 с.
147. Пат. 2460631 Российская Федерация, МПК В24D18/00, В24D3/20, В82В3/00. Способ изготовления абразивного инструмента на органической терморезактивной связке [Текст] / Веткасов Н.И., Худобин Л.В., Михайлин С.В., Жданов С.В., Капустин А.И., Сапунов В.В.; заявитель и патентообладатель Ульяновский государственный технический университет. - № 2010121331/02; заявл. 25.05.2010; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25. - 4 с.
148. Петрова Н.Н. Алмазный инструмент на основе полимеров и технических алмазных порошков [Текст] / Н.Н. Петрова, Е.Ю. Шиц // Наука и техника в Якутии. – 2001. – №1 – С. 49-52.
149. Петрова П.Н. Разработка машиностроительных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и природных цеолитов якутских месторождений [Текст]: автореф дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.02.01 / Павлина Николаевна Петрова; Ин-т неметал. материалов СО РАН. – Якутск: 2002. – 24 с.
150. Пинчук Л.С. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители [Текст] / Л.С. Пинчук, С.В. Зотов, В.А. Гольдадзе, А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, С.А. Слепцова // Журнал технической физики – 2000. – Т.70, №2. – С. 38-48.
151. Питтман А. Поверхностные свойства фторуглеродных полимеров [Текст] / А. Питтман // Фторполимеры. /ред. И.Л. Кнунянц, В.А. Пономаренко. – Москва: Мир, 1975. – 345 с.
152. Полимерабразивные технологические материалы и инструменты в металлообработке: сборник научных трудов [Текст]. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 151 с.

153. Попов С.А. Алмазно-абразивная обработка металлов и твердых сплавов [Текст] / С.А. Попов, Н.А. Малевский, А.М. Терещенко. – Москва: Машиностроение, 1977. – 263 с.
154. Попов С.А. Область применения алмазных кругов на органической связке [Текст] / С.А. Попов, Г.А. Сторчак // Станки и инструменты. – 1966. – №3.
155. Прайс-лист на 16.05.2014 г. [Электронный ресурс] / Сеть металлобаз «Металлоторг». – Электрон. Текстовые дан. – URL: http://www.metallotorg.ru/info/pricelists/price_detail/all/all/
156. Природные алмазы России [Текст]: научно-справ. изд. / ред. В.Б. Квасков – Москва: Полярон, 1997. – 304 с.
157. Проблемы и пути эффективной отработки алмазоносных месторождений: Межд. научн.-практ. конф. [Текст]: сборник докладов. – Новосибирск: Наука, 2011. – С. 572-583.
158. Пугачев А.К. Композиционные материалы на основе термопластов [Текст] / А.К. Пугачев. – Ленинград: ОНПО “Пластополимер”, 1980. – 54с.
159. Пугачев А.К. Механохимический способ получения композиционных материалов на основе ПТФЭ и кокса [Текст] / А.К. Пугачев, Б.В. Полозов, О.А. Пирог // тез. докл. всесоюзн. семинара «Дезинтеграционная технология». – Таллин, 1987. – С. 69-70.
160. Пугачев А.К. Переработка фторопластов в изделия [Текст] / А.К. Пугачев, О.А. Росляков // Технология и оборудование.- Л.: Химия, 1987.-168с.
161. Райт В.В. Взаимосвязь структуры абразивного инструмента на бакелитовой связке с его твердостью, коэффициентом прессования и удельным давлением прессования [Текст] / В.В. Райт // Абразивы. – 1980. – №2. – С. 6-8.
162. Распопов Л.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства / Л.Н. Распопов, Г.П. Белов // Пластические массы. – 2008 – №5 –С. 13-18.
163. Рекомендации по применению фторопластовых композитов для уплотнительных устройств [Текст]. – Якутск: изд. ЯФ АН СССР, 1988. – 56 с.

164. Рентгенография [Текст] / ред. В.М. Авдюхина. – Москва: МГУ, 1986. – 236 с.
165. Рубан Ф.Г. Разработка и исследование керамических связок для инструмента из синтетических алмазов [Текст]: автореф. дис. на соиск. научн. степ. канд. техн. наук. – Киев, 1969. – 24 с.
166. Руководящий технический материал РТМ2 И 71-14-79. Испытания алмазных шлифовальных кругов на работоспособность [Текст]. – Издание официальное; утв. и введен Мин-вом станкостр. и инструм. пром-ти СССР 07.03.79. – Москва: “ВНИИАлмаз”, 1979.
167. Сагарда А.А. Алмазное суперфиниширование [Текст] / А.А. Сагарда, Б.М. Емельянов, В.Ф. Коробка. – Киев: Наукова Думка, 1969. – 118 с.
168. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография [Текст] / С.А. Салтыков. – Москва: Металлургия, 1970. – С. 25-30.
169. Сафонова, М.Н. Диагностика шлифпорошков из синтетических и природных алмазов. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технологии его изготовления [Текст] / М.Н. Сафонова, А.С. Сыромятникова, Л.М. Варламова // сб. научн. трудов. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2010. – вып. 13. – С. 288-292.
170. Сафонова М.Н. Исследование зернистости абразивного материала используемого в алмазных инструментах [Текст] / М.Н. Сафонова, А.С. Сыромятникова, Л.М. Варламова // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – т. 12, №1(2). – С. 504-509.
171. Сафонова М.Н. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе [Текст] / М.Н. Сафонова, Г.А. Петасюк, А.С. Сыромятникова; ред. М.П. Лебедева. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. – 222 с.
172. Сафонова М.Н. Оценка работоспособности и качества шлифовального инструмента на основе алмазосодержащих полиолефинов [Текст] / М.Н.

- Сафонова, Е.Ю. Шиц, А.С. Сыромятникова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2011. – №4(53). – С. 30-35.
173. Сафонова М.Н. Оценка работоспособности и качества шлифовального инструмента на основе алмазосодержащих полиолефинов [Текст] / М.Н. Сафонова, Е.Ю. Шиц, А.С. Сыромятникова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2011. – №4(53). – С. 30-35.
174. Сафонова М.Н. Расчетно-экспериментальный метод определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале [Текст] / М.Н. Сафонова, А.С. Сыромятникова, Е.Ю. Шиц // Трение и износ. – 2007. – Т.28. №5. – С. 471-476.
175. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности [Текст] / Андреев И. Н., Веселовская Е. В., Наливайко Е. И. и др. – Л.: Химия, 1982. – 80 с.
176. Селютин Г.Е. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования [Текст] / Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, Е.Н. Воскресенская, В.А. Захаров, В.Е. Никитин, В.А. Полубояров. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – №18. – С. 378-388.
177. Семенова Е.С. Исследование и разработка алмазосодержащих материалов абразивного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст]: дисс.... канд. техн. наук: 05.02.01 / Евгения Спартаковна Семенова. – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – 120 с.
178. Семенова Е.С. Исследование и разработка алмазосодержащих материалов абразивного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. (05.02.01) / Евгения Спартаковна Семенова. – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – 19 с.
179. Семко М.Ф. Влияние связки на работу алмазных кругов [Текст] / М.Ф. Семко, А.Н. Грабченко, М.Д. Узунян. // Машиностроение. – 1965. – №5. – С. 24-25.

180. Семко М.Ф. Износостойкость алмазных кругов на органических связках [Текст] / М.Ф. Семко, М.Д. Узунян. // Станки и инструменты. – 1966. – №4. – С. 37-39.
181. Семко М.Ф. Работоспособность алмазных кругов [Текст] / М.Ф. Семко, М.Д.Узунян, Ю.А.Сизый, М.С. Пивоваров. – Киев: «Навука Техніка», 1983. – 95 с.
182. Сердюк В.М. Исследование прочности удержания алмазных зерен в органической связке [Текст] / В.М. Сердюк, В.А. Коновалов, Л.Б. Чалый. // Синтетические алмазы. – 1971. – №4. – С. 33-35.
183. Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении [Текст] / ред. В.Н. Бакуля. – Киев: Наукова думка, 1978. – 232 с.
184. Синтетические алмазы в машиностроении [Текст] / ред. В.Н. Бакуля. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 352 с.
185. Сире Ю.С. Шлифование алмазно-никелиевых износостойких покрытий [Текст] / Ю.С. Сире, А.В. Кичин, В.М. Горбатовский, В.В. Журавлев // Полимерабразивные технологические материалы и инструменты в металлообработке: сборник статей. – Киев: Наукова думка, 1981. – С.60-62.
186. Слепцова С.А. Исследование межфазного взаимодействия и разработка машиностроительных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.02.01) / Сардана Афанасьевна Слепцова. – Якутск, 2000. – 18 с.
187. Слепцова С.А. Исследование межфазного взаимодействия и разработка машиностроительных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик [Текст]: дисс....канд. техн. наук: 05.02.01 / Сардана Афанасьевна Слепцова. – Якутск, 2000. – 169 с.
188. Смирнов Н.И. Повышение износостойкости твердого сплава, модифицированного нанодобавками [Текст] / Н.И. Смирнов, М.В. Прожега, Н.И. Борисенко. // Мат. Межд. Научно- практ. школы-конф.

- «СЛАВЯНТРИБО – 7а»: ред. В.Ф. Безъязычного, Ю.В. Замятина / РГАТА. – Рыбинск, 2006. – Т.2. – 240 с.
189. Современная технология производства и применение абразивных материалов и инструментов [Текст] / Труды ВНИИАШ. – Ленинград, 1981. – 124 с.
190. Сологова Т.И. Физическая и физико-химическая модификация полимеров [Текст] / Т.И. Сологова // Механика полимеров. – 1972. – №3. – С. 395-408.
191. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры [Текст] / В.П. Соломко. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 264с.
192. Способы подготовки проб для исследования методом ИК-Фурье спектроскопии. ПККН МЗ РФ [Текст]: методические рекомендации от 14.03.1997 – № 1/55-97; внесен 27.08.2002; утвержден 14.03.1997.
193. Справочник по пластическим массам [Текст]: в 2-х т. / ред. В.М. Катаев, В.А. Попов, Б.И. Сажин. – Москва: Химия, 1975. – 448 с. – Т.1.
194. Старостин Н.П. Оперативный выбор допустимых режимов обработки алмазным абразивным инструментом на органической основе [Текст] / Н.П. Старостин, Е.Ю. Шиц, О.А. Адрианова // Трение и износ.–1999. – Т.20,№ 6. – С. 639-646.
195. Сторчак Г.А. Исследование системы фенолоформальдегидная смола-алмазный порошок [Текст] / Г.А. Сторчак, С.А. Попов, П.Г. Бабаевский // Алмазы. – 1970. – №1. – С.12-15.
196. Сторчак Е.А. Алмазные круги на органической связке и их применение [Текст] / Е.А. Сторчак // Станки и инструменты.-1960 – №7.
197. Стручкова, Т.С. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01./ Татьяна Семеновна Стручкова – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – 115 с.
198. Таратыпов О.Г. Критические нагрузки и устойчивость работы зерен алмазного абразивного инструмента [Текст] / О.Г. Таратыпов //

- Обеспечение технологической точности и надежности деталей автомобильной техники. – Москва, 1988. – С. 30-40.
199. Теплофизические измерения и приборы [Текст] / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров. – Москва: Машиностроение, 1986. – 256 с.
200. Трофимова Т.В. Абразивный инструмент на бакелитовой связке как представитель композиционного материала [Текст] / Т.В. Трофимова, И.В. Надеева // межд. научно-техн. конф. Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы. Шлифабразив -2002: сб. статей / Волжский инженерно- строительный институт филиал ВолгГАСА. – Волжский, 2002. – 256 с.
201. Трофимова Т.В. О методологических принципах технологии изготовления абразивного бакелитового инструмента [Текст] / Т.В. Трофимова, В.М. Шумячер // межд. научно-техн. конф. Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы. Шлифабразив -2002: сб. статей. / Волжский инженерно-строительный институт филиал ВолгГАСА. – Волжский, 2002. – 256 с.
202. ТУ 6-05-1896-80. Полиэтилен высокомолекулярный низкого давления и композиции на его основе. Технические условия.
203. Физико-химические свойства и структура полимеров [Текст]: сб. статей / ред. Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка. – 1977. – 243 с.
204. Физические свойства алмаза [Текст]: справочник. - Киев: Наукова думка, 1988 – 188 с.
205. Фторопласт: технологии, производство, продажа. Прайс-лист на изделия из фторопласта [Электронный ресурс] / Интернет-магазин F4SHOP.RU. – Электрон. текстовые дан. – URL: <http://www.ftoroplast-f4.ru/price.html>
206. Хрульков В.А. Алмазные инструменты в прецизионном приборостроении [Текст] / В.А. Хрульков, А.Я. Головань, А.И. Федотов. – Москва: Машиностроение, 1977. – С. 41-63.

207. Цены на продукцию [Электронный ресурс] / ООО «Производственное коммерческое предприятие ШИК». – Электрон. текстовые дан. – URL: <http://ftorplast.ru/price.html>
208. Цехин А.А. Повышение эксплуатационных характеристик шлифовальных кругов на бакелитовой связке путем использования классифицированного по форме зерна [Текст]: дис.... канд.техн.наук: 05.03.01 / Андрей Александрович Цехин. – Кемерово, 2001. – 159 с.
209. Чантурия В.А. Эмульсионный метод очистки алмазосодержащих концентратов липкостной и пенной сепарации от органических примесей [Текст] / В.А. Чантурия, А.С. Чаадаев, Г.П. Двойченкова, Г.Х. Островская, Э.А. Трофимова // Горный журнал. – 2012. – №12.
210. Шарплез А. Кристаллизация полимеров [Текст] / Аллан Шарплез. – Москва: Мир, 1968. – 200 с.
211. Шипило В.Б. Получение и свойства керамического материала на основе алмаза и нитрида алюминия / В.Б. Шипило, В.С. Урбанович, Н.В. Шипило // Сверхтвердые материалы, 2000. – №6. – С.16-19.
212. Шипило В.Б. Получение, свойства применение порошков алмаза и кубического нитрида бора [Текст] / В.Б. Шипило, Е.В. Звонарев, А.М. Кузей; ред. П.А. Витязя. – Минск.: Бел. Навука, 2003. – 335 с.
213. Шиц Е.Ю. Исследование и разработка полимерных композиционных материалов с использованием природных алмазных порошков [Текст]: дис.... канд.техн.наук: 05.01.02; Ин-т физ.-техн. проблем Севера СО РАН – Якутск, 2000. – 168 с.
214. Шиц Е.Ю. Исследование триботехнических и эксплуатационных характеристик алмазосодержащих материалов на основе СВМПЭ и ПТФЭ [Текст] / Е.Ю. Шиц, Е.С. Семенова, А.А. Охлопкова // Трение и износ. – 2008. – № 1. – С. 64-68.
215. Шиц Е.Ю. Эксплуатационные и механические свойства алмазо-абразивной композиции на основе сверхвысокомолекулярного

- полиэтилена [Текст] / Е.Ю. Шиц, Е.С. Семенова, В.В. Корякина // *Материаловедение*. – 2010. – №8. – С. 16-22.
216. Шпат А.А. Получение и свойства высокодисперсных порошков плазмохимического синтеза [Текст] / А.А. Шпат, У.А. Циелен, О.И. Крот // *Физикохимия ультрадисперсных соединений*. – Рига: Зинатне, 1989. – С. 194-196.
217. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для ун-тов / А.М. Шур. – 3-е изд. перераб. и доп.- Москва: Высш. Школа. – 1981. – 656 с.
218. Щерба В.Я. Особенности контактного взаимодействия и изнашивания абразивсодержащих композитов на основе реактопластов и полимеркерамики [Текст] / В.Я. Щерба; автореф. дисс. на соиск. учен. Степ. канд. техн. наук. – Гомель, 1997. – 19 с.
219. Элементарный учебник физики [Текст] в 3-х т. / ред. Г.С. Ладсберг. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 1956. –С.327-328.
220. Эфрос М.Г. Современные абразивные инструменты [Текст] / М.Г. Эфрос, В.С. Миронюк – 3-е изд. – Ленинград: Машиностроение, 1987. – 158 с.
221. Ю. Гидзюцу. СВМПЭ – новый популярный и прочный полимер [Текст] / Юаду Гидзюцу. – 1982. – V. 21, № 1. – P. 45-53.
222. Ягудин Т.Г. Закономерности влияния способа получения связующего компонента на структуру и свойства алмазосодержащего композиционного материала [Текст]: дис.... канд. техн.наук: 05.16.06 / Тимофей Генрихович Ягудин. – Москва, 2004. – 148 с.
223. Ящерин П.И., Зайцев А.Г. Повышение качества шлифованных поверхностей и режущих свойств абразивно-алмазного инструмента [Текст] / П.И. Ящерин, А.Г. Зайцев. — Минск: Наука и техника
224. Aggarwall S.L. Determination of Cristallinity in polyethylene by X-Ray Diffractometer [Текст] / S.L. Aggarwall, G.P.Tilley // *J.Polimer Sci.*, 1955. – 18. – P.17-26.

225. Exin Diamond Shenzhen Co. Ltd.: RVD synthetic diamond powder, industrial diamond powder prices [Электронный ресурс] /Trade portal “Alibaba.com”. – Электрон. Текстовые дан. – URL: http://exindiamond.en.alibaba.com/product/936768430-213589267/RVD_synthetic_diamond_powder_industrial_diamond_powder.html
226. Frieser E.P. Heratellung Eigenschaften Verareitung und Anwendung von Polyfluorkarbonen [Текст] / Erich P. Frieser. // Plast und Kautschuk, 1963. – № 5 – P. 235-239.
227. Hamilton, J.M. The organic fluorochemicals industry [Текст] / J.M.Hamilton // Advances in Fluorine Chemistry / Ed.M. Stacey. – U.K.: Butterworth & Co. Ltd. Kent; 1963. – p. 117.
228. Henan Union Abrasives Corp. Diamond poeder of grades fine, medium, coarse for polishing dies [Электронный ресурс] / Trade portal “Alibaba.com”. – Электрон. Текстовые дан. – URL: http://union-diamond.en.alibaba.com/product/1566436987-209671128/Diamond_powder_of_grades_fine_D3_medium_D7_coarse_D15_for_polishing_dies.html
229. Millers T.N. Micromonocrystals of refractory compounds: composition structure and properties [Текст]/ T.N. Millers, A.A. Kuzjukevics // Prog. Cristal. Growth and Character. – 1988. – V.16. – P. 367-438.
230. Pat. 2429649 (A1) France. Metallurgically bonded diamond-metal composite sintered materials / E. Akira, K. Seizo, H. Izumi, K. Shiro; assignee Mitsui Mining & Smelting Co, JP. – app. date 18.06.79; pub. date 25.01.80.
231. Pat. 3944536 (A) USA. Exceptionally rigid and tough ultrahigh molecular weight polyethylene / J.M. Lupton, J.W. Regester; assignee E.I. Du Pont De Nemours & Co. – US 05/370715; app. date 18.06.1973; pub. date 16.03.1976
232. Pat. 397925 (A) USA. 1973.
233. Pat. 3999962 (A) USA. Copper-chromium carbide-metal bond for abrasive tools / Inventors and assignee M.S. Drui, R.S. Ovseevich, G.A. Senkin. – US 05/580426; app. date 23.05.1975; pub. date 28.12.1976. – 4 p

234. Pat. 4062660 (A) USA. Method of producing nickel coated diamond particles / Inventors and assignee M.G. Nicholas, P.M. Scott, B.I. Dewar. – US 05/686751; app. date 13.05.1976; pub. date 13.12.1977. – 3 p.
235. Pat. EP 0880433 B1. Process for producing ultra-high molecular weight low modulus polyethylene shaped articles [Текст]/ A.H. Burstein, S. Li; assignee New York Society For The Relief Of The Ruptured And Crippled Maintaining The Hospital For Special Surgery. – EP19970904254; add. date 05.02.1997; pub. date 06.11.2002.
236. Pat. JP 59-222686. Grinding wheel / T. Kunio, S. Yasuhisa; assignee Toyota Banmotsupusu KK. – 61-100374; app. date 23.10.1984; pub. date 19.05.1986.
237. Pat. JP 63-002670. Diamond grinding tool / T. Shinjiro, S. Fumio; assignee Fuji Dies KK. – 61-146139; app. date 24.06.1986; pub. date 07.01.1988.
238. Pat. US 4035161 (A). Grinding wheel and hub and method of forming the same / E. Geissler, W. Haidacher, H. Ofer; assignee Tyrolit-Schleifmittelwerke Swarovski K.G. – US 05/646595; add. date 05.01.76; pub. date 12.07.77. – 4 p.
239. Pat. WO 2011066957 A2. A process for the addition of additives to ultra high molecular weight polyethylene [Текст] / V.Roelof, M. Beek; assignee Saudi Basic Ind. Corp. – PCT/EP2010/007290; app. date 01.12.2010; pub. date 09.06.2011.
240. Polymer Data Handbook [Текст] / Ed. J.E. Mark.–Oxford University Press, 1999. – P.493-495.
241. Zisman W.A. Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution [Текст] / W.A. Zisman // Advances in Chemistry. – 1964. – № 43. – p.1.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ
 Директор ИПНГ СО РАН,
 Д.Г.-М.Н.,
 Сафронов А.Ф.
 Февраль 2010 г.



УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 «Анабарский сувенирный завод»
 Лазарев В.И.
 30 ноября 2010 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители «Анабарского сувенирного завода», заместитель директора А.Г. Акимов, мастер К.М. Толмачева с одной стороны, и представитель Института проблем нефти и газа СО РАН, зав. лаб., к.т.н., Е.Ю. Шиц, с.н.с, к.т.н., Е.С. Петухова с другой стороны, составили настоящий акт о внедрении в производство новых инструментов, эффективных для шлифования изделий из нефрита и других твердых и вязких минералов, которые трудно поддаются обработке металлическими и керамическими инструментами.

Выполнение вышеуказанной работы начато в феврале 2010 года и окончено в ноябре 2010 года.

Основные результаты работы: Подобраны составы алмазных инструментов на основе специально упрочненной связки на основе ПТФЭ и СВМПЭ, для шлифования изделий из нефрита, минерала с плотностью 2,9 -3,02 г/см³, твердостью по Моосу 6,0-6,5,

Производственные испытания кругов алмазных шлифовальных плоских прямого профиля без корпуса типа ПП (ГОСТ 2424-75), типа АТб, показали, что использование разработанного инструмента обеспечивает требуемое качество (R_a) 0,2-0,3 мкм), отсутствие шлифовочных трещин и снижает себестоимость операции за счет значительного (в среднем, 2 раза) уменьшения времени при обработке одного изделия.

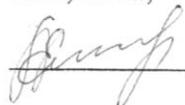
Круги применяются в процессах отделочной обработки изделий сложного профиля из нефрита, агата, яшмы. Успешно решена технологическая проблема высокоэффективного алмазного шлифования нефрита и ему подобных минералов.

От ИПНГ СО РАН

Зав.лаб., к.т.н., доцент

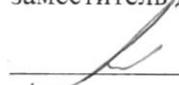
 Е.Ю. Шиц

с.н.с, к.т.н.,

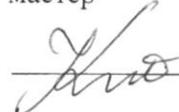
 Е.С. Петухова

От «Анабарского сувенирного завода»

заместитель директора

 А.Г. Акимов

мастер

 К.М. Толмачева

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПНГ СО РАН,

д.т.н.,


 Сафронов А.Ф.
 ноябрь 2013 г.


УТВЕРЖДАЮ

Исп. Директор

гранитного завода

НПК «ЭПЛ-Даймонд»,

Ефремов Г.Н.

ноябрь 2013г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители гранитного завода НПК «ЭПЛ-Даймонд» главный технолог завода, Куприянов А.В. , мастер, Борисов Г.

с одной стороны, и представитель Института проблем нефти и газа СО РАН, зав. лаб., к.т.н., Е.Ю. Шиц, с.н.с. , к.т.н., Е.С. Петухова

с другой стороны, составили настоящий акт о практическом внедрении в производство новых алмазных шлифовальных инструментов на основе СВМПЭ для повышения эффективности шлифования минералов.

Выполнение вышеуказанной работы начато в январе 2013 года и окончено в ноябре 2013 года.

Основные результаты работы: Проведены опытные сравнительные испытания инструмента на основе СВМПЭ, содержащего ППА 63/50 мкм и 125/100 мкм при шлифовании поделочных камней.

По сравнению с применяемыми кругами на полимерной основе, инструмент на основе СВМПЭ, обеспечивает в 1,5-2 раза более интенсивный съем относительно мягких (родонит, яшма, мрамор) твердых и хрупких камней (гематит, нефрит). Долговечность, без потери работоспособности инструмента, с применением СОЖ в 5-6 раз превышает этот показатель для используемого ранее. Качество обработки на 2 класса чистоты обработанной поверхности выше, чем для однотипного инструмента, содержащего зерна абразивного наполнителя тех же зернистостей, так как алмазные зерна осуществляют процесс резания в условиях пластичности и антифрикционных свойств связки- СВМПЭ.

Инструмент успешно используется в процессах окончательного шлифования изделий из минерального сырья.

Считаем это направление перспективным для нашего предприятия и готовы к дальнейшему сотрудничеству.

От ИПНГ СО РАН

Зав.лаб., к.т.н., доцент

Е.Ю.Шиц

с. н.с., к.т.н.,

Е.С. Петухова





От гранитного завода

НПК «ЭПЛ-Даймонд»

Гл.технолог,

Куприянов А. В.

Мастер, Борисов Г.





УТВЕРЖДАЮ

Директор

Института проблем нефти и газа СО РАН

Доктор геолого-минералогических наук

(А.Ф.Сафронов)

« » март 2014 год

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО Компания «Саха Таас»

(И.Б. Солтыс)

« » марта 2014 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО Компания «Саха Таас», заместитель генерального директора Корнилов Г.Б., мастер Сапронов Е.А., с одной стороны, и представители Института проблем нефти и газа СО РАН, заведующий лабораторией, кандидат технических наук, доцент Е.Ю. Шиц, старший научный сотрудник, кандидат технических наук Е.С. Петухова, с другой стороны, составили настоящий акт о внедрении в производство новых типов инструмента на полимерной основе с целью сокращения операций окончательной обработки в технологическом цикле производства изделий и расхода шлифовальных инструментов

Основные результаты работы: Разработаны составы, технология получения инструмента типа К ГОСТ 2424-75 отгнфовочное кольцо форма А8, для шлифования изделий типа тел вращения и кругов алмазных шлифовальных специальных формы 6А2 исполнение 1.2 с прерывистым алмазносным слоем плоских поверхностей из камнецветного сырья. Точность обработки, более интенсивное удаление дефектного поверхностного слоя, образовавшегося на предшествующих операциях и параллельное этому снижение шероховатости в 3 раза, относительно исходной, позволили исключить из технологического процесса изготовления две промежуточные фазы обработки. Рабочий ресурс инструментальных материалов при шлифовании плоских поверхностей в среде СОЖ в 3 раза превысил этот показатель относительно применяемого инструмента на полимерной основе, что повысило общую производительность процесса. Срок службы (наработка) двухслойного инструмента в 2 раза выше, чем для ранее используемого за счет сохранения геометрической формы и работоспособности инструмента до полного износа всей толщины рабочего слоя, что гарантировало практическое отсутствие отходов в виде инструментальных остатков, содержащих алмазный шлифпорошок.

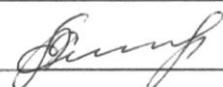
Внедрение новых алмазосодержащих композиционных материалов на основе ПТФЭ привело к ощутимым для производства техническим и экономическим эффектам.

От Института проблем нефти и газа СО РАН

От ООО Компания «Саха Таас»


 (Е.Ю.Шиц)


 (Г.Б. Корнилов)


 (Е.С. Петухова)


 (Е.А. Сапронов)

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИПНГ СО РАН,
Д.Г.-М.Н.

Сафронов А.Ф.

_____ октября 2013 г.

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
ООО «Якутская Алмазная
Компания»

А.В.Максимов

_____ октября 2013г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО «Якутская Алмазная Компания», главный технолог, Чомчоев И.А., инженер, Полятинский В.В. с одной стороны, и представитель Института проблем нефти и газа СО РАН, зав. лаб., к.т.н., Е.Ю. Шиц, с.н.с., к.т.н., Е.С. Петухова

с другой стороны, составили настоящий акт о внедрении в производство новых видов износостойких алмазных шлифовальных инструментов на полимерной основе для удаления дефектов литья с заготовок, тонкого точения ювелирных изделий из драгоценных металлов.

Выполнение вышеуказанной работы начато в июне 2013 года и окончено в октябре 2013 года.

Основные результаты работы: Проведены опытные испытания инструмента ШП (ГОСТ 2424-75), типа АТб на основе ПТФЭ и СВМПЭ. Сравнительная оценка показала, что применение новых шлифовальных кругов повышает производительность на 30%, а качество поверхностного слоя после обработки на этой стадии не уступает традиционно-применяемым кругам.

Инструмент на основе ПТФЭ отличается прочностью и гибкостью и отлично зарекомендовал себя при шлифовании сложно доступных мест, а также мелких и тонких деталей заготовок ювелирных изделий.

Все инструменты рекомендованы к широкому применению при производстве ювелирных изделий.

От ИПНГ СО РАН

Зав.лаб., к.т.н., доцент

Е.Ю. Шиц

с. н.с., к.т.н.,

Е.С. Петухова

От ООО «Якутская Алмазная
Компания»Гл.технолог,
И.А. Чомчоев

Инженер,

В.В. Полятинский



Общество с ограниченной ответственностью

«ТЕХНОПЛАСТ»

ИНН/КПП 1435037255/143501001

ОГРН 105140210109000

677013, Республика Саха (Якутия),

E-mail: ssard@yandex.ru

677013

г. Якутск, ул. Кулаковского, 48, офис 609

Tel/Fax (4112) 35 35 90

Kulakovsky st. 48 office 609

№ ОКот «03» апреля 2014 г.

АКТ- СПРАВКА
О РЕЗУЛЬТАТАХ РАЗРАБОТКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ ОСНОВЕ

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

В результате проведенных исследований по теме: «Разработка методов получения уплотнительных материалов для узлов трения арктической техники и абразивных инструментов на основе политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена» были разработаны рецептуры и технологии получения композиционных алмазосодержащих материалов».

Выполнение вышеуказанной работы начато в феврале 2006 г. и окончено в феврале 2008г.

Основные результаты работы: На разработанный состав алмазного абразивного инструмента на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и порошков природных алмазов (ППА) получен Пат. 2326136 Российская Федерация, МКИ С08J 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.

Была рассчитана стоимость изделий, которая, как было установлено, зависит от рыночной цены на ППА, а также от размеров изделия, то есть количеством израсходованного алмазного функционального наполнителя на производство единицы продукции. Однако, в связи с отсутствием поставщиков шлифпорошков природных алмазов мелкими партиями, от 3000 карат, планируемый выпуск пробных партий инструментов на основе разработанного алмазосодержащего состава на полиолефиновой основе с целью их практической апробации, в рамках предприятия ООО «Технопласт» не был осуществлен.

Зам. директора по
научно-инвестиционной работе
ООО «Технопласт»



Слепцова С.А.

FROM : "KOMMERAL"

PHONE NO. : 30350

NOV. 21 2013 12:09AM P1

"АЛРОСА"
акционерная компания
(айаһас акционернай уопсастыба)



Open Joint Stock Company
ALROSA

Акционерная компания "АЛРОСА"
(открытое акционерное общество)

Предприятие «Коммерал»
ш. 50 лет Октября, д. 18, п. Мирный, Республика Саха (Якутия), Российская Федерация, 678170
Телефон: (41136) 3-03-50, 4-38-04 Факс: (41136) 3-03-50
E-mail: kommeral@alrosa.ru

№ 02-1220-46/445
от 21.11.2013 г.

Директору ИПНГ СО РАН, чл. кор. РАН
Сафронову А.Ф.

О предоставлении информации

Уважаемый Александр Федотович!

В ответ на Ваше письмо за №15632.3-01-2151 от 31.10.2013 сообщаем что цены на алмазные порошки указанных размеров за период с 2008-2013 года изменялись два раза в 2009 и 2013 годах, преysкурant цен на алмазные порошки в период с 2008 по 2013 года был в рублях за карат, с ноября 2013 года в долларах США на карат:

2008 руб/кар.	Размер зерна в мкм ГОСТ Р 52370-2005	Качественная характеристика (прочность)				
		A8-A4 K65	A7-A3 K50	A5-A2 K32	A5-A2 K20	A5-A2 K15
	125/100	6,20	5,39	4,85	4,58	-
	80/63	-	-	4,31	4,31	4,31
	50/40	-	-	4,31	4,31	4,31

2009 руб/кар	Размер зерна в мкм ГОСТ Р 52370-2005	Качественная характеристика (прочность)				
		A8-A4 K65	A7-A3 K50	A5-A2 K32	A5-A2 K20	A5-A2 K15
	125/100	7,44	6,47	5,82	5,50	-
	80/63	-	-	5,17	5,17	5,17
	50/40	-	-	5,17	5,17	5,17

2013 долл/кар	Размер зерна в мкм ГОСТ Р 52370-2005	Качественная характеристика (прочность)				
		A8-A4 K65	A7-A3 K50	A5-A2 K32	A5-A2 K20	A5-A2 K15
	125/100	0,26	0,23	0,21	0,20	-
	80/63	-	-	0,18	0,18	0,18
	50/40	-	-	0,18	0,18	0,18

С уважением,
Заместитель директора
Предприятия «Коммерал»

С.С.Лаврентьев