

УДК 621.921:547.639

О. В. Лажевская, канд. техн. наук

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

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЯЗУЮЩЕГО С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ

Исследованы кинетические закономерности и структурные последствия процессов отверждения эпоксидных олигомеров, наполненных порошками меди и интерметаллида Ni_3Al . В частности, рассмотрены степень упорядоченности полимера вблизи частиц наполнителя и влияние свободного объема и пористости полимерного композита на его физико-механические характеристики. Определены оптимальные режимы отверждения.

Ключевые слова: абразивный полимерный композит, пористость, металлический и интерметаллидный наполнитель.

Введение

Формирование структуры инструментальных композиционных материалов на полимерных связующих не сводится к отверждению олигомера и образованию трехмерной молекулярной сетки. Очевидные критерии, также как физико-механические характеристики связки, лишь опосредовано характеризуют функциональные возможности материала. Более перспективным представляется изучение влияния технологических параметров на величину свободного объема полимера. Этот структурный параметр позволяет связать в единый комплекс динамические характеристики полимерной сетки, состав и технологическую предисторию связки [1]. Необходимым промежуточным этапом анализа свободного объема полимеров в составе инструментальных композитов является изучение упорядоченности структуры полимера и межфазного взаимодействия олигомеров с поверхностью наполнителя, в частности алмаза, а также металлов.

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе структурно-функциональной оптимизации разработанных инструментальных композитов изучали межфазное взаимодействие компонентов олигомерных связующих с поверхностью

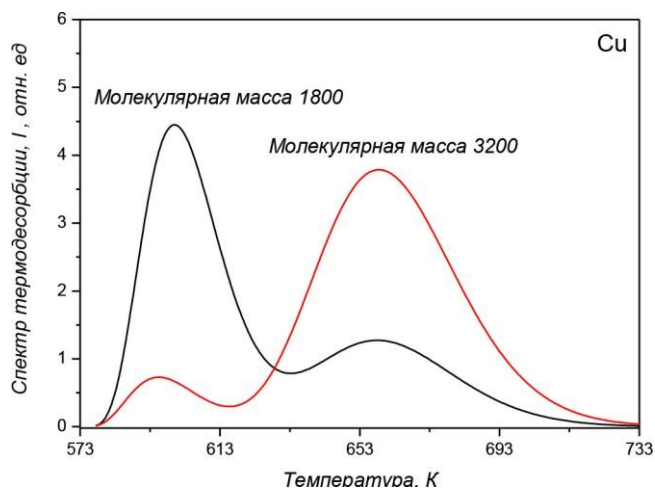


Рис. 1. Спектры термодесорбции фрагментов молекул олигомеров с поверхности частиц порошка меди

порошков меди и интерметаллида Ni_3Al . В частности, изменение частот колебаний реакционноспособных связей адсорбированных молекул олигомеров свидетельствует об их агрегации по реакционной способности и соответственно темпу вхождения в реакцию полимеризации, а также по энергиям адсорбционного взаимодействия с активными центрами поверхности частиц порошков металлов и интерметаллидов [2]. В результате анализа спектров термодесорбции фрагментов молекул олигомеров с поверхности частиц наполнителей подтвердилось существование двух (для металлов) и трех (для

интерметаллида Ni_3Al) типов адсорбированных молекул, различающихся по энергиям взаимодействия с твердой поверхностью (рис. 1, 2).

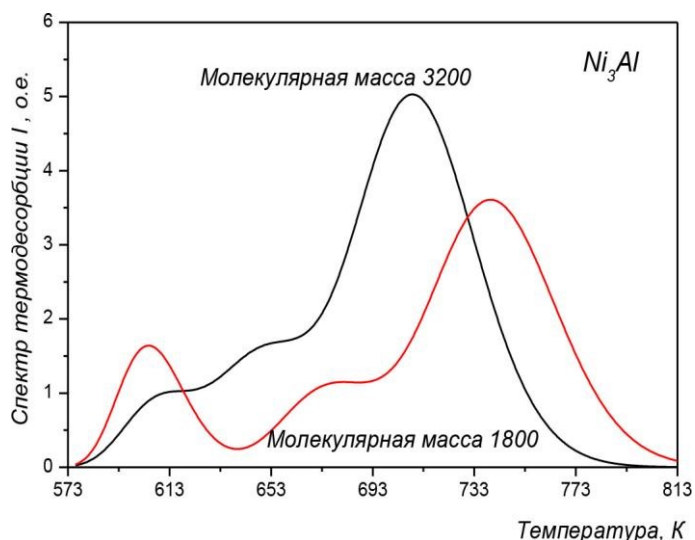


Рис. 2. Спектры термодесорбции фрагментов молекул олигомеров с поверхности частиц порошка интерметаллида Ni_3Al

подтверждается изменением интенсивности полос поглощения ИК-спектров на частоте $810-830\text{ см}^{-1}$. Как выяснилось, при отверждении системы упорядоченность на уровне функциональных групп

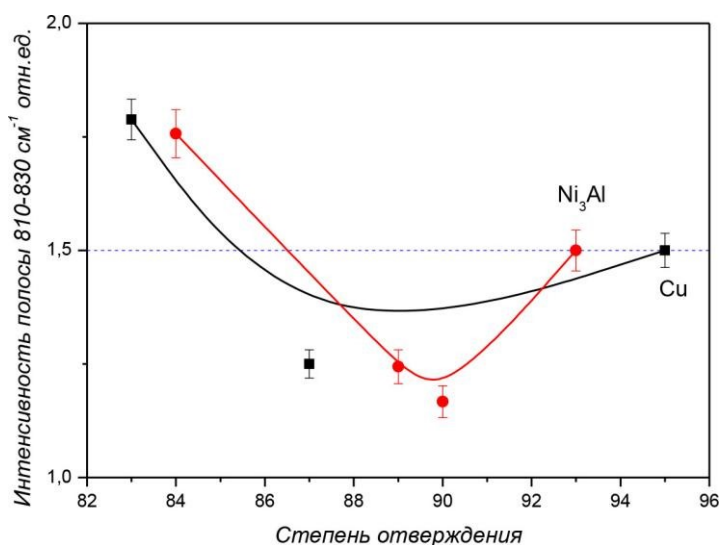


Рис. 3. Изменение степени упорядоченности полимерной сетки продуктов отверждения исходных олигомеров, модифицированных комплексным соединением меди, наполненных порошками металлической меди и интерметаллида Ni_3Al

особенностей взаимодействия связующих с поверхностью частиц наполнителя (металла, интерметаллида, порошков алмаза и КНБ). В частности, увеличение давления в момент достижения системой температуры, при которой термическое снижение вязкости исходного олигомера уравнивается реакционным повышением вязкости, обусловленным полимеризацией, позволяет получать наиболее узкие распределения пор (рис. 4).

Степень упорядоченности полимера в исследуемой системе определяется двумя основными аспектами. Во-первых, существует генетическая связь между строением слоев полимера, структурированных вблизи поверхности частиц наполнителя, и особенностями строения исходного полимера. Во-вторых, фрагменты полимерной сетки, существенно отличающиеся по конформационным возможностям от исходных молекул олигомера, также изменяют пространственное положение вследствие взаимодействия с поверхностью твердого тела. Наличие преимущественной ориентации участков полимерных цепей в исследованной системе частично разрушается, но на уровне отдельных сегментов в составе полимерной сетки структура полимера сохраняет свою регулярность (рис. 3). Это подтверждается данными, полученными методом рентгеновского малоуглового рассеяния.

Результаты изучения пористости композитов адсорбционным методом в сочетании с расчетами на основании пикнометрических данных показали, что объемное содержание пор во всех исследованных случаях составляло 0,5–3,5%. При этом соотношения открытой и закрытой пористости зависело как от технологических параметров полимеризации, так и от

Наличие минимумов угла смачивания, соответствующих 10 мас.% комплекса меди в составе олигомера и 15 мас.% комплекса марганца, не объясняется различием вязкости олигомеров.

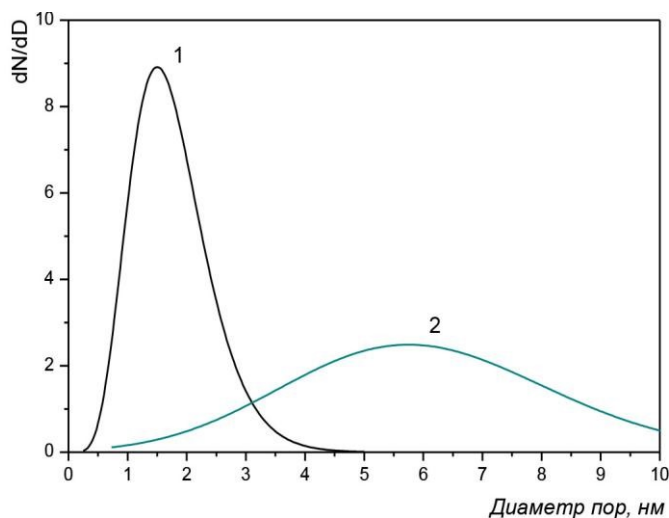


Рис. 4. Кривые плотности распределения пор по размерам для композитов на основе исходного олигомера, модифицированного комплексным соединением меди; 1 – полимеризация с увеличением давления на 50% после выдержки 10 мин при температуре 513 К; 2 – полимеризация при постоянном давлении 80 МПа

олигомеров, не содержащих ультрадисперсных частиц металлов.

Поровая система таких композитов содержит до 95% открытых пор. Обнаружено, что

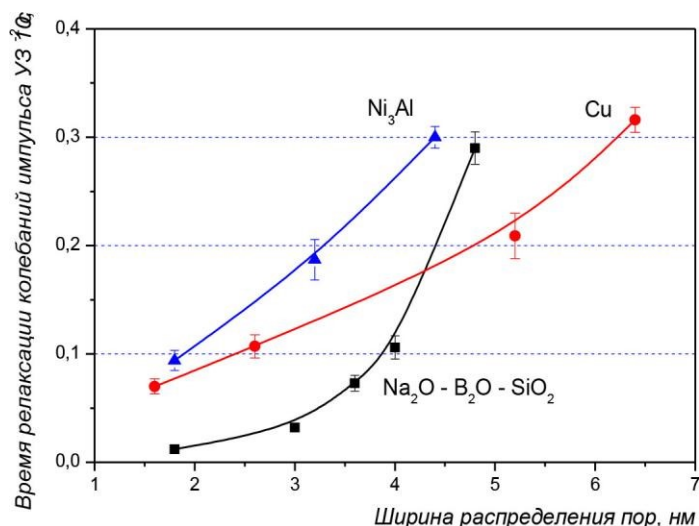


Рис. 5. Кривые влияния формы распределения пор композита по размерам на его демпфирующие характеристики, оцененные по времени релаксации импульса УЗ-колебаний. Исходный олигомер модифицирован комплексным соединением меди. Наполнители – порошки металлической меди, интерметаллида Ni_3Al и стекла $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$

Увеличение содержания комплексов меди и никеля в реакционной системе на стадии модифицирования олигомера приводит к большему содержанию ультрадисперсных частиц металлов (оксидов) в готовом связующем. Подвижность молекул олигомера в окрестности таких частиц должна снижаться. Альтернативным объяснением повышенной склонности олигомеров определенного состава к растеканию на поверхности субстрата (в частности алмаза) может послужить учет упорядоченности молекул олигомера в рассматриваемых материалах. При кооперативном перемещении упорядоченных коллективов (доменов) молекул их растекание по твердой поверхности может облегчаться после действия адсорбционных сил ультрадисперсных частиц. В этом случае растекание облегчается настолько, что устанавливаются меньшие равновесные углы смачивания субстрата, чем для

минимальное время релаксации механических колебаний в диапазоне 10^6-10^9 Гц (рис. 5), т. е. наибольшая демпфирующая способность для всех использованных наполнителей обеспечивается для композитов с наиболее узкими распределениями пор по размерам.

Таким образом, подтверждена возможность оптимизации технологических параметров полимеризации олигомеров, наполненных порошками различной физико-химической природы, с целью получения перспективных инструментальных композитов. Полученные данные позволяют улучшить понимание процессов структурообразования в наполненных полимерных системах, что необходимо для выработки новых, более эффективных критериев оптимизации алмазосодержащих материалов на полимерной связке.

Вивчено кинетичні закономірності та структурні наслідки процесів отвердження епоксидних олігомерів, наповнених порошками міді та інтерметалідів Ni_3Al . Зокрема, розглянуто ступінь впорядкованості полімеру поблизу частинок наповнювача та вплив вільного об'єму і пористості полімерного композиту на його фізико-механічні характеристики. Визначено оптимальні режими отвердження.

Ключові слова: абразивний полімерний композит, пористість, металічний та інтерметалідний наповнювач.

Kinetic dependences and structural effects of epoxie oligomers solidification, filled with copper and Ni_3Al were studied. Particular, order degree of polymers around filler particles and influence of polymer's free volume and polymeric composite porosity on physical and mechanical features were observed. Optimal solidification modes were defined.

Key words: abrasive polymeric composite, porosity, metallic and intermetallic fillers.

Литература

1. Об изменении распределения элементов свободного объема отвержденных эпоксидных связующих / Лажевская О.В., Черненко А.Н., Савченко Д.А., Царюк Д.В. // Сборник материалов Всероссийской молодежной научной школы «Химия и технология полимерных и композиционных материалов», Москва, 26-28 ноября 2012 г. - С. 192.
2. Межфазное Взаимодействие силоксановых олигомеров с наполнителями в абразивных композитах / А.Н. Черненко, О.В. Лажевская, к.т.н., Е.А. Пащенко, д.т.н, И.И. Нагирна // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції “Композиційні матеріали”, м. Київ, травень 2010 р. – Київ: НТУУ «КПІ», 2010. – С. 124–126.

Поступила 26.06.15 г.

УДК 621.371

Ю. Д. Филатов, В. И. Сидорко, доктора технических наук,
Т. А. Прихна, член-корр. НАН Украины, **А. Ю. Филатов, С. В. Ковалев,**
А. И. Боримский, А. Н. Панова, В. Г. Кулич, кандидаты технических наук,
А. Г. Ветров, Я. Л. Сильченко, М. А. Данильченко

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

ПОЛИРОВАНИЕ ПРЕЦИЗИОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ САПФИРОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

В результате исследования закономерностей полирования монокристаллического сапфира обоснована целесообразность последовательного применения водных полировальных суспензий из порошков МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и кубического нитрида бора, а также коллоидных систем из наночастиц полировальных порошков.

Ключевые слова: монокристаллический сапфир, энергия переноса, производительность полирования.

Введение

В последнее время в теории алмазно-абразивной обработки прецизионных поверхностей элементов оптико-электронной техники обычно используют модель съема обрабатываемого материала при полировании диэлектриков, основанную на кластерной модели износа взаимодействующих при трении поверхностей твердых тел [1; 2], и физико-статистическую модель