

5. *Fizychni zasady formoutvorennia pretsyziinykh poverkhon pid chas mekhanichnoi obrobky nemetalevykh materialiv [Physical principles of formulation of precision khon during mechanical processing of nonmetallic materials].* Kiev: Naukova dumka [in Ukrainian].
6. Rohov, V. V. (1985). *Finishnaia almazno-abrazivnaia obrabotka nemetallicheskih detalei [Diamond-abrasive finishing of non-metallic details].* Kiev: Naukova dumka [in Russian].

УДК 621.921:621.922.079–033.5

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-500-505

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук

*Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська, 2,
04074, м. Київ, e-mail: svetlana0401@ukr.net*

ВПЛИВ ПОРОШКІВ НТМ НА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СКЛОКОМПОЗИТАХ ПРИ ТЕРМООБРОБЦІ

Викладено основні результати дослідження впливу порошків алмазу та кубоніту на структурні перетворення в силікатних багатоконпонентних системах, які широко використовуються в інструментальних композиційних матеріалах на керамічних зв'язуючих. Показано, що, введення алмазних мікропорошків АСМ 10/7 підвищує зносостійкість склокомполиту в 1,3 рази.

Ключові слова: скло, алмаз, структурні перетворення, абразивовмісні склокомполити

При виготовленні абразивних інструментів з надтвердих матеріалів (НТМ) в якості зв'язуючих керамічних зв'язок використовується скло різних систем. Перехід скла в склокристалічний стан призводить, зокрема, до підвищення твердості і зносостійкості матеріалу, що позитивно позначається на працездатності інструменту. Цей момент особливо важливий при використанні в якості зв'язуючих таких складів легкоплавкого скла, що мають низькі механічні характеристики в порівнянні з тугоплавкими.

Цікавим є визначення впливу порошків НТМ (алмазу і кубоніту) на кристалізацію стекол. Як об'єкти досліджень прийняті склади скла в наступних системах: $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$, $PbO-ZnO-B_2O_3$, $PbO-SiO_2-B_2O_3$, $PbO-B_2O_3$ і $PbO-SiO_2$. Введення шліф- і мікропорошків алмазу і кубоніту в скло системи $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ не впливає за даними диференційно-термічного аналізу (ДТА) на кристалізацію цього скла. Введення алмазу і кубоніту в інші системи скла, крім скла в системі $PbO-SiO_2$, знижує їх кристалізаційну здатність.

Серед досліджених систем скла, виходячи з даних ДТА (рис. 1), порошки алмазу, введені в скло системи $PbO-SiO_2$, підсилюють його кристалізацію. Це скло при термообробці кристалізується за рахунок мікроліквациі. Воно має на кривій ДТА максимальний ендотермічний ефект, який через горизонтальний відрізок кривої ДТА переходить в екзотермічний ефект. Відмінною особливістю цього скла в порівнянні з іншими дослідженими є мінімальна протяжність горизонтальної ділянки на кривій ДТА (460–480 °С), а також найбільш інтенсивний екзотермічний ефект (510 °С). Скло спікається і кристалізується при мінімальному вмісті рідкої фази.

Введення в скло мікропорошків алмазу марок АСМ 3/2–14/10 в кількості 25% (за об'ємом) призводить до виникнення другого екзотермічного ефекту кристалізації скла при температурі 650 °С (рис. 1). Зі збільшенням зернистості мікропорошків алмазу кристалізація знижується. Шліфпорошки алмазу практично не впливають на додаткову кристалізацію скла.

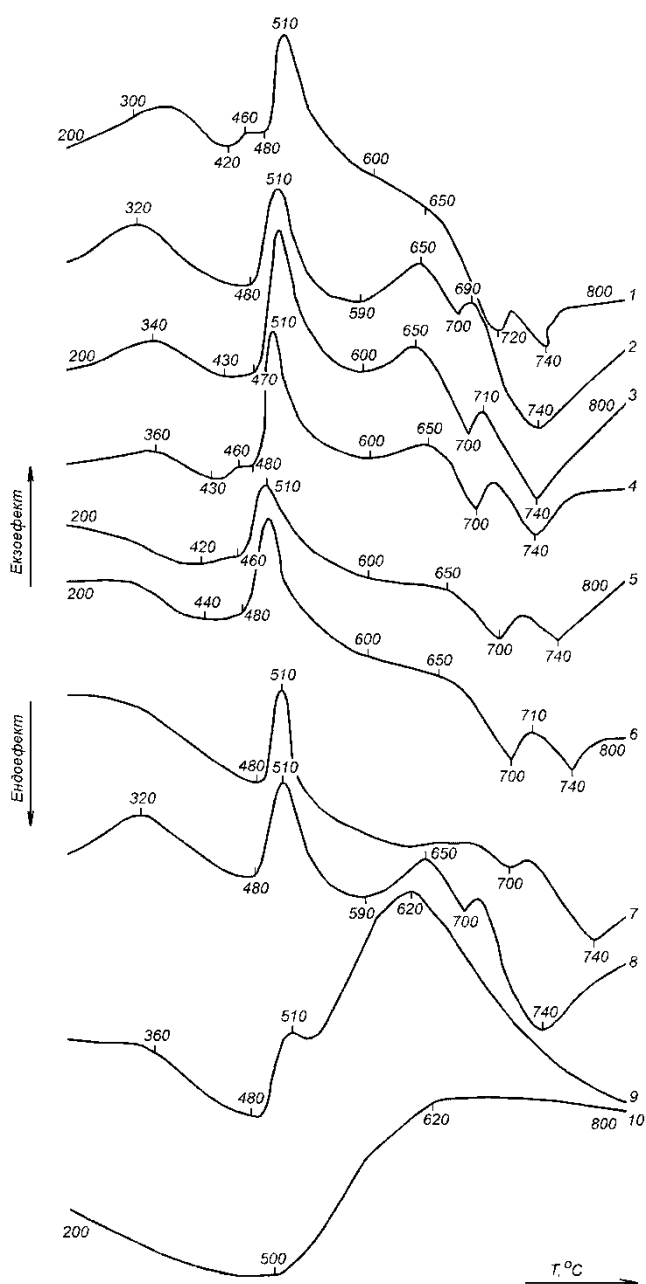


Рис. 1. Криві ДТА скла в системі $PbO-SiO_2$ (1), його композицій з порошками алмазу марок АСМ 3/2 (2), АСМ 10/7 (3), АСМ 14/10 (4), АСМ 28/20 (5), АС6 100/80 (6), мікропорошку алмазу марки АСМ 3/2 (10) та його композицій з склом при 20 (7), 25 (8), 70% (по об'єму) (9)

На кристалізаційну здатність скла впливає і кількість мікропорошку алмазу в склакомпозиціях. Так, при вмісті мікропорошку алмазу марки АСМ 3/2 до 20% (за об'ємом) істотних змін на кривій ДТА не відзначено (див. рис. 1). В інтервалі 25–60% алмазу відбувається посилення кристалізації, при вмісті 70% мікропорошку АСМ 3/2 на кривій ДТА відзначений екзотермічний ефект (620 °С), пов'язаний з його окисленням (початок окислення мікропорошків алмазу – 530 °С). Це свідчить про те, що кількості скла в композиті недостатньо для покриття частинок алмазу і, отже, для їх запобігання окисленню. Така ж

картина спостерігається при термообробці скла з мікропорошками алмазу АСМ 10/7. При його вмісті 70% і більше відбувається накладення ефекту кристалізації скла на окислення мікропорошку алмазу в області температур 650 °С.

З досліджених систем скла тільки на скло в системі PbO–SiO₂ впливає введення порошоків кубоніту. Підвищену схильність до кристалізації скло проявляє при вмісті мікропорошків кубоніту 25% (за об'ємом) і більше (рис. 2). При вмісті 70% – на кривій ДТА чітко простежується екзотермічний ефект (700 °С), відповідальний за хімічну взаємодію кубоніту зі склом і його додаткову кристалізацію. Такий же ефект зафіксований при введенні мікропорошків кубоніту марки КМ 10/7, починаючи з 50% фіксується екзотермічний пік вторинної кристалізації скла і хімічної взаємодії в системі при 680 °С.

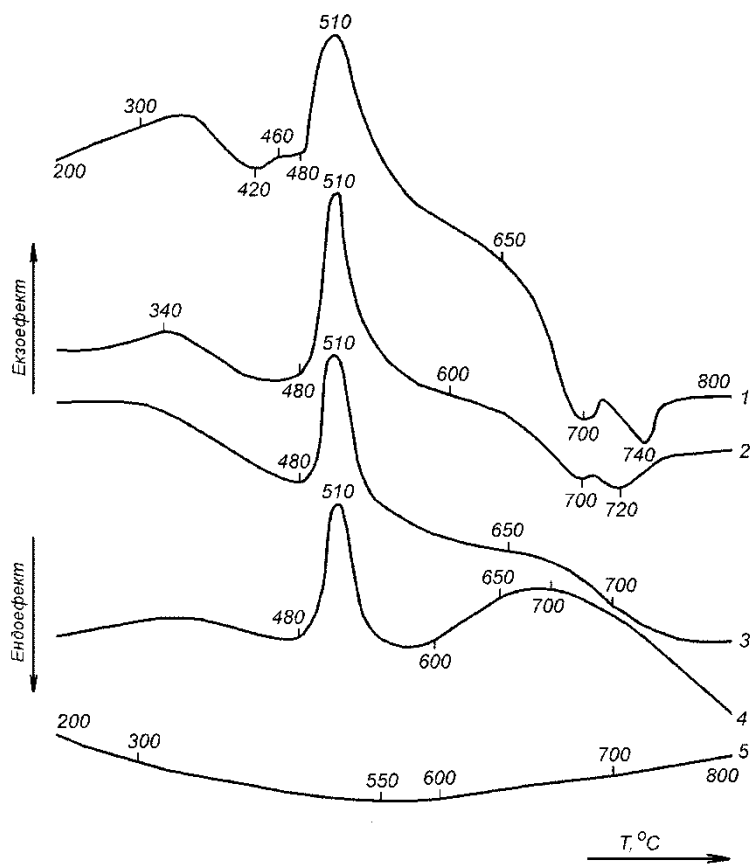


Рис. 2. Криві ДТА скла в системі PbO–SiO₂ (1), кубоніту марки КМ 3/2 (5) та їх композицій при вмісті КМ 3/2: 25 (2), 50 (3), 70% (по об'єму) (4)

Для уточнення даних ДТА щодо впливу порошоків алмазу і кубоніту на кристалізацію скла в системі PbO–SiO₂ методом оптичної спектроскопії в інфрачервоному діапазоні проведені дослідження процесів, що відбуваються. Спектри пропускання сумішей скла з алмазом, що пройшли різну термообробку (рис. 3), показують, що якщо у вихідного скла мінімум пропускання основної смуги лежить в області 850–950 см⁻¹, то у силікатів таке крайнє довгохвильове положення смуги можливо в тому випадку, якщо матеріал має острівну структуру, тобто немає безпосереднього зчленування тетраєдрів [SiO₄]⁴⁻ один з одним. Друга смуга пропускання

знаходиться в області 400–450 см⁻¹.

Спектр пропускання скла, що пройшов термообробку при 510 °С протягом 1 год (екзотермічний пік на кривій ДТА), відрізняється від спектра вихідного скла. Центр тяжкості смуги в спектрі вихідного скла збігається з положенням самої інтенсивної смуги в спектрі силікату, що утворюється при кристалізації. Якщо контур смуги в спектрі розмитий, то для кристалів вона має чіткий характер з мінімумом пропускання при 900 см⁻¹, друга смуга роздвоюється (525 і 480 см⁻¹). А в спектрі пропускання композиту «скло–алмаз АСМ 3/2», термообробленого при 510 °С (див. рис. 3), не спостерігається змін у порівнянні зі спектром

закристалізованого скла. У той же час в спектрі того ж композиту, термообробленого при 650 °С, мінімум пропускання основної смуги розділяється на три – 950, 890 і 860 см⁻¹.

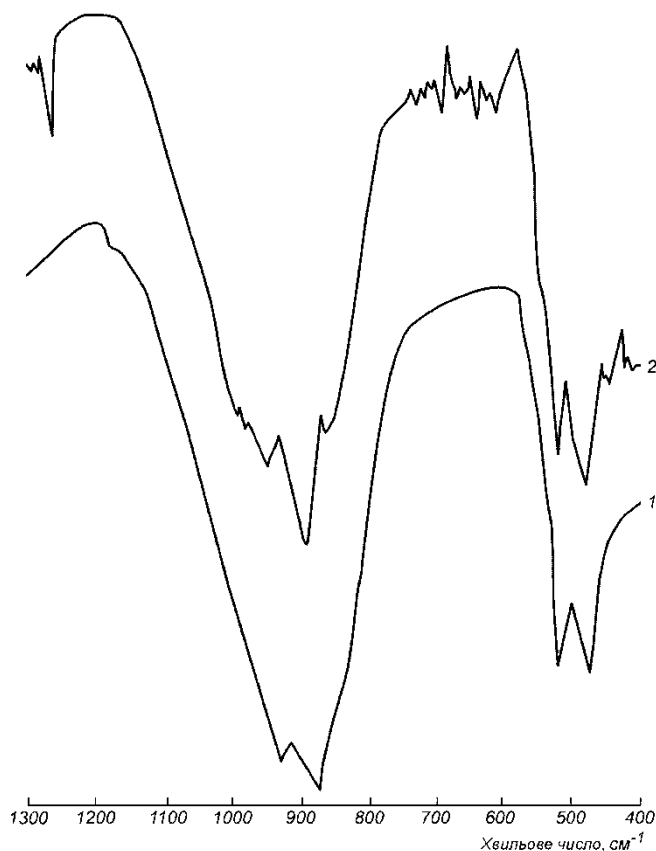


Рис. 3. Спектри пропускання сумішей скла в системі PbO–SiO₂ з алмазом марки АСМ 3/2, термооброблених при 510 (1) і 650 °С (2)

зсунутий в область 950 см⁻¹, свідчить про наявність в матеріалі кристалів метасилікату свинцю. Про присутність кристалів ортосилікату свинцю свідчать перегини в спектрі в області 890 і 880 см⁻¹.

Скло в системі PbO–SiO₂ може утворювати декілька кристалічних фаз. За даними [1, 2] в залежності від співвідношення оксидів свинцю і кремнію в вихідному склі по термодинамічній стійкості, починаючи з максимально стійкої сполуки, в інтервалі температур до 1500 °С при співвідношенні оксидів свинцю і кремнію 2:1 утворюються 2PbO·SiO₂, 4PbO·SiO₂ і PbO·SiO₂. При співвідношенні оксидів 4:1 утворюються 4PbO·SiO₂, 2PbO·SiO₂ і PbO·SiO₂. Температура плавлення цих сполук становить для 4PbO·SiO₂ – 720, 2PbO·SiO₂ – 743, PbO·SiO₂ – 764 °С [3]. На кривих ДТА досліджуваного скла в системі PbO–SiO₂ (див. рис. 1) нами зафіксовано два ендотермічні ефекти плавлення кристалів при 720 і 740 °С. Це показує, що при кристалізації скла виділяються сполуки 4PbO·SiO₂ і 2PbO·SiO₂.

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії дозволили підтвердити й уточнити висновки, зроблені за даними ДТА щодо впливу порошків НТМ на кристалізацію скла.

В даний час відсутня єдина точка зору щодо впливу каталізаторів різної хімічної природи на механізм гетерогенної кристалізації скла. Згідно з відомими даними одним з процесів, що відбуваються при введенні в скло каталізаторів, є розчинення каталізатора в розплаві скла. У міру охолодження скла утворюються нові центри кристалізації, які і

Таким чином, можна припустити, що введення в скло мікропорошків алмазу АСМ 3/2 в кількості 25% (за об'ємом) при термообробці в області другого екзотермічного піку призводить до підвищення кристалізаційної здатності, що підтверджують дані ДТА. У закристалізованому матеріалі містяться кристали метасилікату свинцю (885–890 см⁻¹). Крива ДТА такого композиту (див. рис. 1) містить два ендотермічні ефекти, що свідчить про наявність в матеріалі двох видів кристалів – 2PbO·SiO₂ і PbO·SiO₂.

Результати досліджень композиції «скло–кубоніт», що містить 50% (за об'ємом) кубоніту і термооброблений при 510 і 680 °С (піки екзотермічних ефектів на кривих ДТА), показали, що характер спектрів пропускання не змінився. При 680 °С спектр характеризується двома мінімумами пропускання. Перший мінімум при 1100 см⁻¹ належить мікропорошку кубоніту КМ 3/2. Другий пік, який в порівнянні з піком скла, закристалізованого при 510 °С (900 см⁻¹),

викликають появу кристалічної фази. Другий механізм зводиться до поділу на дві фази розплаву скла. Є й інші підходи до цієї проблеми. Багато що залежить від складу скла, послідовності і складу кристалів, що виділяються, та інших факторів.

Кристалізація досліджуваних систем скла протікає в процесі розшарування склорозплаву на дві фази. З огляду на те, що ці системи скла є легкоплавкими, а температури, при яких в процесі введення порошків НТМ відбувається додаткова кристалізація, лежать в області в'язкотекучого стану матеріалу, можливо припустити, що і в даному випадку кристалізація скла посилюється за рахунок поділу на фази.

Оцінка ефекту введення алмазних мікропорошків АСМ 10/7 в кількості 25% (за об'ємом) на зносостійкість склоалмазних композитів була проведена на прикладі скла двох систем: $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ і $PbO-SiO_2$. Обидва скла практично рівні по зносостійкості і в процесі термообробки кристалізуються, проте ефект додаткової кристалізації встановлений тільки для другого скла. В результаті первинної кристалізації зносостійкість першого скла підвищується в 1,4 рази, а другого – в 1,3 рази. Введення порошків алмазу і вторинна кристалізація збільшують зносостійкість першого скла в 2,2 рази, а другого – в 2,7 рази. Прийнявши до уваги рівну зносостійкість скла вихідних систем, а також практично однаковий ефект підвищення їх зносостійкості за рахунок первинної кристалізації, можна вважати, що в результаті посилення кристалізації за рахунок введення алмазних мікропорошків АСМ 10/7 зносостійкість підвищується в 1,3 рази.

Таким чином, встановлено каталітичний вплив мікропорошків алмазу і кубоніту на процес кристалізації свинцевовмісних систем скла в залежності від їх складу. Отримані результати необхідно враховувати при виготовленні абразивного інструменту з мікропорошків алмазу і кубоніту на керамічних зв'язках на основі свинцевовмісних систем скла при визначенні технологічних параметрів виготовлення і з огляду на призначення інструменту.

Изложены основные результаты исследования влияния порошков алмаза и кубонита на структурные преобразования в силикатных многокомпонентных системах, которые широко используются в инструментальных композиционных материалах на керамических связующих. Показано, что введение алмазных микропорошков АСМ 10/7 повышает износостойкость стеклокомпозита в 1,3 раза.

Ключевые слова: *стекло, алмаз, структурные преобразования, абразивсодержащие стеклокомпозиты.*

S. A. Kukharenko

V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

INFLUENCE OF POWDERS OF SHM IN STRUCTURAL CONVERGATIONS OF GLASS-CERAMIC COMPOSITES AT THERMAL PROCESSING

The main results of the study of the effect of diamond and cubonite powders on structural transformations in silicate multicomponent systems, which are widely used in instrumental composite materials on ceramic binders, are presented. The introduction of the АСМ 10/7 diamond micropowders has been shown to increase the wear resistance of the glass composite 1.3 times.

Key words: *glass, diamond, structural transformations, abrasive-containing of glass-ceramic*

Література

1. Матвеев Г. М., Элькин Т. Б. Термодинамический анализ реакций силикатообразования в системе $PbO-SiO_2$ // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – С. 25–36.
2. Власов А. Г., Флоринская В. А., Венедиктов А. А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. – Л.: Химия, 1972. – 304 с.

3. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы: Справ. / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева / Под ред. Н. А. Торопова. – М.–Л.: Наука, 1965. – 546 с.

Надійшла 27.03.19

References

1. Matveev, G. M., & Elkin, T. B. (1971). Termodinamicheskiy analiz reaktsiy silikatoobrazovaniya v sisteme PbO–SiO₂ [Thermodynamic analysis of silicate formation reactions in the PbO – SiO₂ system]. *Stekloobraznyye sistemy i novyye stekla na ikh osnove – Glassy systems and new glasses based on them*. М.: VNIIESM, 25–36 [in Russian].
2. Vlasov, A. G., Florinskaya, V. A., & Venediktov, A. A. (1972). *Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh stekol i kristallov – Infrared spectra of inorganic glasses and crystals*. L.: Khimiia [in Russian].
3. Tоропов, N. A., Barzakovskiy, V. P., Lapin, V. V., & Kurtseva, N. N. (1965). *Diagrammy sostoyaniya silikatnikh sistem. Dvoynyye sistemy: Spravochnik – State diagrams of silicate systems. Binary Systems: Handbook*. N. A. Tоропов (Ed.). Moskva–Leninhrad: Nauka [in Russian].

УДК 621.921:547.639

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-505-510

В.С. Гаврилова, інж.; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук²; **Є.О. Пащенко**, д-р техн. наук¹,
В. І. Штомпель, д-р. хім. наук³

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074 м. Київ, Україна, e-mail: vsdavrilova@gmail.com

²Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21,
21021 м. Вінниця, Україна

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, вул. Харківське шосе, 48,
02000 м. Київ, Україна

ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ЕПОКСИДНО- ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ КОМПОЗИТІВ З МЕТАЛЕВИМИ ПІДКЛАДКАМИ НА СТРУКТУРУ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Проведено рентгеноструктурне дослідження епоксидних наноккомпозитів з різним вмістом полісилоксанових частинок та високодисперсного вуглецевого наповнювача, які були нанесені на поверхні сталі 12Х18Н10Т, сплаву алюмінію Д16, сплаву титану ВТ1-0 та молібдену. Показано, що взаємодія епоксидного полімеру, модифікованого 3 мас.% полісилоксанових частинок, яка відбувається з поверхнями всіх матеріалів, приводить до зміни структури межі поділу фаз, тоді як чистий епоксидний полімер не взаємодіє лише з поверхнею молібдену.

Ключові слова: епоксидно-полісилоксановий наноккомпозит, аморфна структура, аморфно-кристалічна структура, ширококутове розсіювання рентгенівських променів, тверде мастило для холодного пластичного деформування

Вступ

Експлуатаційні властивості полімерних покриттів, що застосовуються для формування пар тертя, залежать від хімічної природи, геометричних характеристик поверхні виробів та фізико-хімічних характеристик полімеру, які визначаються структурою, сформованою в