

Глава 7 ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АЛМАЗОАБРАЗИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГИБРИДНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

Бабич В.Е.^{1,2}, Якубовская С.В.³

¹ Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,

² Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, г. Минск, Беларусь,

³ Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

Традиционно основными методами улучшения физико-механических, эксплуатационных характеристик композиционных материалов является усложнение их состава, модифицирование их структуры либо сочетание обоих методов. Изменение структуры композиционных материалов на макро-, микро-, наномасштабных уровнях позволяет кардинально изменять физико-механические и прочностные характеристики материалов.

Анализ современных направлений исследований в области создания абразивных композиционных материалов на основе карбидов кремния и бора, алмаза, кубического нитрида бора показывает, что в основном объём публикаций посвящен процессам получения наноразмерных частиц и получения материалов на их основе методами горячего прессования и спекания. Основными решаемыми проблемами являются: агломерация наноразмерных частиц; неконтролируемое межфазное взаимодействие при спекании и горячем прессовании. Указанные проблемы усугубляются тем, что введение связующих (матричных материалов) даже в наноразмерной форме в дисперсные наноразмерные системы не приводит к равномерному их распределению по поверхности частиц основной фазы. Причинами этого являются либо отсутствие взаимодействия между компонентами либо, наоборот, интенсивное взаимодействие компонентов.

Научный подход, осуществленный в данной работе, заключается в формировании на поверхности ультрадисперсных частиц карбидов кремния (бора) вязких пленок связующих, полимеризующихся или кристаллизующихся при последующих термической или термомеханической обработке с образованием объёмного каркаса оксидного либо оксидно-органического связующего.

Ранее в ходе выполнения данной работы было установлено, что прекурсоры связующих на основе водорастворимой формы силиката натрия смачивают поверхности ультрадисперсных частиц карбида кремния, нитрида бора, металлов при 345-675 К, образуя на их поверхности устойчивые вязкие пленки. Полимеризация (контактное взаимодействие между компонентами) пленок в зависимости от их состава протекает в результате образования гидроксильных (при 345-365К) или гидроксильно-эпоксидиановых связей в присутствии эпоксидной смолы либо образование связей Si-O-Si (в присутствии борфторидов натрия, калия) при 575-675 К.

Варьирование состава прекурсоров и режимов термической или термомеханической обработки позволяет изменять физико-механические характеристики прослоек связующего, пористую структуру получаемых гибридных материалов и придавать им требуемый уровень абразивной способности. Управление абразивной способностью материала осуществляется за счет изменения концентрации наполнителя, а также за счет изменения степени полимеризации органических связующих.

Выполнение данного этапа проекта позволит детализировать механизмы полимеризации неорганических (оксидных) и органо-неорганических полимеров в тонких пленках ультрадисперсных систем, установить механизмы структурно-фазовых превращений при термообработке ультрадисперсных систем карбид кремния (бора) – неорганический (оксидный) полимер, карбид кремния (бора) - неорганический (оксидный) полимер – металл, разработать новые матричные материалы для абразивного и алмазоабразивного инструмента. В результате выполнения проекта будут разработаны гибридные абразивные материалы с твердостью 50-100 HRB для обработки сверхтвердых материалов, закаленной стали, твердых сплавов, разработаны варианты технологических процессов изготовления

абразивного инструмента с низкими температурами (345-675 K) термической и термомеханической обработки.

Исследование влияния температуры отверждения на микроструктуру и физико-механические характеристики связующего

Образованию жидкой фазы при нагреве оксидных (оксид-гидроксидных) стекол предшествует переход в вязко-пластичное состояние [1]. Температурный интервал, в котором происходит образование жидкой фазы, в зависимости от состава стекол, достигает десятков градусов [2]. В отличие от случая оксидных стекол, нагрев гидроксидных стекол после перехода их в жидкое состояние, приводит к их дегидратации и переходу либо в вязко-пластичное (с образованием суспензии), либо в твердое состояние. В области температур, больших температуры перехода в вязко-пластичное состояние оксидного стекла, переход оксид-гидроксидного стекла в оксидное протекает в жидкой фазе.

Температура (температурный интервал), при которой происходит переход оксид-гидроксидного стекла в оксидное, будет определять не только структуру композиционных материалов, но и их прочностные характеристики.

Целью исследования является установление влияния температуры отверждения (перехода оксид-гидроксидного стекла в оксидное в твердом состоянии) на его микроструктуру и физико-механические характеристики связующего.

Объектами исследования являлись стекла на основе базовой системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$. В качестве добавок использовали фторид натрия (флюс), оксид кремния (0,01 моля).

Оксид-гидроксидные стекла получали дегидратацией расплава из соответствующих дигидроортофосфатов при 600 K в течение 1, 2 часов. Содержание химически связанной воды определялось по изменению массы стекла после нагрева при 700 K в течение 1 часа. Для определения температуры перехода оксид-гидроксидного стекла в оксидное оксид-гидроксидные стекла нагревали при 600, 640, 680, 720 K в течение 1 часа, а затем переводили в жидкое состояние нагревом при 975 K и закаляли охлаждением на медной пластинке. Нагрев оксид-гидроксидных стекол сопровождается их переходом в вязко-пластичное состояние, дегидратацией и образованием частично кристаллизованных стекол (рисунок 1).

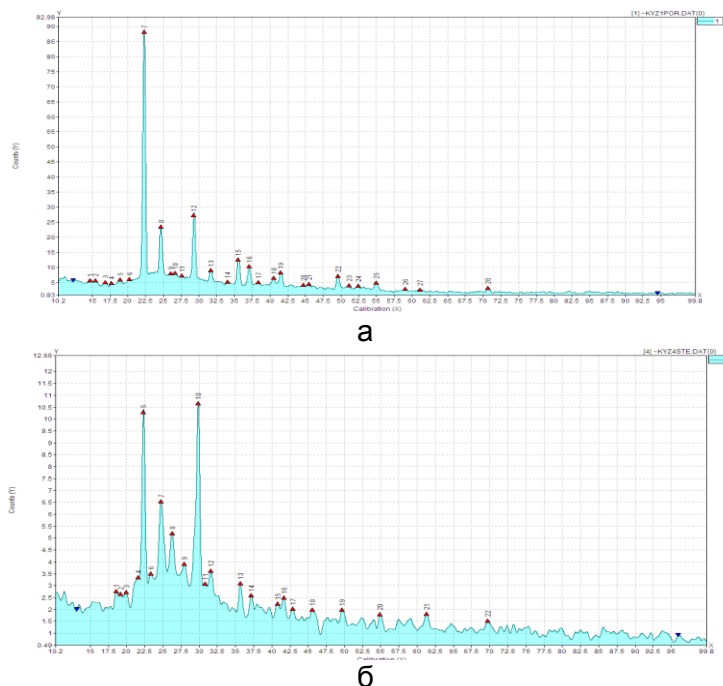


Рисунок 1 – Рентгенограммы оксид-гидроксидных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ после нагрева при 600 (а) и 640 K (б)

Микроструктура стекол представляет собой аморфную матрицу, в которой расположены частицы кристаллических фаз (рисунок 2).

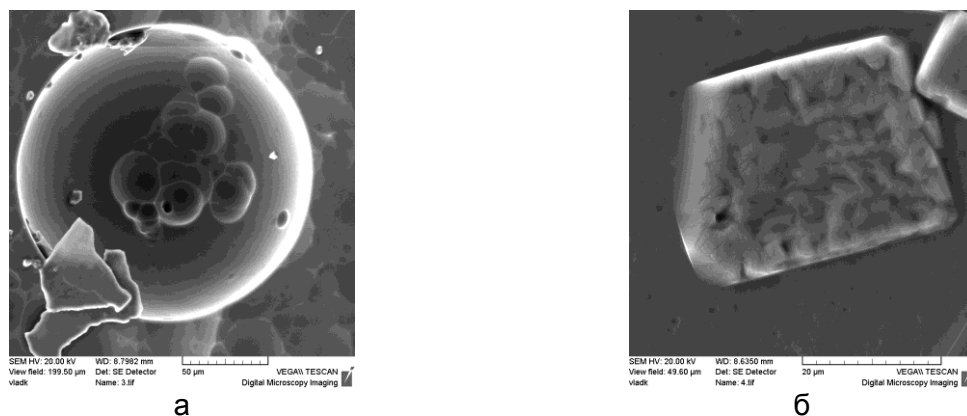


Рисунок 2 – Микроструктура оксид-гидроксидных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ после нагрева при 600 (а) и 640 К (б)

Увеличение температуры нагрева стекла до 680 К приводит к увеличению доли кристаллических фаз в аморфной (стеклообразной) матрице (рисунок 3).

Переход оксид-гидроксидных стекол (5 мас. % H_2O) в оксидные при 600, 640, 680 К протекает с образованием кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза представляет собой метафосфаты на основе цинка, магния, легированные калием и натрием, аморфная обогащена калием и натрием (таблица 1, рисунок 4).

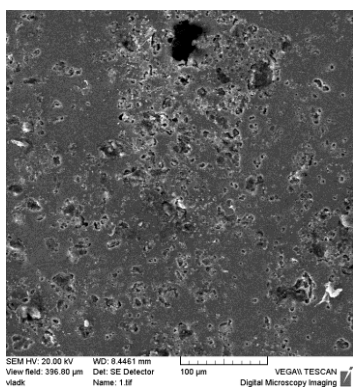


Рисунок 3 – Микроструктура оксид-гидроксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ после нагрева при 680 К

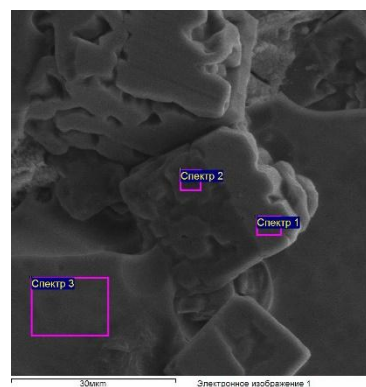


Рисунок 4 – Микроструктура оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (5 мас. % H_2O). Нагрев оксид-гидроксидного стекла при 640 К

Таблица 1 – Химический состав структурных элементов оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (5 мас. % H_2O). Нагрев оксид-гидроксидного стекла при 640 К

Элемент	O	F	Na	Mg	P	K	Zn	Итого
C_1 , мас. %	45,60	-	10,24	5,76	33,13	-	5,27	100,00
C_2 , мас. %	57,65	1,94	-	3,67	29,25	-	7,48	100,00
C_3 , мас. %	45,40	3,06	15,71	-	29,09	3,92	2,81	100,00

Микротвердость оксидных стекол, полученных нагревом гидроксидных стекол с 5 мас. % химически связанной воды, слабо зависит от температуры нагрева. Микротвердость оксидных стекол после нагрева при 600, 640, 685 К составляет 11,9; 13,2; 14,7 ГПа, соответственно.

Образование кристаллических фаз отмечается и при нагреве оксид-гидроксидных стекол с 2,1 мас. % химически связанной воды (рисунок 5, таблица 2).

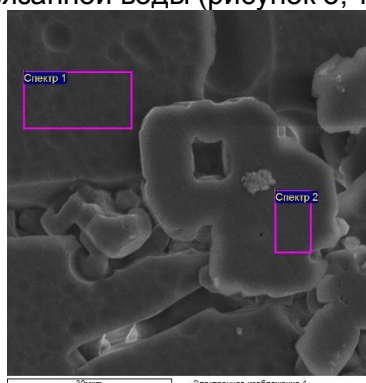


Рисунок 5 – Микроструктура оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ (2,1 мас. % H_2O). Нагрев оксид-гидроксидного стекла при 640 К

Таблица 2 – Химический состав структурных элементов оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ (2,1 мас. % H_2O). Нагрев оксид-гидроксидного стекла при 640 К

Элемент	O	F	Na	Mg	P	K	Zn	Итого
C ₁ , мас. %	32,62	1,37	12,14	2,29	30,51	3,75	17,32	100,00
C ₂ , мас. %	33,91	1,94	6,95	4,42	32,24	5,15	15,38	100,00

Нагрев оксид-гидроксидного стекла при более высоких температурах (685-700 К) гомогенизирует структуру стекла: содержание кристаллических фаз снижается (рисунок 6).

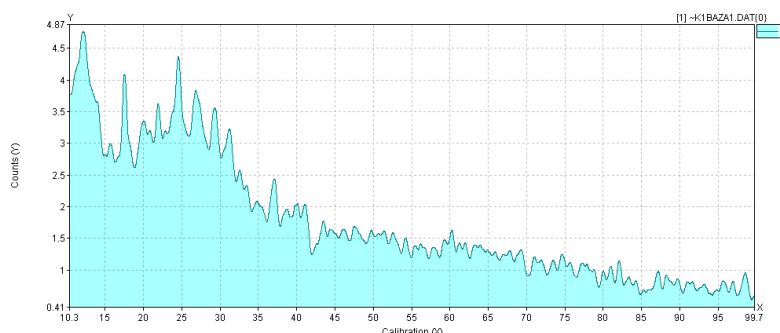


Рисунок 6 – Рентгенограмма оксид-гидроксидного стекла (2,1 мас. % химически связанной H_2O) системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ после нагрева при 685 К в течение 1 часа

Микротвердость оксидных стекол, полученных нагревом гидроксидных стекол с 2,1 мас. % химически связанной воды при 600, 640, 685 К, составляет 13,6; 14,9; 16,8 ГПа, соответственно. Изменения микротвердости стекол, в зависимости от содержания химически связанной воды и температуры нагрева, обусловлены изменением микроструктуры и зависят от доли фаз в кристаллическом состоянии, размеров и морфологии частиц этих фаз, пористости слитка стекла. Формирование гетерогенной структуры оксидного стекла приводит к изменению концентрации цинка, магния в аморфной и кристаллической фазах (рисунок 6). Увеличение концентрации цинка, магния в кристаллических фазах снижает температуру перехода в вязко-пластичное, жидкое состояние. Последующий нагрев стекла с подобной микроструктурой приводит к образованию суспензий в температурной области существования жидкой фазы. Более тугоплавкие полифосфаты (на основе цинка, магния) не растворяются в расплаве и при его охлаждении сохраняются в структуре стекла (рисунок 7).

Гомогенизация расплава и формирование однородной структуры стекла происходит при длительных выдержках либо при увеличении температуры расплава (рисунок 8).

В отличие от стекол с большим (от 5 мас. %) содержанием химически связанной воды нагрев оксидных стекол, полученных из прекурсора, оксидного стекла с 2,1 мас. % химически связанной воды приводит к растворению кристаллических метафосфатов и формированию при охлаждении расплава стекла с гомогенной структурой (рисунок 9, таблица 3).

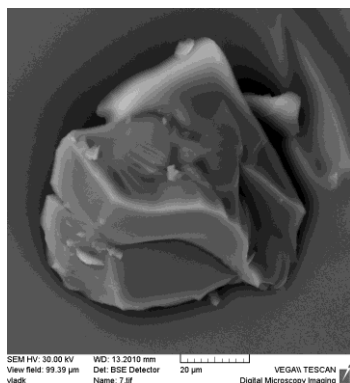


Рисунок 7 – Микроструктура оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ после нагрева при 975 K в течение 1 часа. Прекурсор – оксид-гидроксидное стекло с 5 мас. % химически связанной H_2O , нагрев при 640 K



Рисунок 8 – Микроструктура оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ после нагрева при 975 K в течение 4 часов. Прекурсор – оксид-гидроксидное стекло с 5 мас. % химически связанной H_2O , нагрев при 640 K

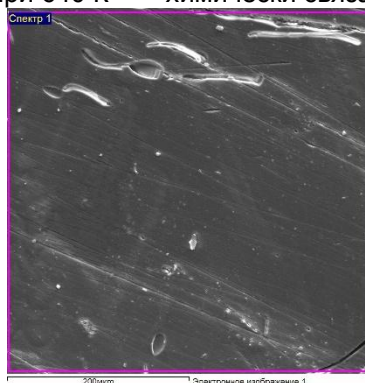


Рисунок 9 – Микроструктура оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ после плавления при 975 K, выдержка в течение 1 часа. Прекурсор – оксид-гидроксидное стекло с 2,1 мас. % химически связанной H_2O , нагрев при 685 K

Характер взаимодействия травителя с поверхностью стекла показывает на различия в составе соседних участков (рисунок 9).

Таблица 3 – Химический состав оксидного стекла системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ после плавления при 975 K, выдержка в течение 1 часа. Прекурсор – оксид-гидроксидное стекло с 2,1 мас. % химически связанной H_2O , нагрев при 685 K

Элемент	O	Na	Mg	P	K	Zn	Итого
C_1 , мас. %	40,42	13,46	0,30	30,14	4,18	11,49	100,00

Неоднородность по составу участков стекла обусловлена локальными изменениями состава при растворении частиц кристаллических полифосфатов. Дегидратация гидроксидных стекол с 2,1 мас. % химически связанной воды (сопровождающаяся отверждением) в области температур 685-700 K, в отличие от

стекло с большим содержанием химически связанной воды (5 мас. % H_2O) формирует структуры оксидных стекол с меньшим количеством частиц кристаллической фазы. Размеры этих частиц меньше, чем в стеклах с большим содержанием химически связанной воды. Повышение температуры нагрева гидроксидных стекол интенсифицирует процессы дегидратации, снижает размеры частиц кристаллических фаз. Следствием этого является гомогенизация состава и структуры стекол, формирующихся при высокотемпературном (975 К) нагреве прекурсоров.

Исследование влияния термообработки на микроструктуру и физико-механические характеристики связи

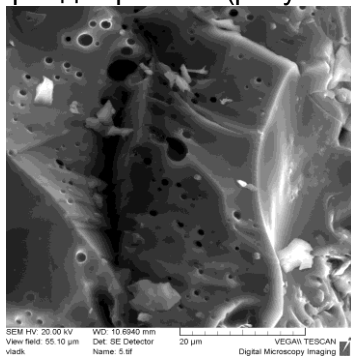
Особенности процесса получения композиционных материалов с керамическими матрицами на основе оксид-гидроксидного стекла, являющегося прекурсором связующего – оксидного стекла, является низкая температура образования жидкой фазы, затем (при повышении температуры) ее перевод в твердое состояние, и лишь затем (при дальнейшем повышении температуры) снова в жидкое. Последняя операция должна гомогенизировать состав стекла в пленках на поверхности наполнителей. Температурный интервал протекания этого процесса представляет собой оптимальный температурный режим спекания композиционного материала.

Объектами исследования являлись композиционные материалы систем карбид кремния – стекло, карбид бора – стекло. Концентрацию связующего – оксидного стекла – варьировали в интервале 15; 20; 30 об. %, температуру спекания варьировали от 775 до 875 К. Композиционные материалы получали в форме дисков диаметром 30 мм и высотой 6 мм. Прессование брикетов из шихты наполнитель – стекло (гидроксидное) проводили по схеме «до упора». Расчетная плотность брикета составляла 75 отн. %.

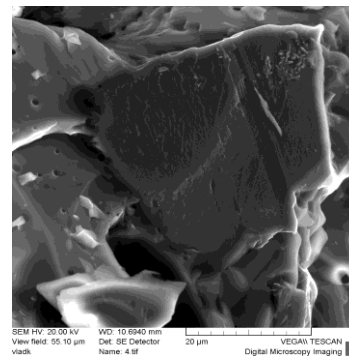
Микроструктура композиционных материалов карбид бора – стекло, карбид кремния – стекло представляет собой каркас из частиц наполнителя и прослоек стекла между ними. Пленки стекла присутствуют и на поверхности частиц наполнителей (рисунок 10).

После отжига при 775 К в течение 1 часа на поверхности пленки стекла присутствуют поры и частицы с иной морфологией поверхности, чем окружающие участки стекла. Увеличение температуры отжига до 875 К снижает число пор и частиц иных фаз на поверхности пленки (рисунок 10). Микроструктура композиционного материала карбид бора – стекло (30 об. %) представляет собой совокупность частиц карбида бора, расположенных в оболочках стекла. Стекло в форме прослоек между частицами карбида бора и пленок на их поверхности формирует объемную сеть, в которой расположены частицы карбида бора (рисунок 10).

В отличие от стекол на основе прекурсора с 5 мас. % химически связанной воды, стекло, прекурсором которого является гидроксидное стекло с 2,1 мас. % H_2O , с меньшим содержанием воды, формирует при отжигах композиционных материалов сплошные пленки как на поверхности частиц карбида бора, так и на поверхности частиц карбида кремния (рисунок 11).



а

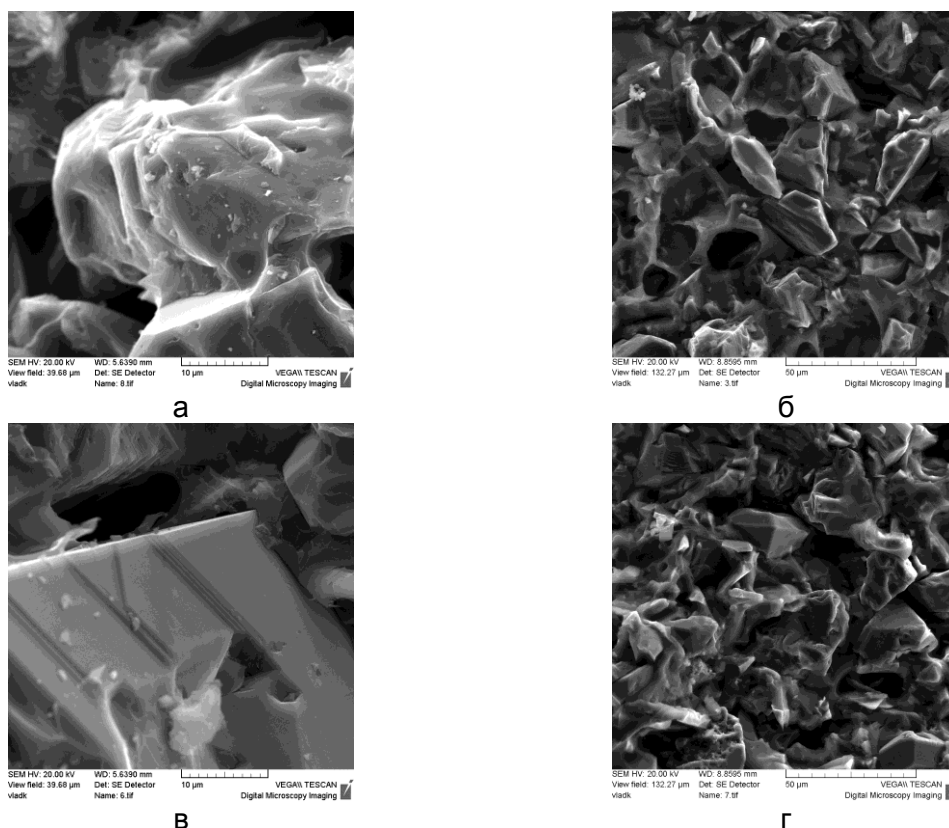


б

а – температура спекания 775 К; б – температура спекания 875 К

Рисунок 10 – Морфология поверхностей разрушения композиционных материалов карбид бора – стекло (30 об. %). Длительность спекания 1 час. Прекурсор стекла гидроксидное стекло с 5 мас. % химически связанной воды

Снижение концентрации стекла в композиционных материалах до 20 об. % изменяет микроструктуру композиционных материалов и не влияет на морфологию поверхности пленок стекла на частицах наполнителей (рисунок 12). Снижение объемного содержания стекла в композиционном материале при прочих равных условиях отверждения (685 К, 1 час) увеличивает содержание пор в композиционном материале и изменяет его микроструктуру. Пленки стекла присутствуют, в основном, на поверхности частиц. Структура композиционного материала представляет собой каркас из частиц наполнителя (карбида кремния), объединенных прослойками стекла в местах контакта. Пространства в местах множественных стыков между частицами карбида кремния не заполнены (рисунок 12).

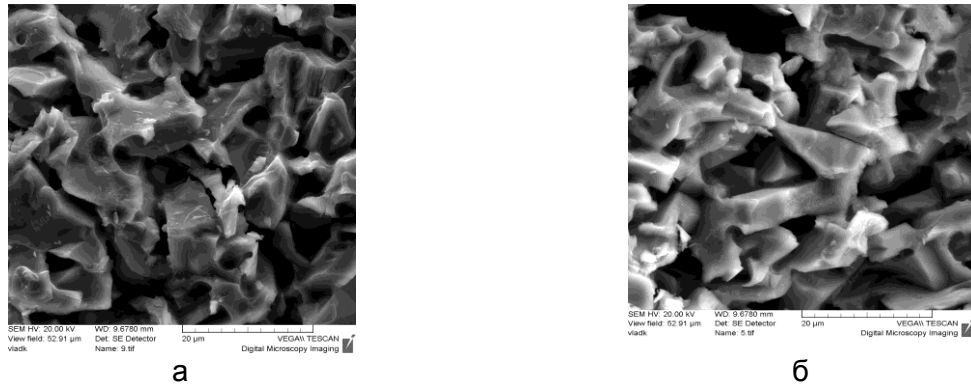


а, б – температура отжига 775 К; в, г – температура отжига 875 К

Рисунок 11 – Морфология поверхностей разрушения композиционных материалов карбид бора – стекло (а, в), карбид кремния – стекло (б, г). Длительность спекания 1 час. Прекурсор стекла – гидроксидное стекло с 2,1 мас. % химически связанной воды. Содержание стекла в композиционном материале 20 об. %

Снижение объемного содержания стекла не приводит к заметному уменьшению толщины пленок на частицах карбида кремния: косвенным подтверждением этого является растворение частиц полифосфатов в стекле (пленке расплава стекла) при увеличении температуры отжига с 775 до 875 К (рисунок 12).

Подобные изменения микроструктуры при снижении объемного содержания стекла отмечаются и в композиционном материале карбид бора – стекло (20 об. % стекла). Снижение объемного содержания стекла увеличивает пористость композиционного материала, слабо влияя на толщину пленки стекла на частицах карбида бора (рисунок 13).



а – температура отжига 775 К; б – температура отжига 875 К

Рисунок 12 – Морфология поверхностей разрушения композиционных материалов карбид кремния – стекло. Длительность спекания 1 час. Прекурсор – гидроксидное стекло с 5 мас. % химически связанной воды. Содержание стекла в композиционном материале 20 об. %

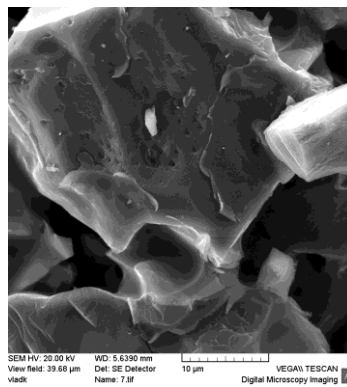


Рисунок 13 – Морфология поверхностей разрушения композиционных материалов карбид кремния – стекло. Температура спекания 875 К, длительность спекания 1 час. Прекурсор – гидроксидное стекло с 5 мас. % воды. Содержание стекла в композиционном материале 20 об. %

Отжиг композиционных материалов систем карбид бора – оксидное стекло, карбид кремния – оксидное стекло при 775, 875 К сглаживает микрорельеф на поверхности пленок стекла (рисунки 12, 13).

Сглаживание микрорельефов на поверхности пленок стекла происходит вследствие растворения (плавление-растворение) частиц полифосфатов, однако выдержка массивного образца стекла при 875 К приводит к частичной кристаллизации (рисунок 14).

При 875 К стекло находится в вязком состоянии, поэтому одной из причин выделения кристаллических фаз является низкая скорость растворения кристаллических частиц в оксидном расплаве. В отличие от нагрева массивного образца стекла, в брикете стекло присутствует в виде порошка, т.е. размол фритты частично гомогенизирует состав стекла, снижая размеры частиц кристаллических фаз вследствие дробления.

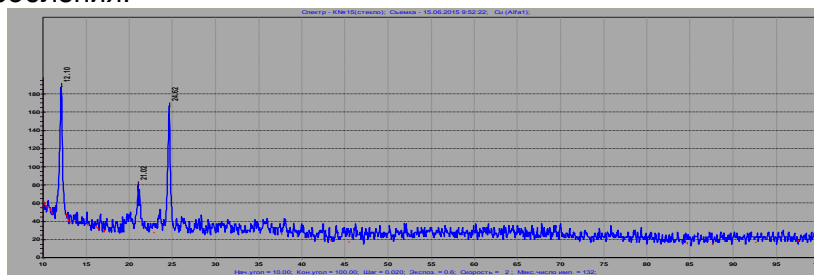


Рисунок 14 – Рентгенограмма стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (прекурсор – гидроксидное стекло с 2,1 мас. % химически связанной воды) после отжига при 875 К в течение 1 часа

В отличие от фритты оксид-гидроксидного стекла, плавление порошка в композиционном материале протекает в условиях быстрого увеличения температуры расплава, что способствует растворению частиц кристаллических фаз. Косвенным свидетельством отсутствия значительных количеств частиц кристаллических фаз в пленках стекла в композиционных материалах являются близкие значения показателей твердости композиционных материалов при увеличении длительности процесса спекания. Твердость связки карбид кремния – стекло (20 об. %) после спекания при 775 К в течение 0,5; 1; 2; 3 часов составляет 35; 46; 43; 45 ГПа, соответственно. Спекание связки при 875 К в течение 0,5; 1; 2; 3 часов сопровождается незначительным повышением твердости композиционных материалов до 53; 55; 53; 56 HRB, соответственно.

Однако, спекание связок системы карбид кремния – стекло (30 об. %) при 775 и 875 К приводит к повышению показателей твердости при увеличении времени спекания. Твердость связки карбид кремния – стекло (30 об. %) после спекания в течение 0,5; 1; 2; 3 часов при 775 К составляет 43; 47; 47; 47 HRB, соответственно. После спекания в течение 0,5; 1; 2; 3 часов при 875 К твердость композиционных материалов увеличивается до 54; 77; 82; 80 HRB, соответственно. Повышение твердости связок карбид кремния – стекло (30 об. %) с увеличением температуры и длительности спекания может быть связано со снижением вязкости оксидного расплава и повышением площади контактных мостиков между частицами карбида кремния. Подобная закономерность отмечается и при спекании связок карбид бора – стекло (30 об. %).

После спекания в течение 0,5; 1; 2; 3 часов при 775 К твердость связок составляет 44; 48; 48; 50 HRB, соответственно. Увеличение температуры спекания до 875 К привело к повышению твердости до 67; 76; 76; 79 HRB, соответственно. Подобный характер изменения твердости композиционных материалов карбид бора – стекло показывает, что увеличение твердости композиционных материалов обусловлено несколькими эффектами. Спекание композиционных материалов при повышенных (775, 875 К) температурах интенсифицирует процессы превращения гидроксидных стекол в оксидные. Следствием этого является снижение размеров частиц кристаллических фаз. Интенсификация процессов перехода гидроксидного стекла в оксидные повышает давление паров воды в поровых каналах и способствует растеканию расплава по поровым каналам. Этот процесс коррелирует с увеличением твердости композиционным материалом после 0,5 часов спекания. Последующее увеличение длительности спекания не приводит к снижению твердости композиционных материалов, что может быть связано с отсутствием развития процесса кристаллизации в пленках стекла. Некоторое увеличение твердости композиционных материалов при увеличении длительности их спекания обусловлено гомогенизацией состава пленок стекла на поверхности частиц карбида кремния и карбида бора и растеканием расплава в поровых каналах. Основной эффект спекания заключается в гомогенизации состава стекла, что снижает их химическую активность, которая проявляется во взаимодействии с парами воды, присутствующими в атмосфере.

Исследование влияния наполнителей на микроструктуру и физико-химические свойства связки

Основными и наиболее распространенными наполнителями в алмазобразивных композиционных материалах являются карбид бора и карбид кремния. Помимо них, в композиционные материалы вводятся и иные ингредиенты. В качестве наполнителей, в зависимости от эксплуатационных требований, предъявляемых к инструменту, в связку композиционных материалов вводят гексагональный нитрид бора, графит, фторид кальция, карбид вольфрама и т.д. Введение наполнителей в связующее, как метод изменения физико-механических характеристик связки и эксплуатационных характеристик инструмента, не разработан.

Объектами исследования являлись связующее и связка на основе оксидных стекол. В качестве наполнителей использовали коллоидный диоксид кремния и фенолформальдегидную смолу.

Идея исследования, помимо определения физико-механических свойств связки, заключается в возможности изменения химического состава стекла на стадии перехода гидроксидного стекла в оксидное при взаимодействии оксидного расплава с коллоидным диоксидом кремния и применения фенолформальдегидной смолы в качестве технологического связующего и компонента связки. Введение коллоидного диоксида кремния в количестве 0,5-3 мас. % в стекло осуществляли из суспензии на основе дигидрофосфатов металлов, входящих в состав стекла, и диоксида кремния. В суспензию при нагревании вводили оставшуюся часть шихты из дигидрофосфатов и нагревали до 550-575 К. Фенолформальдегидную смолу вводили в порошок оксид-гидроксидного стекла в виде раствора в этиловом спирте, концентрация фенолформальдегидной смолы в растворе составляла 5 мас. %.

Введение пирогенного диоксида кремния в оксидное стекло через его прекурсор не приводит к существенному изменению его микроструктуры. Изменение микроструктуры оксидного стекла при введении в него коллоидного диоксида кремния проявляется при образовании агломератов, которые представляют собой сгустки коллоидного диоксида кремния с большим содержанием диоксида кремния, чем окружающее стекло (рисунок 15).

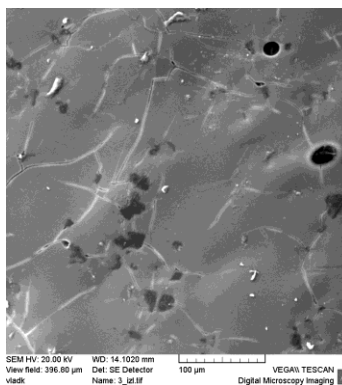


Рисунок 15 – Микроструктура оксидного стекла. Концентрация коллоидного диоксида кремния 3 мас. %. Температура отжига 775 К, длительность отжига 1 час.

Введение в гидроксидное стекло коллоидного диоксида кремния в количестве 0,5-1 мас. % не влияет на процессы превращения гидроксидного стекла в оксидное. Термообработка при 640 К гидроксидного стекла, содержащего большое (5 мас. %) количество химически связанной воды, так же как и в стекле, не содержащем коллоидного диоксида кремния, приводит к образованию в стеклообразной (аморфной) матрице частиц кристаллических фаз (рисунок 16, таблица 4).

Таблица 4 – Элементный состав оксидного стекла после термообработки

Элемент	O	Na	Si	P	K	Zn	Итого
C ₁ , мас. %	42,96	12,73	0,51	28,84	4,24	10,73	100,00

Однако, агломераты с большим содержанием диоксида кремния, чем окружающая матрица, устойчивы при нагреве оксидного стекла до высоких (875, 975 К) температур (рисунок 17).

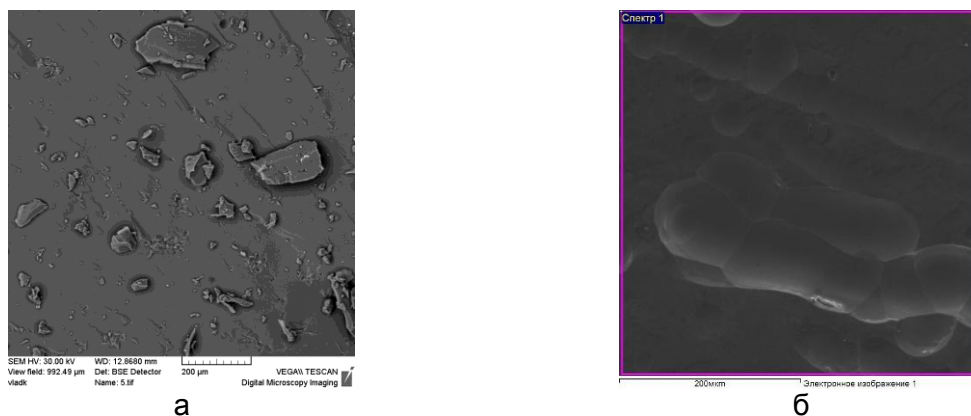
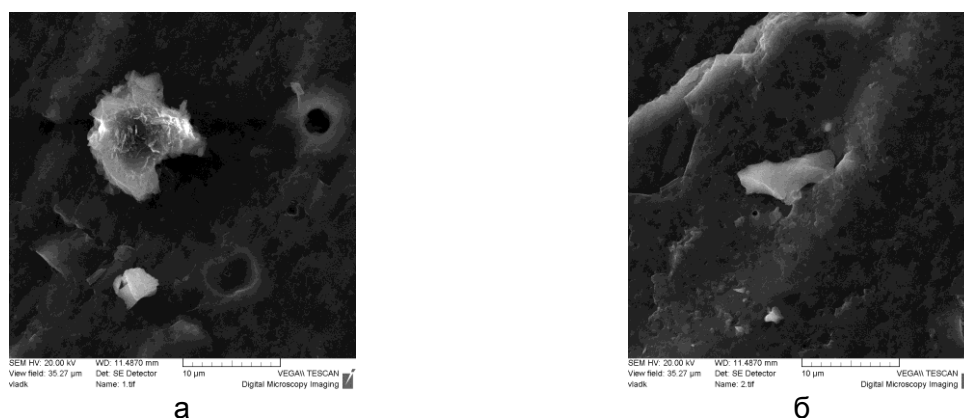
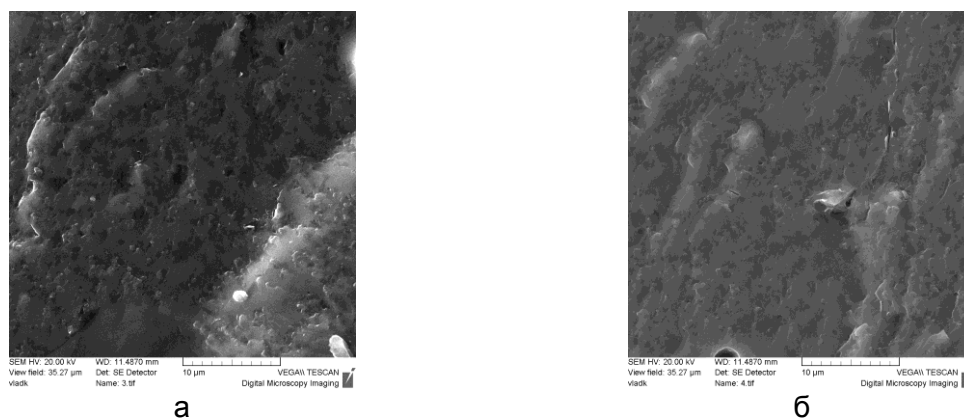


Рисунок 16 – Микроструктуры связок (стекло системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$) после отжига при 775 К. Содержание связанной воды, мас. %: а – 5,0; б – 2,1



а – концентрация коллоидного диоксида кремния 2 мас. %;
 б – концентрация коллоидного диоксида кремния 3 мас. %
 Рисунок 17 – Микроструктура оксидных стекол после отжига при температуре 875 К (а) и 975 К в течение 1 часа

Микроструктура частиц, присутствующих в стеклянной матрице, показывает, что частицы состоят из диоксида кремния и прослоек стекла (рисунок 17 а). Образование таких частиц не связано с процессами превращения гидроксидного стекла в оксидное в результате термообработок. Основная часть коллоидного диоксида кремния присутствует в стеклянной матрице в виде ультрадисперсных и дисперсных (0,1-0,3 мкм) частиц (рисунок 18).



а – длительность спекания 1 час; б – длительность спекания 2 часа
 Рисунок 18 – Микроструктура оксидных стекол после отжигов при температуре 775 К. Концентрация коллоидного диоксида кремния в стекле 2 мас. %

Микротвердость оксидного стекла при введении коллоидного диоксида кремния возрастает в области концентраций коллоидного диоксида кремния в стекле в пределах 0,5-2 мас. % с 14,8 ГПа при концентрации коллоидного диоксида кремния 0,5 мас. % до 17,2; 19,1; 18,2 ГПа при концентрации коллоидного диоксида кремния 1; 1,5; 2 мас. %, соответственно. Увеличение содержания диоксида кремния в оксидном стекле до 3; 5; 8 мас. % приводит к снижению его микротвердости до 16,2; 13,1; 8,7 ГПа, соответственно. Твердость связок карбид кремния – стекло (30 об. %) с содержанием коллоидного диоксида кремния 0,5; 1; 1,5; 2 мас. % после их спекания при температуре 875 К в течение 1 часа составляет 63; 69; 73; 74 HRB, соответственно. Подобная закономерность отмечается и при введении коллоидного диоксида кремния в связку карбид бора – стекло (30 об. %).

Твердость связок карбид бора – оксидное стекло (30 об. %) – диоксид кремния возрастает в области концентраций диоксида кремния 0,5-2,0 мас. %. При концентрациях диоксида кремния в связке 0,5; 1; 1,5; 2,0 мас. % твердость связок составляет 59; 67; 70; 74 HRB, соответственно. Увеличение содержания диоксида кремния в связке до 3; 5; 8 мас. % приводит к снижению твердости связок с 74 HRB при 2 мас. % диоксида кремния до 60; 51; 36 HRB, соответственно.

Одной из причин снижения твердости связок системы карбид бора – стекло – диоксид кремния при повышенных концентрациях (3,5-8 мас. %) диоксида кремния является повышение хрупкости связующего (стекла). Кроме того, диоксид кремния присутствует в расплаве стекла и в области температур спекания образуется новое связующее (суспензия) на основе оксидного стекла и частиц диоксида кремния, которая должна смачивать поверхность частиц наполнителя и алмаза, а затем растекаться по поверхности как наполнителя, так и алмаза. (Диоксид кремния выполняет функцию наполнителя для связующего, но не для связки). Суспензия оксидное стекло – диоксид кремния при концентрациях диоксида кремния 3,5-8 мас. % имеет повышенную вязкость и не заполняет свободные пространства в областях множественных стыков между частицами наполнителя (рисунок 19).

Образование трещин и пор на поверхности связки при ее охлаждении также является причиной снижения твердости связки (рисунок 19). В отличие от диоксида кремния фенолформальдегидная смола способна отверждаться при 400-425 К [3].

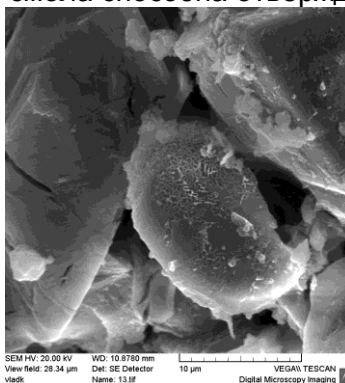


Рисунок 19 – Морфология поверхности разрушения спека связки карбид бора – оксидное стекло (30 об. %) – диоксид кремния. Температура спекания 975 К, длительность спекания 1 час. Содержание диоксида кремния в связке 8,1 мас. %

В температурной области 620-675 К, когда оксидное стекло находится в вязко-пластичном, вязком состоянии, фенолформальдегидная смола полимеризована и присутствует в оксидном расплаве в твердом состоянии. Следствием этого является увеличение вязкости образующейся суспензии стекло-полимер. Однако, использование фенолформальдегидной смолы в качестве технологического связующего позволяет повысить прочность алмазосодержащего брикета при изготовлении алмазоабразивного инструмента с керамическими связками.

Спекание шихты гидроксидное (оксидное) стекло – фенолформальдегидная смола при температуре 435 К и давлении 20 МПа приводит к формированию

композиционного материала стекло – полимер (5 об. %). Разрушение композиционного материала происходит по границам раздела полимер-стекло и стекло-стекло (рисунок 20).

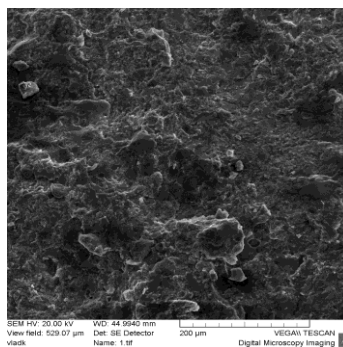


Рисунок 20 – Морфология поверхности разрушения композиционного материала стекло – фенолформальдегидная смола. Температура спекания 435 К, давление горячего прессования 20 МПа

Спекание брикетов из композиционного материала стекло – фенолформальдегидная смола в области температур вязко-пластичного состояния стекла (665-675 К) повышает их твердость (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние длительности спекания на твердость композиционного материала оксидное стекло – фенолформальдегидная смола. Температура спекания 665 К

Длительность спекания, минуты	0	5	10	20	30	40	60
Твердость, HRB	31	27	36	49	51	50	47

Микроструктура композиционного материала, спеченного при 465 К в течение 30 минут, представляет собой совокупность частично оплавленных частиц стекла, между которыми расположены пленки полимера (рисунок 21).

Увеличение твердости связующего при спекании в области температур, превышающих температуру деструкции фенолформальдегидной смолы, может быть связано со следующим. Отжиг при 655 К приводит к формированию контактов стекло-стекло, которые более являются прочными, чем контакты полимер-стекло. Термодеструкция полимера и снижение его прочностных характеристик обусловлена его окислением. В окисленном связующем полимер изолирован от атмосферы. Полимер в стеклянной матрице играет роль «пор», то есть участков разрыва сплошности связующего. Однако, в отличие от пор, полимер может связывать соседние частицы стекла в единое целое.

В связке карбид бора – стекло (30 об. %) – полимер (5 об. %) после спекания при температуре 675 К и давлении 10 МПа прослойка полимера не отличается от стекла (рисунок 22).

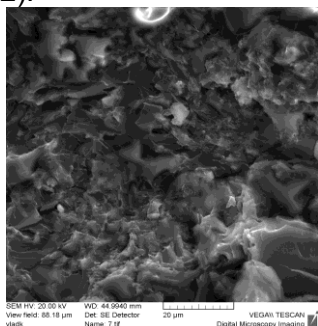


Рисунок 21 – Морфология поверхности разрушения композиционного материала стекло – полимер (5 об. %). Температура спекания 465 К, длительность спекания 30 минут

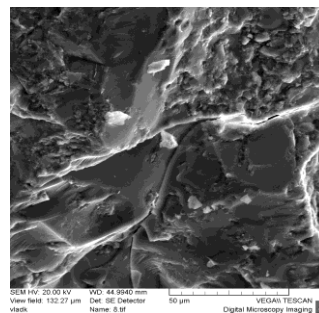


Рисунок 22 – Морфология поверхности разрушения связки карбид бора – стекло (30 об. %) – полимер (5 об. %). Температура спекания 675 К, давление горячего прессования 10 МПа

Твердость связок системы карбид бора – стекло (30 об. %) – полимер (5 об. %), спеченных при температуре 675 К и давлении горячего прессования 10 МПа, не зависит от длительности спекания в диапазоне выдержек 10; 20; 30; 40 минут. После спекания в течение 30 минут твердость связки достигает 78 ГПа. Характер изменения твердости связок, их микроструктуры при введении коллоидного диоксида кремния и фенолформальдегидной смолы показывает, что функции наполнителя могут быть расширены. При разработке алмазосодержащих композиционных материалов наполнители вводятся в шихту из связующего и сверхтвердого материала, вследствие чего концентрация наполнителя, его дисперсность ограничены концентрацией связующего и размерами частиц сверхтвердого материала [4]. В случае введения ультрадисперсных частиц (коллоидного диоксида кремния) в шихту, резкое увеличение площади контактов диоксид кремния – связующее, диоксид кремния – сверхтвердый материал, а также увеличение числа контактов диоксид кремния – диоксид кремния приводит к снижению прочности композиционного материала.

Введение ультрадисперсного наполнителя в связующее позволяет, благодаря химическому взаимодействию, изменять его состав и распределять его в связующем. Следствием этого является повышение твердости связующего и, как следствие, связки. Влияние полимера на физико-механические характеристики связки проявляется в меньшей степени, чем влияние коллоидного диоксида кремния. Однако, фенолформальдегидная смола как наполнитель позволяет повысить прочность алмазосодержащего компонента после холодного прессования, а после спекания частицы полимера играют роль пор, влияя на производительность и качество алмазобразивной обработки.

Исследование влияния состава, структуры алмазосодержащих композиционных материалов на режущую способность инструмента при обработке поликристаллических сверхтвердых материалов

Одной из особенностей алмазобразивного инструмента является непрерывный износ матрицы (связки) алмазосодержащего композиционного материала, который и обеспечивает его эксплуатационные характеристики. При обработке сверхтвердых композиционных материалов на основе алмаза или кубического нитрида бора, твердость которых близка к твердости алмаза, режущая способность алмазобразивного инструмента может обеспечиваться только за счет более быстрого износа связки, чем это необходимо при обработке менее твердых материалов, например, твердых сплавов [5-7]. В то же время, только быстрый износ связки не обеспечивает эффективной обработки поликристаллических композиционных материалов. Другим необходимым условием повышения режущей способности алмазосодержащих композиционных материалов является прочное закрепление алмазных зерен в матрице. Эти противоречивые требования к алмазосодержащему композиционному материалу (его структуре и составу) реализуются в структурах, одним из элементов которых являются поры.

Объектами исследования являлись композиционные материалы систем карбид кремния – алмаз – стекло и карбид бора – алмаз – стекло. В качестве алмаза использовали алмазные порошки марки АС-6 фракций 60/50 мкм. Концентрация стекла (связующего) в алмазосодержащих композиционных материалах составляла 20, 30 об. %, пористость – 20, 30, 40 об. %. В качестве поликристаллических сверхтвердых материалов использовались АРС-3 фракции 2000/1000 мкм и спеки АСПК (карбонадо) диаметром 3000 мкм. Режущая способность алмазобразивного инструмента с композиционными материалами карбид кремния (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %) с пористостью 20, 30, 40 об. % при обработке АРС-3 составила 0,06; 0,018; 0,031 мг/мин, соответственно. Режущая способность алмазосодержащего композиционного материала с 20 об. % стекла и пористостью 20, 30, 40 об. % составила 0,06; 0,015; 0,011 мг/мин, соответственно.

Морфология поверхности алмазосодержащего композиционного материала карбид кремния (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %) с пористостью 30 об.

% после шлифования сверхтвёрдого композиционного материала APC-3 представляет собой сглаженные участки матрицы, на которых присутствуют алмазные зерна (и частицы карбида кремния), вершины которых выступают над матрицей, и участки, на которых алмазные зерна выступают над матрицей. Рельеф на этих участках формируют частицы карбида кремния, выступающие над порами и связующим (рисунок 32).

Подобные микрорельефы формируются и на поверхности композиционных материалов карбид бора (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %) с пористостью композиционного материала 20, 30 об. % и композиционного материала карбид кремния (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %) с пористостью композиционного материала 20 об. % (рисунок 24).

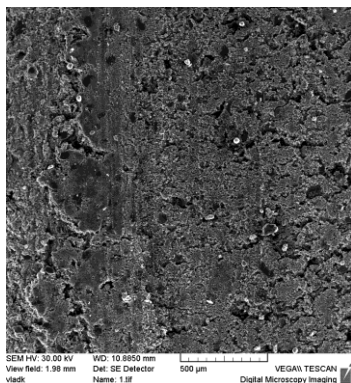


Рисунок 23 – Морфология поверхности износа композиционного материала карбид бора (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %). Пористость композиционного материала 30 об. %. Шлифование поликристалла APC-3 при давлении 0,15 МПа

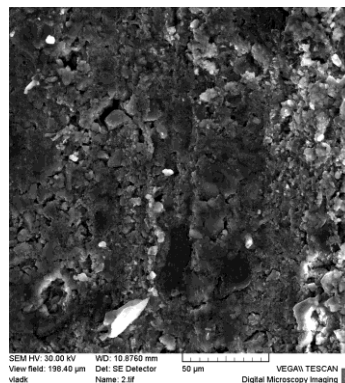


Рисунок 24 – Морфология поверхности износа композиционного материала карбид кремния (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %). Пористость композиционного материала 30 об. %. Шлифование поликристалла APC-3 при давлении 0,15 МПа

После шлифования поликристаллов APC-3 инструментом, оснащенным композиционным материалом карбид кремния (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %) с пористостью композиционного материала 40 об. % на поверхности композиционного материала формируется развитый микрорельеф, образованный частицами карбида кремния, зернами алмаза, выступающими из связки (рисунок 25).

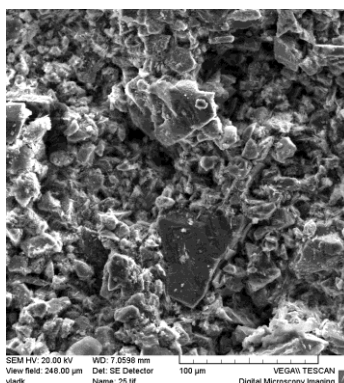
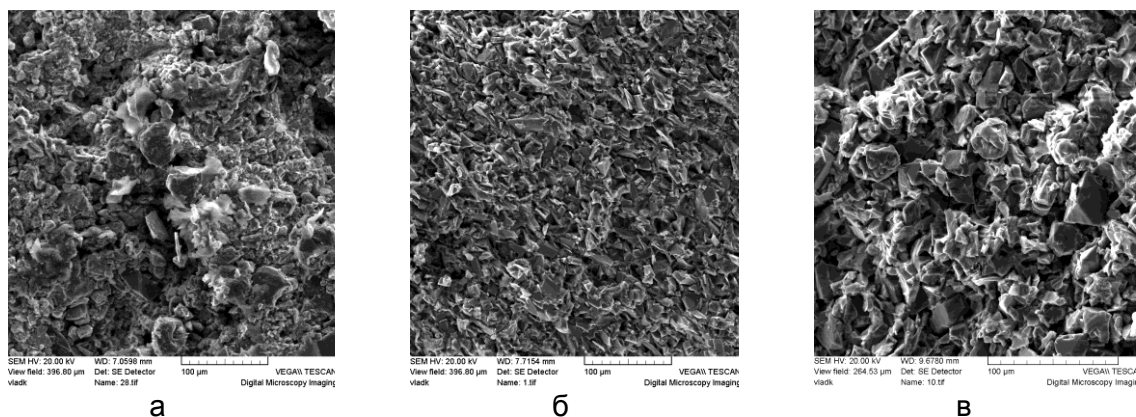


Рисунок 25 – Морфология поверхности износа композиционного материала карбид кремния (35 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (30 об. %). Пористость композиционного материала 40 об. %. Шлифование поликристалла APC-3 при давлении 0,15 МПа

Развитый микрорельеф на поверхности композиционного материала, площадки износа на поверхности алмазных зерен, а также сколы на поверхности алмазных зерен и частиц карбида кремния показывают, что в процессе шлифования поликристалла

АРС-3 связки накапливаются, одновременно с изнашиванием алмазных зерен (рисунок 25). Подобные развитые микрорельефы формируются и на поверхности композиционных материалов карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %) с 20, 30, 40 об. % пористостью (рисунок 26).



а

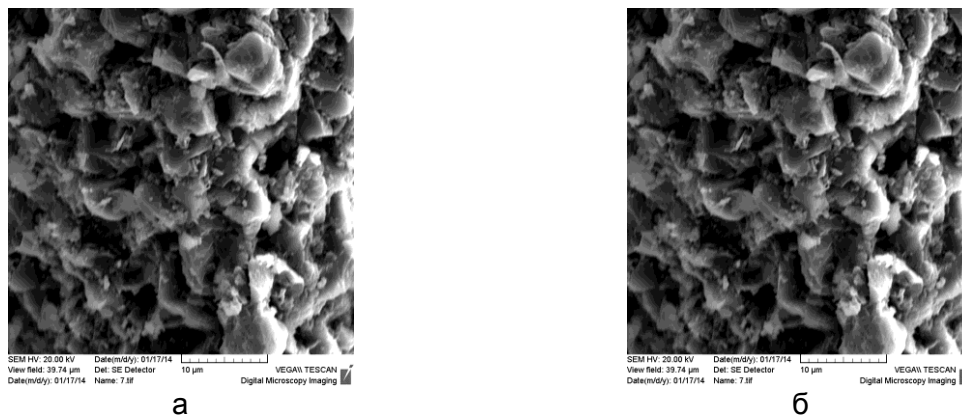
б

в

а – пористость композиционного материала 20 об. %;
 б – пористость композиционного материала 30 об. %;
 в – пористость композиционного материала 40 об. %

Рисунок 26 – Морфология поверхности износа композиционного материала карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %). Шлифование поликристалла АРС-3 при давлении 0,15 МПа

Воздействие алмазосодержащих композиционных материалов на поликристаллы АРС-3 формирует на поверхности последних микрорельефы, морфология которых отражает механизмы фрикционного взаимодействия материалов при шлифовании (рисунок 27).



а

б

а – пористость композиционного материала 20 об. %;
 б – пористость композиционного материала 40 об. %

Рисунок 27 – Морфология поверхности износа поликристалла АРС-3 после шлифования его композиционным материалом карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %). Давление шлифования 0,15 МПа

В отличие от поликристаллов алмаза марки АРС-3, обработка поликристаллов алмаза марки АСПК (карбонадо) алмазосодержащим композиционным материалом карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %) протекает более интенсивно. Режущая способность алмазосодержащих композиционных материалов с пористостью 20, 30, 40 об. % составляет 0,1; 0,16; 0,14 мг/мин, соответственно.

Рельефы, образующиеся на поверхности алмазосодержащих композиционных материалов после обработки поликристаллов алмаза марки АСПК (карбонадо) подобны микрорельефам после обработки спеков АРС-3 (рисунки 25, 28).

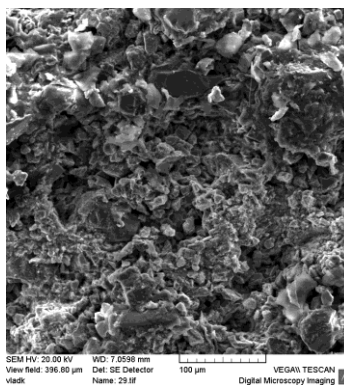
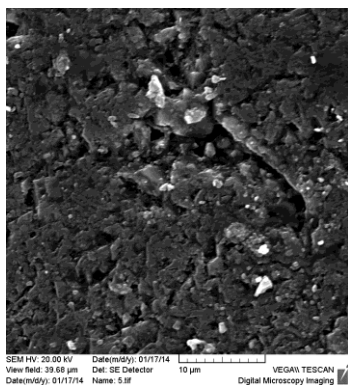


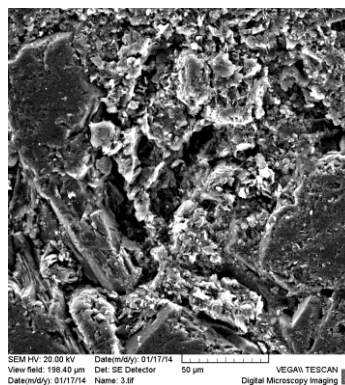
Рисунок 28 – Морфология поверхности износа композиционного материала карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %) с пористостью 40 об. % после шлифования поликристалла АСПК (карбонадо) при давлении 0,15 МПа

Микрорельефы на поверхностях износа поликристаллов АСПК имеют иную морфологию, чем поверхности износа спеков АРС-3 (рисунок 29).



а

а – пористость композиционного материала 20 об. %;
б – пористость композиционного материала 40 об. %



б

Рисунок 29 – Морфология поверхности износа поликристалла АСПК (карбонадо) после шлифования его композиционным материалом карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %). Давление шлифования 0,15 МПа

Шлифование поликристаллов АСПК композиционным материалом карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %) сопровождается образованием на поверхности поликристаллов микрорельефов, морфология которых определяется пористостью обрабатываемого материала (рисунок 28). После шлифования поликристалла композиционным материалом с пористостью 20 об. % на поверхности поликристалла образуется плоский микрорельеф, состоящий из совокупности углублений различной формы и глубины, располагающихся преимущественно по границам кристаллитов (рисунок 29). Шлифование поликристалла композиционным материалом с пористостью 40 об. % формирует на поверхности поликристалла более грубый микрорельеф, представляющий собой совокупность отдельных кристаллитов с плоскими вершинами и кристаллитов, вершины которых состоят из множества сглаженных выступов (рисунок 29, б).

Микрорельефы, образующиеся при шлифовании сверхтвердого материала АРС-3 композиционными материалами карбид кремния (45 об. %) – алмаз (35 об. %) – стекло (20 об. %) с 20 и 40 об. % пор, представляют собой множество выступов, образованных алмазными зернами, и впадин между ними. Различия между рельефами поверхности сверхтвердых материалов после шлифования композиционными материалами с 20 и 40 об. % пор проявляются в сглаженных вершинах зерен на поверхности сверхтвердого материала, шлифованного композиционным материалом с

20 об. % пор (рисунок 27). На вершинах алмазных зерен сверхтвердого материала после шлифования его композиционным материалом с 40 об. % пор присутствуют сколы различной формы (рисунок 27 а).

Характер изменения режущей способности композиционных материалов системы карбид кремния – алмаз – связующее в зависимости от содержания в них связующего и пористости дает основания полагать, что, при прочих равных условиях шлифования, увеличение пористости композиционных материалов (в пределах 20-40 об. %) приводит к повышению их режущей способности. Помимо этого, увеличение пористости алмазосодержащих материалов (от 20 до 40 об. %) изменяет морфологию поверхности износа сверхтвердых композиционных материалов. Эти изменения морфологии поверхностей износа – скалывание вершин зерен алмаза в APC-3, разрушение кристаллитов в поликристалле карбонадо – косвенно указывают на большую интенсивность воздействия алмазосодержащих композиционных материалов, содержащих 40 об. % пор. На это прямо указывают и значения режущей способности композиционных материалов.

Увеличение значений режущей способности композиционных материалов системы карбид кремния – алмаз – связующее (30 об. %) отмечается во всем интервале изменения пористости (20, 30, 40 об. %) и, следовательно, изменения структуры композиционного материала. В композиционных материалах системы карбид кремния – алмаз – связующее (20 об. %) увеличение значений режущей способности отмечается при переходе от 20 к 30 об. % пор. Последующее увеличение пористости композиционного материала приводит к снижению режущей способности инструмента, оснащенного композиционным материалом, как при обработке APC-3, так и при шлифовании АСПК.

Структуры композиционных материалов системы карбид кремния – алмаз – связующее с 20 и 30 об. % связующего и 40 об. % пор подобны. Различия заключаются в толщине пленок стекла на частицах наполнителя и алмаза, что приводит к снижению твердости композиционных материалов. Следствием этого является изменение механизма контактного взаимодействия алмазосодержащего композиционного материала с поверхностью обрабатываемых материалов (APC-3, карбонадо).

Воздействия динамических нагрузок на поверхность алмазосодержащего композиционного материала в зоне фрикционного контакта со сверхтвердым материалом приводят к разрушению контактных мостиков карбид кремния – стекло – карбид кремния и алмаз – стекло – карбид кремния и выкрашиванию алмазных зерен из связки. В то же время, разрушение связки и выкрашивание частиц карбида кремния снижает прочность закрепления алмазных зерен в связке. Алмазные зерна выкрашиваются из связки до наступления полного разрушения режущих вершин и кромок. Следствием этого является снижение режущей способности алмазосодержащего композиционного материала.

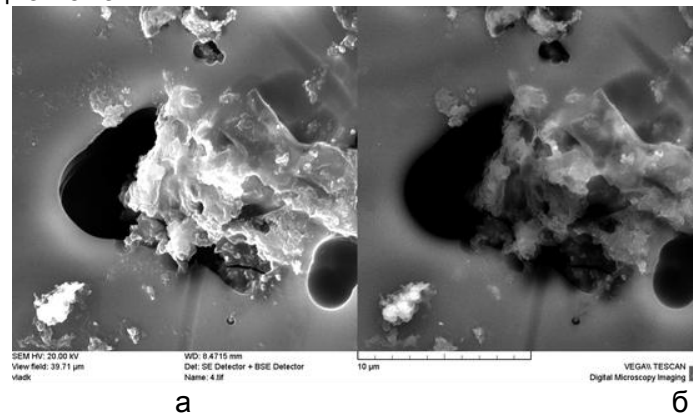
Наименьших значений режущая способность алмазосодержащих композиционных материалов достигает при содержании связующего 30 об. % и пористости 20 об. %. Снижение, как и повышение, пористости изменяет структуру алмазосодержащих композиционных материалов. При 20 об. % пористости и 30 об. % связующего структура композиционного материала представляет собой матрицу из частиц карбида кремния, объединенных прослойками стекла, поры (и стекло) находятся в областях множественных стыков между частицами алмаза и карбида кремния.

Восстановление режущей способности алмазосодержащего композиционного материала происходит преимущественно по механизму абразивного изнашивания матрицы, а не хрупкого разрушения, как это имеет место в алмазосодержащем композиционном материале с 40 об. % пористостью и другим типом структуры. Влияние состава и структуры алмазосодержащих композиционных материалов на режущую способность заключается в изменении механизма восстановления режущей

способности при изменении структуры, а также состава, алмазосодержащего композиционного материала.

Исследование микроструктуры оксид-полимерных связующих

Согласно полученным экспериментальным данным (рисунок 30), введение фенолформальдегидной смолы в оксидное стекло приводит к формированию структуры, представляющей собой матрицу на основе стекла и включений фенолформальдегидной смолы.



а

б

а – съемка в отраженном излучении;

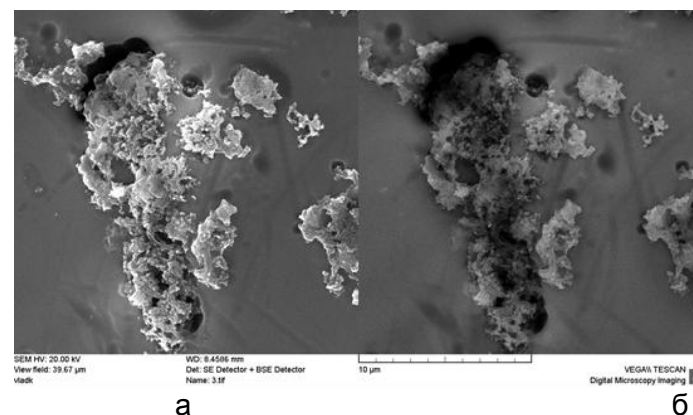
б – съемка в характеристическом электронном излучении.

Рисунок 30 – Микроструктура оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 15 об. %. Температура спекания 675 К

Уменьшение содержания полимера в стеклянной матрице менее 15 мас. % не приводит к существенному изменению микроструктуры оксид-полимерного связующего (рисунок 31).

Как видно из рисунков 30, 31, микроструктура оксид-полимерных связующих, формирующихся при спекании компонентов в области высоких температур (625-675 К), слабо зависит от концентрации полимера при ее увеличении до 15 мас. % в стеклянной матрице. Однако более высокая концентрация полимера в шихте стекло-полимер приводит к формированию менее выраженных гетерогенных структур матрицы, чем в случае связующих с меньшей концентрацией полимера (рисунок 32).

Характерным структурным элементом оксид-полимерного связующего является присутствие в стеклянной матрице частиц иных фаз. Содержание этих частиц в стеклянной матрице увеличивается при увеличении концентрации полимера в шихте. По данным рентгенофазового анализа эти частицы являются кристаллическими фазами на основе цинка, натрия, калия (рисунки 33, 34).



а

б

а – съемка в отраженном излучении;

б – съемка в характеристическом электронном излучении.

Рисунок 31 – Микроструктура оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 6 об. %. Температура спекания 675 К

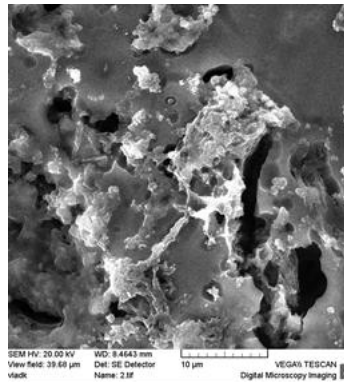


Рисунок 32 – Микроструктура оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 20 об. %. Температура спекания 675 К

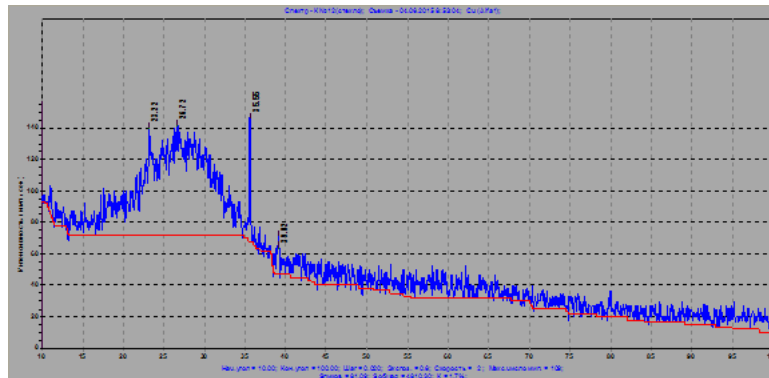


Рисунок 33 – Дифрактограмма оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 6 об. %. Температура спекания 675 К

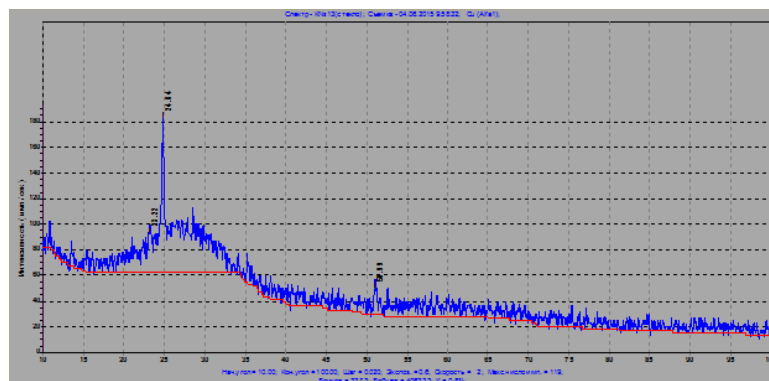


Рисунок 34 – Дифрактограмма оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 15 об. %. Температура спекания 675 К

При концентрации полимера в оксид-полимерном связующем 6 об. % связующее представляет собой аморфную фазу. Содержания кристаллических фаз невелико (рисунок 33).

Связующее с большим содержанием полимера (15 об. %) представляет собой матрицу на основе частиц кристаллических фаз, полимера, объединенных прослойками аморфной фазы. Снижение температуры спекания шихты прекурсор стекла–фенолформальдегидная смола (при одинаковой концентрации связующего) не приводит к существенным изменениям микроструктуры связующего (рисунок 34).

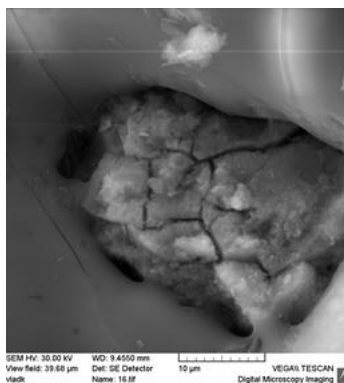


Рисунок 35 – Микроструктура оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 6 об. %. Температура спекания 430 К

Микроструктура оксид-полимерного связующего, влияние концентрации полимера в связующем, морфология поверхности частиц связующего показывают, что частицы полимера в связующем имеют сложное строение. Частицы полимера, присутствующие в связующем, полученном спеканием шихты в области высоких температур (625–675 К), представляют собой не частично разрушенный полимер, а компакты из частиц полимера и стекла (рисунки 30-32). Частицы кристаллических фаз также содержат прослойки полимера (рисунки 31,32).

Морфология кристаллических частиц присутствующих в стеклянной (аморфной) матрице вместе с частицами полимера, увеличение объемного содержания таких частиц при увеличении концентрации полимера в шихте свидетельствует, что введение в шихту полимера влияет на процесс формирования оксидного связующего. Дегидратация прекурсора стекла (дигидрофосфатов цинка, алюминия, натрия, калия) сопровождается выделением воды и вспениванием. В температурном интервале 575–675 К полимер находится в расплаве в твердом состоянии и его частицы захватывают газовые пузырьки, образуя агломераты с газовыми пузырьками, и с расплавом дигидрофосфатов металлов (гидроксидными стеклами). Следствием этого является формирование агломератов полимер–стекло с прослойками стекла иного состава, чем окружающая их стеклянная матрица (рисунок 36).

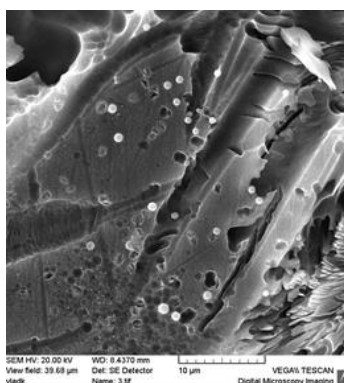


Рисунок 36 – Микроструктура оксид-полимерного связующего. Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем 6 об. %. Температура спекания 600 К

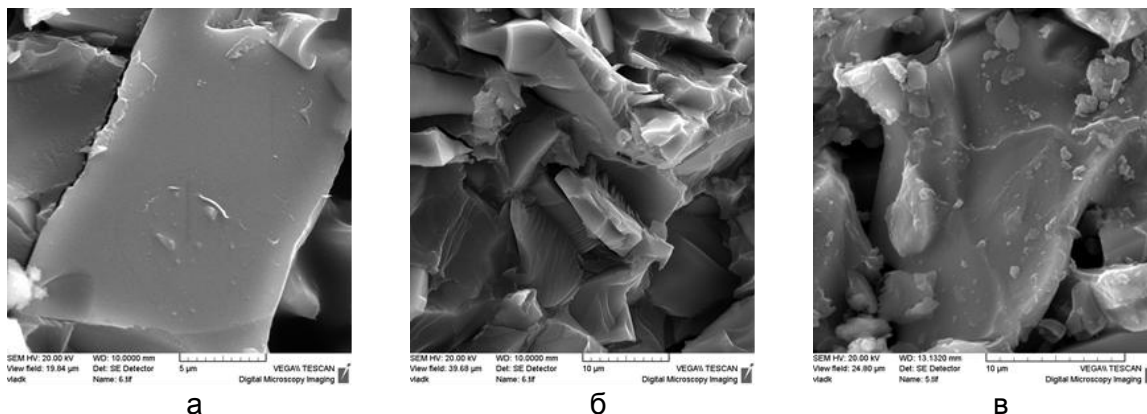
Таким образом, микроструктура оксид-полимерных связующих определяется концентрацией полимера в шихте и температурой спекания связующего.

При концентрации полимера в шихте 6–15 об. % и температуре спекания 575–625 К структура связующего представляет собой стеклянную (аморфную) матрицу, в которой расположены частицы полимера и кристаллических фаз. Содержание частиц кристаллических фаз в связующем при прочих равных условиях зависит от концентрации фенолформальдегидной смолы в шихте. Спекание шихты при 625–675 К

приводит к формированию в связующем агломератов, представляющих собой частично деструктурированную полимерную матрицу, в которой располагаются прослойки стекла.

Исследование влияния концентрации компонентов связующего на микроструктуру композиционных материалов на основе карбида бора

Согласно полученным экспериментальным данным (рисунок 37), спекание шихты карбид бора–оксид-полимерное связующее приводит к формированию композиционных материалов, структура которых зависит от концентрации стекла в оксид-полимерном связующем.



Концентрация стекла в оксид-полимерном связующем, об. %: а – 5; б – 10; в – 20.
Рисунок 37 – Микроструктура композиционных материалов карбид бора (80 об. %)–оксид-полимерное связующее. Температура спекания 600 К

Характер изменения микроструктуры композиционных материалов карбид бора–оксид-полимерное связующее в зависимости от концентрации стекла в полимере показывает, что увеличение содержания стекла в полимерной матрице приводит к увеличению числа контактов стекло–карбид бора (рисунок 37).

Частицы стекла присутствуют в структуре композиционного материала в виде индивидуальных частиц. Частицы стекла, которые контактируют с поверхностью частиц карбида бора, образуют с ними конгломераты (рисунок 37 в). Фенолформальдегидная смола присутствует в виде пленок на поверхности частиц карбида бора и между частицами карбида бора (рисунок 37 б, в).

Повышение температуры спекания композиционных материалов приводит к изменению морфологии частиц оксидного стекла. Оксидное стекло присутствует в композиционном материале преимущественно в форме пленок и округлых частиц (рисунок 38).

При спекании шихты карбид бора–связующее в интервале температур 625–675 К связующее представляет собой агломерат из частиц оксидного стекла и фенолформальдегидной смолы (рисунок 39).

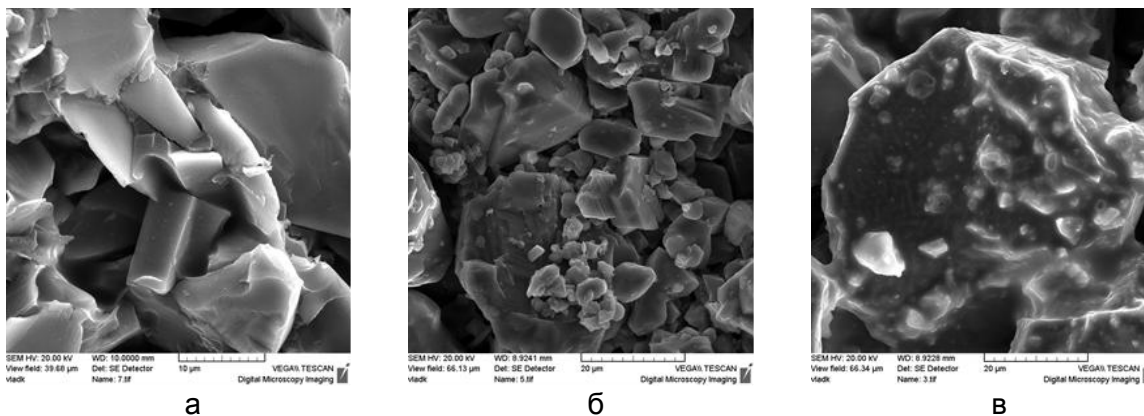
Оксидное стекло образует пленки на поверхности частиц карбид бора, часть оксидного стекла присутствует на поверхности частиц карбида бора в форме округлых частиц (рисунок 39 а).

Увеличение объемного содержания в фенолформальдегидной смоле оксидного стекла (до 20%) приводит к формированию в процессе спекания связующего представляющего собой смесь из частиц фенолформальдегидной смолы и стекла (рисунок 39 б).

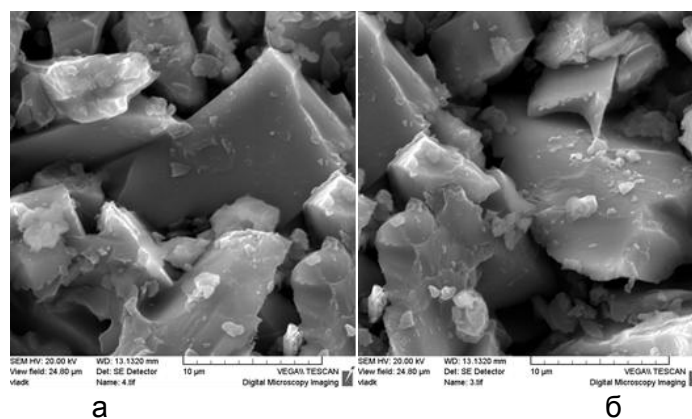
В области концентрации стекла в связующем 5-10 об. % в структуре композиционных материалов присутствуют как частицы стекла, так и прослойки фенолформальдегидной смолы. Контактные мостики с частицами карбида бора формируют как частицы стекла, так и прослойки фенолформальдегидной смолы.

При концентрации стекла в связующем 20 об. % в структуре композиционного материала наряду с отдельными компонентами (стеклом и формальдегидной смолой) присутствуют агломераты состоящие из частиц смолы и оксидного стекла (рисунок 39).

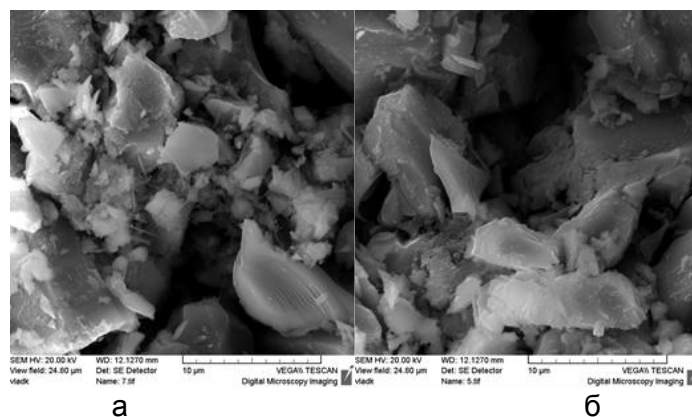
Структура композиционных материалов карбид бора–оксид-полимерное связующее с концентраций фенолформальдегидной смолы 10, 20 об. %, полученных спеканием шихты при 625–675 К, представляет собой каркас из частиц карбида бора, объединенных прослойками связующего (рисунок 40).



а
б
в
Концентрация стекла в оксид-полимерном связующем, об. %: а – 5; б – 10; в – 20.
Рисунок 38 – Микроструктура композиционных материалов карбид бора (80 об. %)–
связующее. Температура спекания 675 К



а
б
Концентрация стекла в оксид-полимерном связующем, об. %: а – 10; б – 20.
Рисунок 39– Микроструктура композиционных материалов карбид бора (80 об. %)–
связующее. Температура спекания 625 К, длительность спекания 0,5 ч



а
б
Концентрация фенолформальдегидной смолы в связующем, об. %: а – 10; б – 20.
Рисунок 40 – Микроструктура композиционных материалов карбид бора (80 об. %)–
связующее. Температура спекания 675 К, длительность спекания 0,5 ч

В отличие от связующего на основе фенолформальдегидной смолы оксид-полимерные связующие имеют гомогенное строение. Присутствие индивидуальных частиц фенолформальдегидной смолы в композиционных материалах не отмечается. Это свидетельствует о том, что в процессе спекания шихты частицы фенолформальдегидной смолы взаимодействуют с прекурсором стекла и образуют композиции, представляющие собой частицы фенолформальдегидной смолы пропитанной стеклом (рисунок 40).

Заключение

Изучено влияние температуры отверждения и температуры отжига на микроструктуру и физико-механические характеристики связующего и связки композиционного материала карбид кремния (бора) – легкоплавкое стекло системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$, в том числе с добавлением диоксида кремния на стадии изготовления прекурсора.

Показано, что увеличение температуры отверждения с 400 до 685 К при максимальной (5 мас. %) концентрации химически связанной воды приводит к формированию связующего с гетерогенной структурой, представляющей собой стеклянную (аморфную) матрицу с ультрадисперсными частицами кристаллических фаз на основе полифосфата цинка, при минимальной (2,1 мас. %) концентрации воды при отверждении формируются гомогенные аморфные связующие. Микротвердость связующих при увеличении температуры отверждения возрастает с 12 ГПа при 400 К (5 мас. % химически связанной воды) до 15 ГПа при 685 К и с 13 до 17 ГПа при 685 К для стекол с 2,1 мас. % воды.

Отжиг связующих (с 5 мас. % воды) при 785 и 825 К приводит к их кристаллизации и снижению микротвердости до 10-12 ГПа. Микротвердость связующего с 2,1 мас. % воды после отжига при 725 К составляет 17 ГПа и не изменяется в интервале времен отжига 0,5-2,0 часа. Термообработка связок (30 об. % связующего) при 775-825 К сопровождается увеличением твердости с 47 HRB до 62 HRB.

Введение в прекурсор связующего – пирогенного диоксида кремния (1-3 мас. %) не приводит к изменению его структуры. Микротвердость оксидного стекла возрастает с 15 до 19 ГПа. Твердость связки (30 об. % связующего) возрастает до 73-78 HRB. В области концентраций пирогенного диоксида кремния 5-8 мас. % микротвердость снижается до 9-11 ГПа, твердость связки снижается до 60-52 HRB.

Введение диоксида кремния в ультрадисперсной форме изменяет микроструктуру связующего: диоксид кремния присутствует в виде агломератов диоксид кремния – стекло размером 0,5-2,0 мкм. Твердость связки при концентрации диоксида кремния 1-3 мас. % достигает 68-75 HRB, а при концентрации 6 мас. % – 83 HRB. Установлено, что увеличение микротвердости связующего и твердости связки обусловлено растворением пирогенного диоксида кремния в прекурсор стекла.

Показано, что формирование аморфной фазы при снижении содержания химически связанной воды в связующем подавляет зарождение и рост кристаллов полифосфатов цинка и стабилизирует комплексно-легированный полифосфат цинка, то есть уплотнение связующих при 400-685 К не приводит к изменению их структуры. Установлено протекание процесса низкотемпературного растворения диоксида кремния в оксид-гидроксидном расплаве, что позволяет изменить состав связующего в процессе спекания композиционного материала. Этот факт позволяет существенно снизить температуру спекания (горячего уплотнения) при изготовлении алмазобразивного инструмента.

Установлено формирование трех типов структур композиционных материалов в зависимости от концентрации связующего: каркаса из частиц карбида кремния и прослоек связующего в местах множественных стыков частиц; объемного каркаса из частиц карбида кремния (карбида бора) и прослоек связующего между ними; матрицы из связующего, в которой расположены не связанные друг с другом частицы карбида кремния (карбида бора). Максимальное значение режущей способности (0,024-0,012 кар/мин) при обработке сверхтвёрдого материала обеспечивают структуры I-го, II-го типов.

Список использованных источников

1 Епифанов, В.И. Технология обработки алмазов в бриллианты [Текст] / В.И. Епифанов, А.Я. Песина, Л.В. Зыков. – 4-е изд. – М.: Высшая школа. – 1987. – 335 с.

2 Семенова-Тян-Шанская, А.С. Взаимосвязь микротвердости и износа алмаза в различных кристаллографических направлениях [Текст] / А.С. Семенова-Тян-Шанская // Алмазы. – 1972. – № 8. – С. 12–13.

3 Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л. – Химия. – 1991. – С. 248-256.

4 Верещагин, В.А. Композиционные материалы и покрытия [Текст] / В.А. Верещагин, В.В. Журавлев. Мн.: Навука і тэхніка. – 1991. – 208 с.

5 Семенова-Тян-Шанская, А.С. Исследования сопротивления алмаза износу при шлифовании [Текст] / А.С. Семенова-Тян-Шанская // Новые направления развития алмазной обработки. – М.: Труды ВНИИАлмаз. – 1981. – С. 19–24.

6 Качалов, Н.Н. О закономерностях процесса шлифования некоторых кристаллических материалов [Текст] / Н.Н. Качалов, Л.Ф. Григорьев // Инженерно-физический журнал. – 1960 (3). – № 1. – С. 35–40.

7. Бичем, К.Д. Прикладные вопросы вязкости разрушения [Текст] / К.Д. Бичем, Р.М. Пеллу. – Пер. с англ. – М.: Мир. – 1968. – С. 311–345.