

В. І. Лавріненко^{1,*}, В. Ю. Солод², І. С. Кашинський^{2,},
В. Л. Доброскок^{3,***}**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

²Дніпровський державний технічний університет МОН України,
м. Кам'янське, Україна

³Національний технічний університет “Харківський
політехнічний інститут” МОН України, м. Харків, Україна,

**lavrinenko@ism.kiev.ua*

***morbo92@gmail.com*

****vldob314@gmail.com*

Визначення оксидів, призначених для модифікування поверхні алмазних зерен, за їх функціональними характеристиками

Визначено обмеження до вибору оксидів, які можуть бути ефективними при модифікуванні термостійкими оксидами поверхні зерен шліфпорошків синтетичного алмазу. Показано, що до першої групи найбільш ефективно застосованих для модифікування поверхні зерен алмазних шліфпорошків можна віднести наступні оксиди – V_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 і Al_2O_3 , до другої групи, менш ефективної, – ZnO , BaO і CaO . Для досягнення додаткового позитивного ефекту від модифікування можливо розглядати подвійну модифікацію поверхні алмазних зерен сумішшю оксидів першої групи і хлоридів ($CaCl_2$, $NaCl$).

Ключові слова: оксиди, фізичні властивості, модифікація оксидами, хлориди, алмазні шліфпорошки.

Кисень в процесах різання є важливим чинником зміни триботехнічних характеристик контактних поверхонь [1]. Оксидні шари, що виникають під дією кисню або його сполук на контактних поверхнях, у значній мірі знижують тертя. І чим вищою є хімічна активність металу до кисню, тим більше знижується тертя.

Наприклад, недоліком вольфрамівмісних твердих сплавів є їхня низька стійкість до високотемпературної корозії внаслідок високої швидкості випаровування оксидів вольфраму. Тому в [2] було запропоновано створити таке покриття на твердому сплаві ВК8, яке би мало одночасно функції твердого змащення та захисту від високотемпературної корозії. Так, досліджено вплив на зносостійкість твердосплавної пластини з WC-Co електроіскрового покриття з силумінового сплаву АЛ25, що містив 25 % кремнію. При окисленні різальної пластини з покриттям з цього сплаву можливим є утворення більш корозійностійких складних оксидних систем W-Al-Co-O з участю SiO_2 , які можуть грати роль високотемпературного твердого змащення, що забезпечує покращення триботехнічних характеристик у відсутності абразивного впливу оксиду алюмінію. Наявність такого покриття знижує інтенсивність зношу-

вання і сприяє цьому утворення зносозахисної вторинної структури в процесі трибоокислення. Утворення на поверхні різальної кромки в процесі різання більш хімічно стабільних складних оксидів у порівнянні з легколетучими оксидами W та Co збільшує зносостійкість інструменту в 1,5–1,8 рази за рахунок високотемпературного корозійного захисту і твердого змащення [2].

Відомо, що в усіх випадках тертя наявність оксидної плівки переводить трибосистему в область найменш небезпечного окислювального зносу. Захисні властивості оксидної плівки при цьому залежать від її складу, товщини, твердості підкладки і т. п. [3].

Наявність такого ефекту є важливою і для процесів шліфування кругами з надтвердих матеріалів (НТМ). В [4] авторами було визначено, що для підвищення ефективності процесів шліфування кругами з НТМ необхідно виконати наступні умови:

- зв'язка робочого шару круга повинна містити у своєму складі матеріали, що досить активно окислюються (Al, Si, Sn, Cu, Ti та ін.), і необхідно створювати умови для їх окислення у процесі обробки;

- додатковий, наприклад, плазмовий, вплив на робочу поверхню круга має бути таким, щоб утворювалися оксидні плівки на зв'язці та на зернах НТМ;

- як опорні елементи у робочому шарі круга можна ефективно застосовувати оксидні зернисті мінеральні концентрати, насамперед оксидні рутилі (TiO₂) концентрати;

- при обробці полімерних матеріалів і чавунів можна в кругах ефективно застосовувати абразивні матеріали у вигляді подробленої оксидної (Al₂O₃) інструментальної кераміки.

Іншими варіантами введення кисню в зону обробки, як приклад, є застосування 0,5 %-ного розчину перекису водню у воді [5], тобто застосування спеціального мастильно-охолоджувального технологічного середовища (МОТС). Звернемо увагу на те, що за умов шліфування кругами з синтетичних алмазів та кубоніту найбільший вплив на процес шліфування спричиняють мастильна та миюча здатність МОТС. При цьому, при шліфуванні алмазними кругами більша увага приділяється саме мастильній здатності [1]. Мастильна дія МОТС полягає в тому, що внаслідок взаємодії компонентів середовища з металевими поверхнями, що труться, на них утворюються складні речовини, які мають такі властивості, при появі яких інтенсивність безпосередньої взаємодії поверхонь пригамовується або повністю виключається. На різних ділянках поверхонь виникають та можуть нашаруватися одна на іншу різні за природою плівки. Найбільш значним у мастильному ефекті є участь кисню як компоненти зовнішнього середовища. Мастильна дія вологого повітря зростає при його розпиленні. Посилює дію кисню мінеральна олива, оскільки вона подає кисень у зону обробки, бо деякі вуглеводні сполуки здатні розчинити кисень у кількості до 50 %. При розпиленні олів активізуються процеси утворення продуктів їх окислення, що легко віддають атомарний кисень металевій поверхні. Роль кисеньвмісних сполук зростає по мірі збільшення швидкості різання. У випадку застосування олів у якості змазок важливе значення мають три фактори: окислювальна активність газового середовища та його вологість, окиснюваність вуглецевих сполук, умови переносу молекулярного кисню до зон тертя. Важливим також є модифікування алмазних зерен оксидами [6], бо це дозволить доставити кисень саме в зону обробки.

Ці проблеми раніше не досліджували, і саме можливість їх реалізації розглянуто в даній статті. Як абразивні порошки у робочому шарі абразивного інструменту застосовували модифіковані термостійкими оксидами шліфпо-

рошки синтетичного алмазу. Це дозволило ефективно доправляти оксиди безпосередньо в зону обробки алмазними зернами, тобто спрямовано вводили оксиди на поверхню алмазних зерен. Функції, які повинні виконувати оксиди в зоні обробки є наступними: пригамувати процеси окислення алмазу; впливати на полегшення пластичного деформування оброблюваного матеріалу; змінювати процеси тертя в зоні обробки; зменшувати температуру в зоні обробки. У роботі було визначено, які оксиди можуть реалізувати ці функції.

В [7] досліджено втрату маси алмазних зерен в суміші з різними металами чи оксидами при нагріванні на повітрі при 900 ± 10 °С протягом 20 хв. Було встановлено, що досліджені метали в умовах експерименту окислюються, утворюючи оксиди, а відтак вирішальний вплив на термостійкість алмазів мають вже не самі метали, а саме їх оксиди. Також було доведено, що найменшою є втрата маси алмазних зерен при наявності борного ангідриду (B_2O_3), вольфраму або вольфрамового ангідриду (WO_3), а також оксиду цинку (ZnO). Манган і двооксид кремнію (SiO_2) майже не змінюють втрату маси алмазних зерен, а кобальт, мідь, нікель та їхні оксиди Co_3O_4 , CuO , NiO суттєво погіршують термостійкість алмазу. З [7] також можна зробити висновок, що для досягнення умови пригамування процесу окислення алмазу бажано в контакт з ним мати метали або оксиди з невисокими температурами плавлення.

Термодинамічний аналіз умов взаємодії алмазу з оксидами розглянуто в [8], досліджено ізобарно-ізотермічні потенціали реакції взаємодії ($\Delta Z^\circ_{\text{реак}}$) та ізобарно-ізотермічний потенціал утворення оксиду ($\Delta Z^\circ_{\text{окс}}$). На рис. 1 показана залежність $\Delta Z^\circ_{\text{реак}}$ від $\Delta Z^\circ_{\text{окс}}$ для температури 1000 °С за даними [8]. Значення $\Delta Z^\circ_{\text{реак}}$, що знаходяться нижче вісі абсцис, вказують на принципову можливість взаємодії в системі оксид–алмаз, розташовані вище вісі абсцис – на її неможливість [8]. Враховуючи це, можемо виділити низку оксидів, які можна використати для модифікування алмазних шліфпорошків без взаємодії з алмазом: Zi_2O , Na_2O , FeO , ZnO , BaO , SrO , MgO , BeO , CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 .

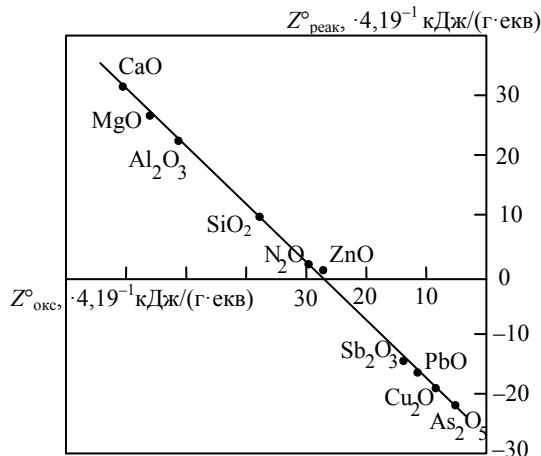


Рис. 1. Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції взаємодії алмазу з оксидами від ізобарно-ізотермічного потенціалу оксиду для температури 1000 °С за даними [8].

Властивості оксидів детально досліджено в [9, 10]. Проаналізуємо взаємозв'язок даних по тепловому розширенню і іншим властивостям оксидів і карбідів, наведеними в [9, 10]. Відомо [11], що теплове розширення тісно

пов'язане з параметрами, що характеризують стан твердого тіла, і для металів існують такі залежності, але автори не знайшли подібних узагальнених даних для оксидів і карбідів. При цьому відомо [12], що для металів коефіцієнт лінійного теплового розширення (КЛТР) є тим меншим, ніж вищою є температура плавлення металу. Для оксидів, як встановлено авторами за аналізом масиву даних [7, 8], спостерігається зворотна залежність: зі зростанням температури плавлення ($T_{пл}$) оксидів їх КЛТР зростає (рис. 2). На рис. 2 видно, що оксиди металів VIII групи – заліза, кобальту і нікелю, а також германію займають окрему область, паралельну основній.

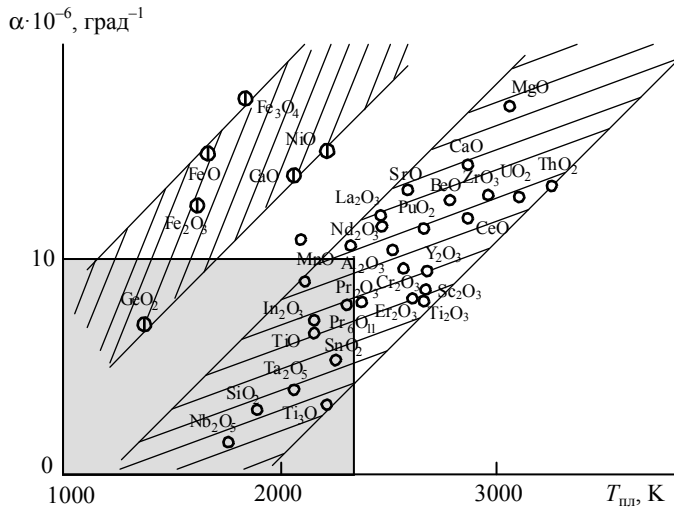


Рис. 2. Кореляційний зв'язок між температурою плавлення і КЛТР оксидів.

Очевидного взаємозв'язку теплового розширення і теплоти плавлення, характерного для металів [12], в оксидах не спостерігається (рис. 3). При цьому видно, що вони розподіляються на групи в залежності від валентності металу в оксиді. Але якщо зростає КЛТР, то зміна прихованої теплоти плавлення є неоднозначною: для MeO_2 зростає, для Me_2O_5 і Me_2O_3 спадає, а для MeO є кластером, тобто без визначеного напрямку зміни.

Аналогічне групування спостерігається і при аналізі зв'язку КЛТР і стандартної мольної теплоємності оксидів (рис. 4). Аналіз зв'язку густини і теплоємності свідчить, що із зростанням густини оксидів стандартна теплоємність дещо зростає (див. рис. 4). Значне зростання спостерігається для оксидів, що мають склад Me_2O_3 . В цілому спостерігається описане вище групування за валентністю металу оксиду. Отже, оксиди мають низку характерних особливостей, аналіз яких може бути корисним, наприклад, при поясненні поведінки керамік при нагріві чи виборі оксидів для модифікування оксидами поверхні зерен.

Враховуючи отримані авторами [4] експериментальні дані по введенню оксидів в зону контакту шліфувального круга і оброблюваного виробу та отримані вище кореляційні залежності, було визначено, що для проведення модифікування зерен шліфпорошків застосування оксидів із КЛТР більшим за $10 \cdot 10^{-6}$, град⁻¹ є недоцільним. Іншими обмеженнями, на думку авторів, є обмеження за температурою плавлення таких оксидів – не більш 2300 К (див. рис. 2), за питомою мольною теплоємністю – не більше 80 Дж/(моль·К) (див. рис. 4 і 5) та за густиною оксидів – не більш $5 \cdot 10^3$ кг/м³ (див. рис. 5).

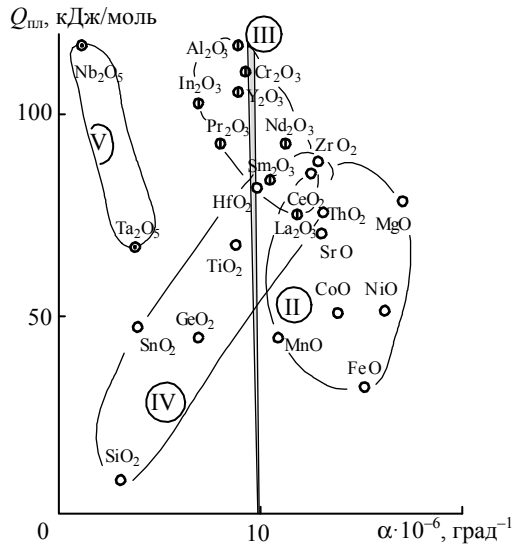


Рис. 3. Кореляційний зв'язок між КЛТР і прихованою теплою плавлення оксидів; римськими цифрами позначено валентності металів оксидів.

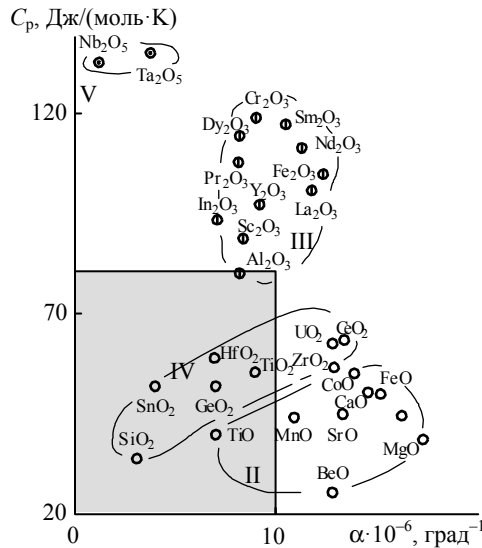


Рис. 4. Кореляційний зв'язок між КЛТР і питомою мольною теплоємністю оксидів; римськими цифрами позначено валентності металів оксидів.

Враховуючи наведені вище обмеження, до оксидів, що можна використовувати при модифікуванні термостійкими оксидами поверхні алмазних зерен, слід віднести значну частину оксидів групи MeO_2 (TiO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2). В меншій мірі можна застосовувати оксиди Me_2O_3 (N_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3), а також MeO (TiO , BaO , BeO , CaO). Застосування для модифікації оксидів типу Me_2O_5 , на думку авторів, є недоцільним. Крім того, слід виключити і оксид берилію (BeO), оскільки він, як й інші сполуки берилію, належить до канцерогенів.

Під час процесу алмазно-абразивного шліфування твердих сплавів та інструментальних сталей і керамік часто використовують водяні розчини

МОТС на основі солей лужних металів (розчини електролітів). Високі температури шліфування не виключають можливість одночасної присутності у зоні обробки як насичених сольових розчинів, так і оксидів лужних металів. Достатня кількість кисню повітря, водяного середовища і продуктів термічного розкладання елементів МОТС сприяє швидкому окисленню поверхні металу. За інших рівних умов окремі елементи, що знаходяться у складі оброблюваного матеріалу, за зростаючою спорідненістю до кисню розташовані у певний ряд, у якому найбільш активними легуючими елементами по відношенню до заліза є алюміній, титан, кремній, ванадій, марганець, вуглець та ін. Тому на оброблюваній поверхні залізовуглецевих сплавів окрім оксидів заліза можуть одночасно знаходитися й інші оксиди, кількість яких може виявитися значно більшою, аніж оксидів заліза. Особливо інтенсивно окислюються залізовуглецеві сплави, у хімічному складі яких є ванадій і вольфрам. Росту продуктів окислення сприяють не тільки високі температури в зоні різання шліфувальним кругом, але й накопичення на оброблюваній поверхні електричних розрядів з позитивним потенціалом відносно маси верстата, які виникають від впливу абразивних зерен на метал (термоелектричний ефект). У цьому випадку існують умови для протікання електрохімічних реакцій анодного розчинення на всій поверхні, що піддається обробці [1]. У випадку застосування при алмазній обробці МОТС, то для підвищення мастильної дії в нього вводять домішки, частіше органічні, які містять хімічно активні елементи: сірку, хлор, фосфор, йод та ін., що виділяються переважно в зонах контакту при термічному розкладанні домішок. Механізм мастильної дії домішок оснований на їх здатності утворювати в зонах контакту тверді мастильні шари із відповідних неорганічних солей металу, тим самим хімічно модифікується поверхня. Для розширення можливостей МОТС саме і застосовують комбіновані домішки, що містять сірку, хлор і фосфор одночасно [1]. З наведених домішок можна розглядати солі хлоридів – CaCl_2 , NaCl , BaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , KCl , з яких найбільш екологічними є CaCl_2 і NaCl .

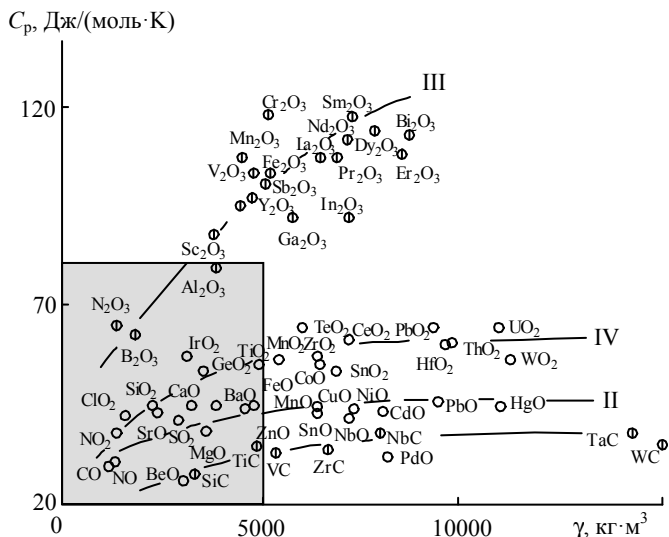


Рис. 5. Кореляційний зв'язок між густиною і питомою мольною теплоємністю оксидів та карбідів; римськими цифрами позначено валентності металів оксидів.

В цілому це свідчить про те, що за аналогією до описаної дії МОТС можна розглядати також подвійну модифікацію поверхні зерен алмазних шліфо-

рошків сумішшю оксидів і хлоридів, яка може дати додатковий ефект при модифікуванні поверхні алмазів.

Отже, аналіз наведеного вище дозволив зробити наступний висновок. До першої групи найбільш ефективно застосованих для модифікування поверхні зерен алмазних шліфпорошків можна віднести такі оксиди: B_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 і Al_2O_3 , до другої групи, менш ефективної – ZnO , BaO і CaO . Для досягнення додаткового позитивного ефекту від модифікування можна розглядати подвійну модифікацію поверхні алмазних зерен сумішшю оксидів першої групи і хлоридів ($CaCl_2$, $NaCl$).

V. I. Lavrinenko¹, V. Yu. Solod², I. S. Kashynskyi²,
V. L. Dobroskok³

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Dniprovsk State Technical University, Kamianske, Ukraine

³National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute,
Kharkiv, Ukraine

Determination of oxides intended for surface modification
of diamond grains by their functional characteristics

The restrictions to the selection of oxides, which may be interesting in the modification of forging heat-resistant oxides of the surface of diamond grinding powders, are defined. It is shown that the first group of the most efficient applied for modifying the surface of the diamond grinding powders includes the following oxides – B_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 . The second group, less effective – ZnO , BaO and CaO . To achieve an additional positive effect from the modification it is possible to consider a double modification of surface of diamond grains with a mixture of oxides of the first group and chloride ($CaCl_2$, $NaCl$).

Keywords: oxides, physical properties, modification of oxides, chloride, diamond grinding powders.

1. Лаврінєнко В.І., Новіков М.В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопедичний довідник / під заг. ред. акад. НАНУ М.В. Новікова. Київ: ІНМ НАН України, 2013. 456 с.
2. Корбут Е.В., Подчерняєва І.А., Юрєчко Д.В., Ляшенко Б.А., Клименко С.А. Твердосмазочные покрытия на режущем инструменте. *Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 11-го Межд. науч.-техн. семинара*, 21–25 февраля 2011 г., г. Свалява. Киев: АТМ України, 2011. С. 135–137.
3. Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. Москва: Металлургия, 1976. 176 с.
4. Lavrinenko V.I., Solod V.Yu. Oxidation or oxide materials in the machining zone in superabrasive grinding—a factor of influence on the grinding performance. *J. Superhard Mater.* 2016. vol. 38, no. 6. P. 417–422.
5. Латышев В.Н., Наумов А.Г. Об эффективности использования кислорода в процессе резания. *Резание и инструмент в технологических системах*. 2001. Вып. 60. С. 121–127.
6. Полторацкий В.Г., Бочечка А.А., Лавриненко В.И., Ткач В.Н., Петасюк Г.А., Билоченко В.А., Лещенко О.В., Грищенко Г.С. Модифицирование шлифпорошков синтетического алмаза и компактов на основе микропорошков сBN термостойкими оксидами и хлоридами методом жидкофазного нанесения. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Вып. 22. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2019. С. 317–327.
7. Муровский В.А., Куцовская А.М., Чистяков Е.М. Влияние среды на интенсивность горения алмаза. *Синтет. алмазы*. 1971. № 5. С. 31–33.
8. Шило А.Е. Термодинамический анализ взаимодействия алмаза, графита и КНБ с оксидами. *Сверхтв. материалы*. 1981. № 5. С. 14–19.

9. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Москва: Металлургия, 1985. 560 с.
10. Физико-химические свойства окислов: Справ. / под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
11. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. Москва: Наука, 1974. 294 с.
12. Лифшиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1980. 320 с.

Надійшла до редакції 19.02.20

Після доопрацювання 27.02.20

Прийнята до опублікування 28.02.20