

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 3

ТВЕРЬ 2011

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – 284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК 621.82

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ТРИБОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ АБРАЗИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Л.Ф. Королева, С.В. Смирнова

Институт машиноведения УрО РАН

620219, Екатеринбург ГСП-207, ул. Комсомольская, 34

lq@itach.uran.ru

Аннотация: Предлагается механохимическая концепция полирования металлов как трибохимический процесс, состоящий из двух стадий: первая - образование оксидной пленки на поверхности металла в результате активирования трением, вторая стадия связана с разрушением и удалением оксидной пленки. Показано, что процесс, определяющий качество полирования металлов, это - процесс образования оксидной пленки на поверхности и ее удаление.

Ключевые слова: *механохимическое финишное полирование, твердые растворы оксидов, деформация, оксидные пленки, кинетика, шероховатость поверхности.*

Введение

Известно, что процесс полирования представляет собой финишную операцию обработки поверхности металла и является комплексным взаимодействием обрабатываемого материала, инструмента или полировальника, компонентов полировальной пасты и кислорода воздушной среды. Полирование с использованием дисперсных абразивных материалов можно представить как совокупность многих процессов: механического, адсорбционного, адгезионного и окисления поверхностного слоя. Исследуя механизм полирования, нельзя не отметить, что он обусловлен как механическим воздействием на поверхность полируемого изделия, так и образованием новых твердых фаз на границе раздела. Известны четыре основные концепции процесса полирования твердых тел. Первая концепция определяет процесс как скоростное массовое микрорезание неровностей поверхности твердых тел большим числом мельчайших шлифующих зерен с высокой интенсивностью съема в единицу времени. При полировании пластичных материалов, например, металлов, возможно пластическое деформирование поверхностного слоя, в то время как при обработке хрупких материалов, например, керамики - хрупкое скалывание. Как было ранее установлено, удельный вес работы трения в этих процессах довольно велик: 80% механической работы переходит в теплоту, а остальная часть превращается в потенциальную энергию деформации кристаллической решетки. Теплота возникает главным образом при трении абразивных частиц, производящих пластическое и упругое деформирование поверхности. Следующая теория полирования отдает преимущественное значение локальным пластическим деформациям. По определению Ребиндера полирование поверхностей

металлических изделий относится к процессам обработки давлением, когда под воздействием внешних сил в слоях, прилегающих к поверхности, возникает течение металла, приводящее к сообщению поверхности предельной гладкости. Введение поверхностно-активных веществ, являющихся адсорбционными пластификаторами металла, способствует снижению шероховатости трущихся поверхностей, ускоряет сам процесс и повышает качество полирования. Адсорбированные молекулы ПАВ, понижая поверхностное натяжение, уменьшают сопротивление пластической деформации поверхностного слоя, пластифицируют его. Это явление называют эффектом Ребиндера. Третья концепция, высказанная в начале XX века Бейльби как гипотеза, представляет полирование как плавление поверхностного слоя в результате трения и образование трибоплазмы на контактных точках вследствие накопления энергии, причиной которого является ограниченная скорость распространения возмущения в реальной системе, не являющейся непрерывной. В процессе преобразования энергии реализуется высокоактивное плазмоподобное состояние с высоким содержанием свободной энергии в твердом теле. Четвертая теория полирования твердых тел, в основном неметаллических, - это механохимическая. Изначально была предложена Гребенщиковым, а в дальнейшем развита Ребиндером и его учениками, связана с сорбционной механохимией. По теории сорбционной механохимии образование полированной поверхности происходит в результате срыва зернами абразивного порошка пленки поверхностного слоя, возникающего в процессе сорбции и химического действия смачивающей жидкости на поверхность стекла, при этом механосорбционная активация облегчает деформацию и механическое разрушение в адсорбированном слое.

Процесс полирования металлов отличается от полирования неметаллических тел. Нами предлагается механохимическая концепция финишного полирования металлов с применением трибохимически активных абразивных порошковых материалов. В данной статье с позиций механохимии (трибохимии) изложены результаты исследований процесса полирования стали аустенитно-мартенситной структуры. Поскольку до сих пор механизм полирования рассматривался в основном с точки зрения механики, а химическая сторона была недостаточно изучена, то в нашем эксперименте было обращено внимание на химическую сторону процесса полирования и выявлены механохимические особенности полирования металлов.

Механохимическая концепция полирования металлов

Как механическое воздействие, полирование является

многоцикловым процессом, осуществляемым трением под давлением на поверхности полируемого тела в присутствии полировальной пасты. Под действием зерен абразива происходит упругопластическая деформация металла, вызывающая изменение физико-химических свойств тонких приповерхностных слоев, в том числе термодинамического и химического потенциалов. Упругопластическая деформация определяется как функция от импульса силы действия зерен абразива.

С точки зрения химической природы процессы, происходящие при полировании, вносят разупорядочение и разрыв химических связей, сопровождающиеся высокой концентрацией активных центров на поверхности металла. Главная причина возрастания химической реакционной способности поверхности металла состоит в увеличении энтальпии из-за изменения его реальной структуры. Активируемый процесс движения дислокаций в приповерхностном слое приводит к локальной концентрации напряжений, определяющей химический потенциал поверхностных атомов металла μ_m по формуле [1]

$$\mu_m = RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} n, \quad (1)$$

где ρ , ρ_0 - плотность дислокаций соответственно в возбужденном и нормальном состоянии; n - число дислокаций.

Энергия упругих искажений решетки, возникающих вследствие пластической деформации тела, эквивалентна увеличению энтальпии тела, а в случае образования дислокаций, когда можно пренебречь энтропийной составляющей, она эквивалентна увеличению термодинамического потенциала.

Возможность адсорбции в результате трения (трибосорбции) паров воды на поверхности металла ведет к их взаимодействию с металлом с образованием гидратированных соединений, ускоряя окисление. Химические и физические эффекты, сопровождающие механическое разрушение структуры, обусловлены частичной ионизацией структурных дефектов и существованием в деформированном твердом теле как нейтральных, так и электрически заряженных центров. Дефектное состояние и реакционная способность механически обрабатываемой поверхности металла приводят за очень короткую продолжительность к возникновению пленки оксидного слоя, имеющего достаточно сильное адгезионное сцепление с металлической основой.

Рост оксидных пленок может быть выражен степенным законом при диффузионно-кинетическом режиме [2]:

$$h^n = k^n \tau, \quad (2)$$

где h – толщина пленки, τ - продолжительность образования пленки; k, n – коэффициенты.

При диффузионном контроле роста пленок действует параболический закон [2]:

$$h^2 = k\tau + C, \quad (3)$$

где k, C – постоянные.

В [3] определена эффективная энергия активации E образования оксидной пленки:

$$E = k_b T \ln \left(\frac{bC_i}{a} \right), \quad (4)$$

где a, b – константы, C_i – концентрация ионов металла, соответствующая образовавшемуся оксиду, k_b – константа Больцмана.

Следует учитывать, что в пленках металлах при полировании возникают напряжения, появляющиеся при росте пленки и изменении температуры вследствие различия коэффициентов линейного и объемного расширения металла и оксидов пленки. А главным образом, это – напряжения, возникающие при нагрузке, вызывающие в конечном итоге механические разрушения пленок на металлах. Это вносит значительные осложнения в простейшие законы окисления металлов и часто приводит к замене диффузионного контроля процесса окисления диффузионно-кинетическим или кинетическим контролем.

Процесс образования, разрушения и удаления пленки происходит циклически, локализуясь преимущественно в зоне выступов. В углублениях же скапливаются наночастицы, которые помимо всего прочего, экранируют от деформации и повреждения поверхностный слой, играя роль смазки. Под влиянием химического воздействия на обрабатываемую поверхность составляющих полировальной пасты поверхность покрывается тончайшим слоем сравнительно мягкого химического соединения, легко разрушающегося и удаляющегося с поверхности – оксида металла. Возникшая пленка легко снимается под нагрузкой через механическое действие частиц абразивного порошка, практически не царапая поверхности, если материал содержит тонкодисперсные фракции. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические фотографии поверхности стали ШХ-15, полученные в результате полирования трибохимически активным нанодисперсным абразивным материалом на основе твердых растворов оксидов алюминия и железа и твердых растворов оксидов алюминия и железа, модифицированных оксидом марганца [4,5]. С увеличением трибохимической активности абразивного материала (введение оксида марганца 0,005 мол.%) происходит более активное окисление приповерхностного слоя и образование оксидной пленки на большую глубину (рис. 1б).

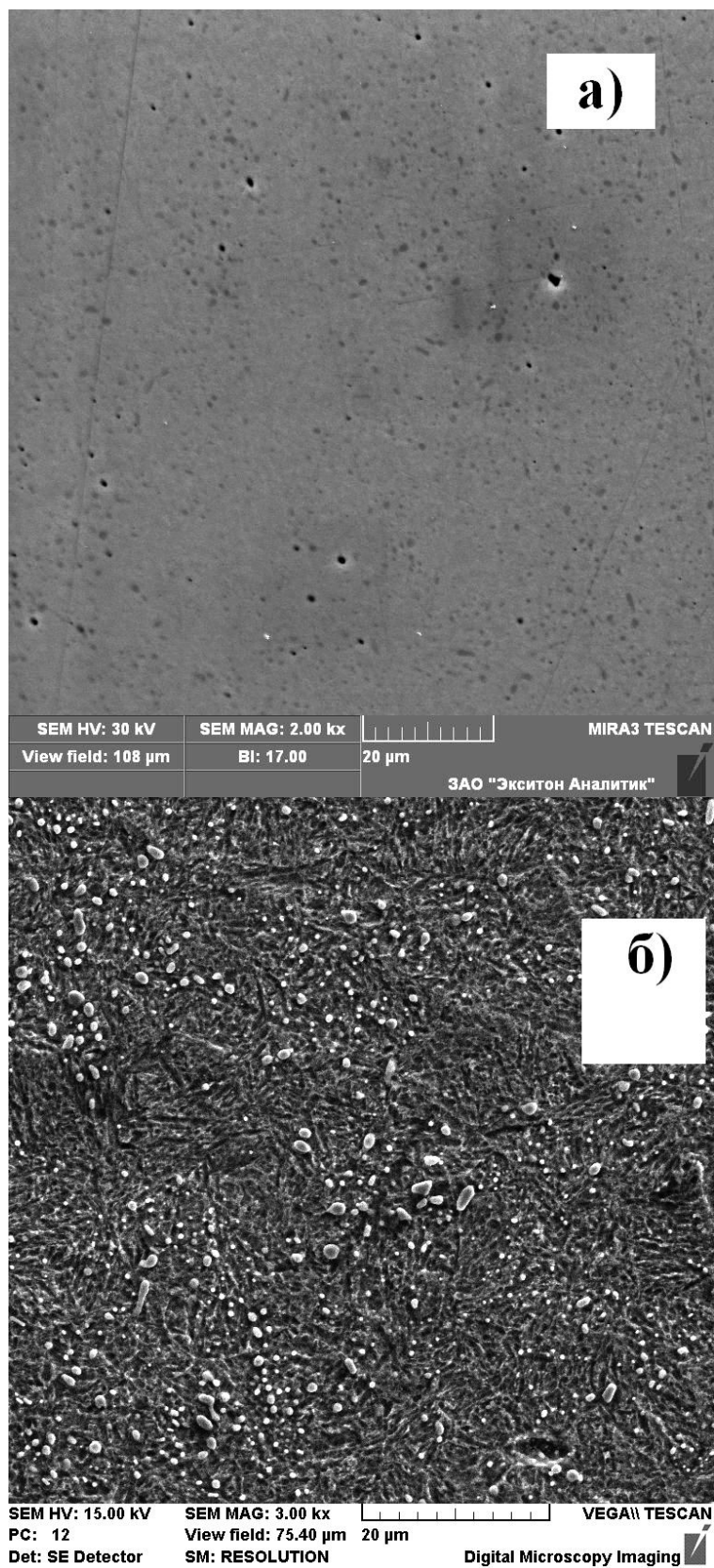


Рис. 1. Полированная поверхность стали ШХ-15 твердым раствором оксидов алюминия и железа (а) и модифицированным оксидом марганца твердым раствором оксидов алюминия и железа (б)

В этом случае в начальный период (в течение 15 мин) процесса отмечается увеличение массы полируемого образца на величину $1,2 \text{ мг/см}^2$, что соответствует толщине поверхностного слоя, подвергаемого окислению, равного 1500-4000 нм. Удаленная пленка обнажает ювенильную поверхность металла, которая тут же окисляется за доли секунды. Также было выявлено, что при полировании стали ШХ-15 происходит снижение микротвердости материала при применении в качестве абразивного материала твердых оксидов алюминия и железа от 10300 до 9250 - 9300 МПа, что свидетельствует о снятии приповерхностного упрочненного ранее слоя.

В начальной стадии полирования в результате химического действия компонентов пасты и механического воздействия абразивных частиц происходит образование оксидов в приповерхностном слое, а в присутствии воды, они могут переходить в гидроксосоединения:



Если представить механохимическое полирование как процесс на границе твердых тел, включающий окисление и образование оксидной фазы в приповерхностном слое, то всю систему правомерно рассматривать как двухфазную с разделяющей поверхностью и обменом ионами. Такие процессы относят к топохимическим, для описания кинетических закономерностей которых применимо уравнение Ерофеева-Колмогорова - Авраами [6]. Ранее для описания кинетики полирования стали ШХ-15 с участием реакций в приповерхностном слое были успешно применены данные уравнения [7]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (7)$$

где α - степень превращения атомов металла в оксиды и определяемая как относительная интенсивность съема металла C_i / C_{max} , n - число последовательных стадий при образовании центра новой фазы оксидов; k - константа процесса.

По производительности и выходу годных изделий наилучшим абразивным материалом для финишного полирования металлов с получением наношероховатой поверхности, не создающим деформации в приповерхностном слое металла, является твердый раствор оксидов алюминия и железа. Он оптимален как по форме, так по дисперсному составу: содержатся более 50% фракции 50 нм. На рис. 2 представлены результаты определения микрорельефа поверхности образцов стали, полученных при полировании методом атомносиловой микроскопии.

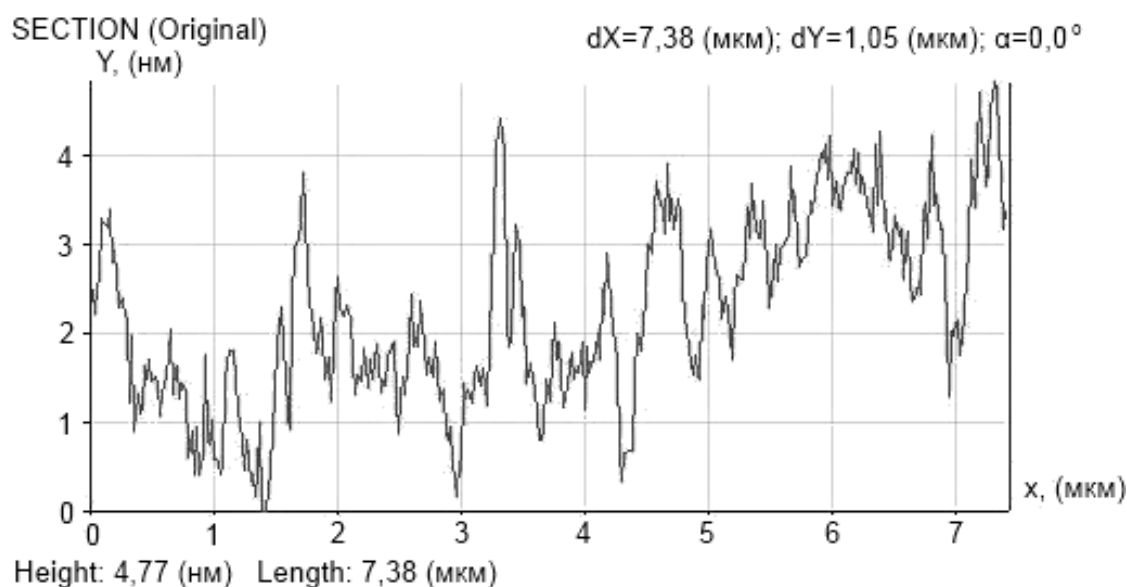
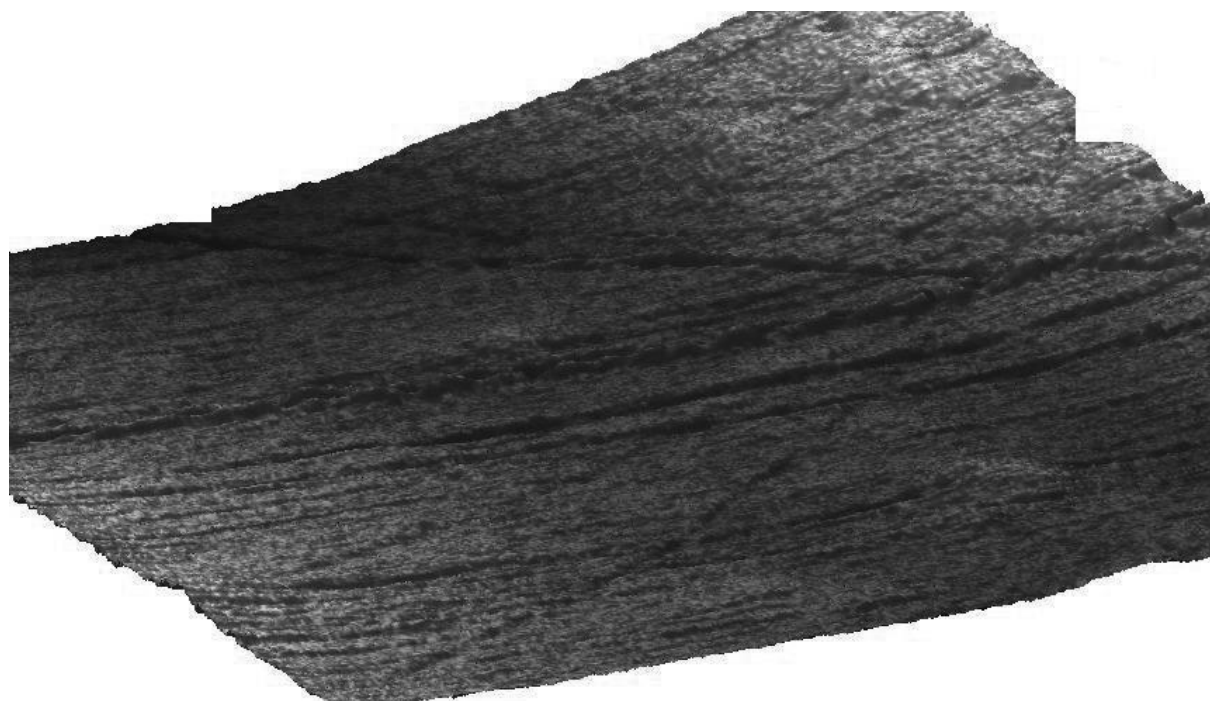


Рис. 2. Характерное АСМ изображение рельефа поверхности (верхний рисунок) и сечение поверхности полированных образцов стали ШХ-15, $R_a=0,004$ мкм (нижний рисунок)

Таким образом, полирование металлов представлено как механохимический процесс, в котором происходит механическая активация поверхности металла и абразивного материала на основе твердых растворов оксидов металлов, сопровождающаяся химическим процессом окисления металла.

Библиографический список:

1. **Гутман, Э.М.** Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1974. – 230 с.
2. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. – М.: Мир, 1982. – 575 с.
3. **Мухамбетов, Д.Г.** Механизм влияния влажности воздуха на скорость роста оксидной пленки / Д.Г. Мухамбетов, О.В. Чалая // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 3. – С. 57-61.
4. **Королева, Л.Ф.** Абразивные свойства нанодисперсного оксида алюминия-железа // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 10. – С. 1235-1242.
5. **Королева, Л.Ф.** Синтез и абразивные свойства нанодисперсных твердых растворов $Al_{2-x}Fe_xO_3$ и $Fe_{2-y}Al_yO_3$, модифицированных MoO_2 // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 12. – С. 1465-1471.
6. **Болдырев, В.В.** Реакционная способность твердых веществ (на примере реакции термического разложения). – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1997. – 303 с.
7. **Королева, Л.Ф.** Трибохимическая активность абразивных материалов на основе смешанных оксидов в процессе полирования металлов // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 84-92.