

6. Han Young Yu, Byung Hyun Kang, Ung Hwan Pi, Chan Woo Park, and Sung-Yool Choi, Gyu Tae Kim 2005 Appl. Phys. Lett. 86 253102

7. Moshfegh A Z, Ignatiev A 1991 Thin Solid Films 198 253

8. Imada M, Fujimori A, Tokura Y, 1998 Rev. Mod. Phys. 70 1039-263

9. Rozen J, Lopez R, Haglund Jr. R F and Feldman L C 2006 Appl. Phys. Lett. 88 081902

10. Kim B-J, Lee Y-W, Chae B-G, Yun S-J, Oh S-Y, and Kima H-T, Lim Y-S 2007 Appl. Phys. Lett. 90 023515

Обработка материалов и поверхностей материалов, технологии и оборудование, сварка, резка, металлообработка

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СОЖ ПРИСАДКАМИ ИЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ C₃-C₄

Солоненко Л.А., Тлехусеж М.А., Сороцкая Л.Н.
*Кубанский государственный технологический университет
Краснодар, Россия*

Важным направлением повышения работоспособности режущих инструментов и совершенствование процессов обработки металлов резанием является широкое применение смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС). Составляющей частью группы таких средств являются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ).

В предлагаемой работе рассмотрены теоретические основы действия смазочно-охлаждающих жидкостей при обработке металлов, главным образом в аспекте поверхностного натяжения, а также результаты исследований присадок, повышающих смазочно-охлаждающие свойства (противозадирные, антипенные, моющие, бактерицидные) СОТС. Поверхностное натяжение σ является одним из основных параметров, определяющих диспергируемость системы. Чем ниже σ , тем мельче капли эмульсии при определенном перемешивании и тем стабильнее система.

Ранее нами исследованы смеси органических кислот C₁-C₄ и фуранонов, а также различные композиции с добавками натриевых солей этих кислот в качестве присадок, улучшающих эксплуатационные свойства СОТС; изучены физико-химические характеристики присадок в составе СОТС и механизм их действия. Была установлена их поверхностная активность [1,2]

Рациональный подбор и создание высокоэффективных СОЖ возможны при глубоком изучении природы взаимодействия составляющих, которые представляют собой сложные многокомпонентные композиции, с обрабатываемыми материалами и инструментами в процессе резания. В машиностроительной отрасли СОЖ при резании металлов применяют с целью снижения износа, повышения стойкости режущего инструмента, уменьшения высоты микронеровностей. Добавление соответствующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве присадок к

СОЖ заметно улучшают их технологические свойства. Благодаря своим очищающим, диспергирующим, увлажняющим, пенообразующим и многим другим свойствам ПАВ стали незаменимыми продуктами во многих областях производства.

Нами исследованы новые присадки к базовой эмульсии с целью повышения эмульгирующей и охлаждающей способности, бактерицидных свойств, коррозионной стойкости обрабатываемых металлов и устойчивости эмульсии при хранении (таблица).

В качестве присадки к СОЖ 3 использована натриевая соль 2-N-бензоил-2-фурфурилиденаминоуксусной кислоты (1):



к СОЖ 4 – мочевины на основе полизамещенной гидроксимасляной кислоты (2):



Синтезированные присадки содержат несколько активных групп в одной молекуле, что позволяет рассматривать каждую из них как композицию из нескольких присадок. При одновременном сочетании нескольких функциональных групп проявляется синергизм их действия, который можно объяснить как ускорением адсорбции одной группы в присутствии другой, так и возникновением дополняющих друг друга граничных структур. В результате эффективность использования полифункциональных присадок выше, чем эффективность отдельных компонентов [1,2].

Необходимой характеристикой для понижения явления поверхностного натяжения жидкости является краевой угол смачивания θ , образуемый касательной к капле жидкости и поверхностью. Если $\theta < 90^\circ$, жидкость растекается по поверхности, а при $\theta > 90^\circ$ жидкость не смачивает подложку.

С целью объяснения модифицирующего действия исследуемой присадки на СОЖ были изучены поверхностные свойства на границе обрабатываемый металл – СОЖ. Для расчета использованы уравнения Юнга, Дюпре.

К числу наиболее важных физико-химических явлений, происходящих в этих условиях, относится смачивание. Мерой смачивания служит краевой угол θ между смачиваемой поверхностью металла и поверхностью жидкости на площади смачивания. При статическом смачива-

нии он связан с удельными свободными поверхностными энергиями взаимодействующих фаз σ тв.ж., σ тв., σ ж. **уравнением Юнга:**

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{тв.ж}}) / \sigma_{\text{ж}}$$

Значения краевого угла смачивания (θ) и поверхностного натяжения СОЖ (σ ж) являются необходимыми для расчета энергии смачивания или адгезионного напряжения :

$$W_{\text{э}} = \sigma_{\text{ж}} \cdot \cos \theta$$

Адгезия жидкости к твердому телу описана **уравнением Дюпре:**

$$W_{\text{а}} = \sigma_{\text{тв.}} + \sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{тв.ж}},$$

где $W_{\text{а}}$ – обратимая работа адгезии.

Уравнение Дюпре в сочетании с уравнением Юнга позволяет по известным значениям $\cos \theta$ и σ ж определить работу адгезии - **уравнение Дюпре-Юнга:**

$$W_{\text{а}} = \sigma_{\text{ж}} (1 + \cos \theta).$$

Чтобы оценить силу взаимодействия компонентов СОЖ с металлической поверхностью была рассчитана работа когезии $W_{\text{к}}$. Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии составляет $W_{\text{к}} = 2 \cdot \sigma_{\text{ж}}$.

Для характеристики процесса смачивания используется коэффициент растекания S – разница между работой адгезии $W_{\text{а}}$ и работой когезии $W_{\text{к}}$. При полном смачивании $S \rightarrow 0$.

$$S = W_{\text{а}} - W_{\text{к}} = \sigma_{\text{ж}} (\cos \theta - 1)$$

Связь между работой адгезии и когезии может быть выражена через относительную работу адгезии СОЖ: $Z_{\text{а}} = W_{\text{а}} / W_{\text{к}}$.

Все рассчитанные значения указанных выше характеристик поверхностных свойств СОЖ с новыми присадками приведены в таблице.

Исходными продуктами для изготовления водных СОТС являются эмульгирующие составы - эмульсолы и пасты. Широкое распространение имеет эмульсол марки ЭГТ – основа для приготовления водорастворимых эмульсий. Известно, что для металлообработки используют 3-5 % по массе водные эмульсии. В связи с этим в качестве контроля для исследований нами была приготовлена и испытана 3 %-ная по массе водная эмульсия из эмульсола ЭГТ СОТС.

Однако при выборе смазочных материалов для обработки металлов определяющую роль играет их стоимость. Поэтому мы определили поверхностное натяжение при различных концентрациях эмульсола ЭГТ в эмульсии и установили оптимальную концентрацию эмульсола - 1,2 % по массе, при которой σ минимально. Все исследования проводили на основе 1,2 % по массе эмульсии ЭГТ. Эмульсии приготавливали на дистиллированной воде, чтобы избежать возможных обменных реакций между солями жесткости воды и компонентами эмульсии, сопровождающимися образованием осадков. Оптимальную концентрацию присадок в эмульсиях установили по значению поверхностного натяжения σ .

Для проведения исследований были приготовлены четыре различных по составу смазочно-охлаждающих жидкости: СОЖ 1 – 3 % раствор эмульсола ЭГТ (изготовленного в соответствии с ТУ 38101149-75) в дистиллированной воде (в соответствии с ГОСТ 6709-72);

СОЖ 2 – 1,2 % раствор эмульсола ЭГТ; СОЖ 3 – 1,2 % раствор эмульсола ЭГТ + 0,016 % присадки 1; СОЖ 4 – 1,2 % раствор эмульсола ЭГТ + 0,016 % присадки 2.

Таблица 1. Результаты исследования физико-химических характеристик свойств СОЖ

Физико-химические свойства	СОЖ 1	СОЖ 2	СОЖ 3	СОЖ 4
pH	8,7	9,15	9,423	10,52
Кинематическая вязкость, ν , мм ² /с	1,33497	1,26295	1,2463	1,23727
Поверхностное натяжение, σ , Н/м	46,9	49,04	31,7	32,7
Краевой угол, θ , град ($\cos \theta$)	53 (0,6018)	61,5 (0,4772)	38,67 (0,7808)	41,67 (0,747)
Работа смачивания, мН/м	28,23	23,40	24,75	24,43
Работа адгезии, мН/м	75,124	72,442	56,45	57,13
Работа когезии, мН/м	23,45	24,52	15,85	16,35
Стабильность			Раствор стабилен	Раствор стабилен

Исследования проводились при постоянной температуре 25 °С.

Анализ полученных данных свидетельствует, что синтезированные нами присадки в составе СОЖ 3 и СОЖ 4 благодаря особенностям строения проявляют дифильность, растворимы как в воде, так и в масляной фракции СОЖ, что усиливает их поверхностную активность. Установлены оптимальные концентрации присадок в

составе СОЖ, при которой поверхностное натяжение минимально. Применение новых присадок позволило создать системы высокой стабильности при длительном хранении, обладающие антикоррозионными, бактерицидными, смачивающими и другими полезными свойствами. Стойкостные испытания созданных СОТС показали по-

вышение в 1,5 раза стойкости резцов и сверл при резании конструкционных сталей. При этом в 2,5 раза уменьшается расход эмульсола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Патент № 2101333 на изобретение «Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов»/ Солоненко В.Г., Солоненко Л.А., Бадовская Л.А. // Заявка № 96108988, Бюл. №1, 10.01.98.

2. Патент № 2200187 на изобретение «Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов»/ Солоненко В.Г., Солоненко Л.А., Агарков А.А., Бадовская Л.А., Латашко В.М. // Заявка № 2001123121, Бюл. №7, 10.03.2003.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ АНОДНЫХ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИОННО-
ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Черемисин А.Б., Величко А.А., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б.

*Петрозаводский государственный университет
Петрозаводск, Россия*

Обработка материалов ионами инертных газов широко используется в науке для нанесения тонких пленок, получения профилей концентрации, в качестве источника возмущений во второй ионной масс спектроскопии. Понимание механизма ионно-индуцированных трансформаций поверхности материала необходимо для эффективного использования ионной обработки в технологии тонких пленок.

В данной работе представлены результаты исследований модификации электрофизических и оптических свойств анодных оксидов переходных металлов (ОПМ) при ионно-плазменной обработке (ИПО).

Для изучения модификации свойств ОПМ под действием плазмы (Ar) использовались анод-

$$\alpha \sim |M_{fi}|^2 \cdot N_{fi} \quad (1)$$

(где α – коэффициент поглощения материала, $|M_{fi}|^2$ – квадрат матричного элемента, определяющий вероятность оптических переходов, N_{fi} – плотность начальных и конечных состояний),

общее снижение поглощения в рассматриваемой области объясняется исходя из снижения $|M_{fi}|^2$.

Это снижение $|M_{fi}|^2$ связано с уменьшением степени 3d – 2p-гибридизации, обусловленным в данном случае увеличением средних Me-O рас-

ные аморфные оксиды Ta₂O₅, Nb₂O₅ и V₂O₅, синтезированные на кварцевых подложках.

ИПО анодных пленок ОПМ проводилась в планарном реакторе емкостного типа с проточной схемой напуска газа. Использовался плоский симметричный разряд в аргоне на частоте 13.56 МГц при рабочем давлении газа в камере – 10⁻² Тор. Мощность ВЧ разряда варьировалась в диапазоне 10 – 150 Вт, а время обработки 1-5 минут.

Структурные исследования модифицированных ВЧ плазмой (Ar) оксидов ванадия показали, что для больших доз ($D_{и} > 5.025 \cdot 10^{14}$ ион/см², 20 Вт) наблюдается кристаллизация исходно аморфного оксида ванадия – на фоне аморфного диффузного пика появляются линии поликристаллического оксида V₂O₅. Электронно-микроскопические исследования модифицированных анодных оксидных пленок (АОП) Nb и Ta дают подобный результат, но для кристаллизации требуются большие ионные дозы (мощность).

Известно [1], что при ионной бомбардировке эффективность передачи энергии ионов в облучаемый материал достигает 90 %. При этом может происходить существенный нагрев образца. Исследования в [2] показали, что для оксида V кристаллизационные процессы могут наблюдаться начиная с температур ~ 70°C, а для оксидов Ta и Nb с ~ 300°C. Таким образом, изменение структуры АОП при ИПО можно связать с процессом термостимулированной кристаллизации изначально аморфных пленок.

Существенная модификация *оптических свойств* при ИПО анодного оксида ванадия наблюдается в спектральном интервале 2.5 эВ < hν < 5 эВ. Последовательное увеличение ионной дозы приводит к увеличению пропускания в коротковолновой области и уменьшению интенсивности пиков поглощения в этой области.

Согласно [3], в данном интервале энергий фотонов оптические свойства ОПМ обусловлены электронными переходами между 2p-состояниями атома кислорода и 3d-состояниями атома Me. Учитывая, что

стояний вследствие внедрения ионов аргона в структуру V₂O₅ пленки.

Процесс модификации оптических свойств оксидов Ta и Nb при ИПО качественно подобен модификации оптических свойств оксида ванадия.

В результате ИПО *изменяется также электрическая проводимость* рассматриваемых оксидов. С ростом мощности разряда и ионной дозы до 10¹⁴ ион/см² в области средних полей ВАХ анодного V₂O₅ наблюдается увеличение проводимости (участок с омической ВАХ не меняется). Здесь проводимость можно рассматривать с точки зрения протекания через оксид ТОПЗ, при наличии в запрещенной зоне окисла