

УДК 621.742.48

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук; **А. Е. Шило**, докт. техн. наук;
А. Г. Довгань, вед. инж.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗА И ИНСТРУМЕНТА С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

The results of the thermodynamic analysis of possible interaction of diamond and components of the metallic bond of diamond tool with the rocks are given. The influence of the chemical composition of the rocks on the possible wear of diamond tool is shown.

Инструмент из алмазов широко используется при обработке различных материалов, среди которых значительное место занимают материалы на основе оксидов. Это природные горные породы, искусственные строительные материалы, камни-самоцветы, стекла, ситаллы, керамика и др. При их обработке алмазным инструментом в зоне резания возникают высокие температуры.

Обработка (резание, шлифование) природных и искусственных камней без охлаждения представляет собой сложную задачу. Для ее решения нужно знать свойства обрабатываемого материала, изменяющиеся при воздействии высоких температур, возникающих в зоне контакта, взаимодействие обрабатываемого материала, а также продуктов его деструкции с алмазными режущими зернами и матрицей алмазного инструмента. При химическом взаимодействии между контактирующими фазами возможно установление химических связей и образование новых соединений. Оценить осуществимость того или иного химического процесса можно с помощью методов термодинамики. Основное преимущество термодинамических методов исследования состоит в том, что они позволяют анализировать свойства веществ и характер взаимодействия между ними, не прибегая к эксперименту.

Природные горные материалы в большинстве случаев представляют собой многокомпонентные и многофазовые системы. При воздействии высоких температур и давлений, возникающих в зоне контакта инструмента с обрабатываемым материалом, в горных породах протекают различные физико-химические процессы, изменяющие их свойства. В зависимости от величины свободной энергии образования составляющих компонентов обрабатываемого материала последний способен вступать в химическое взаимодействие с алмазными зернами, что приводит в конечном счете к их адгезионному и диффузионному износу [1].

Используя методы классической термодинамики, можно теоретически оценить принципиальную возможность химического взаимодействия в зоне контакта алмазного инструмента с различными обрабатываемыми материалами, зависящего от химического средства атомов углерода (алмаза) с элементами и соединениями данного материала, и влияние этого взаимодействия на возможный износ режущих зерен инструмента.

Для обработки строительных материалов и горных пород без охлаждения применяют инструменты на металлических связующих, режущий слой которых представляет собой алмазосодержащий композит с включением адгезионно-активных к алмазу компонентов, таких как железо, кобальт, медь, никель, вольфрам и т.д. Другие компоненты, входящие в металлическую связку, имеют незначительное химическое сродство к кислороду [2]. Так как порообразующие силикаты представляют собой многофазовые системы, то термодинамические расчеты проводили с отдельными фазовыми составляющими той или иной породы и алмазного инструмента.

Оценка принципиальной возможности протекания реакций в зоне контакта обрабатываемый материал – инструмент основана на расчете изменения свободной энергии с помо-

щью уравнения (Гиббса–Гельмгольца), связывающего свободную, общую и связанную энергию [3]

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (1)$$

где ΔG_{298}^0 – изменение свободной энергии Гиббса;

ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии;

ΔS_{298}^0 – изменение энтропии.

Все эти значения берут для контактирующих материалов при нормальном атмосферном давлении (стандартные условия). Принципиальная возможность или невозможность протекания реакций определяется знаком ΔG_{298}^0 . Если $\Delta G_{298}^0 < 0$ – реакция возможна, если $\Delta G_{298}^0 > 0$ – реакция невозможна. Однако интерес представляет возможность протекания реакций не при 298 K, а при температурах, которые возникают в зоне резания в процессе обработки.

С учетом изменения энтальпии и энтропии в зависимости от температуры уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (2)$$

где ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔC_p – суммарное изменение соответственно энтальпии, энтропии и теплоемкости реакций при 25 °С.

Трудность расчета ΔG_T^0 по данному уравнению в том, что значение теплоемкости, помещенное под знак интеграла, зависит от температуры. Однако для практических целей, когда реакции протекают в конденсированных фазах, изменение теплоемкости с повышением температуры незначительно и его можно оценить приближенно.

Метод вычисления интеграла базируется на предположении малого изменения $\Delta C_p = f(T)$. Тогда ΔC_p можно разложить в ряд $\Delta C_p =$

$\Delta C_0 + \Delta C_1 T \cdot 10^{-3} + \Delta C_2 T^{-2} \cdot 10^5$, где подынтегральные функции распадутся на несколько интегрирующихся функций, а уравнение (2) примет вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_0 \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_1}{2} (T - 298)^2 - \frac{T\Delta C_{-2}}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2.$$

Значения ΔG_T^0 реакций рассчитывались по ускоренному методу Темкина–Шварцмана, как наиболее точному, учитывающему влияние температуры на изменение энтальпии и энтропии, с использованием термодинамических параметров отдельных составляющих минералов и горных пород, приведенных в работах [3–14]. Так как в зоне контакта алмазного инструмента с обрабатываемыми материалами возникают высокие температуры, расчет возможного взаимодействия алмаза и компонентов связки инструмента с горными породами проводили в интервале температур 400–1400 °С с интервалом 200 °С с учетом температур начала деструкции природных минералов. Результаты сведены в таблицы, в которых, чтобы не нагромождать материал, приведены некоторые реакции основных минералов горных пород и те, где взаимодействие возможно.

Анализируя данные термодинамических расчетов возможного взаимодействия алмаза с различными минералами, приведенными в табл. 1, видим, что взаимодействие алмаза возможно с гематитом (реакции 5, 6) во всем исследуемом интервале температур, с магнетитом

(реакция 7) и хромитом (реакция 9), начиная с 1000 °С, с ильменитом (реакция 10) и фтор-флогопитом (реакция 13) с 1200 °С и до температуры начала деструкции этих минералов.

С другими минералами алмаз не взаимодействует. Исходя из этого, следует ожидать, что при обработке горных пород, за исключением вышеперечисленных минералов, где взаимодействие возможно, алмазные зерна не должны подвергаться адгезионному и диффузионному износу. Как свидетельствуют эксперименты [15], при обработке природного камня, в частности гранита, действительно не наблюдаются указанные виды износа алмазных зерен.

Термодинамический анализ возможного взаимодействия адгезионно-активных к алмазу компонентов металлической связки алмазного инструмента с различными минералами приведен на примере кобальта, железа и титана. Как видно из табл. 2, фазовые составляющие горных пород не вступают в химическое взаимодействие с кобальтом и железом. С титаном в химическое взаимодействие могут вступать α -кварц (реакции 1, 2), хромит (реакция 3), альбит (реакция 4), адуляр (реакция 5), ильменит (реакция 6), клиноэнстатит (реакция 7) во всем исследуемом интервале температур. С кальцитом (реакция 8), доломитом (реакция 9), магнетитом (реакция 10), каолинитом (реакции 11, 12), мусковитом (реакция 13), микроклином (реакция 16), санидином (реакция 17) химическое взаимодействие возможно, начиная с 400 °С, а с флогопитом (реакция 18), начиная с 800 °С и до температуры начала деструкции этих минералов. Следует отметить, что взаимодействие горных пород с титаном начинается при более низких температурах, чем с алмазом.

Химическое взаимодействие некоторых компонентов связки с составляющими горных пород может оказывать существенное влияние на износ алмазного инструмента. Причем износ алмазных зерен и связки будет зависеть от температуры в зоне резания и количественного содержания химически активных фаз в горных породах.

Для уменьшения химической активности компонентов связки, например, титана, следует вводить вещества, связывающие свободный титан, непрореагировавший с алмазными зернами, в соединения с высокой свободной энергией образования. Еще одним путем уменьшения износа алмазного инструмента может быть отсутствие в связке веществ, которые химически взаимодействуют с обрабатываемым материалом, потому что такие реакции вызывают высокую адгезию в зоне контакта, увеличивая тем самым температуру в зоне резания.

Приведенные данные свидетельствуют, что химический состав горных пород значительно влияет на износ алмазного инструмента. Адгезионный износ алмазных зерен отсутствует при обработке минералов, состоящих из оксидов с высокой свободной энергией образования (кремний, кальций, магний, алюминий). Как показали расчеты ΔG_T^0 реакций типа $MeO + C \rightarrow Me + CO$; $MeO + C \rightarrow MeC + O$, эти оксиды не взаимодействуют с алмазом во всем диапазоне исследуемых температур (см. табл. 1). При наличии в горных породах минералов, включающих оксиды с низкой свободной энергией образования (железо, хром, медь, молибден, титан и др.), в процессе их обработки адгезионный износ алмаза за счет химического взаимодействия может быть решающим.

Таким образом, зная химический состав того или иного природного минерала, можно рассчитать для него ΔG_T^0 реакций с режущими зернами и оценить его обрабатываемость при использовании алмазного инструмента.

Отрицательная величина ΔG_T^0 не означает, что при обработке горных пород нельзя использовать алмазный инструмент. Задача эффективной обработки горных пород должна сводиться к снижению температур в зоне резания.

Для решения этих вопросов требуется знание распределения тепловых полей в алмазном инструменте, а также кинематических параметров процесса резания, которые имеют тесную взаимосвязь со структурными изменениями в обрабатываемых материалах.

Таблица 1. Результаты термодинамического анализа возможного взаимодействия алмаза с различными минералами

№ пп	Реакции	DG ⁰ , кДж/моль, при T, °C					
		400	600	800	1000	1200	1400
1.	$C+1/3SiO_2=1/3SiC+2/3CO$	133,7	113,1	92,2	71,2	50,3	29,8
2.	$C+1/4Ca[Al_2Si_2O_8]=1/4 Al_2O_3+1/4CaO+1/2SiC+1/2CO_2$	115,2	98,1	81,3	64,5	48,6	32,7
3.	$C+1/2Ca[Al_2Si_2O_8]=1/2(Al_2O_3 \cdot SiO_2)+1/2SiC+1/2CaO+1/2CO_2$	159,2	143,3	127,4	122,3	97,6	83,4
4.	$C+Mg_2[SiO_4]=MgO \cdot SiO_2+Mg+CO$	397,8	357,4	317,2	277,0	237,2	197,8
5.	$C+2/3Fe_2O_3=4/3Fe+CO$	76,7	-36,9	-150,0	-236,1	-	-
6.	$C+Fe_2O_3=2FeO+CO$	-13,0	-70,0	-127,0	-184,4	-	-
7.	$C+FeFe_2O_4=Fe_2O_3+CO+Fe$	80,9	51,1	23,5	-1,3	-	-
8.	$C+1/2FeTiO_3=1/2FeO+1/2TiC+1/2CO_2$	104,8	85,1	62,0	38,6	15,5	-7,8
9.	$C+FeCr_2O_4=Fe+Cr_2O_3+CO$	88,8	46,5	3,8	-38,6	-80,9	-123,2
10.	$C+2FeTiO_3=2TiO+2Fe+CO_2$	90,9	61,2	31,8	2,5	-26,8	-56,6
11.	$C+1/2 Ca_3Al_2[SiO_4]_3 =1/2SiC +1/2Ca[Al_2Si_2O_8]+CaO+1/2CO_2$	752,8	753,5	754,9	757,0	759,9	763,8
12.	$C+2/5KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2=4/5MgSiO_3+1/5Al_2SiO_5+2/5K+1/5MgO+1/5Mg+2/5H_2O+1/5SiC+2/5CO_2$	254,8	208,7	155,9	-	-	-
13.	$C+1/2KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2=1/2CO_2+1/2SiC+1/2MgF_2+1/2K[AlSiO_4]+1/2(2MgO \cdot SiO_2)$	186,9	136,2	85,9	35,6	-15,1	-65,4
14.	$C+1/2(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)=1/2SiC +1/2Al_2SiO_5+Al_2O_3+1/2CO_2$	2857,5	2858,2	2859,3	2860,6	2862,2	2863,9
15.	$C+CaMg[Si_2O_6]=CaSiO_3+Mg +SiO_2+CO$	500,5	499,2	498,2	497,3	496,2	495,2
16.	$C+1/2 CaMg[Si_2O_6]=1/2CaO+1/2MgSiO_3+1/2SiC+1/2CO_2$	443,6	444,0	444,9	446,3	447,9	449,9
17.	$C+1/2Na[AlSiO_4]=1/4Al_2O_3+1/4Na_2O+1/2SiC+1/2CO_2$	282,4	281,3	280,6	280,1	279,9	279,9
18.	$C+4/3K[AlSi_3O_8]=4/3K+2/3Al_2SiO_5+3SiO_2+1/3SiC+2/3CO_2$	487,3	462,2	437,4	412,7	388,0	-

Таблица 2. Результаты термодинамического анализа возможного взаимодействия компонентов металлической связи с различными минералами

№ п/п	Реакции	DG ⁰ , кДж/моль, при T, °C					
		400	600	800	1000	1200	1400
1.	Ti+SiO ₂ =TiSiO ₃	-415,4	-399,1	-377,9	-352,5	-323,1	-290,1
2.	Ti+SiO ₂ =TiO ₂ +Si	-34,5	-35,3	-35,9	-35,9	-35,2	-33,7
3.	Ti+2FeCr ₂ O ₄ =TiO ₂ +2Fe+2Cr ₂ O ₃	-247,2	-238,8	-231,3	-224,2	-217,5	-211,6
4.	Ti+1/2 Na[AlSi ₃ O ₈]=1/2Na[AlSi ₂ O ₆]+1/2TiSi+1/2TiO ₂	-74,2	-72,5	-70,4	-68,7	-66,6	-65,0
5.	Ti+1/2 K[AlSi ₃ O ₈]=1/2K[AlSi ₂ O ₆]+1/2TiSi+1/2TiO ₂	-52,8	-48,6	-44,8	-40,6	-36,5	-31,8
6.	Ti+2FeTiO ₃ =2Fe+3TiO ₂	-356,9	-357,4	-358,3	-359,8	-361,8	-364,3
7.	Ti+1/2MgSiO ₃ =1/2TiSi+1/2MgO+1/2TiO ₂	-89,9	-90,1	-90,4	-90,6	-90,8	-90,8
8.	Ti+CaCO ₃ =2CaO+TiO ₂ +2CO	-232,1	-299,2	-366,2	-	-	-
9.	Ti+CaMg(CO ₃) ₂ =TiO ₂ +CaO+MgO+2CO	-278,2	-343,2	-	-	-	-
10.	Ti+2FeFe ₂ O ₄ =2Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ +2Fe	-355,9	-354,3	-352,4	-	-	-
11.	Ti+1/2Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄ =1/2TiSi+1/2Al ₂ O ₃ +1/2SiO+1/2TiO ₂ +H ₂ O	-10,2	-9,3	-8,1	-	-	-
12.	Ti+Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄ =1/3(3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)+TiO ₂ +2H ₂ +4/3SiO ₂	-903,7	-925,3	-951,4	-	-	-
13.	Ti+2 KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ = 2K[AlSi ₃ O ₈]+TiO ₂ +2Al ₂ O ₃ +2H ₂	-6271	-6348	-	-	-	-
14.	Ti+1/2Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃ = 1/2Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]+1/2TiO ₂ + 1/2TiSi+CaO	446,5	446,9	447,7	448,9	450,9	453,5
15.	Ti+K[AlSi ₃ O ₈]=Al+1/2Ti ₂ O ₃ + 1/2K ₂ O+3SiO ₂	133,3	136,1	137,3	136,1	131,7	-
16.	Ti+1/2K[AlSi ₃ O ₈]=1/2K[AlSiO ₄]+1/2TiSi+1/2TiO ₂ +1/2SiO ₂	-135,9	-134,6	-133,2	-131,7	-130,4	-
17.	Ti+1/2K[AlSi ₃ O ₈]=1/2K[AlSiO ₄]+1/2TiSi+1/2TiO ₂ +1/2SiO ₂	-61,5	-60,5	-59,3	-58,2	-57,1	-
18.	Ti+2KMg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ =TiO ₂ +2H ₂ O+2K+Al ₂ SiO ₅ +Mg+ +MgO+5SiO ₂	321,8	154,6	-56,6	-	-	-
19.	Fe+1/3Mg ₂ [SiO ₄]=2/3MgO+1/3FeSi+2/3FeO	104,5	103,9	103,4	103,4	103,9	105,0
20.	Co+1/3Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]=1/3(Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)+1/3CoSi+1/3CaO+2/3CoO	98,5	100,6	103,9	108,5	114,0	121,1

Литература

1. Лоладзе Т. Н., Бокучава Г. В. Трибология процесса шлифования и вопросы совершенствования алмазного инструмента // Синтетические алмазы – ключ к техническому прогрессу. – К.: Наук. думка, 1977. – Ч. 1. – С. 95–99.
2. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия, 1976. – 296 с.
3. Темкин М. И., Шварцман Л. А. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике // Успехи химии. – 1948. – 17. – № 2. – С. 259–262.
4. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. – М.: Госнаучтехиздат, 1963. – 420 с.
5. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 402 с.
6. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
7. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. – Л.: Недра, 1974. – 184 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под. ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т. 2. – 916 с.
9. Термические константы неорганических веществ. Справочник / М.: Изд-во АН СССР, 1949.
10. Шило А. Е. Термодинамический анализ взаимодействия алмаза, графита и КНБ с оксидами // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 5. – С. 14–19.
11. Tardy Y., Garrels R. M. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1974. – 38. – P. 1101–1116.
12. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 359 с.
13. Киселева И. А. Энергия образования Гиббса кальциевых гранатов // Геохимия. – 1977. – № 5. – С. 705–715.
14. Киселева И. А., Топор Н. Д. О термодинамических свойствах цоизита // Геохимия. – 1973. – № 10. – С. 1547–1555.
15. Александров В. А. Обработка природного камня алмазным дисковым инструментом. – К.: Наук. думка, 1979. – 250 с.

Поступил 12.07.07.