

УДК 621.91.01:621.891

СИЛИКАТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЖ — ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР)

И. И. ЗЛОТНИКОВ⁺, Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ

Обобщены результаты исследования бинарных органосиликатных систем на основе растворов силиката натрия и водорастворимых органических соединений, в том числе полимеров (поливиниловый спирт, фенолоформальдегидная смола, сополимер акриламида с акрилатами аммония и натрия) и мономеров (акриловая кислота, ϵ -капролактан) с точки зрения перспективности их применения в качестве основы смазочно-охлаждающих жидкостей для лезвийной и абразивной обработки металлов.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающие жидкости, силикатполимеры, абразивная и лезвийная обработка металлов.

Введение. Комбинируя полимеры, металлы, керамику и другие вещества, удастся получать материалы с принципиально новыми свойствами. В частности, путем сочетания органических полимеров (олигомеров, мономеров) с неорганическими (водорастворимыми силикатами) были получены композиты с гибридной органо-неорганической матрицей — так называемые силикатполимеры [1]. Силикатполимеры, обладая положительными свойствами органических и неорганических полимеров, нашли широкое применение при создании новых материалов машиностроительного назначения, в первую очередь, в качестве связующих, а также модификаторов, наполнителей, пропиточных составов, клеев, загустителей смазочных композиций.

Как часто бывает при разработке новых материалов, у полученных объектов были обнаружены новые, неожиданные свойства, определившие области их применения. Так, при разработке жидких силикатполимерных связующих для композиционных материалов у изучаемых систем проявились специфические свойства, позволяющие предположить перспективность их использования в качестве компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Анализ литературных и патентных источников дает только один пример применения жидких силикатполимерных систем (водный раствор полиакриламида с силикатом натрия) в качестве технологической жидкости [2], хотя полимерсодержащие СОЖ и силикатные СОЖ на основе жидкого стекла известны и изучены достаточно подробно [3—6].

В данной работе систематизированы и углублены исследования жидких силикаторганических (в первую очередь, силикатполимерных) систем как основы нового класса технологических жидкостей для обработки металлов.

Постановка проблемы и объекты исследования. Современную технологию обработки материалов невозможно представить без использования смазочно-охлаждающих технологических сред. Рациональный подбор составов СОЖ позволяет увеличить стойкость режущего инструмента, повысить качество обрабатываемой поверхности, а также улучшить экологические и экономические показатели производства. Основными функциональными свойствами СОЖ являются [7]:

- охлаждающий эффект;
- смазывающая способность;
- диспергирующее действие.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ. Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, 32а.

Кроме основных функциональных свойств не менее важными являются физико-химические и технологические свойства, среди которых следует отметить следующие:

- структурная стабильность;
- смачивающая способность;
- коррозионная агрессивность.

Более специфические свойства СОЖ, такие как моющая способность, склонность к пенообразованию и стойкость к микробиологическому поражению аэробной микрофлорой, в данной работе подробно не рассматриваются.

Рассмотрим свойства водных силикаторганических систем в той последовательности, в какой они представляются наиболее важными при разработке составов новых СОЖ.

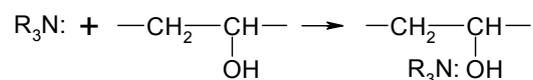
Структурная стабильность. Стабильность водных силикаторганических систем определяется коллоидно-химическими свойствами их компонентов — растворов силиката натрия и органических реагентов. Повышение структурной стабильности — первая и главная задача, которую необходимо решить при создании новых СОЖ. Строение и свойства растворов силиката натрия — жидкого стекла (ЖС) — зависят от их состава, в первую очередь, от силикатного модуля m (молярное отношение SiO_2 к Na_2O). По мнению большинства исследователей [8, 9], при $m < 2$ растворы силиката натрия являются истинными, а не коллоидными. С повышением модуля образуется коллоидный раствор, природа которого зависит как от модуля, так и от концентрации раствора: по мере уменьшения концентрации увеличивается степень гидролитического расщепления. В водных растворах с $m > 2$ силикатный ион уже не является простым ионом $[\text{SiO}_3]^{2-}$, а представляет собой комплексный ион или же агрегат простого иона с коллоидным кремнеземом. Можно рассматривать ЖС как раствор кремниевой кислоты в растворе силиката натрия.

Основной трудностью при получении стабильных систем на основе ЖС и органических полимеров (олигомеров, мономеров) является коллоидная нестабильность их бинарных растворов, приводящая к коагуляционным процессам при совмещении компонентов. ЖС является сильнощелочным раствором, в то время как водные растворы многих полимеров термодинамически неустойчивы в щелочных средах. Кроме того, ЖС обладает высокой химической активностью, и при его совмещении с растворами полимеров нарушается равновесие термодинамических параметров растворенных веществ и растворителя, что приводит к коагуляции одного или обоих компонентов системы. В связи с этим были разработаны методы получения стабильных силикаторганических водных систем. В качестве органических компонентов были изучены поливиниловый спирт (ПВС), водорастворимая фенолоформальдегидная смола (ФФС), сополимер акриламида с акрилатами аммония и натрия (САА), акриловая кислота (АК) и ϵ -капролактан. Кроме того, в качестве органического компонента рассмотрены соли высокомолекулярных жирных кислот — натриевые мыла.

Система ЖС—ПВС. Анализ процессов, происходящих в силикатполимерных системах, показывает, что особенности поведения смеси растворов полимера и силиката обусловлены, в первую очередь, тем, что ЖС обладает свойствами как полимера с неорганическими главными цепями молекул, так и коллоидной системы, имеющей мицеллярное строение, а также взаимным влиянием друг на друга силиката и органического полимера. Так, совмещение водных растворов ЖС и ПВС приводит к их взаимной коагуляции. Это связано с тем, что ЖС, обладая свойствами щелочного электролита, вызывает дегидратацию и осаждение ПВС из раствора, а сам ПВС своими гидроксильными группами связывается водородной связью с ОН-группами мицелл ЖС. Не вступившие во взаимодействие ОН-группы ориентированы в раствор и служат мостиками, связывающими между собой кремнеземные частицы, вызывая коагуляцию. Предотвратить эти явления можно путем защиты гидроксильных групп поливинилового спирта до введения в его раствор силиката. Такая защита может быть обеспечена введением реагентов, способных образовывать связь не более чем с одной гидроксильной группой ПВС, т. е. не служащих мостиками ни между отдельными цепями ПВС, ни между кремнеземными частицами.

На основе результатов более ранних исследований [10, 11] и вновь проведенных экспериментов [12] в качестве таких реагентов были выбраны амины: моноэтаноламин — $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, триэтаноламин (ТЭА) — $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ и гексаметилентетрамин (ГМТА) — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Атом азота аминов имеет свободную электронную пару, благодаря чему может образовывать донорно-акцепторную связь с атомом водорода гидроксильных групп ПВС. Это можно представить (на примере алифатических аминов) следующим образом:



Следует отметить, что ГМТА выполняет функции стабилизатора силикатполимерной системы ЖС—ПВС не хуже ТЭА, хотя можно ожидать, что ГМТА, имея четыре атома азота, может сыграть роль сшивающего агента между макромолекулами ПВС, вызывая его коагуляцию. Однако экспериментально это не обнаружено, что можно объяснить стерическими факторами: пространственная конфигурация и конформация макромолекул ПВС в растворах такова, что малые по размеру молекулы ГМТА не могут играть роль сшивающих агентов для макромолекул ПВС.

Подтверждением образования комплекса ПВС—амин являются данные ИК-спектроскопии. В спектрах поглощения системы ПВС—амин, по сравнению со спектром исходного ПВС, появляется полоса поглощения в области 2280÷2300 см⁻¹, которую можно отнести к колебаниям координационно-связанных аминов [11].

Поскольку ЖС можно рассматривать как типичный неорганический полиэлектролит, в котором роль полиионов играют кремнекислородные полианионы различной степени полимеризации, а роль противоионов — катионы натрия, естественно ожидать, что перевод некоторых полимеров в полиэлектролитную форму позволит получать бинарные системы, отличающиеся высокой стабильностью в широком диапазоне концентраций. Таким способом были получены силикаторганические системы с использованием в качестве органических полимеров ФФС и САА.

Система ЖС—ФФС. При совмещении водных растворов ЖС и ФФС могут быть получены стабильные бинарные растворы при условии, что силикатный модуль ЖС $m < 2$ и его концентрация не превышает 0,01 М. При увеличении концентрации или модуля ЖС устойчивость таких растворов составляет от нескольких минут до нескольких часов, после чего начинается коагуляция ЖС с выделением гидрогеля диоксида кремния. Причиной коагуляции ЖС является действие свободного фенола, присутствующего в смоле (до 8 мас.% в зависимости от марки), а также расходование свободной щелочи на химическое взаимодействие с ФФС с образованием полифенолятов. В результате рН системы снижается, и коллоидный раствор ЖС переходит в гель. Первым признаком гелеобразования является повышение вязкости раствора.

В общем случае получение стабильных бинарных растворов ЖС—ФФС возможно путем понижения модуля ЖС введением щелочи [11, 12]. В этом случае происходит уменьшение размера коллоидных частиц SiO₂, если они присутствуют в системе, и фрагментация кремнекислородных полианионов, в результате чего раствор ЖС все более приближается к истинному раствору. Кроме того, введение щелочи приводит к частичной замене ионов водорода Н⁺ в гидроксильных группах смолы на ионы натрия Na⁺, т. е. к частичному переводу смолы в полифенолятную форму, которая представляет собой полиэлектролит. В результате этого значительно повышается ее растворимость в воде и снижается вязкость. Эксперименты показали, что для получения стабильных растворов ЖС—ФФС достаточно, чтобы около одной трети гидроксильных групп смолы прореагировали со щелочью [11].

Система ЖС—САА. Среди водорастворимых полимеров особый интерес представляют различные акриловые полимеры, которые могут быть получены из полиакрилонитрила — многотоннажного и сравнительно недорогого полимера, а также из отходов его переработки. В частности, перспективным водорастворимым полимером является сополимер акриламида с акрилатами аммония и натрия (САА), который может быть получен щелочным гидролизом полиакрилонитрила [13, 14].

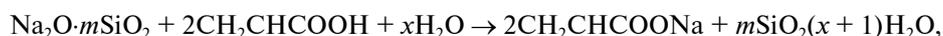
Для получения САА, пригодного к применению как компонента СОЖ, использовали отходы полиакрилонитрильного волокна НИТРОН-Д Жлобинской фабрики искусственного меха. Отходы волокна заливали раствором щелочи из расчета 100 г NaOH на 126 г волокна и выдерживали в закрытой емкости в термощкафу при температуре 80÷90 °С в течение 6 ч. Полученный вязкий раствор САА фильтровали для удаления остатков неразложившихся волокон и случайных приме-

сей [15]. По результатам проведенных исследований и литературным данным [13, 14], в макромолекулах полученного сополимера не содержится нитрильных и карбоксильных функциональных групп, но присутствуют акриламидные и карбоксилатные группы. В полученном сополимере количество карбоксилатных групп составляло 70÷75 %, а акриламидных — 25÷30 %. Молекулярная масса данного САА составляет 10^4 – 10^5 . Полученный сополимер хорошо разбавляется водой и смешивается с растворами силиката натрия в любых пропорциях, так как он является полиэлектролитом, в котором противоионами являются катионы натрия и аммония. Признаков коагуляционных процессов в системе ЖС—САА после 3 месяцев хранения не наблюдалось.

Стабилизирующий эффект САА на ЖС дополняется следующим механизмом. Стандартные растворы ЖС имеют силикатный модуль в диапазоне 2,0÷3,0; они содержат крупные кремнийкислородные анионы, и в таких растворах кремниевая кислота с течением времени полимеризуется и переходит в золь. При введении в такое ЖС полученного САА, содержащего до 5 мас.% свободной щелочи, происходит понижение силикатного модуля ЖС, а образующиеся частицы золя кремниевой кислоты оказываются стабилизированными макромолекулами водорастворимого полимера.

В системе ЖС—САА возможно химическое взаимодействие между компонентами. Так, в работе [16] описана реакция присоединения анионов кремниевой кислоты к атомам азота в нафтиридинолом цикле полиакрилонитрила с образованием эфирной связи $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Однако такая реакция протекает при длительном омылении полиакрилонитрила раствором силиката натрия при повышенной температуре. В обычных условиях при хранении смеси САА—ЖС химического взаимодействия не наблюдалось — ИК-спектры смеси САА—ЖС полностью тождественны совокупности спектров отдельных компонентов САА и ЖС.

Система ЖС—АК. Введение АК в стандартное ЖС в количестве более 10 мас.% приводит к достаточно быстрой коагуляции ЖС. При совмещении разбавленных (1÷3 %) растворов ЖС и АК также наблюдается коагуляция примерно при тех же соотношениях ЖС и АК, хотя первые признаки коагуляции появляются лишь через несколько часов после совмещения. Причиной коагуляции является химическое взаимодействие ЖС и АК по схеме:



где m — силикатный модуль ЖС, x — число молекул H_2O , присоединенных силикатом натрия при образовании кремниевой кислоты $m\text{SiO}_2(x+1)\text{H}_2\text{O}$.

Стабильные системы на основе ЖС и АК были получены при введении щелочи в количестве, достаточном для перевода всей АК в акрилат натрия [17]. Это можно объяснить стабилизирующим действием образующегося акрилата натрия, который находится в растворе в диссоциированном состоянии: $\text{CH}_2\text{CHCOONa} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCOO}^- + \text{Na}^+$. Образующиеся акрилатные ионы расположены вокруг коллоидных частиц поликремниевой кислоты, препятствуя ее полимеризации. Поскольку взаимодействие между образующимися мицеллами слабее, чем между частицами поликремниевой кислоты, это приводит к снижению вязкости раствора, что было обнаружено при реометрических исследованиях.

Взаимодействие между АК и молекулами поликремниевой кислоты может быть и более глубоким. Так, например, в работе [18] высказывается предположение, что между акрилатными ионами и молекулами поликремниевой кислоты возможно химическое взаимодействие с образованием сложных высокомолекулярных органоминеральных продуктов переменного состава. Однако, по нашему мнению, более вероятно образование таких структур, у которых частицы поликремниевой кислоты оказываются покрытыми связанными с нею кислотными остатками АК, отрицательные заряды которых обращены во внешнюю сторону. Такие мицеллы характеризуются высокой стабильностью, а внешний отрицательный заряд препятствует их агрегатированию.

Система ЖС—ε-капролактама. Водные растворы ε-капролактама совмещаются с ЖС практически в любых соотношениях, не вызывая коагуляции и образуя устойчивые бинарные растворы. При использовании растворов с концентрацией более 5 мас.% с течением времени наблюдается обратимое расслоение: более плотный раствор силиката натрия располагается под более легким раствором ε-капролактама. Коагуляционные процессы в ЖС наблюдаются только при непосред-

ственном растворении в нем сухого порошка ϵ -капролактама, при этом концентрация ЖС должна быть достаточно высокой (более 20 мас.%).

При растворении ϵ -капролактама в воде при повышенных температурах возможен его частичный гидролиз с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты. Еще более повышается степень гидролиза в щелочной среде, которой является водный раствор ЖС. При этом образуется натриевая соль аминокaproновой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COONa}$. В этом случае становится возможной полимеризация ϵ -капролактама с течением времени, а также при механическом и тепловом воздействии на систему при ее использовании в качестве основы СОЖ. Это явление крайне нежелательно, так как приводило бы к резкому увеличению вязкости СОЖ, а, возможно, и к ухудшению ее свойств. Однако проведенные исследования показали, что даже после выдержки раствора, содержащего 5 мас.% ЖС и 5 мас.% ϵ -капролактама, в течение одного месяца изменений, согласно ИК-спектрам, в системе не произошло. Аналогично не было обнаружено изменений и после интенсивного механического воздействия на систему: бинарный раствор перемешивали в течение 6 ч со скоростью 80 об/мин. Вероятнее всего, в системе происходит образование некоторого количества натриевой соли аминокaproновой кислоты, которая препятствует протеканию полимеризационных процессов. Также обнаружено, что соль аминокaproновой кислоты способствует более полному совмещению растворов ЖС и ϵ -капролактама. Установлено, что кратковременное кипячение бинарного раствора приводит к тому, что признаков расслоения не наблюдается в течение более продолжительного времени, чем без кипячения, хотя известно, что именно повышение температуры способствует гидролизу ϵ -капролактама в присутствии щелочи. Таким образом, присутствие щелочи в системе ЖС— ϵ -капролактама не только не ухудшает ее свойства вследствие возможной полимеризации, но и способствует получению более стабильных бинарных растворов.

Система ЖС—мыла. Как отмечалось выше, ЖС является полиэлектролитом, и стабильные силикаторганические системы на его основе можно получать, используя в качестве органического компонента высокомолекулярные вещества, обладающие свойствами электролитов, например, соли высокомолекулярных жирных кислот (мыла). Натриевые соли жирных кислот получали омылением как индивидуальных соединений (олеиновой кислоты), так и смеси жирных кислот, а также технических продуктов на их основе — жировых гудронов [19, 20]. Экспериментально установлено, что на основе растворов ЖС с концентрацией до 4 мас.% и продуктов омыления жирных кислот с концентрацией до 3 мас.% могут быть получены силикаторганические системы, обладающие длительной (не менее 30 суток) коллоидной стабильностью. Был проведен анализ зависимостей электропроводности водных растворов продуктов омыления жирных кислот от концентрации и степени омыления, а для растворов ЖС — от концентрации и силикатного модуля. Установлено, что снижение стабильности происходит, во-первых, при достижении критической концентрации мицеллообразования в водных растворах натриевых мыл, а во-вторых, из-за образования и выделения силикаторганических продуктов. Они, скорее всего, представляют собой комплексные натриевые силикатные мыла на основе органических высокомолекулярных кислот и неорганической низкомолекулярной кремниевой кислоты.

Смазывающая способность. Смазывающая способность СОЖ выражается в уменьшении трения, задира, схватывания, изнашивания и фрикционного нагрева контактирующих поверхностей обрабатываемой заготовки и инструмента. В работе [21] было подробно изучено влияние концентрации и состава водных растворов органических и неорганических полимеров (олигомеров, мономеров) на их смазочную способность. Сравнительные испытания смазочной способности водных растворов проводили на машине трения СМЦ-2 по схеме ролик — вкладыш. Ролик был изготовлен из стали 45 (48÷50 HRC), вкладыш — из стали Ст3. Подача растворов в зону трения осуществлялась путем окунания вращающегося ролика в кювету с испытываемой жидкостью, которая в процессе эксперимента обновлялась.

В результате проведения экспериментов (скорость скольжения $v = 0,5$ м/с, давление $p = 1$ МПа) было установлено, что растворы ЖС начинают проявлять смазочную способность (коэффициент трения $f = 0,4 \div 0,5$) только при концентрации более 5 мас.%. Что касается влияния силикатного модуля на смазочную способность, то его увеличение способствует некоторому снижению коэффициента трения, однако для высокомолекулярного ЖС ($m = 3,5 \div 4,0$) в процессе трения

наблюдается образование осадка, состоящего преимущественно из диоксида кремния, т. е. высокомолекулярное ЖС проявляет нестабильность при трении.

Растворы полимеров (ПВС, САА, ФФС) обеспечивают высокую смазочную способность уже при концентрации около 1 мас.%, а в некоторых случаях и при более низкой. Изучение зависимости коэффициента трения от нагрузки ($v = 0,5$ м/с) показало, что смазочная способность полимеров имеет тенденцию к улучшению (увеличение нагрузки заедания) с ростом молекулярной массы полимера (олигомера). Задиры поверхностей при использовании органических полимеров выражены значительно слабее, чем при использовании ЖС — в последнем случае первые признаки задира быстро приводят к заклиниванию узла трения. Такое различие объясняется тем, что на пятнах фактического контакта, где развиваются высокие температуры и происходит испарение воды, в первом случае выделяются частицы органических полимеров, а во втором — силиката натрия и кремнезема. Но органические полимеры обладают эффектом самосмазывания, а частицы силиката натрия и кремнезема — наоборот, абразивными свойствами, что приводит к выраженному задиранию, а затем и заклиниванию узла трения.

Растворы мономерных соединений (ϵ -капролактама, АК) имеют низкую смазочную способность и при разработке СОЖ могут использоваться не как основа, а как функциональная добавка (присадка). В частности, было обнаружено, что ϵ -капролактама обладает экранирующими свойствами благодаря способности образовывать на металлических поверхностях комплексные соединения. На рис. 1 представлен коэффициент трения водных растворов полимеров, силикатполимерных систем на их основе и вспомогательных веществ.

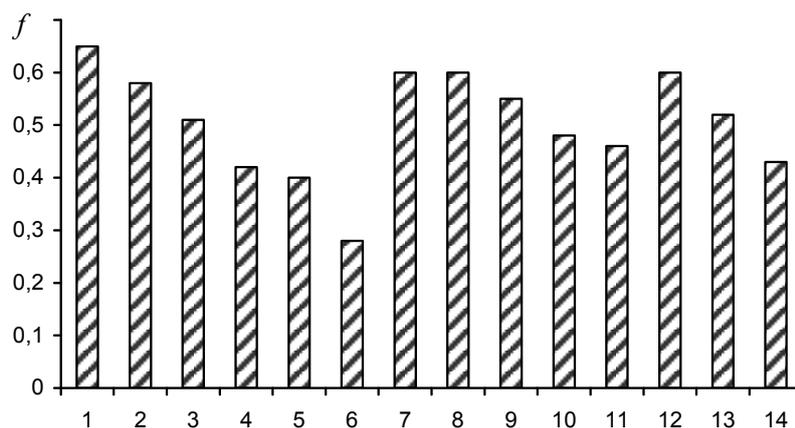


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения пары сталь 45—Ст3 при смазывании водными растворами (концентрация, мас.%): 1 — ЖС (5); 2 — АК (5); 3 — ϵ -капролактама (5); 4 — ПВС (5); 5 — САА (5); 6 — ФФС (5); 7 — АК (2) + ЖС (3); 8 — ϵ -капролактама (2,5) + ЖС (2,5); 9 — ФФС (2,5) + ЖС (2) + NaOH (0,5); 10 — САА (0,5) + ЖС (2,5); 11 — ПВС (1,8) + ЖС (1,7) + ТЭА (1,5); 12 — вода; 13 — NaOH (0,5); 14 — ТЭА (1,5) ($v = 0,5$ м/с; $p = 1$ МПа)

Видно, что коэффициент трения силикаторганических растворов во всех случаях находится в интервале его значений для отдельных компонентов.

На рис. 2 приведены результаты измерения скорости съема металла с использованием этих растворов в качестве СОЖ при моделировании процесса шлифования. Испытания проводились на машине трения СМЦ-2 по вышеописанной методике при скорости $v = 0,5$ м/с и давлении $p = 1$ МПа, но в качестве ролика использовался абразивный круг марки 25A25ПСТ1Б диаметром 40 мм [15, 22].

Можно сделать вывод, что, во-первых, не существует заметной корреляции между смазочной способностью силикаторганических систем и их влиянием на скорость съема металла (диспергирующая активность по отношению к металлической поверхности), а во-вторых, нет корреляции между величиной съема металла при использовании отдельных компонентов и бинарных систем на их основе. Выраженный синергический эффект наблюдается при введении в ЖС ϵ -капролактама, САА и, особенно, ПВС. Это может быть объяснено диспергирующим действием на поверхность металла продуктов механодеструкции входящих в состав СОЖ органических веществ [15, 22].

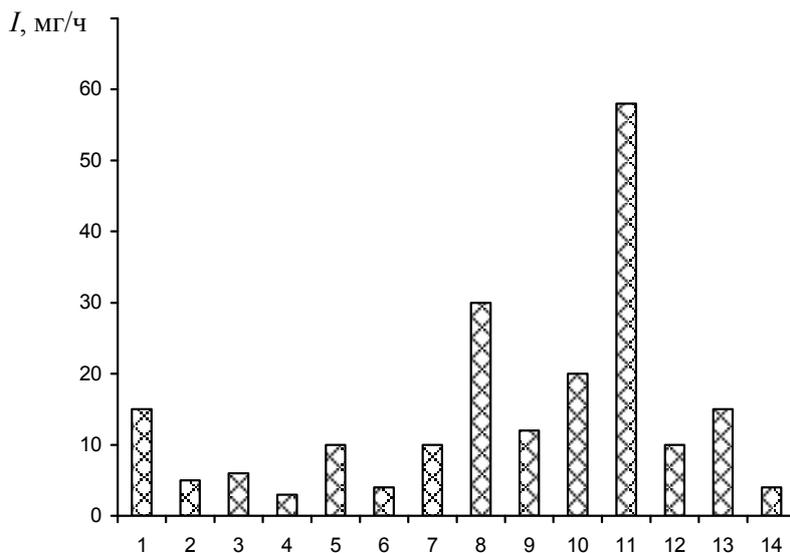


Рис. 2. Скорость съема металла при имитации процесса шлифования с использованием в качестве СОЖ различных растворов. Обозначения те же, что на рис. 1

Диспергирующее действие. Диспергирующее действие СОЖ заключается в облегчении образования новой поверхности в процессе металлообработки и является ее главным функциональным свойством. Оно проявляется либо в режущем, либо в пластифицирующем действии. Под режущим действием понимают способность технологической среды облегчать разрыв связей в материале при внедрении инструмента. Под пластифицирующим действием СОЖ понимают способность технологической среды облегчать пластическое деформирование материала [7].

В основе указанных явлений лежит эффект Ребиндера — обратимое физико-химическое влияние среды, обусловленное понижением поверхностной энергии при адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхностях твердого тела. Отличительная особенность этих явлений заключается в том, что они наблюдаются только при совместном действии среды и определенного напряженного состояния [23]. Различают внешний и внутренний адсорбционные эффекты. При внешнем адсорбционном эффекте происходит адсорбция ПАВ на внешней поверхности деформируемого тела, что облегчает выход дислокаций, пластифицирование поверхности и снижает предел текучести. При внутреннем эффекте адсорбируемые ПАВ, стремясь покрыть всю поверхность тела, проникают в микроскопические зародышевые трещины и дефекты. Снижение поверхностной энергии микротрещин внутри материала облегчает их развитие под действием механических напряжений и смещает критерий Гриффитса для разрушающего напряжения в сторону более низких значений. В этом случае происходит охрупчивание тела и облегчается его разрушение. Охрупчиванию поверхности металлов также способствует ее наводораживание.

Поскольку молекулы полимеров, олигомеров и жирных кислот, используемых в силикатполимерных СОЖ, довольно велики, они не могут проникнуть в микротрещины и вызывают преимущественно внешний адсорбционный эффект, что приводит к пластифицированию обрабатываемой поверхности.

Для изучения эффективности пластифицирующего действия силикатполимерных СОЖ на поверхностные свойства металлов определялась микротвердость медных образцов марки М0 в зависимости от времени их выдержки в СОЖ на основе ЖС и ПВС в статическом и динамическом режимах [24]. При статических испытаниях образцы погружали в раствор СОЖ, при динамических — закрепляли в качестве лопастей мешалки и вращали в растворе СОЖ со скоростью ≈ 100 об/мин.

В результате было обнаружено снижение микротвердости поверхности медного образца. Так, если исходная микротвердость составляла 1,1 ГПа, то после 10 ч гидродинамического воздействия раствора на образец она составила 0,9 ГПа, а после 20 ч — 0,82 ГПа. Значительное снижение микротвердости объясняется накоплением в растворе продуктов механодеструкции ПВС, которые

оказывают пластифицирующее действие на поверхность меди. В статических условиях снижения микротвердости не обнаружено.

Накопление в растворе продуктов механодеструкции ПВС подтверждается результатами ИК-спектроскопии. При сравнении спектров пленочных образцов ПВС, полученных высушиванием на подложке из фторопласта исходного и отработанного растворов, обнаружены новые полосы поглощения в области $1780\div 1850\text{ см}^{-1}$. Эти полосы характерны для химических соединений типа солей металлов и высокомолекулярных кислот.

Пластифицирование поверхности металла за счет образования активных продуктов термомеханической деструкции в системах на основе жирных кислот (жировых гудронов) и дисперсных полимеров изучено в работе [25]. Показано, что максимум концентрации парамагнитных центров для смазок на основе гудронов в 2 раза больше, чем для смазок на основе минеральных масел.

Коррозионная агрессивность. Общим недостатком водорастворимых СОЖ является их склонность к корродирующему действию вследствие химической активности воды и растворенных в ней высокомолекулярных веществ по отношению к металлам. Следует отметить, что химическая активность среды в сочетании с механическим воздействием может приводить к таким известным явлениям как коррозионная усталость и коррозионное растрескивание, способствующим разрушению поверхности материала и облегчающим его удаление [23]. Поэтому при разработке технологических жидкостей приходится решать противоречивую задачу: среда должна проявлять физико-химическую активность во время воздействия инструмента на обрабатываемый материал и противокоррозионные свойства после завершения процесса обработки (межоперационная защита). Это может быть достигнуто, если в составе жидкости находятся компоненты, скорость химического взаимодействия которых с металлом существенно зависит от механической активации.

Исследование коррозионной агрессивности силикаторганических жидкостей и их компонентов, проведенное капельным методом по ГОСТ 6243—75 на пластине из серого чугуна марки СЧ 18-36, выявило следующие закономерности (табл. 1) [15].

Таблица 1. Коррозионная агрессивность силикаторганических СОЖ

Состав (мас.%)	Наличие коррозии
Вода	сплошная
ЖС (5)	следы
ПВС (5)	сплошная
ФФС (5)	точечная
ϵ -капролактam (5)	сплошная
АК (5)	сплошная
САА (0,5)	точечная
ПВС (2,5) + ЖС (2,5)	следы
ФФС (2,5) + ЖС (2,5)	следы
ϵ -капролактam (2,5) + ЖС (2,5)	следы
АК (2,5) + ЖС (2,5)	точечная
САА (0,5) + ЖС (2,5)	следы
ПВС (2,5) + ЖС (2,5) + ТЭА (1)	отсутствует
ϵ -капролактam (2,5) + ЖС (2,5) + ТЭА (1)	отсутствует
ϵ -капролактam (2,5) + ЖС (2,5) + NaNO_2 (1)	отсутствует

Как следует из табл. 1, все водные растворы полимеров и мономеров обладают выраженной коррозионной активностью, которую можно значительно снизить введением в их состав ЖС, проявляющего свойства ингибитора коррозии. Ингибирующее действие небольших добавок силиката натрия связано с образованием сплошных ферросиликатных пленок на поверхности металла [26]. Дополнительное введение в составы силикаторганических растворов стандартных ингибиторов коррозии, таких как ТЭА или нитрит натрия, приводит к полному подавлению коррозионных процессов, при этом ухудшения диспергирующих свойств технологических жидкостей не наблюдалось.

Смачивающая способность. Хорошая смачиваемость обрабатываемой поверхности СОЖ является необходимым условием обеспечения достаточно высокого уровня и всех других ее функцио-

нальных свойств (в первую очередь, проникающей, моющей и охлаждающей способности). Сопоставление краевых углов смачивания поверхности стали различными растворами (табл. 2) позволяет сделать вывод, что растворы органических полимеров обладают самой низкой смачивающей способностью среди рассматриваемых веществ. Наоборот, растворы ЖС характеризуются высокой растекаемостью на стальных поверхностях в широком диапазоне концентраций, поэтому совмещение растворов органических полимеров и ЖС позволяет получать технологические жидкости с хорошей смачивающей способностью.

Таблица 2. Краевые углы смачивания

Раствор (концентрация, мас.%)	Краевой угол θ°
Вода	44
ЖС (3)	22
ЖС (5)	20
ЖС (40)	22
ПВС (5)	62
ТЭА (5)	60
ПВС (2,5) + ЖС (2,5) + ТЭА (1)	35
САА (0,5)	61
САА (0,5) + ЖС (2,5)	52
АК (5)	24
АК (2,5) + ЖС (2,5)	22
ϵ -капролактан (5)	26
ϵ -капролактан (2,5) + ЖС (2,5)	22
СОЖ "Токенол" (2)	57
СОЖ "Белкат-10М" (5)	58
СОЖ "Криолан" (1)	60
СОЖ "МХО-67" (5)	59

Что касается неполимерных органических реагентов, то смачивающая способность их растворов как в чистом виде, так и совместно с ЖС находится на достаточно высоком уровне. Для сравнения даны краевые углы смачивания некоторых типовых СОЖ на водной основе отечественного производства.

Охлаждающий эффект. Высокие охлаждающие свойства СОЖ способствуют повышению стойкости инструмента, точности и качества обработки поверхности. Охлаждающий эффект технологических жидкостей связан, прежде всего, с их теплофизическими свойствами: удельной теплоемкостью, теплопроводностью и удельной теплотой испарения. В этом отношении СОЖ на водной основе, в том числе и силикаторганические, обладают лучшими охлаждающими свойствами. Однако при разработке СОЖ следует иметь в виду, что для реализации в полной мере уникальных теплофизических свойств воды необходима высокая смачивающая способность, которая проявляется в проникновении жидкости в зону резания и ее быстром растекании. Как было показано выше, силикаторганические СОЖ обладают достаточно высокой смачивающей способностью.

Эксплуатационные свойства. Результаты проведенных исследований послужили основой для разработки составов новых СОЖ для лезвийной и абразивной обработки металлов на силикаторганической основе, наиболее перспективные из которых приведены в табл. 3.

Разработанные составы СОЖ были испытаны в лабораторных условиях на операции, имитирующей шлифование по описанной выше методике, и на операциях точения на токарно-винторезном станке (глубина резания 1,5 мм, подача 0,08 мм/об, материал заготовки – сталь ШХ-15) при непрерывной подаче СОЖ в зону резания. Результаты испытаний приведены в табл. 4. Для сравнения была испытана 2%-я водная эмульсия СОЖ "Токенол" (производитель – НТПВЦ "Токема", г. Минск).

Результаты лабораторных испытаний показали, что силикаторганические СОЖ обладают достаточно высокими эксплуатационными свойствами. Кроме того, они пожаробезопасны, так как в среднем на 95% состоят из негорючих веществ (вода и силикат натрия), и в большинстве своем не требуют специальных мер по утилизации.

Таблица 3. Составы СОЖ

Компонент	Содержание, мас.%				
	1 [27]	2 [28]	3 [17]	4 [29]	5 [20]
ЖС	1,6÷5,0	1,6÷7,2	2,2÷4,6	0,6÷4,6	0,03÷0,17
ПВС	0,8÷4,2	—	—	—	—
ТЭА	1,3÷4,9	—	—	0,4÷3,8	—
САА	—	0,5÷6,0	—	—	—
Акриловая кислота	—	—	0,4÷1,8	—	—
Гидроксид натрия	—	—	0,4÷2,0	—	0,08÷0,15
ε-капролактан	—	—	—	0,5÷5,5	—
Кальцинированная сода	—	—	—	0,1÷0,3	—
Олеат натрия	—	—	—	—	0,17÷0,26
Моноглицерид жирных кислот	—	—	—	—	0,06÷0,10
Триполифосфат натрия	—	—	—	—	0,16÷0,18
Жировой гудрон	—	—	—	—	3,97÷4,23
Вода	остальное	остальное	остальное	остальное	остальное

Таблица 4. Свойства СОЖ

Показатель	СОЖ					Токенол
	1	2	3	4	5	
Скорость съема металла при шлифовании, мг/ч	60÷63	72÷78	64÷65	70÷75	50÷55	42÷48
Шероховатость обработанной поверхности R_a , мкм:						
— после шлифования	0,6÷0,7	0,5÷0,6	0,7÷0,8	0,7÷0,8	0,8÷0,9	1,1÷1,3
— после точения	2,0÷2,4	2,2÷2,6	2,2÷2,4	2,4÷2,8	2,5÷2,8	2,5÷2,8
Коррозионная агрессивность	выдерживают					
Склонность к пенообразованию, см ³	3÷5	3÷5	1÷2	1÷2	8÷10	10÷20
Водородный показатель pH	10÷11	10÷11	9÷10	10÷11	7÷9	7÷8

Некоторые из разработанных составов были испытаны в промышленных условиях на РУП “Гомельский подшипниковый завод” на операциях шлифования (шлифовальный станок модели 3А-164, материал — сталь ШХ-15). По результатам испытаний СОЖ были рекомендованы к использованию для централизованной системы подачи.

Закключение. На основании анализа литературных данных и результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что СОЖ на основе силикаторганических систем являются перспективным новым классом водорастворимых СОЖ для абразивной и лезвийной обработки металлов. Основной трудностью при их разработке является обеспечение долговременной коллоидной стабильности системы ЖС — водорастворимый полимер (олигомер, мономер).

Литература

1. Злотников И. И., Плескачевский Ю. М. Силикатполимерные материалы в машиностроении (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. — 2002 (7), №1, 42—48
2. Смазочно-охлаждающая жидкость для горячей обработки металлов: а. с. 713906 СССР, МПК С 10М 3/02, С 10М 3/22. Бюл. изобр. — 1980, № 5 / О. С. Касьян, В. Л. Мазур, В. И. Мелешко, С. Д. Адамский, Д. Д. Хижняк, В. Г. Бойков, П. А. Бабаев, А. Н. Фатеев, Н. Н. Радивилов
3. Проскураков Ю. Г., Исаев В. И. Смазочная способность новых водорастворимых полимерсодержащих СОЖ и влияние их на коррозионную стойкость обработанных деталей // Трение и износ. — 1980 (1), № 4, 678—684
4. Татарникова С. Р. Смазочно-охлаждающие жидкости на основе водорастворимых полимеров как средство повышения эффективности процесса резания: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Иркутск: ИГТУ. — 1999
5. Евдокимов Ю. А., Головченко И. П., Мельникова Е. П. Оценка эффективности силикатной смазочно-охлаждающей жидкости при хонинговании металлов // Трение и износ. — 1993 (14), № 4, 748—751

6. Мельникова Е. П. Влияние силикатных композиций на триботехнические свойства обработанных поверхностей // Трение и износ. — 2001 (22), № 1, 99—103
7. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием / Под ред. С. Г. Энтелеса, Э. М. Берлинера. — М.: Машиностроение. — 1995
8. Айлер Р. Химия кремнезема. — М.: Мир. — 1982
9. Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. — Л.: Стройиздат. — 1991
10. Децук В. С., Лисовский В. В. Исследование процессов совмещения и стабилизации водных растворов поливинилового спирта и жидкого стекла // Доклады АН БССР. — 1989 (33), № 4, 358—361
11. Лисовский В. В., Децук В. С., Злотников И. И. О стабилизации силикатполимерных систем // ЖПХ. — 1990 (63), № 4, 917—919
12. Злотников И. И., Селицкий С. Ф. Разработка методов стабилизации силикаторганических коллоидных систем // Тез. докл. II Межд. конф. “Коллоид-03”. — Минск: БГУ. — 2003
13. Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Нарейко Е. И. и др. Влияние концентрации едкого натра на химический состав гидролизата нитрона Д // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. — 1999, № 4, 95—97
14. Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Матусевич Ю. И., Кракодеев Д. В. Влияние природы сополимеров акрилонитрила на химический состав продуктов их щелочного гидролиза // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. — 2000, № 1, 103—105
15. Злотников И. И., Селицкий С. Ф., Халапсина Т. И. Водорастворимые силикатполимерные системы как основа СОЖ // Материалы, технологии, инструменты. — 2003 (8), № 3, 43—46
16. Ахмедов К. С., Архипов Э. А., Вирская Г. М. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. — Ташкент: Фан. — 1969
17. Смазочно-охлаждающая жидкость для обработки металлов: патентная заявка РБ № 20030351, МПК С 10М 173/02. Бюл. изобр. — 2004, № 4 / И. И. Злотников, С. Ф. Селицкий, С. В. Пискунов
18. Кудина Е. Ф., Лисовский В. В. Модификация жидкого стекла акриловой кислотой // ЖПХ. — 1994 (67), № 3, 483—486
19. Халапсина Т. И., Злотников И. И., Смуругов В. А. Новые технологические смазки и СОЖ для механической обработки металлов // Материалы, технологии, инструменты. — 2001 (6), № 3, 69—72
20. Смазочно-охлаждающая жидкость для обработки металлов резанием: патент РФ № 2177983, МПК С 10М 173/00. Бюл. изобр. — 2002, № 1 / Ю. Д. Читаев, Ю. Ф. Малыхин, И. И. Злотников, В. Х. Русый, В. А. Смуругов, Т. И. Халапсина
21. Злотников И. И., Селицкий С. Ф., Соловей Н. Ф. и др. Исследование смазочной способности растворов органических и неорганических полимеров // Трение и износ. — 2004 (25), № 5, 557—560
22. Злотников И. И., Селицкий С. Ф., Пискунов С. В. О возможности использования водорастворимых силикатполимерных систем в качестве основы СОЖ // Трение и износ. — 2003 (24), № 1, 109—113
23. Ребиндер П. А., Шукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // УФН. — 1972 (108), вып. 1, 3—42
24. Злотников И. И., Селицкий С. Ф., Пискунов С. В. Силикатполимерные смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием // Матер. межд. науч.-техн. конф. “Современные технологии металлообработки”. — Минск: Экоперспектива. — 2005, 365—369
25. Belyi W. A., Zolotovitskii Ya. M., Pleskachevskii Yu. M. Technological Lubricants Based on Goudrons and Gamma-Irradiated Disperse Polymers // Proc. of 3rd Int. Colloquium “Lubrication in Metal Working”. — 1982 (1), 34.1—34.6
26. Акользин П. А. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. — М.: Metallurgia. — 1989

27. **Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов:** патент РБ № 7487, МПК С 10М 173/02. Бюл. изобр. — 2005, № 4 / И. И. Злотников, С. Ф. Селицкий, С. В. Пискунов, Д. Н. Кушнеров
28. **Смазочно-охлаждающая жидкость для обработки металлов:** патентная заявка РБ 20050486, МПК С 10М 178/02. Бюл. изобр. — 2006, № 4 / И. И. Злотников, С. В. Пискунов, С. Ф. Селицкий, Н. Ф. Соловей, А. Б. Козлов
29. **Смазочно-охлаждающая жидкость для обработки металлов:** патентная заявка РБ 20040373, МПК С 10М 178/02. Бюл. изобр. — 2005, № 4 / И. И. Злотников, С. Ф. Селицкий

Поступила в редакцию 24.04.06.

Zlotnikov I. I. and Pleskachevskii Yu. M. **Silicate-organic cutting fluids — experience of development and application (review).**

The paper summarizes results of the study of binary organosilicate systems based on the solution of sodium silicate and water-soluble organic compounds including polymers such as polyvinyl alcohol, phenol-formaldehyde resin, copolymer of acrylamide with ammonia and sodium acrylates and monomers like acrylic acid and ϵ -caprolactam. These systems are shown to be promising as the base of cutting fluids for the cutting and abrasive machining of metals.

Keywords: cooling lubricants, silicate polymers, cutting and abrasive machining of metals.