

Historia i perspektywy rozwoju ścierniw

History and prospects of abrasive development

CZESŁAW NIŻANKOWSKI*

DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2017.11.163>

English version available on: www.mechanik.media.pl

Dokonano podziału i klasyfikacji okresów rozwoju ścierniw. Przedstawiono ścierniwa pochodzenia naturalnego oraz aktualnie stosowane w przemyśle syntetyczne ścierniwa twarde i supertwarde. Wskazano perspektywę pojawienia się ultratwardych ścierniw w postaci heksagonalnego lonsdaleitu i metalicznego wodoru.

SŁOWA KLUCZOWE: ścierniwa naturalne, ścierniwa syntetyczne, rozwój

Division and classification of abrasives development periods is discussed. Abrasives of natural origin and hard and super hard synthetic abrasive currently used in the industry, are presented. The prospects of the appearance of ultra-hard abrasives in the form of hexagonal lonsdaleite and metallic hydrogen, are indicated.

KEYWORDS: natural abrasives, synthetic abrasives, development

Historia rozwoju ścierniw

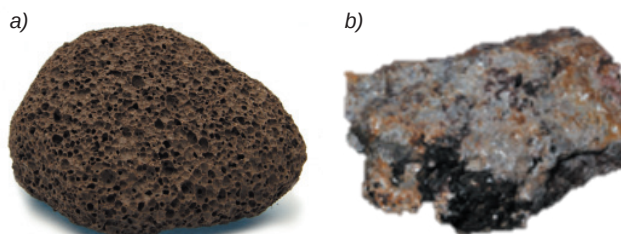
Na podstawie wyników badań archeologicznych oraz analizy źródeł pisemnych można stwierdzić, że człowiek zaczął stosować materiały ściernie co najmniej kilkanaście tysięcy lat przed naszą erą. A zatem już w młodszym paleolicie z zastosowaniem obróbki ścierniej wytwarzano nie tylko groty oszczepów czy ostrza toporków, ale nawet rzeźby ludzi i zwierząt. Szczególnie ciekawym przykładem są figury kobiet wyrzeźbione i wypolerowane w ciosach mamutów.

Jako ścierniwa stosowano wówczas przeważnie piasek kwarcowy, rozkruszone skorupy ślimaków i małży morskich oraz rozdrobniony pumeks (rys. 1a). Podejmowano próby wytworzenia syntetycznego ścierniwa z ilitu glinowego, startych kości zwierząt i tłuszczu, którą to mieszaninę wypalano i w ten sposób uzyskiwano materiał o twardości kamienia krzemienego (wykopaliska w miejscowości Dolni Vestonice na Morawach – 17 000 lat p.n.e.). Ciekawostką archeologiczną jest to, że na wielu pacynach takiego materiału zachowały się odciski linii papilarnych, nieróżniące się od odcisków palców człowieka współczesnego [8].

Pisemne źródła chińskie podają, że blisko 5000 lat p.n.e. człowiek wysoko cenił sobie ścierniwo z rozdrobnionej skały korundowej, której położenie rozpoznawał po wtrąceniach naturalnego, czerwonego rubinu. Natomiast źródła egipskie informują, że 3500 lat p.n.e. w państwie faraonów wykorzystywano jako ścierniwo ziarenka naturalnego diamentu, zwane wówczas amodeusami, a do polerowania – drobno zmielone łupiny orzechów [1, 2].

Znaczącym wydarzeniem w I okresie stosowania ścierniw pochodzenia naturalnego było odkrycie 900 lat p.n.e. na greckiej wyspie Naxos złóż tzw. kamienia naxońskiego, czyli drobnoziarnistego korundu naturalnego, zanieczysz-

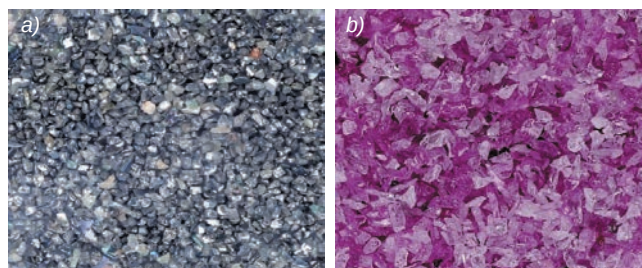
zonego kwarcem, hematytem i granatem. O znaczeniu odkrycia świadczy całkowite wyeksploatowanie tych złóż w ciągu następnego tysiąclecia i rozpoczęcie intensywnych poszukiwań podobnych złóż w innych rejonach świata. Poszukiwania te zakończyły się sukcesem, ponieważ koło miasta Smyrgla (obecnie Turcja) znaleziono potężne złoża szmergla – tak od nazwy miasta nazwano tutejszy kamień naxoński (rys. 1b). Pierwszy okres eksploatacji ścierniw pochodzenia naturalnego rozpoczął się więc blisko 20 000 lat temu.



Rys. 1. Bryłki: a) naturalnego pumeksu i b) szmergla [3, 4]

Drugi okres rozwoju ścierniw i narzędzi ściernych rozpoczął się u schyłku XIX w., gdy we Francji dokonano pierwszej syntezy węgla krzemu (Despretz 1848) oraz opracowano przemysłową metodę jego wytwarzania (Acheson 1891) (rys. 2a). Kolejne lata to wręcz lawinowy rozwój syntetycznych twardych, topionych materiałów ściernych i wytwarzanych z nich ścierniw.

Zakończone w 1900 r. prace badawcze Halla i Higinosa umożliwiły uruchomienie produkcji elektrokorundu zwykłego z boksytów, a prace Jeppsona i Saundersa – ukończone 10 lat później – uruchomienie produkcji elektrokorundu białego szlachetnego z technicznego tlenku glinu. W 1925 r. powstał elektrokorund sferyczny, zwany pęcherzykowym. Kilka lat po tym osiągnięciu odnotowano pierwszą udaną syntezę węgla boru (Ridgway 1934) oraz rozpoczęto na skalę przemysłową produkcję ścierniw monokorundowych [1]. W latach 60. XX w. zaczęto wytwarzać szeroką gamę elektrokorundów modyfikowanych: chromowych, cyrkonowych, tytanowych oraz tytanowo-cyrkonowych (rys. 2b). Wszystkie te topione ścierniwa twarde do dziś stosowane są w przemyśle do wyrobu różnego rodzaju spojonych i nasypowych narzędzi ściernych oraz luźnych ścierniw.

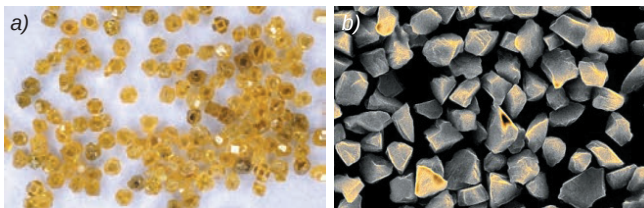


Rys. 2. Ścierniwa: a) z czarnego węgla krzemu, b) z chromowego elektrokorundu szlachetnego

* Prof. dr hab. inż. Czesław Niżankowski (nizan@mech.pk.edu.pl) – Politechnika Krakowska

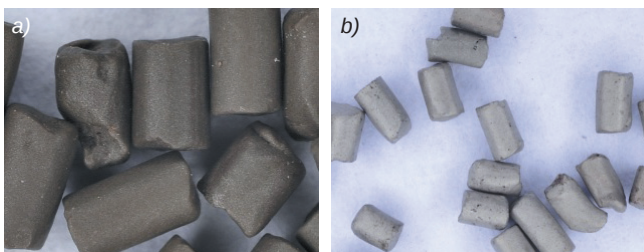
Trzeci okres rozwoju ścierniwi rozpoczął się w latach 1953–1955, kiedy to niezależnie od siebie 3 zespoły naukowców z firm: ASEA w Szwecji, General Electric Company w USA oraz De Beers w RPA otrzymały diament syntetyczny poprzez alotropową przemianę grafitu w obecności katalizatorów w warunkach dużego ciśnienia ($4,5\div7,7$ GPa) i wysokiej temperatury ($1600\div1900$ K) [5]. Okres ten trwa po dzień dzisiejszy. Opracowano 24 techniki otrzymywania ścierniwi diamentowych w warunkach zarówno statycznych jak i dynamicznych, z zastosowaniem różnych prekursorów (rys. 3a). Do najoryginalniejszych należy zaliczyć technikę wytwarzania diamentów syntetycznych z fulerenów, trzciny cukrowej i ze węglonych ciał ludzi lub zwierząt.

W tym samym okresie, w 1957 r., Wentorf opracował technologię wytwarzania regularnego azotku boru z heksagonalnej odmiany tego związku. Synteza zachodziła również w warunkach wysokiego ciśnienia ($6,5\div9$ GPa) oraz wysokiej temperatury ($1700\div2200$ K) w zależności od użytych katalizatorów [6]. Obecnie znanych jest 12 technik otrzymywania tego supertwardego (jakkolwiek ustępującego twardością syntetycznemu diamentowi) ścierniwa (rys. 3b).



Rys. 3. Ścierniwa supertwarde: a) diament syntetyczny i b) regularny azotek boru [7]

Wysoka energochłonność produkcji ścierniwi opracowanych w II i III okresie ich rozwoju wytworzyła pod koniec lat 60. ubiegłego wieku przesłanki do zastąpienia procesów topienia materiałów wyjściowych i syntez wysokotemperaturowych spiekaniem proszków. Dało to początek IV okresowi rozwoju ścierniwi i narzędzi ściernych. Charakterystyczne ścierniwa z tego okresu to: polikrystaliczny diament spiekany, polikrystaliczny spiekany regularny azotek boru i polikrystaliczny korund spiekany. Ciekawostką technologiczną dotyczącą tego ostatniego ścierniwa są duże wymiary ziaren ściernych (nr ziarna $8\div24$), dzięki czemu jest ono szczególnie przydatne przy wytwarzaniu wielkogabarytowych ściernic do szlifowania wysoconaciskowego i szlifowania HPG.

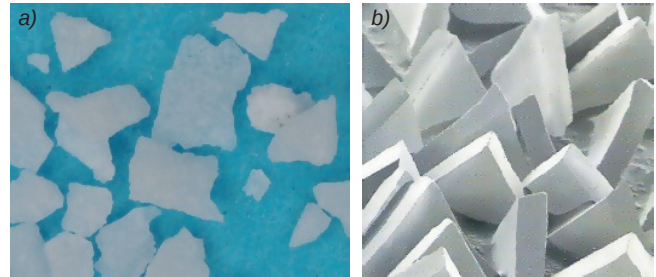


Rys. 4. Ścierniwa spiekane: a) korund spiekany zwykły i b) korund spiekany cyrkonowy

Po osiągnięciu granic możliwości wytwarzania proszków ściernych na drodze syntezy lub mechanicznego rozdrabniania i przesiewania ($1\div10$ μm) zaczęto poszukiwać nowoczesnych metod dalszej miniaturyzacji proszków przeznaczonych do spiekania.

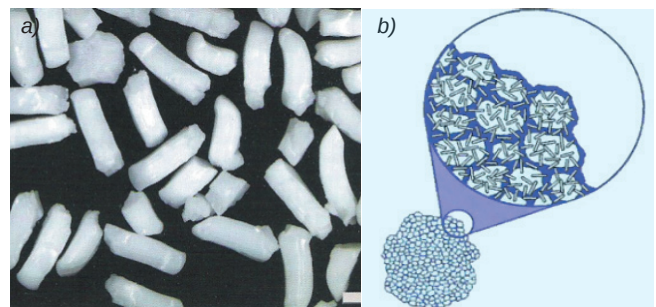
Momentem przełomowym w historii rozwoju ścierniwi był rok 1981, gdy naukowcy amerykańscy opracowali

w firmie 3M technologię otrzymywania ścierniwi korundowych metodą zol-żel. Technologia wytwarzania w ten sposób mikrokryształicznego korundu spiekane go o nazwie handlowej Cubitron® była tajemnicą do 1985 r., a samo ścierniwo i wytwarzane z niego narzędzia ściernie były objęte przez COCOM zakazem eksportu do krajów postkomunistycznych aż do 1992 r. (rys. 5a).



Rys. 5. Mikrokryształiczne ścierniwa: a) Cubitron, b) Cubitron II [14]

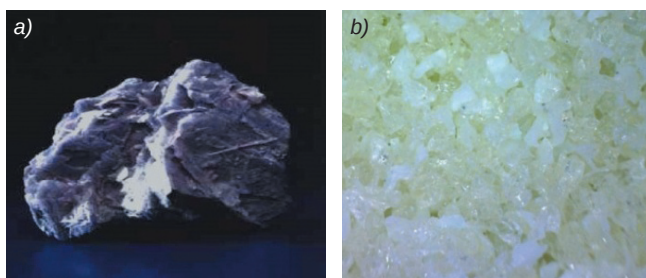
Aktualnie mikrokryształiczny korund spiekany jest szeroko stosowany zarówno w produkcji spojonych, jak i nasypowych narzędzi ściernych, najczęściej jednak w postaci mieszanki z elektrokorundem szlachetnym. Z uwagi na bardzo drobne kryształity ($0,4\div1$ μm) α – Al_2O_3 spieczone wzajemnie w każdym ziarnie ściernym Cubitron® cechuje się kapitalną cechą samoostnienia przy jednocześnie niskich oporach właściwych procesu mikroskrawania, a wykonane z jego zastosowaniem narzędzia ściernie wyróżniają się trwałością i żywotnością. Mikrokryształiczny korund spiekany zapoczątkował więc V okres rozwoju ścierniwi. Okazał się także bardzo podatny na formowanie w postaci różnych brył geometrycznych, niejednokrotnie o różnych proporcjach wymiarów gabarytowych (rys. 6a), a nawet na zmiany położenia i kształtów kryształitów w matrycy agregatowych ziaren ściernych (rys. 6b).



Rys. 6. Mikrokryształiczne ścierniwa: a) TG i b) Cubitron 321™ [8]

Dalszy rozwój mikrokryształicznego korundu spiekane go zaowocował wytworzeniem przez firmę 3M ścierniwa w postaci cienkich płytek w kształcie graniastosłupa prostego o podstawie trójkąta równobocznego i handlowej nazwie Cubitron II™, wytwarzane go techniką mikroreplikacji (rys. 5b).

Intensywne prace badawcze nad możliwością uzyskania nowych ścierniwi o lepszych właściwościach eksploatacyjnych doprowadziły w latach 2007–2008 do powstania nowych nanokryształicznych ($10\div50$ nm) ścierniwi spiekanych w postaci tlenoazotku glinu α – $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ (w skrócie ALON) o handlowej nazwie Abra1™ (rys. 7a) oraz nanokryształicznego korundu spiekane go o firmowym oznaczeniu NQ™ (Nano Quantum) (rys. 7b). Twórcami tych ścierniwi były odpowiednio firmy Rappold-Winterthur i Norton-Saint-Gobain Abrasives. Tym samym w pierwszej dekadzie XX w. rozpoczął się VI okres rozwoju ścierniwi.

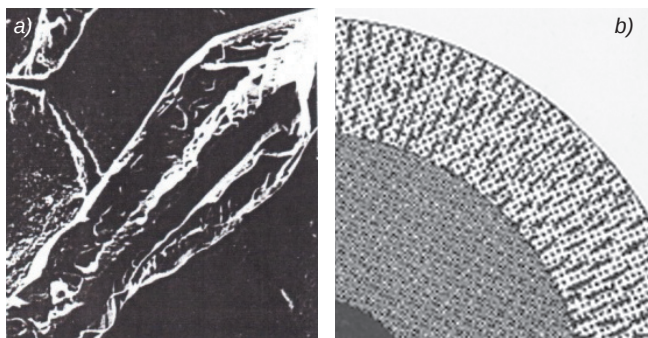


Rys. 7. Ścierniwa nanokrystaliczne: a) Abral i b) Nano Quantum [9]

Perspektywy dalszego rozwoju ścierniw

Dzisiejszy i prognozowany stan nauki i techniki w zakresie obróbki ścierniej wymaga wytworzenia nowych ścierniw i narzędzi ściernych, które będą oferowały bardzo szerokie możliwości uzyskania wysokiej wydajności, dokładności, jakości WW-PO i elastyczności procesów produkcyjnych. Trend ten związany jest nierozdzielnie ze stosowaniem w konstrukcjach wyrobów coraz to nowszych materiałów o niespotykanych właściwościach oraz z nowymi technikami i środkami przetwarzania.

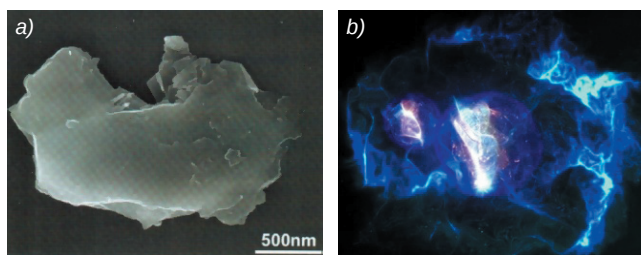
Zdaniem autora kolejny, VII etap rozwoju ścierniw rozpoczął się w 2011 r., kiedy to w Wielkiej Brytanii, poprzez wykorzystanie niskociśnieniowej ukierunkowanej syntezy diamentu w warunkach CVD, uzyskano ścierniwo w postaci nanokrystalicznego długiego diamentu NCLD (*nanokrystalline long diamond*) o ziarnach wysoko zorientowanych poosiowo [10]. Choć wyglądem diament NCLD nie różni się od znanego od 20 lat długiego diamentu LD uzyskanego techniką PVD, to znacznie przewyższa go właściwościami, a zwłaszcza gęstością, wytrzymałością, żywotnością oraz prędkością orientowania przestrzennego w toroidalnym polu elektromagnetycznym (rys. 8).



Rys. 8. Ziarno ściernie diamentu długiego (iglastego) NCLD (źródło: Unicorn Industries Ltd. UK Companies)

Znaczącym krokiem w rozwoju ścierniw o twardości większej od twardości diamentu okazały się prace prof. Zichenga Pana z Uniwersytetu Jiao Tonga w Szanghaju. W 2014 r. na łamach *New Scientist* poinformował on o możliwości wytworzenia ultratwardej odmiany azotku boru (oznaczenie WBT), o twardości o 18% wyższej od twardości diamentu naturalnego, oraz ultratwardego politypu diamentu o symetrii heksagonalnej, znanego pod nazwą lonsdaleit i charakteryzującego się twardością o 58% wyższą od twardości diamentu naturalnego. W grudniu 2016 r. zespół prof. Zichenga uzyskał pierwszą niewielką próbkę (5 mg) przezroczystego lonsdaleitu o brązowo-żółtym zabarwieniu, dzięki wykorzystaniu zjawiska szokometamorfizmu czystego grafitu (rys. 9a [11]).

Przełomem w rozwoju ścierniw (i nie tylko) może się okazać rezultat eksperymentu przeprowadzonego



Rys. 9. Ziarno ściernie Lonsdaleitu (a) i próbka metalicznego wodoru (b) [12, 13]

w styczniu 2017 r. na Uniwersytecie Harvarda przez zespół naukowców pracujących pod kierunkiem prof. Isaaca Silvera. Polegał on na uzyskaniu 3-krotnie twardszego od naturalnego diamentu metalicznego wodoru. Wytworzono go w specjalnie skonstruowanej komorze diamentowej, pod ciśnieniem 495 GPa i w temperaturze 5,5 K. Ta mikroskopijna próbka (rys. 9b) wykazuje cechy nadprzewodnictwa. Niezbędne są dalsze badania w celu wyznaczenia faz metastabilnych w temperaturach otoczenia i docelowo – mikroskrawania.

Podsumowanie

W historii rozwoju ścierniw można wyodrębnić 6 okresów:

- okres I – stosowania ścierniw naturalnych,
- okres II – stosowania topionych ścierniw twardych,
- okres III – stosowania ścierniw supertwardych,
- okres IV – stosowania ścierniw spiekanych swobodnie,
- okres V – stosowania ścierniw mikrokrystalicznych,
- okres VI – stosowania ścierniw nanokrystalicznych.

Każdy kolejny okres rozwoju ścierniw był krótszy. Współcześnie konstytuuje się VII okres rozwoju ścierniw, nazwany przez autora okresem ścierniw ultratwardych. Ewentualne zastosowanie ultratwardych ścierniw z lonsdaleitu i metalicznego wodoru w praktyce przemysłowej wymaga jednak dalszych badań, przeprowadzenia dokładnej analizy ekonomiczno-technicznej takich działań oraz opracowania nowych, kompozytowych spoiw.

LITERATURA

1. Woźniak K. „Materiały ściernie – wytwarzanie i właściwości”. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1998.
2. Niżankowski Cz. „Technologia i eksploatacja ściernic z korundów spiekanych stosowanych w procesach szlifowania płaszczyzn”. Kraków: Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2013.
3. http://ecospa.pl/design/_gallery/_296_296_3/1896.png/ (dostęp: 21.09.2017).
4. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/fb/Schmirgel.009607.png/220px-Schmirgel.009607.png/> (dostęp: 21.09.2017).
5. Jaworska L. „Diament – otrzymywanie i zastosowanie w obróbce skrawaniem”. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2007.
6. Olszyna A. „Ceramika supertwarda”. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2001.
7. https://cdn6.bigcommerce.com/sshhk5/product_images/uploaded_images/diamond-powder.jpg?t=1461921944/ (dostęp: 21.09.2017).
8. Poradnik firmy Rappold – Winterthur, Hamburg 2010.
9. Nadolny K. „Nowa generacja ziaren ściernych z ALON zwiększająca efektywność szlifowania”. *Mechanik*. 8–9 (2012): s. 670.
10. Koizumi S., Nebel C.E., Nesladek M. „Physics and Applications of CVD Diamond”. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
11. <http://dzienniknaukowy.pl/nowe-technologie/stworzono-lonsdaleit-diaament-twardszy-od-diaamentu/> (dostęp: 10.08.2017).
12. „Lonsdaleit z meteorytów”. *Świat Nauki*. Wydawnictwo Prószyński media, październik 2010.
13. <https://pl.sputniknews.com/swiat/201701284708591-Harvard-wodor-metaliczny/> (dostęp: 10.08.2017).
14. Prospekty narzędziowe firmy 3M, USA 2014.