



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 159318

(13) U

(51) МПК

B24D 3/20 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2024 01711**
(22) Дата подання заявки: **05.04.2024**
(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **15.05.2025**
(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **14.05.2025, Бюл.№ 20**

(72) Винахідник(и):
**Пащенко Євген Олександрович (UA),
Кухаренко Світлана Анатоліївна (UA),
Савченко Денис Олександрович (UA),
Кайдаш Оксана Миколаївна (UA),
Бичихін В'ячеслав Миколайович (UA),
Скороход Сергій Васильович (UA),
Курганов Роман Михайлович (UA),
Рябченко Сергій Васильович (UA)**
(73) Володілець (володільці):
**ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ
ІМЕНІ В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074 (UA)**
(74) Представник:
Клименко Сергій Анатолійович

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АЛМАЗОВІСНОГО ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ МЕТАЛОЦЕНІВ**(57) Реферат:**

Спосіб отримання алмазовмісного інструментального композита на основі полімерних металоценів включає введення основного зв'язуючого та функціонального наповнювача - абразиву та багатокомпонентних дисперсних оксидних порошків в системі $ZnO-Al_2O_3-Fe_2O_3(FeO)$, для модифікування основного зв'язуючого, в наступному співвідношенні, мас. %: абразив - 10-30, полімер - 45-75, дисперсні оксидні порошки - 15-25. При цьому як основне зв'язуюче використовують сітчастий полімер з вбудованими металоценовими фрагментами, причому одержання цього зв'язуючого включає дві стадії, а саме: на першій стадії синтез металоценовмісних олігомерів з гліцидиловими та ненасиченими функціональними групами, а на другій - синтез сітчастих полімерів з заданим вмістом металоценових фрагментів.

UA 159318 U

Корисна модель належить до області розробки композиційних матеріалів на основі абразивних порошків, зокрема створення алмазовмісних абразивних композитів, здатних для тонкого шліфування виробів з крихких неметалічних матеріалів (конструкційної кисневої та безкисневої кераміки, скла, феритів, напівпровідників різних типів, магнітних матеріалів, п'єзо та сегнетоелектриків, монокристалічного кремнію та сапфіру) та орієнтованих на підвищення якісних показників поверхонь, що обробляються, і які можуть застосовуватися в машинобудівній, будівельній, авіа-, аерокосмічній, автомобільній, ювелірній, оптичній та оптоелектронній галузях промисловості, мікроелектроніці, робототехніці та інших.

Вирішення задач, пов'язаних з використанням процесів шліфування матеріалів різних класів, часто відносять до суто інженерних проблем, які вирішуються підбором відповідного інструменту та режимів його експлуатації. Проте, досі існують важливі науково-технічні виклики, які не вирішуються існуючими технологічними підходами до формування структури абразивних композитів. До таких викликів відносяться, зокрема, процеси тонкого шліфування різних матеріалів.

Процес тонкого шліфування є невід'ємною складовою технологічних циклів виготовлення керамічних пар тертя, оптико-електричних пристроїв, напівпровідникових виробів, виробів з оптичного скла та феритів. Ця операція передуює фінішному процесу полірування і значною мірою визначає кінцевий стан поверхневого шару деталі.

Для всіх згаданих категорій матеріалів та виробів з них стан поверхні є критично важливою характеристикою, яка визначає не тільки рівень функціональних властивостей, а, більш жорстко, придатність чи непридатність до використання. Це стосується фотоелектричних перетворювачів, оптики інфрачервоного та видимого діапазону, підкладок світлодіодів. В магнітних системах зменшення зазору між елементами з 20-30 до 5 мкм підвищує ефективність до 50 разів. Це також визначається станом поверхні, сформованої шляхом тонкого шліфування. При серійному виробництві елементів сонячних батарей найбільш витратною операцією, що значною мірою визначає собівартість, є полірування. Витрати на цю операцію вирішальним чином визначаються попередньою підготовкою поверхні в процесі тонкого шліфування. Загалом, при виготовленні відповідальних деталей з жаростійкої конструкційної кераміки та напівпровідників 70-85 % собівартості виробів припадають на операції абразивної обробки. Надмірна дефектність оброблених поверхонь є також основною причиною відбраковки високовартісних виробів згаданих категорій.

Зважаючи на велику перспективність та технічне значення виробів з крихких неметалічних матеріалів, дослідження природи дефектів їх поверхні та пошук шляхів зниження їх концентрації привертає активну увагу провідних дослідницьких центрів. Про це свідчать численні публікації в провідних виданнях з фізики твердого тіла, хімії та матеріалознавства.

Докладно в Smith, A.M., Nie, S. (2010). Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Ace. Chem. Res.*, 43, (2), 190-200. <https://doi.org/10.1021/ar9001069>; та Cai, T., Dutta, S., Aghaeimeibodi, S., Yang, Z., Nah, S., Fourkas, J.T., & Waks, E. (2017). Coupling emission from single localized defects in two-dimensional semiconductor to surface plasmon polaritons. *Nano letters*, 17(11), 6564-6568. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02222> досліджується природа дефектів різних масштабних рівнів та різного походження на поверхні напівпровідників. Показано, що високоенергетичні впливи сприяють генеруванню дефектів типу заряджених вакансій. При збільшенні щільності потоку енергії, що викликає генерування дефектів, вакансії групуються в лінійні структури. Наступним кроком їх еволюції є утворення зародків субмікротріщин. Концентрація останніх здатна критичним чином впливати на функціональні прояви відповідних матеріалів. Йдеться про зниження меж міцності та втомної витривалості конструкційних виробів, зниження квантових виходів фотоелектричного перетворення, показників елементів інфрачервоної оптики, магнітопроводів та інших пристроїв. При цьому, оскільки йдеться про поверхні, утворені прецизійною механічною обробкою, процес формування, як такий, не обговорюється. Натомість, констатуються певні рівні концентрації дефектів, їх вплив на властивості матеріалу та механізми утворення.

В той же час, у виданнях хімічного та матеріалознавчого напрямку, пов'язаних з фізико-хімією та методами синтезу полімерів, є інформація щодо полімерних систем різного складу, що містять в структурі металоценові фрагменти. Це можуть бути похідні хрому, титану, цирконію. Проте, як відомо з Borchers, P.S., Strumpf, M., Friebe, C., Nischang, I., Hager, M.D., Elbert, J., & Schubert, U.S. (2020). Aqueous Redox Flow Battery Suitable for High Temperature Applications Based on a Tailor Made Ferrocene Copolymer. *Advanced Energy Materials*, 10(41), 2001825. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001825>, зважаючи на доступність та цілком повноцінно виражений набір фізико-хімічних проявів, частіше за все використовують полімери, що містять прицеплені фрагменти фероцену або його заміщених похідних. Аналіз доступної інформації

свідчить про те, що присутність в структурі полімерів металоценових фрагментів здатна якісним чином змінювати характер їхньої структурної та функціональної відповіді на енергетичне збудження. Йдеться про різні форми нетеплового за природою розсіювання енергії, що надходить до полімеру ззовні.

Опубліковані результати стосовно полімерних металоценів стосуються переважно сенсорних матеріалів та композитів біомедицинського призначення. Є винаходи, як Патент EP 1640377 B1, МПК C07F 17/00, опубл. 25.07.2007; Bulletin 2007/30 "Metallocenes and catalyst compositions derived therefrom", що відноситься до металоценових сполук і їх використання при приготуванні різних каталітичних композицій для полімеризації, наприклад олефінів, або як в Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization/Helmut G. Alt, Alexander Köppl/Chem. Rev. - 2000. - 100. - N 4. - P. 1205-1222. <https://doi.org/10.1021/cr9804700> - етилену та пропілену. Серед металоценовмісних полімерів значну увагу привернули фeroценвмісні полімери, особливо фeroценвмісні кремнійорганічні полімери, огляд яких приведено в Mahmoud A. Hussein, Abdullah M. Asiri (2012) Organometallic Ferrocene - and Phosphorus-Containing Polymers: Synthesis and Characterization, Designed Monomers and Polymers, 15, 207-251. <https://doi.org/10.1163/156855511X615650>.

Інструментальні (та, до речі, і конструкційні) композити на основі подібних зв'язуючих на даний час практично невідомі.

Ідея корисної моделі полягає у розробці нового типу абразивних композитів (з алмазу та кубічного нітриду бору) з високими фізико-механічними характеристиками та стійкістю в рідких технологічних середовищах на основі полімерних зв'язуючих з вбудованими металоценовими фрагментами. Такі фрагменти в структурі полімеру здатні або до безперервного обертання з інтенсивністю, що залежить від зовнішнього впливу, або до стрибкоподібних переходів між кількома дозволеними станами. Обидва типи динамічної структурної відповіді на енергетичне збудження, за нашими даними, супроводжуються активним неруїнівним розсіюванням енергії переважно в формі механолюмінесценції.

Мета корисної моделі - створення абразивних композиційних матеріалів з алмазу та кубічного нітриду бору на основі металоценовмісних полімерів, здатних використовувати зворотні зміни молекулярної будови для релаксації локальних збуджених станів поверхні матеріалів, що обробляються із зниженням дефектності сформованих поверхневих шарів.

Найближчим аналогом до заявленої корисної моделі є спосіб одержання композиту з надтвердих матеріалів, приведений в Патенті № 125402 Україна, МПК B24D 3/20. Спосіб отримання інструментального композиту з надтвердих матеріалів/Заявники: Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАНУ, Є.О. Пашенко, С.А. Кухаренко, Д.О. Савченко, С.В. Скороход, В.В. Шатохін, Н.А. Щур, А.Г. Довган. Опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9, який включає введення ультрадисперсних оксидних порошків-наповнювачів в системі $ZnO-Al_2O_3-Fe_2O_3(FeO)$ в органічні олігомери з групи поліефірімідів та змішування з абразивним порошком в наступному співвідношенні, мас. %: абразив 10-30, олігомери 45-75, дисперсні оксидні порошки 15-25. Такий композит забезпечує формування мікроструктурованих поверхонь з заданими властивостями на деталях та виробках, а також підвищення експлуатаційних характеристик - високої хімічної стійкості в рідких технологічних середовищах і використовується у машинобудуванні для виготовлення підшипників ковзання, втулок, вкладишів, ущільнювальних кілець і інших виробів, здатних працювати в важконавантажених вузлах в умовах сухого тертя, при підвищених температурах і в агресивних середовищах.

В корисній моделі впроваджено концепцію структурного програмування контактної поведінки абразивних композитів шляхом створення на міжфазній поверхні заданої густини адсорбційно активних центрів із здатністю до зворотного реагування з функціональними групами полімерного зв'язуючого, що дозволяє на практиці забезпечити ефективну інженерію поверхні відповідальних деталей та виробів з сучасних металічних та металокерамічних матеріалів.

Поставлена задача корисної моделі полягає в розробці нового класу інструментальних алмазовмісних композитів, здатних використовувати зворотні зміни молекулярної будови для релаксації локальних збуджених станів поверхні матеріалів, що обробляються з метою зниження концентрації мікрodefektів на поверхні виробів крихких неметалевих матеріалів. Додатковим джерелом ефективності та зручним індикатором таких процесів є механолюмінесценція, властива даному класу полімерів. Запропонований підхід полягає в синтезі та структурно-функціональній оптимізації полімерів з вбудованими металоценовими фрагментами.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі отримання алмазовмісного інструментального композиту на основі полімерних металоценів, що включає введення

основного зв'язуючого та функціонального наповнювача - абразиву та багатокомпонентних дисперсних оксидних порошків в системі $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$, для модифікування основного зв'язуючого, в наступному співвідношенні, мас. %: абразив - 10-30, полімер - 45-75, дисперсні оксидні порошки - 15-25, згідно з корисною моделлю, як основне зв'язуюче використовують

5 сітчастий полімер з вбудованими металоценовими фрагментами, причому одержання цього зв'язуючого включає дві стадії, а саме: на першій стадії синтез металоценовмісних олігомерів з гліцидиловими та ненасиченими функціональними групами, а на другій - синтез сітчастих полімерів з заданим вмістом металоценових фрагментів.

Основним критерієм ефективності нового класу інструментальних композитів є

10 забезпечення ефективної неруйнівної релаксації локальних збуджених станів в динамічній контактній зоні при тонкому шліфуванні крихких матеріалів. Як видно з таблиці прикладів конкретної реалізації способу отримання алмазовмісного інструментального композиту на основі полімерних металоценів, операція тонкого шліфування абразивним композитом згідно корисної моделі дозволяє зменшити концентрацію дефектів атермічного походження в

15 поверхневих шарах в 10 разів з відповідним підвищенням в 1,8-2,0 рази рівня функціональних характеристик - швидкості зняття та шорсткості обробленої поверхні широкої категорії відповідальних виробів.

Приклади конкретної реалізації способу отримання алмазовмісного інструментального композиту на основі полімерних металоценів пропонованого складу зведено в таблицю.

Таблиця

№ з/п	Склад компонентів композиції		Показники ефективності		
	Вміст фераценових фрагментів в зв'язуючому, мол. %	Абразив, мас. %	Швидкість зняття монокристалічного кремнію, відн. од. (за 5-20 хв.)	Шорсткість обробленої поверхні, Ra, мкм	Дефектність, $\times 10^{-10} \text{ м}^3/\text{м}^2$
		алмаз АСМ 10/7			
1.	12	15	1,0	0,016	0,05
2.	16	15	0,9	0,020	0,05
3.	4	15	0,7	0,023	0,06
4.	20	15	0,4	0,040	0,55
5.	2	15	0,2	0,044	0,65
6.	Найближчий аналог				
7.		15	0,5	0,039	0,50

Ефективність корисної моделі підтверджена науково-експериментальними дослідженнями проведеними в НТАК "АЛКОН" НАН України.

Приклади конкретної реалізації способу отримання алмазовмісного інструментального композиту на основі полімерних металоценів пропонованого складу зведено в таблицю.

Приклад 1. Була виготовлена композиція при оптимальному вмісті фераценових фрагментів в зв'язуючому.

Приклади 2, 3. У тих же умовах були виготовлені композиції при граничних значеннях вмісту фераценових фрагментів в зв'язуючому.

Приклади 4, 5. Були виготовлені композиції при вмісті фераценових фрагментів в зв'язуючому, які виходять за межі, пропонованих.

Приклад 7. Була виготовлена композиція за найближчим аналогом на основі органічних олігомерів з групи полієфірімідів без фераценових фрагментів.

На основі заданих композицій були виготовлені шліфувальні круги з мікропорошку алмазу марки АСМ 10/7 форми 6A2 $150 \times 10 \times 3 \times 20$, які випробувані при тонкому шліфуванні монокристалічного кремнію. Брили оптимальний вміст порошку алмазу АСМ 10/7-15 мас. %, решта - зв'язуюче.

Основними критеріями ефективності композицій абразивного інструмента було вибрано концентрацію мікроефектів на поверхні виробів (дефектність), швидкість зйому та шорсткість обробленої поверхні.

По експлуатаційним характеристикам абразивні інструменти, виготовлені на основі композиції за найближчим аналогом, поступають інструментам на основі запропонованої композиції. Таким чином, концепція зміни механізму обміну енергією між інструментальним композитом на основі полімерних металоценів та поверхневим шаром матеріалу, що оброблюється, за рахунок синтезу металоценових фрагментів, які створюють дієві канали

розсіювання надлишкової енергії збуджених контактних осередків, спрямовуючи її не на утворення дефектів оброблених поверхонь, а на зворотні молекулярні переходи, дозволяє на практиці забезпечити ефективну інженерію поверхні виробів з сучасних крихких неметалевих та керамічних матеріалів.

5 Таким чином, використані при тонкому шліфуванні розроблені алмазно-абразивні композити на принципово нових зв'язуючих на основі металоценовмісних полімерів, здатні забезпечити одночасне підвищення продуктивності тонкого шліфування у 1,8-2,0 рази порівняно з композитом, виготовленим згідно з найближчим аналогом, та забезпечити значне, до 10 разів, зниження концентрації мікродефектів на поверхні виробів крихких неметалевих матеріалів, до

10 яких належать напівпровідники, магнітні матеріали, високоміцна конструкційна кераміка. Застосування абразивних інструментів на основі запропонованої композиції дозволяє значно покращити експлуатаційні характеристики оброблених поверхонь порівняно з інструментами, що створюються за найближчим аналогом.

15 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання алмазовмісного інструментального композита на основі полімерних металоценів, що включає введення основного зв'язуючого та функціонального наповнювача - абразиву та багатокомпонентних дисперсних оксидних порошків в системі $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$, для модифікування основного зв'язуючого, в наступному співвідношенні, мас. %:

20 абразив - 10-30, полімер - 45-75, дисперсні оксидні порошки - 15-25, який **відрізняється** тим, що як основне зв'язуюче використовують сітчастий полімер з вбудованими металоценовими фрагментами, причому одержання цього зв'язуючого включає дві стадії, а саме: на першій стадії - синтез металоценовмісних олігомерів з гліцидиловими та ненасиченими функціональними

25 групами, а на другій - синтез сітчастих полімерів з заданим вмістом металоценових фрагментів.