

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. И. ЕПИФАНОВ, Н. А. ПЛЕТЕНЕВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

**О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ СРЕД
ПРИ РЕЗАНИИ МЕТАЛЛОВ**

Исследования влияния механических свойств металлов на эффективность действия воды и органических жидких сред при резании показали (¹), что в случае пластичных металлов действие активных сред, вызывающее понижение работы резания, состоит в уменьшении степени пластического деформирования стружки и поверхностного слоя изделия. Это действие, условно названное «режущим», как показали наши исследования, не сводится ни к понижению сил трения (к смазочному действию среды), ни к адсорбционным эффектам облегчения деформаций металлов (их пластификации), подробно изученным ранее (²). Адсорбционный эффект и здесь имеет большое значение, определяя возможность проникновения поверхностно-активных молекул из окружающей среды в зону предельно-напряженного состояния металла (зону резания) посредством поверхностной миграции. Адсорбционное пластифицирование поверхностного слоя металла в ряде случаев облегчает обработку металлов давлением (³) и улучшает качество поверхности при обработке металлов резанием. Режущее же действие состоит в интенсификации процесса упрочнения металла в зоне разрушения, в результате чего металл этой зоны быстрее достигает предельного состояния, при котором он разрушается. Действие активных сред аналогично действию присадок, вводимых в металл для улучшения обрабатываемости, но захватывает лишь узкую зону разрушения. При помощи представления о режущем действии активных сред удается объяснить большой экспериментальный материал по влиянию сред на процессы деформации и разрушения металлов при резании.

Тот факт, что под влиянием активных сред процесс упрочнения металлов происходит более интенсивно, а исчерпание их пластичности и переход в хрупкое состояние наступает быстрее, при меньшей степени деформации, вытекает также из опытов по деформированию моно- и поликристаллических металлов в активных средах (⁴). С физической точки зрения, при одной и той же степени деформации более интенсивное упрочнение металла в присутствии активных сред может происходить, как нам кажется, лишь в результате внедрения в его решетку посторонних атомов. Такое внедрение вызывает дополнительное искажение решетки и делает металл более хрупким.

Допущение относительно внедрения в металлическую решетку посторонних атомов само по себе не является новым. Такое явление имеет место, например, при травлении металлов в кислотах и щелочах. Выделяющийся водород диффундирует в металл и делает его более хрупким (водородная хрупкость). При известных условиях металл может абсорбировать также кислород, азот и другие газы (⁵).

Посторонние атомы, способные диффундировать в решетку деформируемого металла, по нашему представлению, образуются в результате каталитического разложения активных сред в зоне разрушения*. Реакции

* К рассмотрению роли химических процессов при резании металлов нас побудило обсуждение предположений Б. М. Масленникова о возможной роли каталитических процессов, происходящих на поверхности деформируемого металла.

разложения, протекающие на обычных металлических катализаторах при повышенных температурах, резко активируются в условиях резания. В зоне разрушения металл подвергается предельно высокой степени пластического деформирования, в процессе которого решетка накапливает значительное количество избыточной свободной энергии, способствующей снижению активационных барьеров ⁽⁶⁾. Нижний предел величины этой энергии можно оценить по работе термодинамически обратимого образования свободных поверхностей при разрушении металла. Расчет показывает, что соответствующая этому пределу объемная плотность дополнительной свободной энергии имеет значение $1 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^4$ кал/моль.

Таким образом, к свободной энергии, уже имеющейся у поверхности атомов металла и обусловленной некомпенсированностью молекулярных сил в поверхностном слое, присоединяется дополнительная свободная энергия, по порядку величины равная первой, возникающая в результате упругого растяжения кристаллической решетки. При отделении металла любой поверхностный атом, находящийся в зоне разрушения, почти полностью утрачивает связь с соседними атомами и становится максимально ненасыщенным, а следовательно, и предельно активным.

В момент разрушения вся накопленная энергия практически мгновенно переходит в тепло. Вследствие этого локальные температуры в зоне разрушения могут достигать высоких значений (порядка сотен градусов), что также ведет к ускорению происходящих в ней каталитических реакций.

Однако протеканию химических реакций способствует не только наличие в зоне разрушения большой плотности избыточной свободной энергии. Молекулы химических соединений под действием силового поля искаженной поверхности металла (катализатора) подвергаются сильной деформации, которая может привести к полному разрыву или разрыхлению связей и переходу в атомарное состояние ⁽⁷⁾.

Ускорению каталитических реакций могут благоприятствовать высокие давления, существующие в зоне резания (10^4 до $4 \cdot 10^4$ кг/см²),

Наконец, резание (диспергирование) является, повидимому, единственным процессом, позволяющим получить сильно развитую предельно чистую металлическую поверхность, свободную от всяких пленок и загрязнений. Такое состояние поверхности уже само по себе делает ее чрезвычайно активной.

Явление активации металлов при резании (механическая активация) находит в настоящее время практическое применение, в частности, для производства металлоорганических соединений, синтез которых в промышленных масштабах представляет значительную трудность ⁽⁸⁾.

Активированное состояние металла в зоне резания обеспечивает также высокую скорость диффузии образующихся продуктов каталитического разложения в решетку металла. Это обуславливается двумя причинами. Продукты каталитического разложения в момент образования находятся в атомарном состоянии, что исключает необходимость предварительной стадии процесса диффузии — диссоциации молекул на атомы, которая регулирует скорость диффузии. Скорость гетеродиффузии выражается, как известно, уравнением $D = D_0 e^{-(E_0 - E)/RT}$, где E_0 — энергия активации при самодиффузии, E — энергия разрыхления решетки, вызванная проникновением в нее посторонних атомов ⁽⁹⁾. Для увеличения коэффициента диффузии является, очевидно, безразличным, вследствие каких причин происходит деформация решетки — вследствие ли внедрения в нее посторонних атомов или под действием внешней деформирующей силы. И в том и в другом случае свободная энергия решетки повышается на величину энергии упругого деформирования, а энергия активации понижается на ту же величину. Так как перед разрушением решетка металла накапливает значительное количество свободной энергии, то скорость диффузии может возрасти весьма силь-

но. Так, принимая E около $1,5 \cdot 10^3$ кал/моль, мы получим увеличение скорости диффузии в разрушаемый металл в 10^6 раз (при $T \sim 500$ °K). Расчет показывает, что для таких продуктов разложения, как водород, скорость диффузии его в разрушаемый металл сравнима с обычными скоростями резания.

При каталитическом разложении активных сред продуктами разложения могут быть водород, углерод, кислород, азот и т. п. Из всех газов в большинстве металлов наиболее быстро растворяется водород. Возбужденная им хрупкость металла проявляется главным образом в уменьшении относительного удлинения и поперечного сжатия образца и в появлении рваного излома; прочность же металла остается при этом неизменной или падает. Так например, прочность стальной проволоки после наводороживания падает почти в 20 раз ⁽¹⁰⁾. Наведенные хрупкость и твердость сравнительно быстро исчезают вследствие диффузии растворенного водорода наружу, и металл восстанавливает свои первоначальные свойства.

Примерно такое же влияние на механические свойства металлов оказывает и растворенный в них кислород.

Углерод и азот растворяются лишь в тех металлах, которые способны давать стойкие карбиды и нитриды. При этом образуются растворы внедрения, обладающие значительно более высокой прочностью и пониженной пластичностью.

Уменьшение пластичности металла в зоне разрушения при насыщении его продуктами разложения среды приводит к более быстрому достижению им предельного состояния. Это должно вызывать ускорение процесса разрушения и, тем самым, уменьшение удельной работы резания за счет снижения бесполезной работы, затрачиваемой на деформирование стружки и поверхностного слоя изделия.

Однако в случае насыщения металла углеродом и азотом предельное состояние достигается при значительно повышенной его прочности, что может уже не облегчать процесс стружкообразования, а наоборот, затруднять его. Такое явление, по всей вероятности, имеет место при резании железа в неполярных углеводородах и аминах.

В настоящее время известен ряд случаев насыщения поверхностного слоя металлов элементами, содержащимися в окружающей среде, — наличие растворенного атмосферного кислорода в поверхностном слое металла при окислительном износе деталей машин ⁽¹¹⁾, насыщение азотом поверхности при сухом трении стальных пар (белые пятна повышенной твердости и хрупкости) ⁽¹²⁾ и при грубой шлифовке сталей всухую ⁽¹³⁾. Эти примеры могут служить подтверждением предлагаемых представлений о механизме режущего действия активных сред.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
30 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Плетенева, Г. И. Епифанов, ДАН, 77, № 6 (1951); Г. И. Епифанов, ДАН, 75, № 3, № 4 (1950). ² П. А. Ребиндер, Юбил. сборн. АН СССР к 30-летию Великой Октябрьск. Революции, ч. 1, М.—Л., 1947; П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, ДАН, 56, № 7 (1947). ³ С. Я. Вейлер, Л. А. Шрейнер, ЖТФ, 19, в. I (1949); С. Я. Вейлер, Г. И. Епифанов, ДАН, 92, № 3 (1953). ⁴ Л. А. Шрейнер, Г. И. Епифанов, ДАН, 97, № 2 (1954); П. Д. Новокрещенов, Н. Е. Марков, П. А. Ребиндер, ДАН, 68, № 3 (1949); Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, ДАН, 63, № 2 (1948). ⁵ К. Смителлс, Газы и металлы, 1940. ⁶ С. З. Рогинский, ЖФХ, 6, 334 (1935). ⁷ Л. И. Менделеев, ЖРФХО, 18, 8 (1886). ⁸ M. C. Shaw, J. Appl. Mech., 15, № 1 (1948). ⁹ В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949. ¹⁰ Д. В. Алексеев, М. Н. Полукаров, Z. Elektrochem., 52, 248 (1926). ¹¹ Б. И. Костецкий, Износостойкость деталей машин, 190. ¹² H. Schottky, H. Hiltkamp, Stahl u. Eisen, 56, 444 (1936). ¹³ H. Wiester, Arch. Eisenhüttenwes., 9, 525 (1935).