

Р. Ф. КОХАН, Н. П. СОКОЛОВА, А. А. КАНАЕВ, С. Я. ВЕЙЛЕР,
академик П. А. РЕБИНДЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

Жидкие органические среды, входящие в состав абразивных паст, оказывают большое влияние на процессы доводки и полирования, которые можно рассматривать в качестве физико-химической модели граничного трения, сопровождающегося интенсивным износом. Доводка и полирование представляют собой совокупность пластической деформации и очень тонкого диспергирования поверхностного слоя обрабатываемого материала. При этом, наряду с износом обрабатываемого материала и абразива, происходят структурные изменения в жидкой дисперсионной рабочей среде.

Физико-химическое взаимодействие среды с обрабатываемым материалом, каталитическое действие свежесформированных поверхностей металла, а также чрезвычайно высокие локальные давления и температуры оказывают влияние на химическое строение веществ — компонентов паст. Следовательно, в процессах доводки и полирования непосредственное физико-химическое воздействие на тончайший поверхностный слой твердого тела оказывают не только исходная рабочая среда, но и продукты ее взаимодействия с обрабатываемым материалом. Это приводит к уменьшению прочности поверхностного слоя твердого тела в результате адсорбционного или межфазного понижения его свободной поверхностной энергии (¹).

Целью данной работы являлось исследование своеобразных химических процессов в тончайших поверхностных слоях под влиянием механической активации. Методом и.-к. спектроскопии в виде жидких пленок исследовались исходные индивидуальные вещества, являющиеся компонентами абразивных паст, и продукты их износа, образовавшиеся в процессе обработки поверхностей твердых тел доводкой и полированием. Обработка образцов из меди, кобальта, алюминия, кварца и рубина проводилась алмазными суспензиями на плоскошлифовальном станке С-15. В качестве дисперсионной среды применялись жирные кислоты, углеводороды и неионогенные поверхностноактивные вещества. За время обработки образца (5 мин.) в дисперсионной среде в очень малых количествах накапливались продукты ее износа, которые затем исследовались в смеси с данным исходным веществом. И.-к. спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 400—4000 см⁻¹.

В качестве индикатора структурных изменений жирных кислот была выбрана полоса валентных колебаний карбонильной группы $\nu_{C=O}$. Результаты исследования представлены на рис. 1. Из полученных данных следует, что после обработки металлической поверхности алмазной суспензией, содержащей олеиновую кислоту, в спектре отмечается ряд изменений по сравнению с исходной кислотой. Так, после обработки меди, кобальта и алюминия, наряду с полосой $\nu_{C=O}$ 1720 см⁻¹, характерной для карбоновой кислоты, в спектрах появляются полосы при 1400, 1520, 1560 и 1620 см⁻¹, присущие симметричным и антисимметричным колебаниям группы COO^- . Можно предположить, что смещение полосы $\nu_{C=O}$ в низкочастотную область обусловлено некоторой ионизацией карбоксильной группы, образованием координационной связи $COO^- \dots Me$ и последующим солеобразованием в процессе обработки металлической поверхности суспензиями, содержащими олеиновую кислоту. Подобные, но менее ярко выраженные эффекты, наблюдались в опытах со стеариновой кислотой.

Спектры олеиновой кислоты, находившейся в статическом контакте с медью и алюминием, записывались спустя 7 и 30 дней. В спектрах, зарегистрированных после семидневного контакта, никаких изменений обнаружено не было. В результате тридцатидневного контакта наблюдалось незначительное изменение в области $1620\text{--}1560\text{ см}^{-1}$. Приведенные данные

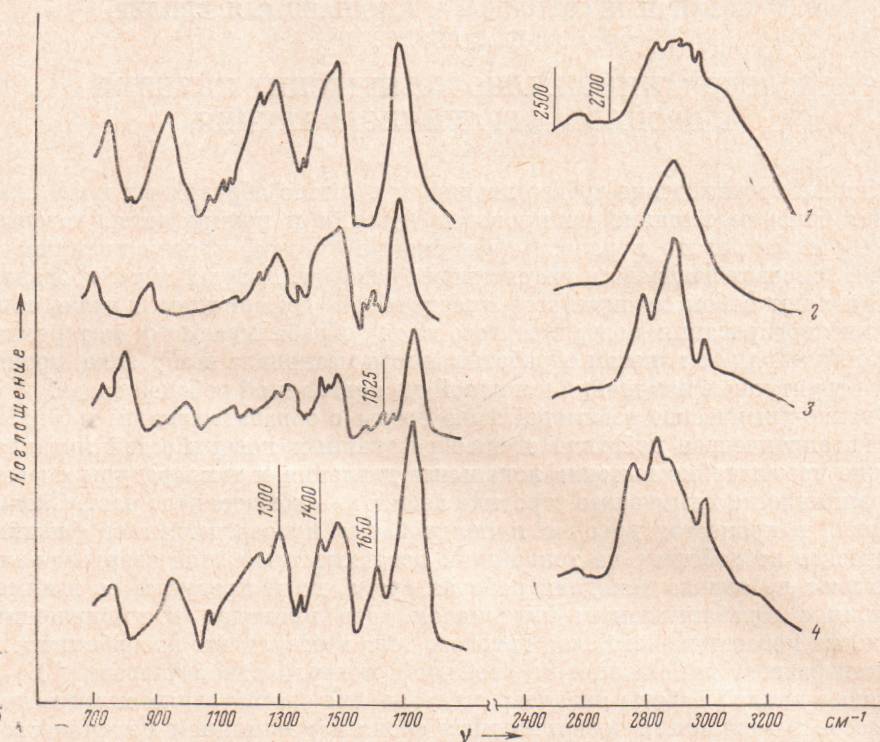


Рис. 1. И.-к. спектры олеиновой кислоты в исходном состоянии (1); после алмазной обработки меди (2), кобальта (3), алюминия (4)

свидетельствуют о решающем влиянии механической активации на физико-химическое взаимодействие среды с поверхностью обрабатываемого материала.

В качестве неионогенных смазок исследовались этиленгликоль, диэтиленгликоль и полипропиленгликоль. В спектрах исходного этиленгликоля наблюдаются полосы поглощения 870 и 890 см^{-1} (деформационные колебания C—H), группа полос в области $1050\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания OH и валентные колебания C—O), две полосы 2880 и 2950 см^{-1} (валентные колебания C—H насыщенных), а также очень широкая полоса в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания групп OH , связанных в полиассоциаты водородными связями). После обработки кобальта, меди, алюминия, кварца и рубина, кроме этих полос, в спектре появляется полоса при 1650 см^{-1} (рис. 2).

Исследование спектра исходного диэтиленгликоля позволило обнаружить те же полосы, что и в случае этиленгликоля, а также полосу 1130 см^{-1} , которую можно отнести к колебанию C—O—C . После обработки металлической поверхности положение этих полос не меняется, а в области 1650 см^{-1} появляется полоса, отсутствующая в спектре чистого диэтиленгликоля. Возникновение в спектрах этиленгликоля и диэтиленгликоля полосы 1650 см^{-1} можно объяснить несколькими причинами. Известно, что гликоли могут вступать во все химические реакции, в которые вступают одноатомные спирты. Поскольку в результате дегидратации гликолей образуется вода, не выводимая из зоны реакции, полоса 1650 см^{-1} может быть

обусловлена $\delta_{\text{нон}}$. Кроме того, при высокой температуре в присутствии катализаторов протекает реакция дегидратации спиртов в олефины. В процессах доводки и полирования возникают высокие локальные температуры, что может привести к образованию ненасыщенных спиртов или углеводов с двойными связями, поглощающими в области 1650 см^{-1} . Гликоли

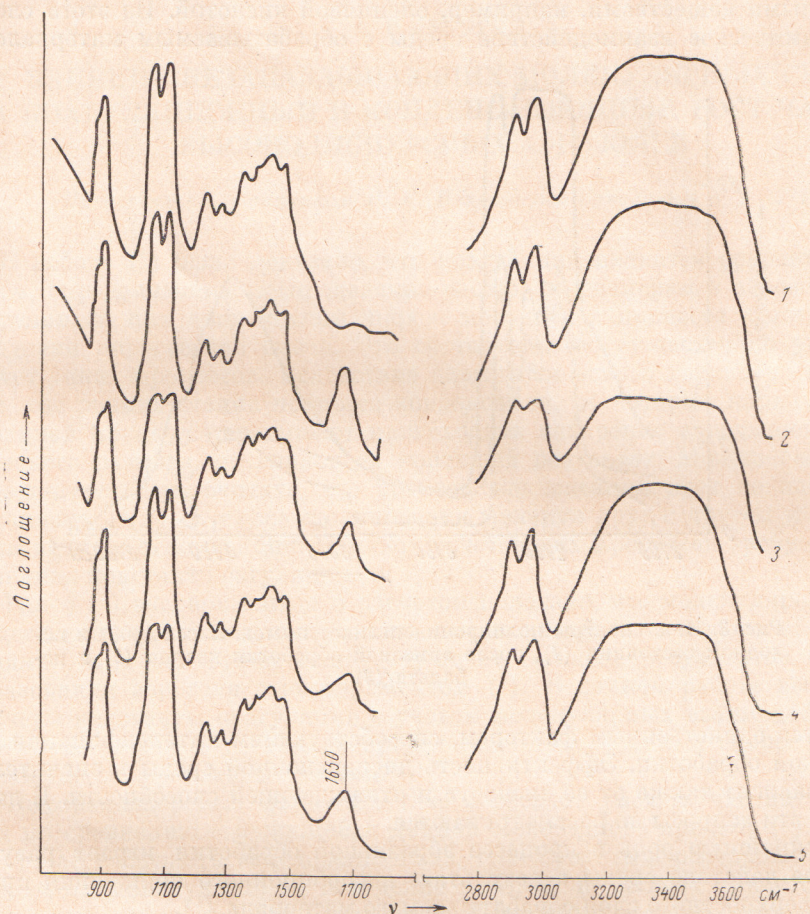


Рис. 2. И-к. спектры этиленгликоля в исходном состоянии (1); после алмазной обработки кобальта (2), алюминия (3), кварца (4), рубина (5)

легко вступают в реакции окисления, которые протекают по-разному в зависимости от того, какие спиртовые группы содержатся в них. Присутствие двух гидроксильных групп дает возможность получить большое разнообразие продуктов окисления, взаимодействие которых с поверхностью металлов может привести к образованию связей, характеризующихся частотами в области 1650 см^{-1} .

В спектрах смесей, содержащих полипропиленгликоль (мол. масса 1600), после обработки поверхности кварца и кобальта наблюдается уменьшение интенсивности широкой полосы в области 3400 см^{-1} и появление слабой полосы при 3570 см^{-1} (рис. 3). В спектре полипропиленгликоля (мол. масса 750) после обработки тех же материалов изменений не обнаружено. Некоторое уменьшение интенсивности полосы в области 3400 см^{-1} и появление полосы при 3570 см^{-1} в спектрах полипропиленгликоля (мол. масса 1600), вероятно, обусловлено разрывом водородной связи и появлением свободных гидроксильных групп. В то же время отсутствие изменений в спектре полипропиленгликоля (мол. масса 750) свидетельствует о большей механо-химической прочности молекул этого соединения, что

связано с его меньшим молекулярным весом по сравнению с полипропиленгликолем (мол. масса 1600) ⁽²⁾.

В спектре вазелинового масла после обработки кобальта и кварца изменений не наблюдалось. Однако применение углеводов, в том числе вазелинового масла, при доводке и полировании металлов и неметаллов обеспечивает максимальную производительность наряду с химически активными веществами, например, олеиновой кислотой. Из этого следует, что химическое взаимодействие среды с обрабатываемым материалом не

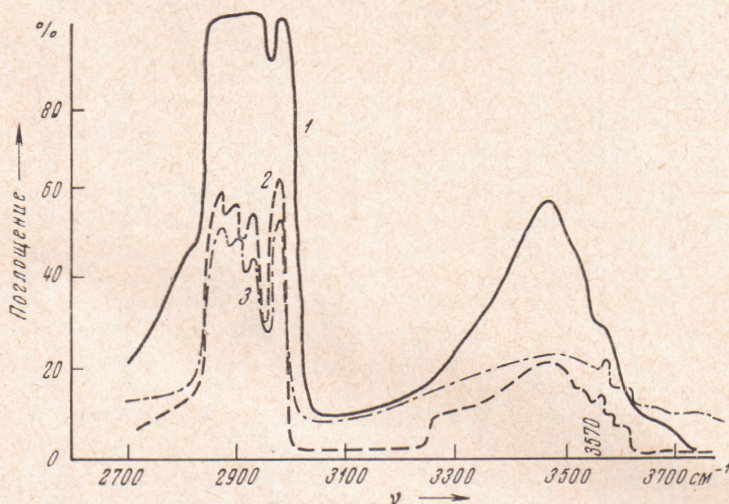


Рис. 3. И.-к. спектры полипропиленгликоля (мол. масса 1600) в исходном состоянии (1), после алмазной обработки кварца (2) и кобальта (3)

является единственным фактором, способствующим интенсификации механической обработки. Эффективность дисперсионной среды в значительной мере зависит также от ее вязкости и охлаждающей способности. В данной статье эти вопросы не рассматриваются.

Важнейшую роль в процессе абразивной обработки играет разупрочняющее действие среды в результате адсорбционного понижения прочности поверхностного слоя обрабатываемого материала ⁽¹⁾.

Анализ спектров свидетельствует о том, что в результате химического взаимодействия сред с обрабатываемым материалом продукты реакций накапливаются в исходной среде в очень малых концентрациях, что, по-видимому, недостаточно для образования на поверхности обрабатываемого материала новой легко удаляемой объемной фазы ⁽³⁾. Однако вновь образованные продукты механо-химических реакций и механо-химической деструкции могут существенно влиять на процесс обработки, вызывая гораздо больший износ в результате адсорбционного понижения прочности обрабатываемого материала, чем исходная дисперсионная среда. Полученные данные имеют большое значение для выявления механизма действия смазочных сред в процессах обработки материалов давлением, резанием, полированием, а также при трении в узлах машин.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде физиков, М., 1928; П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1947. ² Я. И. Френкель, Собр. избр. трудов, 3, Изд. АН СССР, 1959, стр. 423. ³ И. В. Гребенщиков, Вестн. АН СССР, ОТН, № 1 (1937).