

В. И. ПИКАЕВА, В. М. КОРБУТ, С. Я. ВЕЙЛЕР,
академик | П. А. РЕБИНДЕР |

ОБ АДСОРБЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ ПРИ ВОЛОЧЕНИИ ОКИСЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Несмотря на давнее и широкое практическое использование явления понижения прочности и облегчения деформации твердых тел (¹) (особенно металлов) под влиянием адсорбционноактивных компонентов среды механизм этого явления продолжает оставаться предметом изучения многих исследователей, выводы которых (в частности, относительно роли окисных пленок) довольно противоречивы.

Некоторые авторы (²⁻⁴) считают, что адсорбционный эффект имеет место только на окисленных поверхностях и исчезает после удаления с них окисной пленки. С другой стороны, доказана (⁵⁻⁷) возможность адсорбционного эффекта как на окисленных образцах, так и на образцах лишенных окисной пленки, при растяжении металлических монокристаллов и поликристаллических образцов в адсорбционноактивных средах разной природы. В некоторых случаях, как полагают авторы, окисная пленка может усиливать действие активной среды вследствие возникновения перенапряжений в местах разрывов окисных слоев достаточной толщины. Эти исследования проведены в условиях «свободной» деформации металлических образцов, в отсутствие трения деформируемого тела с инструментом.

Контактное взаимодействие металла и инструмента значительно усложняет картину влияния среды на процесс деформации при обработке давлением и резанием. Это влияние осуществляется через взаимодействие активных компонентов среды с поверхностью деформируемого металла. Б. И. Костецкий (⁸) высказал предположение об экранирующей роли кислорода, присутствующего на поверхностях трения, по отношению к поверхностноактивным веществам и, действительно, обнаружил резкое повышение интенсивности поверхностного диспергирования (на носа) металла под влиянием олеиновой кислоты в атмосфере аргона. Г. И. Виноградов (⁹) показал, что кислород, содержащийся в смазочных маслах в свободном виде, а также входящий в состав продуктов окисления углеводородов, служит естественной присадкой, снижающей трение и предотвращающей заедание трущихся поверхностей. Ранее установлено (^{10, 11}), что окислы на металлах, подвергаемых обработке давлением оказывают двойное влияние на усилия обработки — как пленочные или дисперсные тела, обладающие смазочными (экранирующими) свойствами, и как вещества, при определенных условиях принимающие участие в химическом и физико-химическом взаимодействиях с органической смазочной средой.

В нашей работе исследовалось поведение металлов (электролитической меди и алюминия марки А-000) при волочении с модельными смазками — дециловым спиртом и октановой (каприловой) кислотой. Выбор металлов обусловлен тем, что образующиеся на них окисные пленки резко различаются по химическим и механическим свойствам (¹²). Была исследована температурная зависимость усилий волочения этих двух металлов разной степени окисления (рис. 1 и 2). Толщина термической окисной пленки на меди $\sim 0,1\mu$, на алюминии $\sim 0,01\mu$.

В исследованном интервале температур (рис. 1) усилия волочения меди с кислотой ниже, чем со спиртом. Чем более окислен металл, тем эта разница больше. При этом графики усилия волочения — температура сдвигаются для спирта и кислоты соответственно вверх и вниз относительно положений, отвечающих менее окисленному металлу. При температуре выше 60° кривые для спирта и кислоты сближаются. Процесс холодного волочения окисленного алюминия (рис. 2), наоборот, в среде спирта идет с меньшими усилиями и более плавно, чем в кислоте, и разница в усилиях обработки со спиртом и кислотой увеличивается с ростом окисной пленки (в основном за счет уменьшения усилия волочения в спирте). Для температур выше 60° относительное положение кривых для спирта и кислоты почти такое же, как в случае меди.

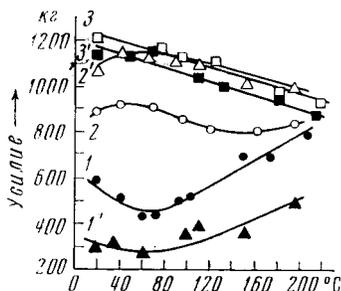


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость усилий волочения медных прутков, окисленных при 20°C с каприловой кислотой (1), с дециловым спиртом (2), без смазки (3) и окисленных при 200° с каприловой кислотой (1'), с дециловым спиртом (2'), без смазки (3')

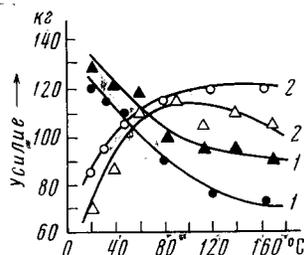


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость усилий волочения алюминия, окисленного при 20° (1 и 2) и при 500° (1' и 2'), с каприловой кислотой (1 и 1') и дециловым спиртом (2 и 2')

Однако в отличие от меди при увеличении толщины окисной пленки на алюминии эти линии сдвигаются, приближаясь друг к другу. Аномальное поведение алюминия наблюдалось также при диспергировании (шлифовании) в адсорбционноактивных средах (13).

Зависимости, представленные на рис. 1 и 2, обусловлены комплексом разных по природе явлений, имеющих место в зоне трения, в том числе химическими превращениями. Анализ и.-к. спектров растворимых продуктов, образующихся при обработке давлением со смазкой и взятых с медного образца (цилиндрического прутка), показал образование медного мыла в условиях волочения с каприловой кислотой. Количество мыла тем больше, чем более окислен исходный металл. В продуктах с окисленных алюминиевых образцов, деформированных с той же каприловой кислотой, методом и.-к. новые вещества не обнаружены. Известно, однако, образование мыла при шлифовании алюминия с олеиновой кислотой (14). В наших опытах уменьшение усилий волочения алюминия с кислотой при повышении температуры, вероятно, тоже связано с образованием слоя мыла на поверхности металла, но методом и.-к. спектров мы не обнаружили это соединение, по-видимому, вследствие невозможности перевести в раствор микроколичество (монослой) мыла, образовавшегося на металлической поверхности. В и.-к. спектрах, относящихся к алюминию, окисленному при 500° и проволоченному с деканолом, появляется полоса поглощения в области $\sim 1780\text{ см}^{-1}$ *

* Известно, что окись алюминия катализирует процесс превращения спиртов в простые (при $170-250^\circ\text{C}$) и сложные (при $250-350^\circ\text{C}$) эфиры. Наличие механических воздействий может способствовать протеканию этих реакций при более низких температурах. С другой стороны, полоса поглощения в области частот $1780-1760\text{ см}^{-1}$ интерпретируется (15) как имеющая отношение к валентным колебаниям сложноэфирной группы.

Относительное положение кривых на рис. 1, а также установленное ранее отсутствие химического взаимодействия органической кислоты с неокисленным медью позволили предположить, что для этого металла в неокисленном состоянии усилия волочения в спирте и кислоте (одинаковой вязкости) не должны существенно отличаться. В связи с этим проведено волочение медных образцов, практически лишенных окисной пленки, в атмосфере чистого сухого аргона (табл. 1).

Таблица 1
Волочение меди в аргоне и на воздухе при 20° С

Атмосфера	Толщина окисной пленки, μ	Усилия волочения, кг		
		без смазки	с каприловой кислотой	с дециловым спиртом
Аргон	0 *	1260 **	650	730
Воздух	0,01 (¹⁶)	1200	580	900

* Минимально возможная в условиях проведения эксперимента толщина окисной пленки.

** Исходные образцы после травления в каприловой кислоте промывали гексаном, насыщенным аргоном.

Образцы перед деформацией освобождали от окислов механически, затем помещали в специальные сосуды с каприловой кислотой (применяемой как травитель), через которую для удаления растворенного кислорода барботировали аргон в течение 1 часа. Кислоту несколько раз меняли. Время окончания реакции окислов меди с кислотой определяли спектроколориметрически, по отсутствию поглощения травящей кислотой монохроматического света длиной волны 700 м μ , что свидетельствует об отсутствии растворенного в кислоте медного мыла. После травливания окисной пленки и многократного промывания в каприловой кислоте образцы пропускали через волоку в атмосфере аргона. Для волочения со спиртом образцы после травления в кислоте промывали деканолом (также насыщенным аргоном) до исчезновения в и.-к. спектре промывочной жидкости полосы поглощения в области ~ 1720 см $^{-1}$, свидетельствующей о наличии кислоты.

Как видим (табл. 1), в случае волочения меди со спиртом эффект понижения усилий волочения (по сравнению с волочением без смазки) на неокисленном металле выше, чем на окисленном. При использовании в качестве смазочной среды каприловой кислоты этот эффект на окисленной и неокисленной поверхностях почти одинаков. Несколько меньшее усилие волочения в кислоте окисленной меди по сравнению с неокисленной свидетельствует, по-видимому, о том, что образующийся при химическом взаимодействии медного окисла с каприловой кислотой мылоподобный каприлат оказывает на смазочный эффект большее влияние, чем реологическая система, возникающая в результате физико-химического взаимодействия кислоты с неокисленным металлом. Смазочный эффект в этом случае, так же как и со спиртом, обусловлен, вероятно, в основном адсорбционным (обратимым) пластифицированием, поэтому разница в усилиях волочения (см. табл. 1) неокисленной меди с кислотой и спиртом сравнительно невелика (80 кг). Для окисленной меди она равна 320 кг.

Некоторое несовпадение эффектов при использовании кислоты и спирта в атмосфере аргона может происходить из-за образования при волочении в кислоте микроколичеств медного мыла вследствие неполного удаления кислорода.

Смазочный эффект при волочении металлов обусловлен структурно-механическими свойствами слоя трения, или «третьего тела» (¹⁷) — свое-

образной реологической системы, которая образуется и непрерывно изменяется в процессе сложных взаимодействий обрабатываемого тела, инструмента и среды. Очень важную роль в формировании свойств слоя трения играют адсорбционные процессы и механо-химические реакции, катализируемые металлами или их окислами в высокодисперсном состоянии (в зоне трения происходит интенсивное поверхностное диспергирование твердого тела). Поэтому в реальных случаях участия воздуха (кислородсодержащей атмосферы) в процессах обработки со смазками следует говорить не только об адсорбционном, но также и об адсорбционно-химическом эффекте облегчения деформации твердых тел.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, 1, Изд. АН СССР, 1947, стр. 533. ² E. N. Andrade, R. F. Randall, M. J. Makin, Proc. Phys. Soc. B, 63, 990 (1950). ³ Ф. Барвелл, Сборн. Свойства металлических поверхностей, ИЛ, 1954, стр. 91. ⁴ А. Вествуд, Избранные докл. на Международн. симпозиуме, М., 1969. ⁵ В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, 91, 129 (1953). ⁶ В. С. Островский, В. И. Лихтман, ДАН, 96, 319 (1954). ⁷ Ю. В. Горюнов, Б. Я. Ямпольский, ДАН, 107, 827 (1956). ⁸ Б. И. Костецкий, Г. В. Никулин, ДАН, 181, 331 (1968). ⁹ Г. В. Виноградов, Ю. Я. Подольский, О природе трения твердых тел, Минск, 1971, стр. 281. ¹⁰ А. К. Чертавских, Трение и смазка при обработке металлов, М., 1955. ¹¹ В. И. Пикаева, В. М. Корбут, С. Я. Вейлер, ДАН, 194, 566 (1970). ¹² П. Д. Данков и др., Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1953. ¹³ П. А. Ребиндер, Н. А. Калиновская, Сборн. Исследование в области прикладной физико-химии поверхностных явлений, М.—Л., 1936, стр. 193. ¹⁴ Р. Ф. Кохан, Н. П. Соколова и др., ДАН, 201, 643 (1971). ¹⁵ Д. Р. Дайер, Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, М., 1970, стр. 45. ¹⁶ О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ, 1955, стр. 197. ¹⁷ И. В. Крагельский, Трение и износ, М., 1962.