

Э. А. СТАНЧУК, Г. С. ОВСЕПЯН

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ*

Анализ термодинамических свойств позволяет определить возможный характер взаимодействия между компонентами материалов режущих инструментов, обрабатываемым материалом и технологической средой, что в конечном счете позволяет прогнозировать составы технологических сред.

В настоящее время для обработки резанием применяются в основном 2 группы инструментальных материалов: а) быстрорежущие стали, основу которых составляет Fe с содержанием легирующих элементов: 2–18% W , около 4% Cr , 0,8–1,0% C , а также V , Co и др.; б) твердые сплавы, содержащие WC , TiC , Co и др. Рассмотрим вопросы термодинамики этих соединений и их взаимодействие с основными элементами продуктов диссоциации, возникающими при воздействии технологических сред.

Одним из малоисследованных вопросов является зависимость коэффициента диффузии от основных термодинамических функций.

Согласно I закону Фика, поток вещества I в направлении оси x , вдоль которой имеется градиент концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$, равен

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии.

Более подробное рассмотрение диффузионных процессов показывает, что фактическая сила, действующая на дифундирующий атом или ион в бинарном растворе, зависит от градиента химического потенциала или парциальной молярной свободной энергии, что непосредственно приводит к диффузионному потоку:

$$J = - \frac{1}{N} \frac{\partial F_i}{\partial x} B_i C_i,$$

* Вследствие того, что для улучшения процесса резания применяются не только жидкые, но твердые, газообразные и консистентные вещества, целесообразно вместо термина «смазочно-охлаждающие жидкости» применять термин «технологические среды», как это имеет место в некоторых печатных работах.

где F_i — парциальная молярная свободная энергия,
 C_i — парциальная концентрация,
 B_i — подвижность, являющаяся функцией состояния при постоянных температуре и давлении,
 N — число Авогадро.

Справедливость этого положения подтверждается экспериментами, которые показывают наличие диффузии при разных концентрациях, но различных F_i . Так, по данным Даркена, наблюдается диффузия углерода из сплава $Fe-Si-C$ в сплав $Fe-C$ при одинаковой исходной концентрации углерода. В случае диффузии в многофазной системе в соответствии с диаграммой состояния данных взаимодействующих элементов возникают лишь термодинамические возможные соединения. Одним из важнейших условий роста данной фазы является достаточная быстрота протекания реакции. В этом случае коэффициент диффузии зависит от абсолютной скорости реакции [1]:

$$D = \frac{\lambda^2}{m} \frac{RT}{Nh} K^+, \quad (2)$$

где λ — расстояние между междоузельными положениями,
 m — масса атома или иона,
 h — постоянная Планка,
 R — газовая постоянная,
 K^+ — константа равновесия образования комплекса активации.

$$K^+ = e^{-\frac{\Delta Z}{RT}} = \exp\left(-\frac{\Delta Z}{RT}\right). \quad (3)$$

Таким образом, можно констатировать, что коэффициент диффузии определяется скоростью реакции и экспоненциально зависит от величины $\frac{\Delta Z}{RT}$.

ΔZ — термодинамическая функция, характеризующая изобарный потенциал процесса (термодинамический потенциал), представляющий максимальную часть энергии системы, которая может превратиться в работу.

ΔZ определяется из уравнения Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S, \quad (4)$$

где ΔH — изменение теплосодержания (энталпии),

ΔS — изменение энтропии.

Для того, чтобы определить ΔZ , ΔH и S при любой температуре, необходимо знать их зависимость от температуры. Согласно уравнению Кирхгофа имеем:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \quad (5)$$

где $\Delta Cp = \Sigma C_{\text{кон., пр.}} - \Sigma C_{\text{исх. вен.}}$.

Известно, что

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{CpdT}{T}.$$

При $T = 298^\circ\text{K}$ и $p = 1 \text{ атм}$ (стандартные условия)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta CpdT; \quad (6)$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{CpdT}{T}.$$

Для изменения энтропии получим:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta CpdT}{T}. \quad (7)$$

Если уравнения (6) и (7) подставить в (4), то получим

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta CpdT - T \int_{298}^T \frac{\Delta CpdT}{T}$$

или окончательно:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta CpdT - T \int_{298}^T \frac{\Delta CpdT}{T}, \quad (8)$$

при этом ΔCp зависит от вида фазы вещества и его агрегатного состояния.

Общее условие протекания процессов в направлении достижения устойчивого равновесия определяется уравнением

$$\Delta Z < 0 \text{ при } T_{\text{пр}} = \text{const},$$

при этом константа скорости реакции K_p определится из уравнения:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta Z_r^0}{RT}, \quad (9)$$

где T — абсолютная температура,

R — газовая постоянная,

ΔZ_r^0 — значение термодинамического потенциала реакции при данной температуре.

Подсчет значений термодинамического потенциала для любой реакции определяется, исходя из известных величин термодинамического потенциала образования каждого химического соединения, входящего

в уравнение. Обозначая в общем виде уравнение химического взаимодействия



где A, B, R, S — химические соединения, a, b, r, s — соответствующие им коэффициенты, изменение термодинамического потенциала можно определить из уравнения:

$$\Delta Z_T = [r(\Delta Z_R) + s(\Delta Z_S)] - [a(\Delta Z_A) + b(\Delta Z_B)], \quad (10)$$

при этом изменение термодинамического потенциала для элементов принимается равным нулю.

Ниже приводятся графики значений функции ΔZ_T^0 для различных реакций взаимодействия основы инструментального материала Fe и WC, TiC с различными веществами, которые могут служить присадками к технологическим средам для уменьшения износа инструмента.

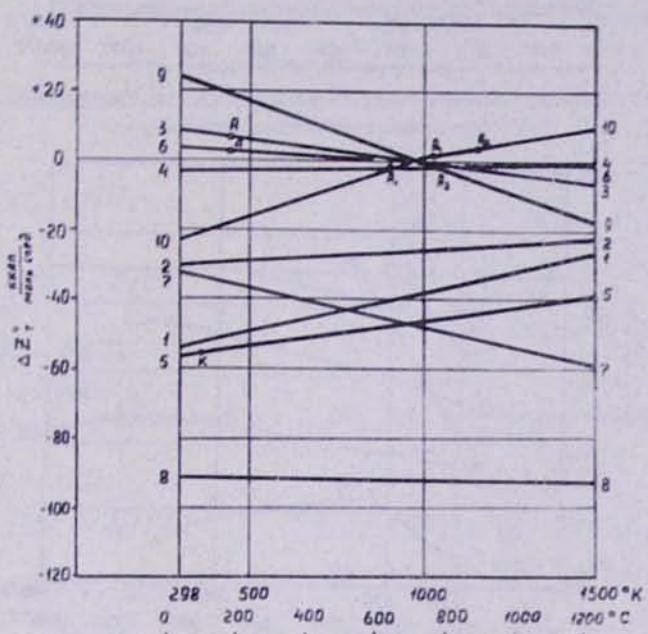


Рис. 1. Взаимодействие Fe и Fe_3C с продуктами термической диссоциации технологических сред.

- | | |
|--|---|
| 1. $Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow FeO$ | 6. $Fe + 3C \rightarrow Fe_3C$ |
| 2. $Fe_3C + O_2 \rightarrow 3Fe + CO_2$ | 7. $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ |
| 3. $Fe_3C + H_2O \rightarrow 3Fe + H_2 + CO_2$ | 8. $C + O_2 \rightarrow CO_2$ |
| 4. $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$ | 9. $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ |
| 5. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ | 10. $Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$ |

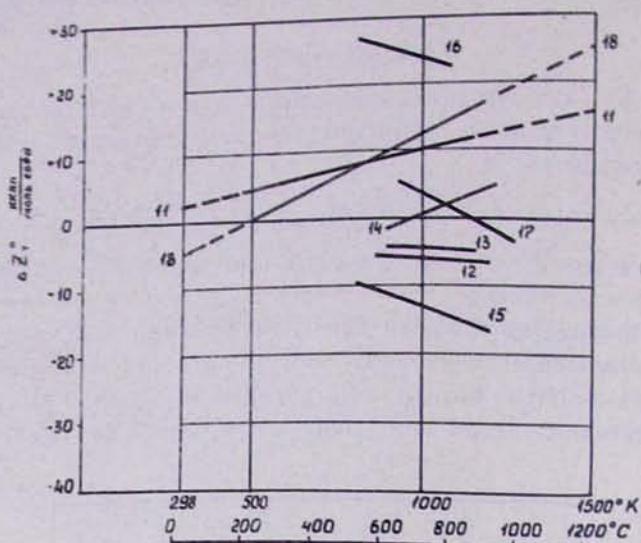


Рис. 2. Реакции, протекающие при насыщении азотом быстрорежущих инструментов в процессе резания.

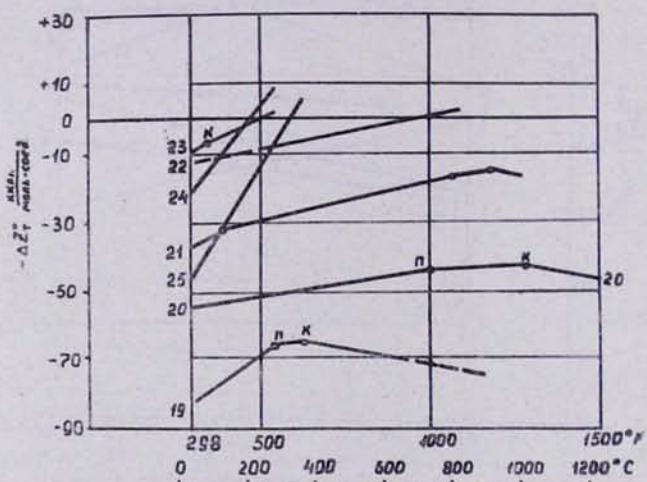


Рис. 3. Диссоциация соединений, содержащих S , Cl , и их взаимодействие с Fe .

- | | |
|--|---|
| 11. $2Fe + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow Fe_2N$ 12. $4Fe + NH_3 \rightarrow Fe_4N + \frac{3}{2} H_2$ 13. $2Fe_a + NH_3 \rightarrow Fe_2N + \frac{3}{2} H_2$ 14. $Fe_a + NH_3 \rightarrow Fe_a(N) + \frac{3}{2} H_2$ | 15. $Fe_3C + 2NH_3 \rightarrow Fe_3N + CH_4 + H_2 + \frac{1}{2} N_2$ 16. $2Fe_3C + 2NH_3 \rightarrow 6Fe + C_2N_2 + 3H_2$ 17. $Fe_3C + 2NH_3 \rightarrow HCN + Fe_3N + H_2$ |
|--|---|

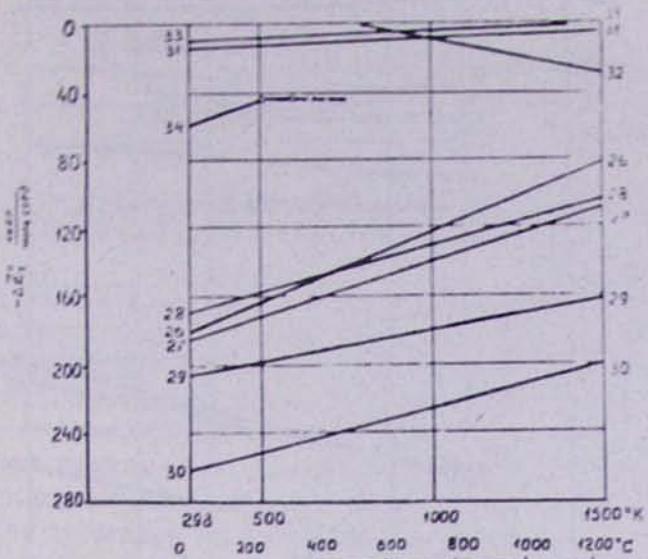


Рис. 4. Взаимодействие компонентов твердого сплава с продуктами термической диссоциации технологических сред.

- | | |
|---|--|
| 18. $N + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow NH_3$ 19. $Fe + \frac{3}{2} Cl_2 \rightarrow FeCl_3$ 20. $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_2$ 21. $Fe + S \rightarrow FeS$ 22. $Fe + 2S \rightarrow FeS_2$ 23. $C + 2Cl_2 \rightarrow CCl_4$ 24. $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ 25. $NH_4Cl \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + 2H_2 + \frac{1}{2} Cl_2$ 26. $3Co + 2O_2 \rightarrow Co_3O_4$ 27. $W + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow WO_3$ 28. $WC + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow WO_3 + C$ 29. $WC + 2O_2 \rightarrow WO_3 + CO$ 30. $WC + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow WO_3 + CO_2$ | 31. $W + C \rightarrow WC$ 32. $CoC + C \rightarrow Co + CO$ 33. $CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O$ 34. $W + \frac{5}{2} Cl_2 \rightarrow WCl_5$ 35. $2Al + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Al_2O_3$ 36. $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ 37. $3WC + 4Al \rightarrow Al_4C_3 + 3W$ 38. $Al_2O_3 + 2Ti \rightarrow Ti_2O_3 + 2Al$ 39. $\frac{5}{3} Al_2O_3 + 3Ti \rightarrow Ti_3O_5 + \frac{2}{5} Al$ 40. $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ 41. $Si + C \rightarrow SiC$ 42. $SiO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + Si$ 43. $2Ti + \frac{3}{2} SiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 + \frac{3}{2} Si$ 44. $2Ti + O_2 \rightarrow 2TiO$ 45. $3SiO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$ |
|---|--|

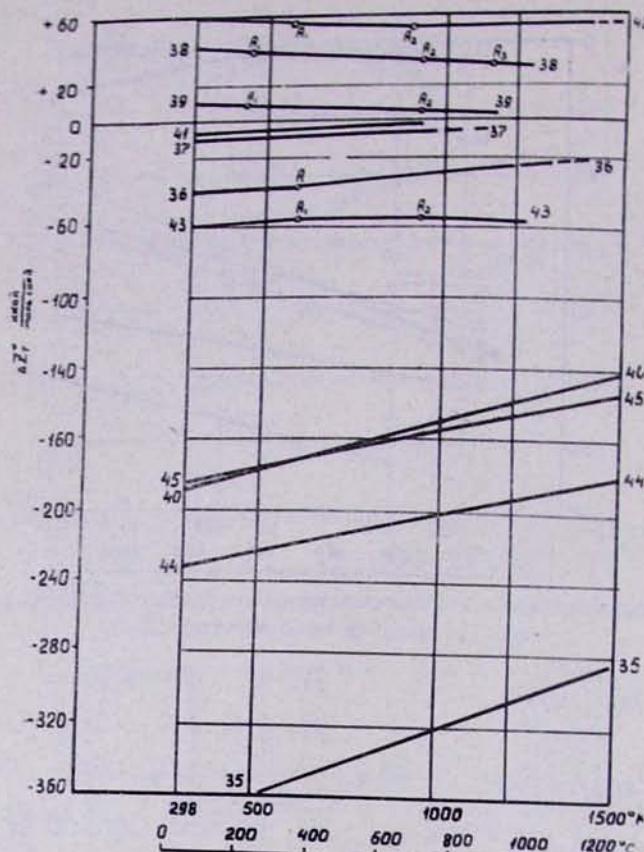


Рис. 5. Реакции, протекающие при наличии в зоне разогрева Al , Si , Ti

Анализ изменения величины ΔZ_r^* позволяет определить наиболее активную присадку.

Проведенный теоретический анализ дополняется экспериментальной проверкой взаимодействия технологической среды с инструментальными материалами [2].

В тех случаях, когда химическая активизация недостаточна ввиду низкого значения ΔZ° , целесообразно проводить электрическую, термическую или ультразвуковую активацию с целью вызвать достаточную эффективность положительных эффектов, способствующих повышению стойкости инструмента, улучшению чистоты обрабатываемой поверхности, снижению сил резания, улучшению процесса стружкообразования и стружкодробления.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Darken, Trans. AIMF, 1949, 180, 430.
 2. M. E. Вартанян, Э. А. Станчук, Г. С. Овсепян, Повышение стойкости режущего инструмента с помощью активизации технологических сред. «Промышленность Арmenии», № 9, 1973.