

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

*В данной статье показано, что полимерсодержащие СОТС оказывают определяющее влияние на формирование состояния приповерхностного слоя стали в процессе ее механохимической обработки: способствуют созданию благоприятного структурно-напряженного состояния, образованию остаточных напряжений сжатия, при обработке закаленных сталей в поверхностном слое создаются специфические структуры затрудняющие развитие трещин, улучшают микрогеометрию поверхности.*

*В работе было выделено ряд проблем. Среди них наиболее важная – выяснение действительного состава газообразных продуктов в результате превращения полимерной присадки СОТС в зоне резания и оценка взаимодействия химических элементов, входящих в состав газа, с поверхностью обрабатываемой заготовки.*

**Ключевые слова:** деформация и разрушение металла, адсорбционное понижение прочности, водород, трещина, пластическая деформация, хемосорбция, смазывающе-охлаждающая технологическая среда, поверхность металла.

### Введение

Тема данной статьи, как следует из ее названия – физическая химия поверхностей, образующихся при механической обработке детали. Напомним, хотя это достаточно очевидно, что мы всегда имеем дело с поверхностями раздела между двумя фазами и что в общем случае на свойства этой поверхности влияет изменения в любой из двух контактирующих фаз.

В соответствии с тремя состояниями вещества, применительно для нашего случая, можно выделить следующие типы поверхности раздела:

Газ – твердое тело;

Жидкость - твердое тело,

Твердое тело – твердое тело.

Необходимым общим условием стабильного существования поверхности раздела между двумя фазами является положительное значение свободной энергии образования поверхности раздела: будь она отрицательной или нулевой, даже случайные флуктуации одной из фаз вызвало бы непрерывное расширение поверхности вплоть до полного диспергирования одного материала в другом. Примером поверхности раздела, свободная энергия которой в расчете на единицу площади такова, что диспергирующим силам не оказывается какого-либо противодействия, являются поверхности раздела между разреженными газами, или двумя смешивающимися жидкостями.

Вместе с тем, даже в случае двух не смешивающихся контактирующих фаз, например твердых тел, присутствие третьего компонента, например жидкой или газовой среды, может так изменить свободную энергию межфазовой поверхности, что становится иногда возможным самопроизвольное взаимное проникновение. Понятно, что этот процесс зависит не только от физико-механических свойств контактирующих фаз, но и от уровня действия внешнего усилия и состояния поверхности контактирующих фаз.

Исходя из этого концептуального положения рассмотрим сначала как формируется поверхность обрабатываемой стали в процессе её механохимической обработки и каково её возможное влияние на эксплуатационные показатели изготавливаемых стальных дета-

лей, а затем сравним этот процесс с формированием поверхности стали в результате ее обработки в смазочно-охлаждающих технологических средствах (СОТС) нового поколения, содержащих полимерный компонент, которые изменяют механизм обработки переноса его в плоскость механохимическую.

**Обзор источников исследований и публикаций.** Известно, что для обычной механической обработки стали резанием в присутствии физически активных сред эксплуатационные параметры детали во многом зависят от состояния ее поверхности. Так, если поверхность железа подвергнуть сначала механической полировки, а затем электрополировке, то характерная для слоя Бейбли структура, сменится картиной, характерной для кристаллического металла или его окисла (Рис. 1а), что в свою очередь вызовет изменение физико-механических свойств материала, а значит и эксплуатационную долговечность детали [1,2]

Влияние предыстории на состояние поверхности связано также с существованием поверхностных дефектов. Известно [3,4], что реальные кристаллы не являются совершенными; они могут состоять из микрокристаллических доменов, ограниченных плоскостями скольжения, либо включать в нормальную кристаллическую решетку множество дефектов: избыточные и недостающие слои атомов и винтовые и ступенчатые дислокации. В некоторых случаях дислокации занимают до 20% объема кристалла, обычно число выходов дислокаций на поверхность составляет  $10^5 - 10^6 / \text{см}^2$ , а энергия, накопленная в них, превышает поверхностную энергию кристалла [5].

Все вышеуказанное показывает, насколько природа поверхности твердого кристаллического тела зависит от её предыстории.

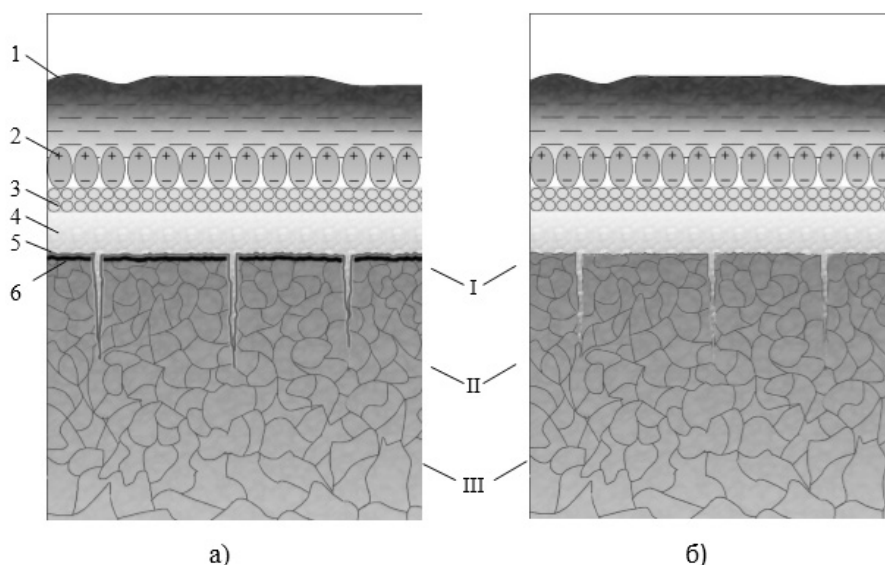
Кроме этого необходимо учитывать, что при механической обработке стали, съём режущим инструментом поверхностного слоя сопровождается не только объемными деформациями – он всегда связан с развитием новой поверхности [6]. Соответственно межатомные взаимодействия на этой обнажающей поверхности и особенно физико-химическое влияние окружающей жидкости или газовой среды приобретают важное, и во многих случаях, определяющее значение, и именно поэтому обработка твердых тел и материалов представляют собой не чисто механический, а и физико-химический процесс [7,8].

**Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы.** Вместе с тем, исследования в области резания металлов продолжают ограничиваться, в основном, изучением только физико-механических процессов и явлений составляющих процесс резания и исходя из анализа полученных результатов рассматривающих схему стружкообразования, определяют деформации, напряжения, силу, работу резания, и рассчитывают оптимальные режимы обработки. Очевидно, что установленные таким путем закономерности проявляются только в идеальных условиях, например, в случае глубокого вакуума, тогда как практически во всех других – в обработку металла резанием и давлением вмешиваются атмосфера и радикально вмешиваются различные составляющие СОТС [9,10].

**Постановка задачи.** Основной задачей работы является выяснение действительно состава газообразных продуктов в результате превращения полимерной присадки СОТС в зоне резания и оценка взаимодействия химических элементов, входящих в состав газа, с поверхностью обрабатываемой заготовки.

**Основной материал и результаты.** При использовании СОТС в механической обработке, когда имеют место высокие контактные давления между инструментом и обрабатываемым материалом, только наличие в СОТС поверхностно-активных компонентов (органических кислот, мыл, спиртов и др.), адсорбирующихся на новых, образующихся в процессе резания участках поверхности, в значительной мере обеспечивают их невытесняемость. Кроме этого, адсорбция компонентов СОТС и связанное с ней понижение свободной поверхностной энергии обрабатываемого металла резанием (или давлением) обеспечивают пластифицирование тончайшего поверхностного слоя вследствие понижения

поверхностного потенциального энергетического барьера, преодолеваемого дислокациями при их перемещении в приповерхностном слое. В итоге происходит не только снижение усилий механической обработки металла, но и одновременно с этим, формируются в его поверхностном слое специфические структуры, влияющие на работоспособность изделий в эксплуатационных условиях.



**Рис. 1. Поверхность металла в зоне резания после обработки:**  
**а) COTS; б) COTS с добавкой полимера.**

- 1, ● - Ионизированные пылевые частицы;
- 2, ● - Слой жирных молекул;
- 3, ● - Слой водяных молекул;
- 4, ● - Адсорбированный слой кислородных ионов и нейтральных молекул воздуха;
- 5, ● - Оксидный слой (до 0,1 мкм);
- 6, ● - Слой Бейблера (до 0,1 мкм);
- (I), ● - Область крупномасштабной деформации – до 5 мкм.;
- (II), ● - Область слабой деформации – до 60 мкм.;
- (III), ● - Металл, не затронутый поверхностными процессами.

Следует иметь в виду, что роль поверхностно-активных сред может быть двойкой. Например, когда формирование изделия необходимо осуществить путем технологической операции снятия с металлической заготовки приповерхностного слоя, роль активных жидких и газовых сред положительная. В этом случае, как уже отмечалось, влияние окружающей среды на процессы резания начинается с поверхности заготовки и способствует облегчению процесса деформации и разрушения. И, наоборот, влияние активной среды становится отрицательным, когда сформированное механической обработкой изделие эксплуатируется при совместном влиянии на него механических нагрузок и различных сред. В этих процессах, как в первом, так и во втором случае влияние среды начинается с поверхности: в первом – с поверхности обрабатываемой заготовки, а во втором – с поверхности эксплуатируемой детали. Однако, при механической обработке ищут способы усиления влияния среды, а при эксплуатации изделий наоборот, - ищут пути уменьшения

влияния окружающей среды, хотя механизм влияния среды и в первом, и во втором случае одинаков.

Таким образом, первичное, исходное влияние жидкой или газовой среды на процессы деформации и разрушения металла происходит на его поверхности.

Во многом определяющая роль поверхности в процессах влияния среды на энергосиловые параметры деформации и разрушения металла при резании связана с тем, что поверхность затрудняет перемещение (зарождение и размножение) дислокаций, и это влияние, благодаря дальнему действию упругих полей дислокации, обнаруживает весь приповерхностный слой на глубину по крайней мере порядка средних размеров дислокационных сегментов или даже заметно большую. Этим обстоятельством и определяется то, в какой мере пластичность оказывается «поверхностным» свойством: именно в этой мере, в какой приповерхностный слой указанной глубины определяет существенную долю общего сопротивления снимаемого слоя металла приложенным усилиям в процессе резания.

Во многих случаях помеха со стороны поверхности движению приповерхностных дислокаций обуславливается наличием внешней твердой пленки, например окисной (Рис. 1а), которая в соответствии с соотношением упругих констант, может оттеснять дислокации вглубь и вместе с тем препятствовать перемещению точек выхода дислокаций на поверхность.

В современных технологических операциях процесс резания, который представляет собой сложный комплекс физико-химических явлений (механических, тепловых, электрических, диффузионных и др.), происходящих при взаимодействии инструмента с материалом обрабатываемой детали в условиях больших контактных давлений и температур, осуществить без эффективных СОТС практически невозможно. Поэтому при разработке СОТС в ее состав, повышающий обрабатываемость металла, вводят различные поверхностно-активные вещества, которые путем обратимой физической адсорбции вызывают понижение прочности металла в связи с проявлением эффекта Ребиндера. Вклад этого эффекта в суммарные энергетические затраты на процесс резания достаточно весом. Однако, уже многие десятилетия попытки научного сообщества повысить результативность этого эффекта при механической обработке металлов не дают существенных положительных результатов.

Вместе с тем, достигнутые в последнее время важнейшие успехи в смежных областях науки повлекли за собой быстро углубляющееся понимание процесса разрушения твердого тела при влиянии на него различных жидких и газовых сред, что позволило предложить, разработать и внедрить некоторые составы СОТС нового поколения [11]. Высокая эффективность таких средств в одном случае достигается за счет применения при резании и шлифовании легкоплавких металлических смесей [7,12], а в другом – за счет введения в состав СОТС высокомолекулярных соединений [8,9,11].

Вероятно, высокая эффективность СОТС на полимерной основе [8] обусловлена принципиальным изменением механизма ее влияния на процессы деформации и разрушения металла, поскольку полимерный компонент СОТС в результате многостадийных пиролитических превращений, приобретает в зоне обработки химическую активность [8,9].

Такие химические превращения СОТС дали основания авторам назвать такую обработку механохимической (МХО) [10].

Именно группа явлений сопутствующих многостадийным преобразованиям макроцепи полимера до стадии низкотемпературной плазмы [8] по-видимому и формирует, при МХО физическое состояние поверхности (Рис. 1б) что являлось предметом данного исследования.

Среди разнообразия процессов и явлений, которые наблюдаются при МХО, особое внимание уделялось формированию поверхности обрабатываемого металла, и поскольку при МХО, впрочем также, как и при резании в обычных СОТС, от состояния поверхности, то есть от внутреннего строения кристаллов и их внешней формы, величины зерна, хими-

ческого состава, скопления остаточных напряжений, зависят не только энергетические затраты на процесс образования стружки, но и эксплуатационные характеристики деталей.

Здесь необходимо подчеркнуть, что познание законов такого исключительно сложного по своей многоплановости и экстремальности условий протекания процесса, каковым является процесс деформирования и разрушения металла в период его срезания с заготовки при непрерывном поливе жидкости с несколькими десятками растворенных и эмульгированных в ней компонентов, чрезвычайно затруднено не только по вышеотмеченным обстоятельствам, но также из-за отсутствия каких либо, пусть даже фрагментарных данных относительно соответствующего набора входных параметров (например, поля температур, давлений, концентраций, геометрии системы в зоне разрушения) без знаний которых бессмысленно строить какие бы то ни было теоретические модели.

Вместе с тем, в работе было выделено ряд проблем, решение которых, по нашему мнению, дает возможность продвинуться в правильном направлении. Среди них наиболее важная – выяснение действительного состава газообразных продуктов в результате превращения полимерной присадки СОТС в зоне резания и оценка взаимодействия химических элементов, входящих в состав газа, с поверхностью обрабатываемой заготовки.

Первоначально проводилась оценка устойчивости молекулярной массы полимерной присадки СОТС во время резания стали, поскольку такие данные могут подтвердить или опровергнуть тезис о пирополимерных превращениях присадки. Другими словами, если в процессе резания металла происходит снижение молекулярной массы полимерной присадки в СОТС, то это может быть свидетельством ее деструкции или деполимеризации и причины высокой эффективности полимерсодержащих СОТС следует искать именно в этом направлении.

Устойчивость полимерной присадки СОТС определяли в процессе сверления стали для чего через равные промежутки времени производился отбор полимера из СОТС с последующей оценкой ее молекулярной массы.

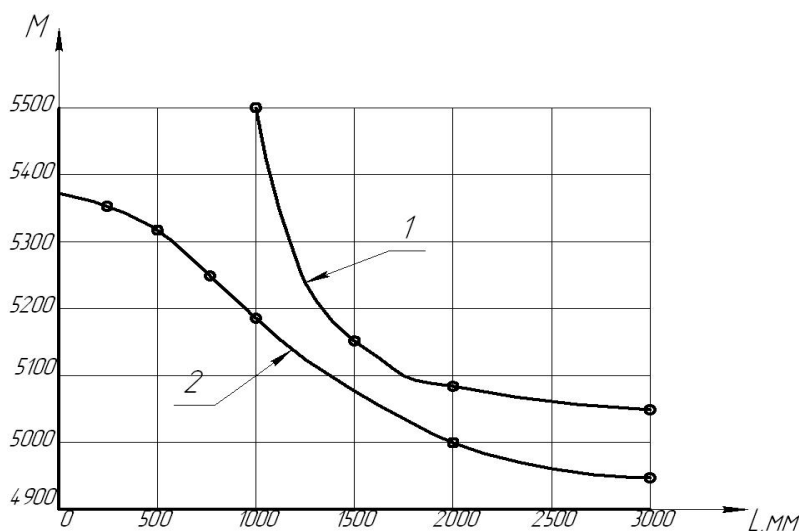
Как следует из полученных данных (Рис. 2) в процессе сверления молекулярная масса полимерной присадки СОТС (В работе исследовались полиэтилен(ПЭ) и полихлорвинил (ПВХ), которые нашли широкое применение в качестве добавок к промышленным составам СОТС и показали высокую эффективность) непрерывно снижается, т.е. в данном случае происходит деструкция макроцепей полимерной присадки.

В общем случае, механизм деструкции полимеров условно следует разделить на реакции деполимеризации или реакции последовательного отрыва мономерных звеньев от конца цепи, и реакции деструкции, обусловленные превращения заместителей [13,14]. В первом случае при расщеплении основной цепи полимера все еще сохраняются мономерные звенья, а во втором – заместители в основной цепи полимера полностью отщепляются с образованием летучих продуктов. Полученные результаты (Рис. 2) не дают возможности разделить эти процессы, идущие параллельно во время механической обработке. Поэтому, для выявления уровня влияния этих процессов проводился дифференциально-термический анализ, который осуществлялся посредством гравитермических исследований веса полимерной присадки, который измерялся в процессе ее нагрева, со скоростью 200°С в минуту от 20 до 1000°С.

Из полученных результатов (Рис.3) видно, что на дифференциальной кривой выхода летучих продуктов при термодеструкции полимера проявляется два максимума: при температурах 220 - 230°С и 450- 470°С. Сопоставляя результаты испытаний, представленные на рис. 2 и 3 можно видеть, что уже при низкой температуре ( $\approx 250^{\circ}\text{C}$ ), т.е. на начальном этапе механической обработки наблюдается максимум выхода летучих продуктов, т.е. уже на этом этапе происходят разрывы макроцепи полимера с образованием осколков и активных радикалов. В дальнейшем, с повышением температуры в зоне резания, наблюдается второй этап расщепления цепи, который характеризуется отщеплением заместителей с образованием летучих продуктов.

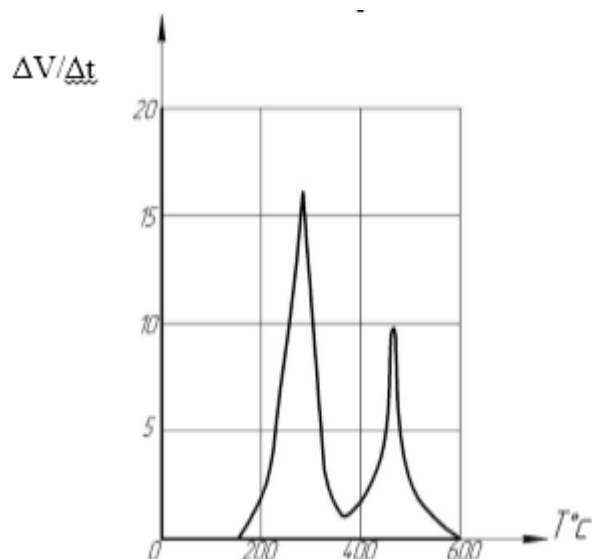
Из этих данных можно сделать вывод, имеющий определенное значение для практики: если полагать, что высокая эффективность СОТС на конечной стадии превращенный полимерной присадки связана с образованием летучих продуктов, то тогда с увеличением параметров механической обработки стали будет расти и выход летучих продуктов, вызванный ростом температуры в зоне обработки и термодеструкции полимерной составляющей СОТС, что приведет к увеличению эффекта от применения таких СОТС.

Следовательно, факт непрерывного снижения молекулярной массы полимерной присадки к СОТС и выход летучих продуктов в процессе резания является свидетельством того, что под влиянием комплекса специфических условий, протекающих в зоне обработки, происходят глубокие физико-химические превращения полимерных цепей, что в основном, и является ответственным за эффект облегчения обрабатываемости стали.



**Рис.2.** Изменение молекулярной массы (M) полимерной присадки ПЭ (1) и ПВХ (2) в СОТС в зависимости от глубины сверления (L) стали 9ХС (HRC 42...46),  $n=720$  об/мин  $S=0,2$  мм/об, сверло Р6М5 Ø 3 мм.

Состав газовой фазы, который образуется при деструкции полимера в условиях, моделирующих процесс резания т.е. в температурном диапазоне от 200 до 850°C и непосредственно в зоне резания при сверлении стали определяли на газовом хроматографе CHROM-5 (70°C, Рогарак-р, расход газа носителя 30 мл/мин.). Высокая чувствительность хроматографа позволяла идентифицировать газы в количестве не менее 10 моль.



**Рис. 3. Дифференциальная кривая выхода летучих продуктов ( $\Delta V/\Delta t$ ) при пиролизе**

Хроматографический анализ показал (Табл.1), что уже при температуре 220-230°C происходит интенсивное дегидрохлорирование полимера с образованием хлористого водорода, что согласуется с данными представленными на рис.3. Образование HCl становится возможным в связи отщеплением галогена и водорода у соседних звеньев макроцепи полимера [15]. Большая концентрация летучего продукта, который образуется из ПВХ уже при относительно низких температурах подтверждается также результатами других исследований [15,16].

**Таблица 1. Продукты пиролиза ПВХ в условиях непрерывного подъема температуры (200° в мин.)**

| Температура пиролиза, °C | Продукты пиролиза   | Количество молекул, % |
|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| 220 - 230                | Хлористый водород   | 99,5                  |
|                          | Бензол              | 0,2                   |
|                          | Другие углеводороды | 0,3                   |
| 450 - 470                | Этен                | 16,6                  |
|                          | Этан                | 7,6                   |
|                          | Пропан              | 4,7                   |
|                          | Бутан               | 1,6                   |
|                          | Водород             | 0,2                   |
|                          | Метан               | 0,1                   |
|                          | Другие углеводороды | 69,2                  |

При более высоких температурах процесс пиролиза приобретает автокаталитический характер [15,16] с образованием ионизированного водорода, хлористого водорода, свободных радикалов и ион-радикалов [17,18].

Таким образом термодеструкция ПВХ начинается при низких температурах и уже в области температур 220-230°C наблюдается максимальный выход хлористого водорода и образуется небольшое количество непредельных углеводородов.

При более высоких температурах (выше 400°C) происходит карбонизация, приводящая к образованию свободного углерода [17]. Таким образом на последнем этапе деструкции полимерной присадки входящей в состав СОТС образуется смесь высокоактивных

газообразных продуктов насыщенных и перенасыщенных углеводородов, водорода, жидких углеводородов и углеродистого остатка с высокой концентрацией углерода.

Результаты дифференциально-термического анализа полиэтилена наиболее распространенной присадки в СОТС, несколько отличается от ПВХ. В этом случае полимер термостойчив до температуры 290°C. При дальнейшем подъеме температуры молекулярная масса ПЭ снижается незначительно и адекватно этому растет и выход газообразных продуктов, но уже при температуре 350°C наблюдается интенсивное образование газообразных веществ.

Таким образом, на последних этапах пиролитических превращений ПВХ и ПЭ, определяемых температурным диапазоном, примерно 250 – 350°C, (что легко достигается в зоне резания), образуется максимальное количество водорода (хлористого водорода) и углерода – веществ, обуславливающих, высокую эффективность полимерсодержащих СОТС. Следует отметить, что полученные результаты согласуются с данными приведенными в работах [18,19].

Для определения состава газообразующих продуктов пиролиза полимерной присадки и изучения влияния каждого химического элемента или соединения, входящих в состав газовой смеси, на их трибологическую активность при механической обработке стали была спроектирована и изготовлена специальная вакуумная камера – приставка к токарному станку. Испытания в камере давали возможность: отбирать пробы газа, образующегося при механической обработке для хроматографического анализа и проводить механическую обработку стали в контролируемом газовом составе с автоматической записью крутящего момента.

Обрабатываемой заготовкой являлся трубчатый образец из стали 45 диаметром 38 мм. Устройство для измерения крутящего момента состоит из измерительного моста и усилительно-измерительной аппаратуры. В качестве измерительного элемента служит тензометрическая балка с наклеенными тензодатчиками.

Результаты хроматографического анализа газообразных продуктов, образующихся при пиролизе полиэтиленовой эмульсии и сверления стали в СОТС с добавкой эмульсионного полиэтилена (таблица 2) свидетельствуют о том, что кроме высококипящих фракций (поз. 8, 9 и 10), которые отсутствуют при сверлении, состав газовой смеси одинаков как при пиролизе, так и при сверлении.

**Таблица 2. Результаты хроматографического анализа газообразных продуктов.**

| №  | Пиролиз | Сверление |           | Время удерживания, в сек. | Продукты реакции |
|----|---------|-----------|-----------|---------------------------|------------------|
|    | ПЭ эм.  | ПЭ эм.    | ПЭ + вода |                           |                  |
| 1  | 17      | 16        | 17        | 17                        | метан            |
| 2  | -       | 28        | -         | 30                        | этилен           |
| 3  | 30      | 33        | 34        | 34                        | этан             |
| 4  | 99      | 96        | 105       | 96                        | пропилен         |
| 5  | 145     | -         | -         | 105                       | пропан           |
| 6  | 400     | 400       | 410       | 400                       | изобутен         |
| 7  | 1260    | 1280      | 1200      | 1290                      | ацетон           |
| 8  | 1650    | -         | -         | 1620                      | пентен           |
| 9  | 4380    | -         | -         | 4350                      | гексен           |
| 10 | 6690    | -         | -         | 6630                      | гексан           |

Отсутствие фракций пентана, гексена и гексана в газовой смеси, образующейся при резании, вероятно, следует связывать с каталитической активностью чистых поверхностей стали возникающих в процессе ее механической обработке.



Аналогичные данные получены также в опытах по пиролизу и сверлению стали в среде поливинилхлоридных эмульсий. Отличие состоит лишь в наличии в составах газовой фракции хлорсодержащих углеводородов.

В вакуумной камере исследовалось также влияние большинства компонентов газовой смеси, приведенных в табл.2. на параметры резания стали.

Механическая обработка образца осуществлялась в воздухе, вакууме ( $10^5$  мм.рт.ст.) и в химических соединениях, составляющих газовую смесь. Результаты этих исследований представлены на рис. 4, где показаны фрагменты записи крутящего момента, возникающего при сверлении стали в различных условиях.

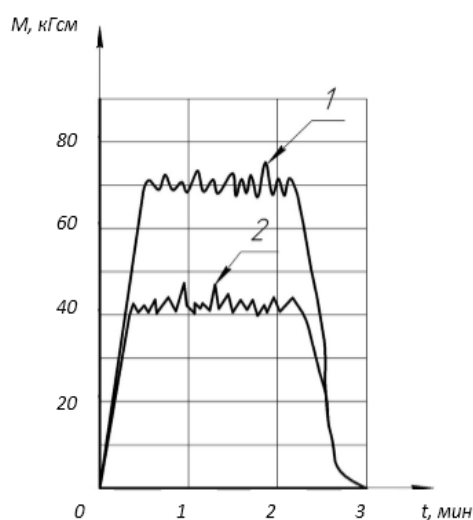
Анализ этих результатов позволяют сделать следующие выводы:

- крутящий момент при обработке не зависит от давления газа в камере (в которых проводились испытания) в интервале от 5 до 100 мм.рт.ст.;

- в ряду изученных химических соединений крутящий момент при сверлении практически не зависит от природы веществ;

- все изученные продукты деструкции полимерной присадки в СОТС в процессе сверления демонстрируют, по сравнению с воздухом и вакуумом, снижение крутящего момента, примерно, на 50-60%;

- среди соединений, образующихся при резании стали в атмосфере каждого из изученных газов, не обнаружено никаких веществ, которые бы не находились среди продуктов пиролиза исходной присадки.



**Рис. 4.** Значения крутящего момента (М), возникающего при сверлении стали в гермокамере в различных химических соединениях: 1 – вакуум; 2 – этилен, пропан, ацетон, бензол, толуол, четыреххлористый углерод.

При механической обработке стали в атмосфере ацетона, бензола, толуола, этилена, пропана, метана, пропилена, изобутана, гексана, пентена, нет высокомолекулярных непредельных углеводородов, что позволяет полагать, что такие соединения образуются в результате термомеханодеструкции исходных полимерных присадок, а не от каких-либо промежуточных продуктов.

Как известно, между величиной крутящего момента и характеристиками износа инструмента в более или менее широком интервале параметров резания наблюдается определенная линейная корреляция. Следовательно, любой из исследованных компонентов может быть ответственен за снижение износа инструмента при использовании СОТС с полимерной присадкой по крайней мере вдвое (Рис.4). С другой стороны, отсутствие какой-либо заметной зависимости крутящего момента от природы углеводородного газа указывает на единство природы элементарных актов, лежащих в основе трибохимического эффекта.

В связи с этим, можно допустить, что в зоне резания, вблизи режущей кромки, в условиях высоких температур, сдвиговых нагрузок и наличия экзoeлектронной эмиссии любой из исследуемых химических элементов может деструктировать до состояния химической плазмы с существенным преобладанием активных форм водорода и углерода (для ПЭ) и водорода, углерода и хлора (для ПВХ).

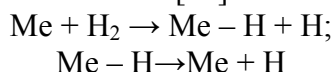
Вместе с тем органические вещества входящие в состав газовой смеси образующейся при механической обработке имеют различное химическое строение и свойства, а значит их влияние на процессы деформации и разрушения не могут вызывать одинаковый эффект (возможно для более тонкой оценки нужны более тонкие методы исследования). Поскольку факты свидетельствуют об обратном, то правомерен вывод о том, что газовая смесь является средой, представляющая собой на этапах пиролитических и механохимических превращений только промежуточный продукт, подвергаемый дальнейшим химическим преобразованиям. Подтверждением этому могут быть следующие результаты исследований.

Известно [18], что при контакте органической молекулы с нагретой металлической поверхностью (срезаемый слой металла) в зависимости от природы молекулы, состояния металлической поверхности и температуры, ее контакт может быть эффективным, либо не эффективным даже при очень высокой температуре (около 1900°C).

Например, при столкновении молекулы C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> с металлом (вольфрамом) нагретым до высокой температуры (1000°C), она прилипает к металлу одним из своих углеродных атомов, что приводит к локальному образованию карбида; другие атомы молекулы (водород) должны в этом случае немедленно перераспределяться между собой и вылететь в объем в виде более простых молекул (например H<sub>2</sub> в случае C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> и CO в случае CH<sub>3</sub>CHO и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>); свободные радикалы при этом не образуются [19].

В результате этого поверхность металла будет науглероживаться, реакция при этом замедляется, а затем и вовсе прекращается и поверхность станет полностью инертной. В тоже время поскольку при резании стали непрерывно образуются новые ювенильные каталитически активные поверхности, химические превращения на новых поверхностях будут происходить непрерывно. Таким образом, в данном случае прослеживаются механизм каталитических реакций на конечном этапе которых образуется водород.

Способность поверхности сильно нагретых металлов генерировать в объем свободные атомы известна со временем ранних работ Ленгмюра на основе которых был создан один из простых методов получения атомарного водорода в малых количествах. В этом случае процесс идет по двухстадийной схеме [21]:



На возможность протекания аналогичного процесса при механохимической обработке, дает основание тот факт, что в этот процесс вмешивается непрерывно обнажающаяся в результате механической обработки ювенальная поверхность.

Изучение хемосорбции и простых химических реакций на поверхности металлов, подвергнутых ультравакуумной очистке (10<sup>-10</sup> мм.рт.ст.), показало [22], что при этом достигается весьма значительное повышение химической активности молекул. Хемосорбция водорода, азота и кислорода и диссоциация на атомы уже при температуре жидкого воздуха - 188°C (в некоторых случаях и при температуре сжижения водорода - 253°C) протекает очень быстро, практически без энергии активации.

В нашем случае атомы чистой поверхности металла ведут себя так, как если бы каждый из них обладал одной, или более свободной валентностью [21]. На модельном языке химии скорее следует говорить об образовании между поверхностными атомами решетки большого числа дополнительных непрочных связей, легко разрывающихся при адсорбции. Дальнейшие исследования подтвердили это предположение.

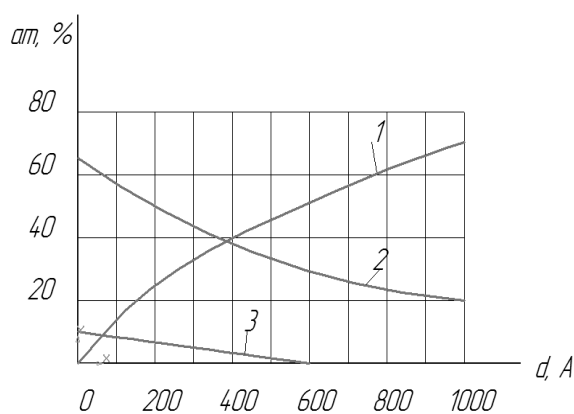
Методом ОЖЕ – спектроскопии исследовалась поверхность металла после точения в полимерсодержащих СОТС. Анализ результатов, полученных в результате исследования поверхности металлов (СТ 45, Fe, Ti, Co, Ni, Mo) после их обработки в полимерсодержащих СОТС показал (рис. 5), что поверхность всех исследованных металлов практически полностью покрыта атомами углерода, концентрация которого постепенно убывает по мере удаления от поверхности.

В то же время, результаты спектрального анализа поверхности стали после резания в СОТС с добавкой полимера свидетельствуют о том, что на ней кроме углерода, содержится большая концентрация водорода [8]. Следовательно, на обнажающейся каталитически активной поверхности обрабатываемого металла в результате контакта органических соединений, входящих в состав газовой смеси, происходит химическая реакция с образованием водорода и углерода.

Таким образом полученные результаты позволяют полагать, что при механохимической обработке металла в зоне резания (вблизи режущей кромки инструмента) под влиянием высокой температуры и сдвиговых нагрузок происходит деструкция макроцепи полиэтилена входящего в состав СОТС с образованием газовой смеси, состоящей из химических элементов, содержащихся в макроцепи полимера, в различных сочетаниях водорода и углерода от C, до C<sub>70</sub>. Если в качестве присадки к СОТС применяется ПВХ, то в состав смеси добавляется еще и соединение хлора.

Следовательно, непрерывное образование новой, ювенильной поверхности в процессе резания, обладающей высокой каталитической способностью, приводит к непрерывному катализу на этой поверхности химических элементов из газовой фазы с образованием химической плазмы, содержащей в активной форме атомы, входящие в состав полимерной присадки в СОТС. Процесс образования плазмы может ускоряться в результате столкновения химических элементов с электронами, эмиссия которых происходит в результате разрушения металла.

Возникающий на последней стадии физико-химических процессов водород, как известно [17,18], наиболее сильно из всех химических элементов облегчает процессы деформации и разрушения, что и обеспечивает чрезвычайно высокую эффективность СОТС на полимерной основе.



**Рис. 5.** Распределение химических элементов в поверхностном слое стали 45 твердостью HRC 42 после точения полимерсодержащей СОТС на основе ПЭ: 1 – железо; 2 – углерод; 3 – кислород. Режим обработки: резец ВК – б:  $v=8,3 \text{ с}^{-1}$ ,  $t=0,8 \text{ мм}$ ,  $s=0,1 \text{ мм/об}$ . Перед ОЖЕ – спектроскопией образцы подвергли ультразвуковой очистке в течении 7 мин и последующей выдержке в инертной атмосфере при  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 30 мин.

Различное состояние водорода в металле изменяет характер его адсорбции и поэтому может приводить к различному влиянию на процессы деформации и разрушения металла. Например, адсорбция водорода в виде H<sub>2</sub> не оказывает значительного влияния на прочностные характеристики и обрабатываемость металла [23], тогда как наибольшее влияние

вызывают ионы Н<sup>-</sup>. Водород в виде Н<sup>+</sup> хотя и изменяет прочностные свойства в меньшей степени, чем Н<sup>-</sup>, однако при ионизации водорода отрицательных ионов образуется значительно меньше, чем положительных. Так, например, при потенциале ионизации 180 эв на каждый положительный ион водорода возникает всего  $0,1 \cdot 10^{-4}$  отрицательных [24,25]. Поэтому суммарный эффект от влияния Н<sup>+</sup> получается значительно большим, чем от Н<sup>-</sup> [26].

Следует иметь в виду, что прочность зависит не только от формы состояния водорода, но и от состояния поверхности деформируемого материала, поскольку поверхность одного и того же металла в связи с ее мозаичностью в отдельных микрообластях, обладает различными свойствами. Так, например, не все атомы на поверхности твердого тела находятся в одинаковых условиях; те из них, которые на острых выступах и шероховатостях, богаче энергией, чем атомы с нормальным числом ближайших соседей, и, следовательно, обладают избыточной поверхностной энергией и относительно высокой подвижностью. Кроме того, поскольку при наличии выступов микроскопического и молекулярного масштаба реальная площадь первоначального контакта между зернами мала, весьма вероятно, что даже при слабом внешнем давлении режущей кромки инструмента развиваются локальные давления, превышающие предел текучести, в результате чего микровыступы подвергаются пластической деформации. А уже при более высоком давлении в точках контакта передней и задней поверхности инструмента с металлом, локальная температура легко достигает температуры плавления обрабатываемого металла и возможно образование довольно глубокого и практически аморфного слоя (Рис. 1а) [27].

Таким образом, в связи со значительным различием физических, химических и механических свойств поверхности обрабатываемого материала, и режущего инструмента, а также химического состава СОТС, катализ образующихся продуктов на обнажающейся поверхности и образование водорода будет происходить с различной интенсивностью, а значит и эффективностью СОТС.

Что касается углерода, который накапливается в процессе механической обработки на поверхности режущего инструмента, то он, с одной стороны, играет роль смазки, разделяя трущиеся поверхности, а с другой, диффундируя в режущие кромки инструмента, повышает их износостойкость за счет образования твердых карбидных фаз [28].

Таким образом, формирование состояния поверхности, которая образуется в процессе резания полимерсодержащих СОТС, происходит в результате сложного комплекса физико-химических явлений (механических, тепловых, электрических, адсорбционных, диффузионных и др.), которые сопровождают взаимодействие инструмента с обрабатываемым металлом в условиях больших контактных давлений, температур и влияния активных форм водорода, и углерода (для ПЭ) или хлористого водорода, водорода и углерода (для ПВХ). Разнообразие сложных физико-химических явлений и процессов протекающих в зоне механохимической обработки стали во многом и определяет степень проявления эффекта от применения полимерсодержащих СОТС, что открывает возможность гибко варьировать условиями, в которых осуществляется обработка, управлять как в направлении усиления полезных, так и ослабления отрицательных факторов обуславливающих эффективность механохимической обработки.

Поскольку процесс резания принято считать процессом превалирующего пластического деформирования в энергетическом балансе которого до 90% и более приходится именно на работу пластической деформации срезаемого слоя, то и высокую эффективность полимерсодержащих СОТС следует отнести на счет их большого влияния на эту деформацию, а также на формирование приповерхностного слоя обработанного материала. В связи с этим представляет интерес выяснить механизм влияния различных форм состояния водорода именно на протекания пластической деформации.

Известно, что свойства поверхностного слоя начинают формироваться в зоне опережающего упрочнения (Рис.6). Сопутствующая ему пластичная деформация при контакте с

задней поверхностью резца вносит дополнительный вклад в общее упрочнение обработанной поверхности.

Поскольку при механохимической обработке водород снижает усилие резания и облегчает протекание процесса деформирования и разрушения [8,9], то в результате этого происходит улучшение качества поверхности (Рис.7) и снижение микротвердости (Рис. 8, табл.3).



Рис.6 Структура пластически деформированной зоны стали 9ХС (увеличение 100)

Характерным для полученных данных является то, что хотя введение полимера в жидкость приводит к снижению микротвердости на поверхности стали после механической обработки, однако уже на глубине, примерно, 10 мкм микротвердость после обработки с полимером становится больше, чем в среде без полимера

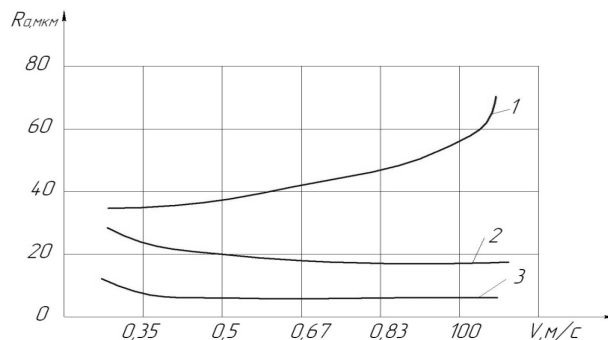


Рис. 7. Изменение шероховатости (Ra) обработанных образцов из стали 9ХС (HRC 46...49) от скорости точения ( $v$ ): 1 – в воде; 2 – в газообразном водороде; 3 – в воде с добавкой ПВХ (1,5%). Режимы резания:  $S=0,25$  мм/об,  $t=1$  мм: резец Т15К6.

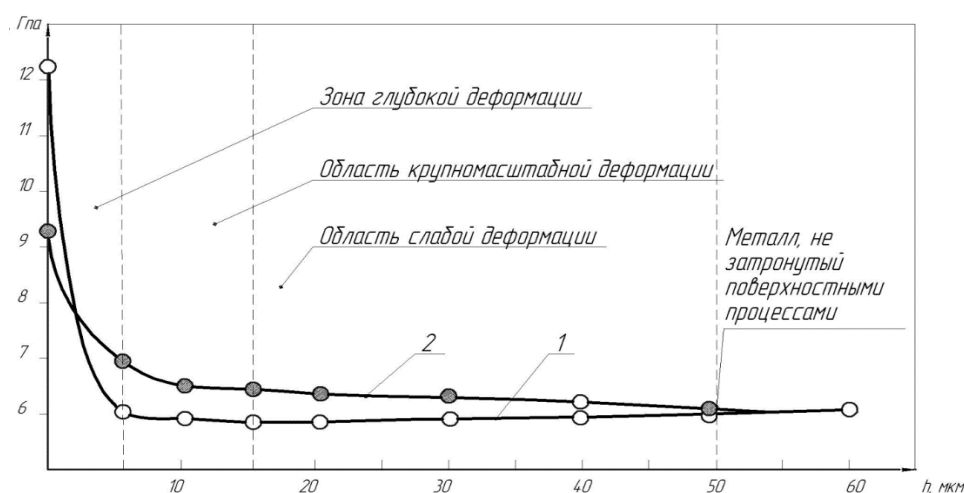


Рис. 8. Микротвердость  $H_v$ , после механической обработки стали (точения):

1 – в СОТС; 2 – в СОТС с добавкой полимера

Причем повышение микротвердости сохраняется на сравнительно большом расстоянии от поверхности (35 мкм). Аналогичный характер распределения  $H_{\mu}$ , имеет место и для других структур, хотя по величине микротвердости наблюдается большое различие.

Например, при точении стали 9ХС различной твердости в различных средах, в поверхностном слое образцов образуются упрочненные слои различной глубины (Табл.3 и 4). На стали сорбитной (HRC 38-37), и тростиной структуры (HRC 38-37) глубина упрочненного слоя достигается 35-40 мкм и в микроструктуре обнаруживаются пластически деформированные слои более высокой микротвердости по сравнению с сердцевиной образца. В образцах из стали мартенситной структуры (HRC 57...64), образуются нетравящиеся белые слои глубиной до 10 мкм. Глубина упрочненных слоев при точении с увеличением подачи возрастает от 3 до 10 мкм. Они представляют собой карбиды, остаточный аустенит, размер частиц которого на порядок меньше по сравнению с обычной закалкой, и сильно дисперсный мартенсит [29,30]. Механизм воздействия водорода и других активных низкомолекулярных углеводородов, образующихся в результате деструкции полимерной составляющей, на формирование белых слоев пока неясен и требует отдельных исследований.

**Таблица 3. Микротвердости  $H_{\mu}$  (ГПа) на поверхности стали 9 ХС после точения в различных средах**

| Твердость<br>HRC | Среда |               |                           |                |
|------------------|-------|---------------|---------------------------|----------------|
|                  | Вода  | Масло<br>и-12 | Вода + 1,5%<br>латекс ПВХ | И – 12+1.5% ПЭ |
| 63...64          | 14.1  | 10.8          | 12.4                      | 8.3            |
| 57...58          | 12.1  | 7.5           | 9.7                       | 5.3            |
| 36...37          | 7.5   | 5.9           | 5.1                       | 4.8            |
| 10...32          | 4.8   | 4.6           | 4.5                       | 4.2            |

Вместе с тем, при обработке закаленных дисперсно-упрочняемых сталей, дополнительное упрочнение, по-видимому, происходит в результате накопления большого числа дислокаций, движение которых тормозится локальными выделениями [31,32].

Таким образом, формирование микрорельефа обработанной поверхности при резании в полимерсодержащих СОТС следует рассматривать как результат одновременного проявления различных механизмов: пластической деформации у вершины движущейся трещины, ее ветвления и пластической деформации происходящей при трении задней поверхности инструмента с обрабатываемой поверхностью [34]. На интенсивность протекания этих процессов активное влияние оказывают низкомолекулярные продукты, образующиеся при деструкции полимерной компоненты СОТС.

Одной из основных физико-механических характеристик состояния поверхности, формируемого механической обработкой, является также знак и величина остаточных напряжений.

Так, шлифование стали сорбитной структуры в полимерсодержащей СОТС вызывает в поверхностных слоях образцов остаточные напряжения сжатия (рис.9), в то время как шлифование в СОТС без полимерной добавки – остаточные напряжения растяжения, ухудшающие работоспособность, в частности, сопротивление усталости [30].

Возникновение растягивающих напряжений свидетельствует об уменьшении в поверхностных слоях удельного объема металла, которое может иметь место, например, при отпуске. При шлифовании в полимерсодержащей СОТС остаточные напряжения сжатия возникают в связи с увеличением наклепа (степени деформации), насыщения углеродом и другими элементами, что, наоборот, приводит к увеличению удельного объема обрабатываемого металла.

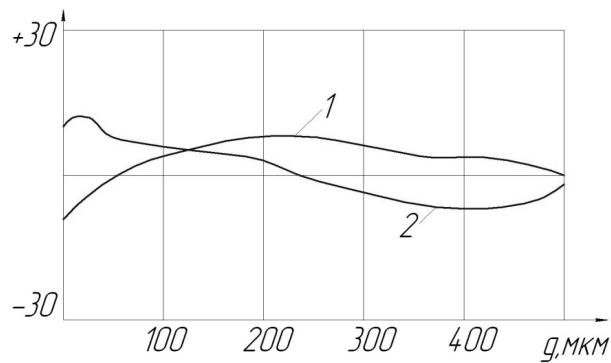


Рис. 9. Эпюра остаточных напряжений первого рода после шлифования образцов из стали 9ХС (УНС 36...38) в: 1-воде с добавкой ПВХ (1%); 2-воде.

Шлифование в воде по сравнению со шлифованием в полимерсодержащей СОТС сопровождается более значительной температурой и давлением в зоне контакта абразивный круг – деталь. При этом растет структурная неоднородность, увеличивается количество остаточного аустенита, образовавшегося в результате вторичной закалки, а увеличение блоков мозаики в поверхностных слоях образцов после шлифования в воде, по-видимому, вызвано отпуском стали (табл. 4).

Таблица 4. Тонкая кристаллическая структура стали после шлифования в различных средах.

| Сталь                 | Среда                     | Величина блоков, нм | Искажения второго рода, дельта % , $10^8$ | Количество остаточного аустенита, % |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|---|-------------------------------------|
| 9ХС<br>НРС<br>36...38 | вода                      | 26,67               | 3,70                                      | 5                                   |
|                       | вода + латекс<br>ПВХ (1%) | 16,40               | 1,05                                      | не обнаружен                        |

Если увеличение блоков мозаики в основном можно объяснить влиянием более высокой температуры, возникающей в зоне обработки при шлифровании в воде по сравнению со шлифованием в полимерсодержащей СОТС, то на рост искажений второго рода оказал влияние не только температурный фактор, но и более высокий уровень механических напряжений в приповерхностных слоях материала.

#### Выводы.

Таким образом, полимерсодержащие СОТС оказывают определяющее влияние на формирование состояния приповерхностного слоя стали в процессе ее механохимической обработки: способствуют созданию благоприятного структурно-напряженного состояния, образованию остаточных напряжений сжатия, при обработке закаленных сталей в поверхностном слое создаются специфические структуры затрудняющие развитие трещин, улучшают микрогеометрию поверхности.

В целом, механохимическая обработка создает такое структурно-напряженное состояние на поверхности стальных деталей, которое способствует повышению их работоспособности во время эксплуатации [11].

В заключении необходимо отметить, что все вышеизложенные представления о процессах и явлениях, наблюдаемых в поверхностном слое материала при его деформации и разрушении в активных средах, соблюдаются в том случае если дефекты материала имеют выход на внешнюю поверхность деформируемого тела, а в кинетическом процессе развития новой поверхности микротрещины она успевает покрываться адсорбционным слоем поверхностно-активных молекул. Только в этом случае развитие деформации и разрушение будет происходить при меньшем напряжении.

## Литература

1. Г.В.Карпенко, Р.И.Крипякевич. Влияние на водородоживания в процессе деформации стали на ее механические свойства. // ФХММ,-Киев.-Наук.думка-№5, -1977-с.75
2. I.I.Trillat., CR 224,1102 (1947)
3. W.J.Dunning, in Adhesion, Eley D.D., ed, Oxford University Press, 1961
4. A.W.Adamson, American Society of testing and materials, Special Technical Publication №340, 1962, p.32
5. J.E.Bailey, P.V.Hirsch, Phil.Mag.,5 , 485 (1960)
6. В.И.Лихтман, Е.Д.Щукин, П.А.Ребиндер. Физико-химическая механика материалов, изд. Ан СССР, М., 1962, с.303
7. Е.Д.Щукин, Л.С.Брюханова, З.М.Полукарова, Н.В.Перцов, ФХММ, Киев, Научна Думка, 12, № 4, 1976, с.43
8. А.И.Сошко, В.А.Сошко. Смазочно-охлаждающие средства в механической обработке металлов. Изд. Олди-плюс, Херсон, 2008, 2, с.388
9. А.И.Сошко. Механохимическая обработка металлов. Полимеры в технологических процессах обработки металлов.- Киев, 1977, с.16
10. А.И.Сошко, Я.Е.Шкарапата, О некоторых закономерностях влияния полимерсодержащих технологических составов на обработку металлов резанием, ФХММ, К.Изд. Наукова Думка, № 5, 1985, с.89
11. Справочник. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием, под ред. Энтелиса С.Г. – Машиностроение. М. – 1986, с. 352
12. Е.Д.Щукин. Понижение поверхностных энергий и изменения механических свойств твердых тел под влиянием окружающей среды, ФХММ, Киев, Изд. Наукова Думка, № 3, 1986, с.19
13. W.G.Oakes, R.V.Richards, Soe. 1956, с.3929
14. Химические реакции полимеров. Под редакцией Е.Феттеса, перевод с английского, Изд. Мир, М., Т.2, 1967, с.519
15. С.В.Havens, Ref. 43 , p.107
16. А.С.Кенуон, Ref. 43 , p.69
17. Р.Е.Bertsch Rubb. Norld. 1961, 144, p.33
18. Lenoiz Rech aeronaut, 1953, №36, p.36
19. P.Le Goff, M.Letort, R.Acad.Sci., 239, 1954, p.970
20. P.Le Goff, M.Letort, J.Chen.Phys., 54, 1957, p. 103
21. С.З.Рачинский. Теоретические основы контактного анализа, ч. 1-2, М. изд. АН СССР, 1936, с. 179
22. С.З.Рачинский сб. Строение вещества и спектрокопия, М., Изд. АН СССР, 1960, с.277
23. И.И.Василенко, М.Г.Хитаршвили. Влияние газообразного водорода на прочность стали, Физико – химическая механика материалов. - № 2, 1969, 178 с
24. А.Энгель, М.Штейнбек, Физика и техника электрического разряда в газах, изд. НИИП СССР, 1935, с. 117
25. А.Энгель, Ионизированные газы, Физматгиз, 1959, 173 с
26. В.П.Грановский, Электрический ток в газе, т.1, Техиздат, 1952, с.77
27. Ф.П.Боуден, Тейбор, Трение и смазка, М., Машигиз, 1960, с. 173
28. Э.А.Станчук, А.И.Сошко Повышение стойкости режущих инструментов диффузионным насыщением в процессе работы. Труды Николаевского кораблестроительного института 1981, 174, с.56
29. Развитие науки о резании металлов. Под ред. Н.Н.Зорева, Г.И.Грановского, М.Н.Ларина. М., Машиностроение, 1967, 416с.
30. Ю.Н.Бабей. Физические основы импульсного упрочнения сталей и чугуна, - Киев, Наук.Думка, 1988. – 246с
31. О.З.Бокштейн. Строения и свойства металлических сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – с.367
32. М.В.Захаров, А.М.Захаров. Жаропрочные сплавы. – М.: Металлургия, 1972, - с. 273
33. Л.С.Фризель. Наклеп и распространение трещин. Атомный механизм разрушения. – М.: Металлургия, 1967. – с.286



УДК 621.7\9

Сошко В.А., к.т.н., доцент,  
Сімінченко І.П., старший викладач.  
Херсонський національний технічний університет

### ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТАНУ ПОВЕРХНІ СТАЛІ В ПРОЦЕСІ МЕХАНОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ

*В даній статті показано, що полімервмісні МОТЗ роблять визначальний вплив на формування стану приповерхневого шару сталі в процесі її механохімічної обробки: сприяють створенню сприятливого структурно-напруженого стану, утворенню залишкових напружень стиску, при обробці загартованих сталей в поверхневому шарі створюються специфічні структури ускладнюють розвиток тріщин, покращують мікрогеометрію поверхні.*

*В роботі було виділено ряд проблем. Серед них найбільш важлива - з'ясування дійсного складу газоподібних продуктів в результаті перетворення полімерної присадки СОТС в зоні різання і оцінка взаємодії хімічних елементів, що входять до складу газу, з поверхню оброблюваної заготовки.*

**Ключові слова:** Деформація і руйнування металу, адсорбційне пониження міцності, водень, тріщина, пластична деформація, хемосорбція, смазующе-охолоджуюча технологічна середу, поверхню металу.

UDC 621.7\9

Soshko VA, Ph.D., Associate Professor,  
Siminchenko IP, Senior Lecturer.  
Kherson National Technical University

### FEATURES OF THE FORMATION OF THE STATE OF SURFACE STEEL DURING MECHANOCHEMICAL TREATMENT

*In this paper, it is shown that polymer-SOTS have a decisive influence on the formation of the state of the surface layer of the steel during its mechanochemical treatment: help to create a favorable structurally stressed state, the formation of residual compressive stresses in the processing of hardened steel in the surface layer are specific structures impede the development of cracks, improve the surface microgeometry.*

*The paper has been allocated a number of problems. Among them, the most important - finding the actual composition of the gaseous products from the conversion of the polymer additive SOTS in the cutting area, and evaluation of the interaction of the chemical elements that make up the gas with the surface of the workpiece.*

**Keywords:** Deformation and fracture of metal adsorption decrease in strength, hydrogen, crack, plastic deformation, chemisorption, lubricating and cooling the process fluid, the surface of the metal.