

ИНИЦИИРОВАНИЕ И САМОУСКОРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ

Сошко В. А., Симинченко И. П., Ляшков В. С.

Рассмотрены вопросы выделения водорода из поверхностно-активной среды на поверхности обнажающихся сил связей деформируемого металла. Также затрагивается проблема транспорта водорода в объем металла. Устанавливается роль образования трещин как фактора, инициирующего химические превращения поверхностно-активной среды. Показан механизм химической активации поверхностно-активной среды с образованием на конечном этапе в активных формах водорода и углерода и ограниченность общепринятой теории адсорбционного понижения прочности деформируемого металла в поверхностно-активной среде.

Розглянуто питання виділення водню з поверхнево-активного середовища на поверхні оголених сил зв'язків деформованого металу. Також порушується проблема транспорту водню в об'єм металу. Встановлюється роль утворення тріщин як чинника, що ініціює хімічні перетворення поверхнево-активного середовища. Показано механізм хімічної активації поверхнево-активного середовища з утворенням на кінцевому етапі в активних формах водню і вуглецю і обмеженість загальноприйнятої теорії адсорбційного пониження міцності деформованого металу в поверхнево-активному середовищі.

In this article questions of allocation of hydrogen from the surface-active environment on a surface of being bared forces of communications of deformable metal are considered. Also the issue of transport of hydrogen in metal volume is touched. The role of formation of cracks, as the factor initiating chemical transformations of the surface-active environment is established. The mechanism of chemical activation of the surface-active environment with education at a final stage in active forms of hydrogen and carbon and limitation of the standard theory of the adsorptive fall of durability of deformable metal in the surface-active environment is shown.

Сошко В. А.

канд. техн. наук, доц. ХНТУ

Симинченко И. П.

ст. преп. ХНТУ
siminchenko@gmail.com

Ляшков В. С.

ассистент ХНТУ

УДК 621.7.9

Сошко В. А., Симинченко И. П., Ляшков В. С.

ИНИЦИИРОВАНИЕ И САМОУСКОРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ

Многочисленными исследованиями установлено, что механические свойства твёрдых тел различной физико-химической природы – кристаллических и аморфных, сплошных и пористых, с металлическим, ковалентным, ионным и молекулярным строением – могут существенно снижаться под влиянием жидкой или газовой среды [1–6]. Эти изменения очень разнообразны и связаны как с химическим взаимодействием, так и с обратимым физико-химическим влиянием среды.

В первом случае эффект от влияния среды на процессы деформации и разрушения твёрдого тела значительно больше, однако из-за их высокой химической агрессивности использование таких сред в промышленных технологических процессах не имеет перспектив. Поверхностно-активные среды, по сравнению с химически активными не создают больших проблем для их применения в промышленных технологиях и в связи с этим являются основной смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) на водной и масляных основах. Сегодня без таких технологических средств не обходится ни одно промышленное предприятие, осуществляющее механическую обработку металлов резанием и давлением.

Изменение механических свойств твёрдого тела под влиянием поверхностно-активной среды (жидкой или газовой) – прочности, деформативности, долговечности под нагрузкой – связывают обычно с ее адсорбцией, вызывающей облегчение развития новых поверхностей вследствие снижения свободной поверхностной энергии деформируемого твёрдого тела на границе с окружающей средой (эффект Ребиндера) [7], что являлось и является предметом широкого изучения в ряде работ сотрудников и последователей П. А. Ребиндера.

Целью данной работы является исследование процессов резания с использованием полимерсодержащих смазочно-охлаждающих технологических средств, в частности выделение водорода из поверхностно-активной среды на поверхности обнажающихся сил связей деформируемого металла, а также процесс переноса водорода в объем металла при малых режимах резания.

Теоретически обоснованные и подтвержденные практикой представления о физической природе снижения механических свойств материалов под влиянием таких сред позволили определить пути отыскания наиболее эффективных способов управления силами сцепления в твёрдых телах при оптимальном сочетании механических взаимодействий и физико-химических факторов, создающихся поверхностно-активной средой или малыми адсорбирующимися добавками [8, 9].

И, тем не менее, несмотря на достигнутые успехи в разработке теоретических концепций о механизме явлений, наблюдаемых в процессах, вызывающих понижение прочности твёрдого тела при его контакте с поверхностно-активной средой, имеются некоторые противоречия в трактовке механизма и он, безусловно, нуждается в дальнейших исследованиях, проработке и апробации [8, 10–14]. Так, например, рассмотрим ситуацию на растущей микротрещине, относящейся к основным закономерностям и особенностям источника процесса разрушения.

Пусть микротрещина имеет форму острой клиновидной щели с устьем, сходящим до межатомного расстояния. Эта точка зрения была высказана П. А. Ребиндером [1], она оказалась плодотворной и в последующем не оспаривалась [15]. Каждую из полостей трещины считаем в целях упрочнения плоским участком, на всем протяжении которого проложены нескомпенсированные силы межатомного взаимодействия. Вершину сходящихся до межатомного расстояния полостей (берегов) микротрещины можно считать ее тупиковой частью,

геометрические параметры которой зависят от вида химического элемента составляющего металл, системы ее кристаллической решетки, структурного состояния, температуры и высота этой щели не будет превышать нескольких ангстрем. Если предполагаемая конфигурация микротрещины близка к реальной, а как уже отмечалось такая модель не оспаривается, то химические соединения, составляющие жидкую среду, в которой отсутствуют свободные атомы, по своим геометрическим параметрам не смогут достигнуть тупика микротрещины, а значит и влиять на акты разрыва и перестройки связей между атомами. Даже если предположить, что среда все же достигнет тупика, то поскольку скорость роста трещины во многих случаях значительно превышает скорость миграции или диффузии среды (например, при резании стали скорость роста трещины превращает 1 м/с) ее химические соединения не будут успевать перемещаться адекватно росту трещины, а значит и оказывать влияние на ее рост.

Что касается адсорбционного понижения прочности в результате компенсации обнажающихся связей на берегах растущей микротрещины, то это явление не может оказывать влияние на процесс продвижения микротрещины, поскольку оно никак не связано с разрывом межатомных связей в устье микротрещины.

С позиции теории механизма влияния физико-химического (обратимого) взаимодействия среды с деформируемым твердым телом на его процесс разрушения не предоставляется также возможным объяснить следующий факт. Было доказано, а затем многократно подтверждено на практике, что введение в состав среды (вода, масло, СОЖ и др.) 1–1,5 % полимера молекулярной массы свыше 10 тыс. вызывает многократное снижение усилия резания, более чем на порядок повышается износостойкость режущего инструмента, существенно повышается качество обработанной поверхности [16–19]. Можно привести и другие примеры нестыковки в общепринятом механизме влияния поверхностно-активной среды на деформируемое твердое тело.

Приведённые аргументы ни сколько не умоляют плодотворности физико-химической механики твёрдых тел, а только свидетельствуют о необходимости её дальнейшего развития, особенно в такой прикладной и специфической области, как обработка металлов резанием и давлением, а потому и исследования влияния среды на эти процессы, безусловно, нуждаются в дальнейшей проработке и апробации.

Анализ достижений в смежных областях науки и собственные исследования позволили предложить гипотезу [16, 17], об активном участии водорода в процессе механической обработки металлов в поверхностно-активных средах. Первые опыты, проведённые в этом направлении, показали, что при высокой температуре в зоне резания нагретые поверхности срезаемого слоя, режущего инструмента, а также свежесформированная ювенильная поверхность вызывают многостадийные химические реакции жидкой среды с несколькими десятками растворённых и эмульгированных в ней компонентов. Полагалось, что эти специфические условия в зоне резания должны приводить к пиролизу веществ с образованием водорода в атомарной и другой активной форме (ионы, ион-радикалы, радикалы).

Именно образовавшаяся в зоне разрушения низкотемпературная плазма способствует значительному снижению энергозатрат на осуществление механической обработки.

В предположении, что эксперимент в будущем подтвердит выдвинутую гипотезу, было выделено ряд вопросов, ответы на которые могли бы дать возможность продвинуться в данном направлении. Среди них наиболее важные – выявление детального состава образующихся газообразных продуктов и оценка трибологической активности этих газов; оценка возможного проникновения водорода в железо и сталь при пластической деформации и его влияние на процессы деформации и разрушения.

Из широкого круга вопросов, входящих в обсуждаемую проблему исследования, были сконцентрированы главным образом на детальном изучении состава газообразных продуктов пиролиза полимерных присадок и модельных соединений и выявлении влияния тех или иных компонентов газовой смеси на процесс резания.

Методическая привлекательность изучения поведения полимерных присадок к СОТС в зоне резания состоит в том, что последовательно, с повышением температуры, адекватно этому углубляется пиролиз полимера, вызывая тем самым последовательно изменение его молекулярной массы. В этом случае полимер проходит через различные физические состояния, уподобляясь на определённом этапе низкомолекулярным веществам углеводородного происхождения, что фактически позволяет исследовать широкий круг химических элементов, входящих в состав СОТС.

В работе исследовались газообразные продукты, образующиеся при пиролизе и механохимической деструкции полиэтиленовой эмульсии ОКСАЛЕН-30, полиэтилена (ПЭ) молекулярной массы 100000, полученного на ванадиевом катализаторе, поливинилхлоридной эмульсии и поливинилхлорида.

Пиролиз производился в кварцевых ампулах. Навеска полимера в количестве 0,5 г помещалась на дно ампулы и вакуумировалась с небольшим прогревом (50 °С). Откачанная ампула помещалась в предварительно нагретую до 800–850 °С муфельную печь и выдерживалась до полного обугливания образца (1–2 мин). Образующиеся при этом продукты пиролиза конденсировались в холодной части ампулы. После пиролиза ампула наполнялась гелием до атмосферного давления с целью дальнейшего ввода её содержимого в шприц-камеру хроматографа.

Анализировалась также газовая фаза, образующаяся при сверлении стали в среде соответствующей СОЖ. Отбор исследуемых газов производится стандартизовано с помощью калибровочного натекателя в объём (1 л) в течение 1,5 мин. Все летучие продукты собирали вначале при температуре жидкого азота (-196 °С) в однолитровый объём. Конденсированную фракцию (время конденсации 30 мин) конденсировали, перемораживая её в малый объём (10 м³) с последующим заполнением ампул гелием для проведения хроматографического анализа.

Газообразная фракция, не конденсирующаяся при температуре жидкого азота, не анализировалась.

Сверление стали 1Х18Н97 в среде СОЖ производили сверлом Р18 $d = 5$ мм при скорости вращения сверла 1500 об/мин. На дно стального стакана тонким слоем наносили ПЭ эмульсию и закрывали крышкой, которая имела два отверстия для ввода сверла и отбора газообразных продуктов, образующихся при сверлении стали.

Анализ газовой фазы производился на газовом хроматографе CHROM-5 (70 °С, Porapak-P, расход газа-носителя 30 мл/мин). Высокая чувствительность хроматографа позволяла идентифицировать газы в количестве не менее 10 моль. В табл. 1 приведены результаты хроматографического анализа газообразных продуктов термического и механохимического разложения ПЭ эмульсии. Каждая цифра соответствует среднему значению из трёх определений.

Таблица 1
Результаты хроматографического анализа газообразных продуктов терморазложения эмульсии полиэтилена

№	Пиролиз		Сверление		Время на удерживание индивидуальных веществ, с	
	ПЭ эм.	ПЭ	ПЭ эм.	ПЭ + вода		
1	17	16	16	17	17	метан
2	-	29	28	-	30	этилен
3	30	33	33	34	34	этан
4	39	100	96	105	96	пропилен
5	145	-	-	-	105	пропан
6	263	260	267	264	-	-
7	400	400	400	410	400	изобутан
8	575	-	-	-	-	-
9	1260	-	1280	1200	1290	ацетон
10	1650	1620	-	-	1620	пентен
11	4380	4350	-	-	4350	гексен
12	-	6890	-	-	6630	гексан

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что состав газовых смесей, образующихся при пиролизе и при сверлении в области летучих фракций, более или менее идентичен, тогда как для высококипящих фракций значительно различается. В продуктах сверления отсутствует фракции 10, 11, 12, что можно объяснить их активным разложением на ювенильной поверхности стали или их поглощение поверхности.

Аналогичные данные получены в опытах по пиролизу и сверлению в среде поливинилхлоридной эмульсии. В полученных результатах отличие состоит лишь в наличии в газовых фазах хлорсодержащих углеводородов.

Таким образом, полученные результаты убедительно демонстрируют, что в зоне резания под влиянием высокой температуры происходит деструкция полимерной присадки, которую условно можно разделить на реакции деполимеризации, или реакции последовательного отрыва мономерных звеньев от конца цепи, и реакции деструкции, обуславливающей превращения заместителей [19, 20]. В первом случае при расщеплении основной цепи всё ещё сохраняются мономерные звенья, во втором – заместители в основной цепи полимера полностью отщепляются с образованием летучих продуктов. При этом в образующей газовой фазе уже при температуре 230–250 °С количество молекул водорода составляет 99,5 % [17]. При такой температуре процесс пиролиза полимерной присадки приобретает автокаталитический характер [19, 21] с образованием ионизированного водорода (хлористого водорода, если полимерной присадкой является поливинилхлорид), а также свободные радикалы и ионрадикалы [19, 22–24].

Следует отметить тот факт, что среди соединений, образующихся при точении в атмосфере каждого газа, представленного в табл. 1, не обнаружено никаких соединений которые бы не находились в составе продуктов пиролиза исходной полимерной присадки. С другой стороны, среди соединений, образующихся при точении в атмосфере ацетона, бензола, толуола, этилена, пропана, метана, этана, пропилена, изобутена, гексена, пентена, нет высокомолекулярных непредельных углеводородов. Отсюда следует, что такие соединения образуются в пиролитических цепях, начинающихся от исходных полимерных присадок, а не от каких-либо промежуточных продуктов.

Оценка трибологической активности газов, приведённых в табл. 1, проводилась одноугловой фрезой в специально изготовленной герметической камере – приставке к токарному станку, снабжённой приспособлением для измерения крутящего момента.

Все выявленные продукты пиролиза полимерной присадки к СОТС давали снижение крутящего момента по сравнению с вакуумом [17]. В то же время в ряду изученных соединений крутящий момент практически не зависел от их природы и снижался по сравнению с вакуумом на 50–60 %.

Не вызывает сомнений, что отсутствие зависимости крутящего момента от состава углеводородного соединения указывает на единство природы элементарных актов, лежащих в основе химических превращений цепи полимер, и образующиеся соединения не являются конечным продуктом химических реакций, а представляют собой промежуточный продукт, участвующий в дальнейших химических превращениях.

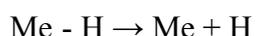
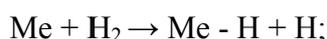
Изложенные аргументы подтверждаются также следующими данными. Известно [24], что при столкновении углеводородной молекулы C_2H_2 , (образовавшейся при пиролизе СОТС) с металлом (вольфрамом), нагретым до высокой температуры (1000 °С), она прилипает к металлу одним из своих углеродных атомов, что приводит к локальному образованию карбида; другие атомы молекулы (водород) должны в этом случае немедленно перераспределяться между собой и вылететь в объём в виде более простых молекул (например H_2 в случае C_2H_2 и H_2 и CO в случае CH_3CHO и CH_3COCH_3); свободные радикалы при этом не образуются.

В результате этого поверхность металла будет науглероживаться, реакция при этом замедляется, а затем и вовсе прекращается и поверхность станет полностью инертной.

В нашем случае, при рассмотрении влияния среды на процесс резания образующиеся в результате химических реакций промежуточные продукты будут непрерывно контактировать с непрерывно образующимися в области режущей кромки инструмента новыми юве-

нильными поверхностями, а науглероживаться будет только поверхность за лезвием инструмента. Согласно этой модели зону контакта лезвия инструмента с обрабатываемым материалом, а также берега раскрывающихся и растущих микротрещин, можно представить в виде реактора, преобразующего промежуточные углеводородные соединения, образующиеся в процессе химических превращений макроцепи полимера в чрезвычайно реакционный продукт газ, состоящий из положительных и отрицательных ионов водорода свободных атомов водорода и углерод.

Способность поверхности сильно нагретых металлов генерировать в объём ионы водорода известны со времён работ Ленгмюра, на основе которых был создан один из простых методов получения водорода в активной форме. По этой методике процесс идет по двухстадийной схеме [16]:



Известен также интересный факт [25], когда при хемосорбции и простых химических реакциях на поверхности металлов, подвергнутых ультравакуумной очистке (10^{-10} мм. рт. ст.), достигается весьма значительное повышение химической активности молекул. Например, хемосорбция водорода, азота и кислорода их диссоциация на атомы уже при температуре жидкого воздуха – 188 °С (в некоторых случаях и при температуре сжижения водорода –253 °С) 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 [26]. На модельном языке химии скорее следует говорить об образовании между поверхностными атомами решётки большого числа дополнительных непрочных связей, легко раскрывающихся при хемосорбции. Дальнейшие исследования подтвердили это предложение.

Методом ОЖЕ – спектроскопии, исследовалась поверхность металла после точения в полимерсодержащих СОТС. Анализ результатов, полученных в результате исследования поверхности металлов (СТ45, Fe, Ti, Co, Ni, Mo) после их обработки в полимерсодержащих СОТС, показал (рис. 1), что поверхность всех исследованных металлов практически полностью покрыта атомами углерода, концентрация которого постепенно убывает по мере удаления от поверхности.

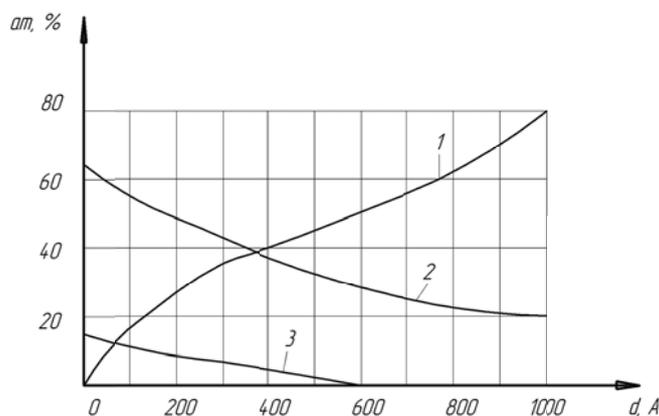


Рис. 1. Распределение химических элементов в поверхностном слое стали 45 твёрдостью HRC 42 после точения в полимерсодержащей СОТС на основе ПЭ:

1 – железо; 2 – углерод; 3 – кислород. Режим обработки: резец ВК-6: $v = 8,3 \text{ с}^{-1}$, $t = 0,8 \text{ мм}$, $s = 0,1 \text{ мм/об}$.

Перед ОЖЕ – спектроскопией образцы подвергли ультразвуковой очистке в течении 7 мин и последующей выдержке в инертной атмосфере при 125 °С в течение 30 мин.

Различные формы состояния водорода в металле изменяет характер его адсорбции и поэтому может приводить к различному влиянию на процессы деформации и разрушения металла [13, 27]. Например, адсорбция водорода в виде H_2 не оказывает значительного влияния на прочностные характеристики и обрабатываемость металла [28], тогда как наибольшее влияние вызывают ионы H^- . Водород в виде H^+ хотя и изменяет прочностные свойства в меньшей степени, чем H^- , однако в процессе химических реакций отрицательных ионов образуется значительно меньше, чем положительных. Так, например, при потенциале ионизации 180 эВ на каждый положительный ион водорода возникает всего $0,1 \times 10^{-4}$ отрицательных [29, 30]. Поэтому суммарный эффект от влияния H^+ получается значительно большим, чем от H^- [31].

Действительно, поверхность одного и того же металла, в связи с её мозаичностью в отдельных микрообластях, обладает различными свойствами. Это вызвано тем, что не все атомы на поверхности твёрдого тела находятся в одинаковых условиях; те из них, которые на острых выступках 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 зёрнами мала, весьма вероятно, что даже при слабом внешнем давлении режущей кромки инструмента развиваются локальные давления, превышают предел текучести, в результате чего микровыступы подвергаются пластической деформации.

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

Решающая роль образования микротрещин как фактора, инициирующего последнюю стадию химических превращений, была показана прямыми опытами: механическое воздействие на сталь при фиксированной температуре (4,2 К), приводящее к её хрупкому разрушению, сопровождается вспышкой химического превращения [32–35].

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 счёт образования твёрдых карбидных фаз [32].

Таким образом, согласно предлагаемой модели в зоне резания на горячих поверхностях (стружка, инструмент) любая полимерная присадка разрушает до низкомолекулярных углеводородных продуктов, в составе которых в большой концентрации находится молекулярный и атомарный водород. Образующиеся в результате многостадийных химических реакций продукты являются только промежуточными и вблизи лезвия инструмента в условиях высоких температур, сдвиговых нагрузок, химически активной поверхности и наличия экзoeлектронной эмиссии преобразуются до химической плазмы с существенным преобладанием активных форм водорода и углерода.

Образующийся на последней стадии физико-химических преобразований среды водород в активной форме, как известно [36], наиболее сильно из всех химических элементов облегчает процессы деформации и разрушения металла.

О решающей роли водорода при разрушении металла в поверхностно-активных средах свидетельствуют также данные о наличии водорода в срезаемом поверхностном слое металла и приповерхностном слое обработанной поверхности.

Для проведения таких исследований была разработана специальная методика. В основе лежит метод температурного нагрева (ТПН) образца, помещенного в вакуумируемый объем, с одновременной масс-спектрометрической регистрацией выделяющегося водорода [37]. Получаемые при этом экспериментальные кривые представляют собой зависимость сигнала масс-спектрометра на заданной массе (пропорционального в нашем случае скорости выделения водорода или дейтерия), от температуры образца, которая поднималась со скоростью 0,5 К/сек.

Обычно кривая (спектр ТПН) имеет один или несколько пиков колоколообразной формы с максимумами, соответствующими температуре выхода водорода определенного «вида». Положение максимумов на кривой, также как и форма пиков отражают сложный процесс, протекающий в условиях линейного подъема температуры, основными составляющими которого являются диффузия атомов водорода в металле, их выход и рекомбинация на поверхности с выделением молекулярного водорода. Кроме этого диффузионный поток водорода в железе состоит из двух составляющих. Одна из них электроактивная составляющая – это поток ионизированных частиц водорода, диффузирующая через регулярную кристаллическую структуру металла, а другая – электропассивная – поток атомных частиц водорода, движущийся по дефектным местам кристаллической решетки. Очевидно, все это сказывается на форме и положении пиков. Поэтому эти параметры позволили судить только о присутствии водорода в стружке.

В работе изучались два вида пластической деформации, наблюдаемые соответственно при сжатии и резании. Объектами исследования являлись железо армко и сталь 20.

Факт проникновения водорода внутрь металла был установлен в эксперименте со сжатием железа армко в среде D_2O . Образец кубической формы ($l = 3$ мм) помещался между плоскопараллельными плоскостями внутрь капли D_2O . После приложения нагрузки в 20 тонн образец сжимался до толщины 0,5 мм (относительная деформация сжатия 80 %). Затем с обеих сторон образца сошлифовывался слой толщиной 30 мкм с целью удаления поверхностных дейтеросодержащих соединений. Использование меченой воды обусловлено необходимостью исключить регистрацию «постороннего» водорода, присутствовавшего в результате абсорбции атмосферной влаги при шлифовке. В спектре ТПН деформированного образца после удаления поверхностного слоя обнаружен пик выделения дейтерия с максимумом около 540 К, что доказывает его проникновения в железо.

Большая часть данных была получена в опытах с резанием (сверлением) которое, как известно, сопровождается значительной пластической деформацией обрабатываемого материала, причем с высокой скоростью. Сверлились образцы как из стали 20, так и из железа армко. Параметры резания: число оборотов – 450 об/мин, подача – 5 мм/мин, сверло – сталь Р8М5. Сверление проводилось в следующих средах: H_2O , D_2O , атмосферный воздух сухой азот, гептан, вазелиновое масло-вода и полиэтилен-вода, а также образцы, предварительно насыщенные водородом электрическим методом. Объектом ТПН была стружка, причем всегда бралась одинаковая ее навеска (50 мг). Все эксперименты по сверлению проводились с образцами стали и железа, предварительно отожженными при температуре 700 К в течение 10 часов (с целью удаления из заготовки возможного наличия в ней остаточного металлургического водорода). Действительно, в прутках стали 20, используемых в качестве исходных заготовок, был обнаружен остаточный водород, причем максимум пика в ТПН спектре неотожженной стали находился при 500, а интенсивность пика соответствовала обычной концентрации металлургического водорода $1-5 \times 10^{-6}$. В ТПН спектре стружек, полученных сверлением отожженной стали 20 в среде сухого азота, пик водорода не наблюдался.

В табл. 2 приведены результаты определения положения максимумов ($T_{\text{макс.}}$) на кривых ТПН, а также времена выдержки (t) образцов стружки от момента начала сверления до момента измерения спектра ТПН при комнатной температуре. Из этих данных следует, что при сверлении во всех испытываемых средах в стружке всегда находится водород.

С целью исключения возможности проявления в спектре ТПН «постороннего» водорода были проведены также опыты со сверлением в D_2O . Их результаты абсолютно идентичны таковым для H_2O (табл. 2).

Для оценки глубины проникновения водорода в заготовку после первого прохода сверлом в среде D_2O отверстие рассверливалось на воздухе сверлом большего диаметра. Даже при увеличении диаметра сверла второго прохода на 1 мм в ТПН спектре заготовки обнаруживался пик D_2 с интенсивностью 10 % от исходного, что качественно указывает на глубину проникновения дейтерия в металл порядка мм.

Таблица 2.

Результаты определения положения максимумов ($T_{\text{макс}}$) на кривых ТПН

NN	Среда	t, ч	$T_{\text{макс}}^0$, К	Интенсивность сигнала усл. ед.
1	Воздух	0,5	480	0,3
2	Сухой азот	0,5	-	-
3	H ₂ O	0,5	425	1,8
4	H ₂ O	2	445	1,8
5	H ₂ O	23	493	-
6	H ₂ O	300	-	1,8
7	H ₂ O	1,0($T = 70^{\circ}\text{C}$)	490	1,8
8	D ₂ O	0,5	425	1,8
9	D ₂ O (крупная фракция)	7	480	1,8
10	D ₂ O (мелкая фракция)	7	490	1,8
11	D ₂ O (крупная фракция)	50	505	1,8
12	D ₂ O (мелкая фракция)	50	505	1,8
13	Электролиз	0,5	475	10,0
14	Электролиз	29	480	5,5
15	Этанол	0,5	480	0,7
16	Этанол + вода	0,5	443	0,9
17	Н-гептан	0,5	455,505	1,8
18	Вазелиновое масло	0,5	455,505	0,9
19	Олеиновая кислота	0,5	500	0,5
20	Вазелиновое масло + вода	0,5	425,480	4,0
21	Полиэтилен + вода	0,5	480	10,2

Примечание: 0,5 часа – минимальное время, необходимое для подготовки опыта по измерению спектра ТПН.

Эти результаты легко могут быть интерпретированы, если допустить, что, как и в вышеописанных экспериментах со сжатием, при резании пластическая деформация металла сопровождается транспортом водорода в эту область деформируемого материала. Проникая в процессе резания в пластически деформируемый срезаемый слой металла, большая часть его удаляется со стружкой, а оставшаяся – сохраняется в приповерхностном слое обработанной поверхности. Когда стружка выдерживается при комнатной температуре, водород в ней постепенно перераспределяется за счет диффузии от поверхностного слоя внутрь материала и это приводит к выравниванию концентрации по глубине (б) и в результате транспорта водорода к поверхности с последующей рекомбинацией, образованием водородсодержащих поверхностных соединений и удалением в газовую фазу.

Перераспределение водорода внутри металла с одновременным снижением общего его содержания в образце, по-видимому, приводит у наблюдаемому высокотемпературному смещению пика в спектре ТПН и падению интегральной интенсивности по мере выдержки стружек перед ТПН.

Для того чтобы адаптировать предложенную интерпретацию, был проведен эксперимент по сверлению стали, предварительно наводороженной электролитическим методом. Электролиз проводился в 0,1N растворе H₂SO₄ с плотностью тока 300 мА/см² в течение 2 часов. Чтобы исключить попадание «постороннего» водорода сверление проводилось в сухих условиях (азот), причем порция стружки, полученная при 1–2 мм поверхностного слоя, отделялась и в дальнейшем не использовалась. Полученные результаты электролитическое насыщение приводит к «накачке» суммарно существенно больших количеств водорода в образец, чем при его обработке в водородсодержащих средах. Например, содержание водорода в одинаковом количестве стружки при сверлении в воде отожженного образца и сверлении в сухом азоте электролитически наводороженного образца соотносится приблизительно как 1/5.

Перейдем теперь к вопросу о механизме транспорта водорода. В общих чертах он может быть представлен в следующем виде. В ходе пластической деформации, как при сжатии, так и при резании непрерывно образуется химически чистая (ювенильная) поверхность металла, с которой реагируют молекулы среды. Как известно [38], реакция таких водородсодержащих молекул, как вода, предельные и непредельные углеводороды, спирты и кетоны с чистым железом сопровождается их дегидрогенизацией и появлением на поверхности химически связанных с ней атомов водорода. Известно также, что для перехода атомов водорода в объем требуется преодолеть высокий активационный барьер, причем сам переход эндотермичен. Другими словами, процесс проникновения водорода внутрь железа протекает с заметными скоростями лишь при достаточно высоких температурах металла и значительных концентрациях (давлениях) водорода [39]. Температура стружки в момент ее отделения от заготовки обычно не превышает 600–700 °С. При таких температурах скорость диффузии водорода в железе, так же как и парциальное давление водорода, вблизи поверхности слишком малы, чтобы он успел проникнуть достаточно глубоко в приповерхностные слои металла.

Действительно, характерная глубина проникновения водорода R может быть оценена по формуле:

$$R^2 = D \times t,$$

где D – коэффициент диффузии;

$$t = l/v;$$

v – скорость резания;

l и t , соответственно, характерный размер области физического контакта режущего инструмента и обрабатываемого материала и время контакта, в течение которого протекает пластическая деформация.

Если принять размер области физического контакта $l = 1$ мм, то при заданной скорости резания это будет соответствовать времени контакта порядка 10^{-2} сек. Если коэффициент диффузии водорода в металлах ограничен величиной 10^{-4} см²/сек [39], то даже по сильно завышенной оценке глубина проникновения водорода не может превышать 10^{-3} см. Поскольку водород вглубь металла в указанных условиях проникает на глубину порядка даже более миллиметра, остается допустить, что одна из причин высокой скорости переноса водорода в поверхностные слои в момент пластической деформации может быть обусловлена очень сильным мгновенным «разогревом» именно тех степеней свободы в кристаллической решетке, которые более всего ответственны за перенос водорода.

ВЫВОДЫ

Доказан факт выделения водорода из поверхностно-активной среды на поверхности обнажающихся сил связей деформируемого металла, а также факт транспорта водорода в объем металла даже при скорости деформирования, превышающей 1 м/с.

Установлена решающая роль образования трещин как фактора, инициирующего химические превращения поверхностно-активной среды. Предложен механизм химической активации поверхностно-активной среды с образованием на конечном этапе в активных формах водорода и углерода. Показана ограниченность общепринятой теории адсорбционного понижения прочности деформируемого металла в поверхностно-активной среде.

Поверхностно-активная, водородсодержащая среда является только источником образования водорода, который в соответствии с известными и хорошо изученными результатами исследований, в условиях высоких локальных напряжений и температур в ультрамикроскопических областях, т. е. непосредственно в зоне преодоления сцепления между атомами твердого тела, облегчает их перестройку и разрыв.

Представленные выше результаты исследований подтверждают плодотворность ранее выдвинутой гипотезы

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rebinder P. A. Z. Phys.* – 1931. – № 72. – P. 191.
2. Лихтман В. И. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов / В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Курпенко. – М. : Изд. АН СССР, 1954. – 297 с.
3. Лихтман В. И. Физико-химическая механика материалов / В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. – М. : Изд. АН СССР, 1962. – 277 с.
4. Перцов Н. В. Физика и химия обработки материалов / Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин. – М. : Изд. Химия, 1970. – № 2. – С. 60.
5. *Pugh E. N., Westwood A. R. C., Hitch T. T. // Phys. Stat. Solid.* – 1966. – № 15. – P. 291.
6. *Westwood A. R. C., Goldheim D. L., Pugh E. N. // Phil. Mag.* – 1967. – № 15. – P. 105.
7. Ребиндер П. А. Материалы VI съезда русских физиков / П. А. Ребиндер. – М., 1928. – С. 73.
8. Физ.-хим. механика матер. / Щукин Е. Д., Брюханова Л. С., Полукарова З. М., Перцов Н. В. – К. : Наук. Думка, 1976. – 12, № 4. – С. 41.
9. Щукин Е. Д. Физ.-хим. механика матер. / Е. Д. Щукин. – К. : Наук. Думка, 1976. – 12, № 1. – С. 19.
10. Ребиндер П. А. // Изв. ОМЭН АН СССР. Сер. хим. – 1936. – № 5. – С. 639.
11. Крамер И. Влияние среды на механические свойства металлов / И. Крамер, Л. Демер. – М. : Металлургия, 1964. – 87 с.
12. Вествуд А. // Разрушение твердых тел. – М. : Металлургия, 1967. – 344 с.
13. Потак Я. М., Щеглаков Н. М. // КЭТФ. – 1955. – № 25. – С. 897.
14. Карпенко Г. В. Влияние активных жидких сред на выносливость стали / Г. В. Карпенко. К. : АН УССР, 1955. – 208 с.
15. Финкель В. М. Физика разрушения / В. М. Финкель. – М. : Металлургия, 1970. – 377 с.
16. Сошко А. И. Полимеры в технологических процессах обработки металлов / А. И. Сошко. – К. : Наук. Думка, 1977. – С. 15.
17. Сошко А. И. Смазочно-охлаждающие средства в механической обработке металлов : [учеб. пособ.] / А. И. Сошко, В. А. Сошко. – Херсон : Олди-плюс, 2008. – Ч. 1. – 388 с.; Ч. 2. – 230 с.
18. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием : справочник / под ред. Энтелеса С. Г. – М. : Машиностроение, 1986. – 352 с.
19. Химические реакции полимеров : пер. с англ. В 2-х т. Т. 2 / под ред. Е. Феттеса. – М. : Мир, 1967. – 519 с.
20. *C. V. Havens, Ref. 43.* – P. 107.
21. *A. S. Kenyon, Ref. 43.* – P. 69.
22. *P. E. Bertch, Rubb. Norld.* – 1961. – № 144. – P. 33.
23. Химические реакции полимеров : пер. с англ. В 2-х т. Т. 1 / под ред. Е. Феттеса. – М. : Мир, 1967. – 503 с.
24. *P. LeGoff, M. Letort, R. Acad. Sci., 239, 1954.* – P. 970.
25. Рачинский С. З. Строение вещества и спектроскопия / С. З. Рачинский. – М. : изд. АН СССР, 1960. – 277 с.
26. Теоретические основы контактного анализа : Ч. 1–2 / С. З. Рачинский. – М. : изд. АН СССР, 1936. – 179 с.
27. Щукин Е. Д. Понижение поверхностной энергии и изменение механических свойств твердых тел под влиянием окружающей среды / Е. Д. Щукин // ФХММ. – Киев : Наук. Думка. – 1986. – № 3. – С. 19.
28. Василенко И. И. Влияние газообразного водорода на прочность стали / И. И. Василенко, М. Г. Хитаривили // ФХММ. – Киев : Наук. Думка. – 1969. – № 2. – С. 178.
29. Энгель А. Физика и техника электрического разряда в газах / А. Энгель, М. Штейнбек. – Изд. НИИП СССР, 1935. – С. 117.
30. Энгель А. Ионизированные газы / А. Энгель. – М. : Физметгиз, 1959. – 173 с.
31. Грановский В. П. Электрический ток в газе / В. П. Грановский. – М. : Техиздат, 1952. – 77 с.
32. Станчук Э. А. Повышение стойкости режущего инструмента диффузионным насыщением в процессе работы / Э. А. Станчук, А. И. Сошко // Труды Николаевского кораблестроительного института. – 1981. – № 174. – 56 с.
33. А. М. Занин, Д. П. Киряхин, Н. М. Баркалов, В. Н. Гольданский // Письма в ЖЭТФ. – 33. – № 6. – 1981. – 339 с.
34. Блыскош Г. С. Механохимическая прививка полистирола к поверхности карбоната кальция / Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, А. Б. Таубман. – Док. АН СССР, 1968. – Т. 178, № 4. – С. 1109.
35. Бутягин П. Ю. Кинематика и природа механохимических реакций / П. Ю. Бутягин // Успехи химии. – Изд. АН СССР. – 1971. – Т. XL. – Вып. 11. – С. 1950.
36. Карпенко Г. В. Влияние наводороживания в процессе деформации стали на ее механические свойства / Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич // ФХММ. – Киев : Наук. думка. – 1977. – № 5. – 75 с.
37. *M. A. Morris, M. Bowker, D. A. King // Chtm. Kinectics.* – 1984. – V. 19.
38. Ишор А. Ф. Катализ и ингибирование химических реакций / А. Ф. Ишор. – М. : Наука, 1966. – 75 с.
39. Мороз Л. С. Водородная хрупкость металлов / Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин. – М. : Металлургия, 1967. – 253 с.