

ПРЕВРАЩЕНИЕ В ЗОНЕ РЕЗАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД В РАДИКАЛЬНО-АКТИВНЫЕ ФОРМЫ

В. А. СОШКО, И. П. СИМИНЧЕНКО

Херсонский национальный технический университет

Обоснована необходимость применения высокомолекулярных соединений в качестве присадки к смазочно-охлаждающим технологическим средствам. Установлено, что атомарный водород значительно снижает энергосиловые затраты на процесс резания. Выявлено, что при точении, как и при пиролизе, происходит интенсивная деструкция макроцепей полимера с образованием углеводородов. В зоне механической обработки зафиксированы глубокие физико-химические превращения полимерных цепей с формированием различных активных продуктов, которые, по-видимому, и отвечают за проявление эффекта облегчения обрабатываемости стали.

Ключевые слова: *высокомолекулярные соединения, смазочно-охлаждающие средства, водород, резание, пиролиз, деструкция.*

Значительные успехи в области физико-химической механики материалов [1–4] и в смежных с ней направлениях позволили выдвинуть гипотезу [5, 6] о возможном повышении эффективности действия смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) на процессы механической обработки металлов резанием и давлением введение и в технологические средства добавок высокомолекулярных соединений. Такие СОТС многократно повышают стойкость режущего и формирующего инструмента, снижают усилия обработки при одновременном повышении качества поверхности, даже если параметры такой обработки существенно увеличены. Это относится также и к различным случаям преодоления сил межатомного сцепления твердых тел [5, 7].

Предполагали, что поскольку большинство высокомолекулярных соединений подвержены деструкции в значительно более низком температурном интервале, чем в зоне резания, тополиэтилен (ПЭ) или поливинилхлорид (ПВХ) [8] в составе СОТС должны претерпевать в таких условиях пиролитические превращения, образуя на конечной стадии химической реакции водород, углерод, ионы, ион-радикалы.

Согласно известной модели [2, 5], формирование в вакууме новой поверхности и деформация в прилежащем слое – это сложный комплекс физико-химико-механических актов разрыва и перестройки связей между атомами. На фоне периодического потенциального рельефа матрицы и неравновесных условий развития новой поверхности такие процессы и явления, вызванные взаимодействием с окружающей средой, и высокая температура в зоне резания будут инициировать химические превращения окружающей водородосодержащей жидкости, завершающиеся образованием водородной плазмы. Действительно, первые опыты в этом направлении свидетельствуют о том, что некоторые газы, выделяющиеся при пиролизе полимерной присадки к СОТС, трибологически активны при точении железа и его сплавов. Причем наибольшая активность проявлялась при точе-

нии в атмосфере водорода. Поэтому предполагали, что при механической обработке стали в водородосодержащих средах происходят перманентная карбонизация режущих кромок инструмента, наводороживание срезаемого слоя металла и активное участие водорода в механохимическом процессе. Этот вывод имеет огромное практическое значение, поскольку полимерные соединения, образующие в результате термомеханических превращений на разных стадиях активные радикальные формы углерода и водорода, могут быть перспективными присадками к СОТС.

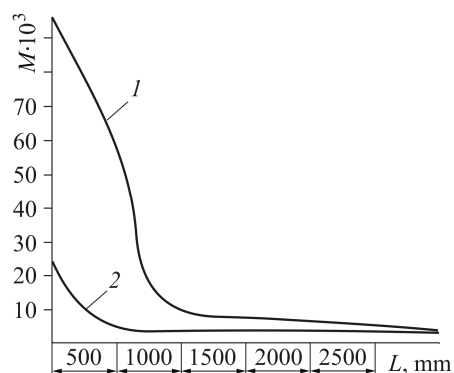
Исследовали состав газообразных продуктов пиролиза полимерных присадок и их модельных соединений, формирующихся в зоне резания стали. Молекулярную массу полимерной добавки, входящей в состав СОТС, определяли вискозиметрическим методом с последующим пересчетом по формуле $\eta = K \cdot M^\alpha$, описывающей зависимость характеристической вязкости η от молекулярной массы M (K и α – константы для данной системы полимер–растворитель при данной температуре). Для этого в процессе механической обработки из СОТС периодически отбирали пробы полимерной добавки. На дериватографе в диапазоне до 1000°C при скорости нагрева 200 grad/min (эталонное вещество – окись алюминия) с помощью термогравиметрических измерений фиксировали изменение веса полимера.

Газообразные продукты, образующиеся вследствие пиролиза полимерной присадки и механической обработки стали, анализировали на газовом хроматографе СHROM-5. Расход газа-носителя 30 ml/min. Отбирали газы стандартизовано с помощью калибровочного натекателя в течение 1,5 min. Все летучие продукты собирали вначале при температуре жидкого азота (–196°C) в однолитровый объем. Конденсированную фракцию (время конденсации 30 min) концентрировали, перемораживая ее в малый объем (10 см³) с последующим вводом в шприц-камеру хроматографа. Исследовали полиэтиленовую эмульсию ОКСАЛЕН-30, полиэтилен молекулярной массы 100000, поливинилхлоридную эмульсию и поливинилхлорид молекулярной массы 25000.

В качестве полимерной присадки к СОТС использовали, в основном, ПЭ и ПВХ – наиболее удобные для анализа экспериментальных результатов, так как их макроцепи состоят только из атомов водорода и углерода (ПЭ) и водорода, углерода и хлора (ПВХ).

Рис. 1. Изменение молекулярной массы (M) полимерной присадки ПЭ (1) и ПВХ (2) в СОТС в зависимости от суммарной длины просверленных отверстий (L) в стали 9ХС ($HRC\ 42\dots46$); $n = 720\ rev/min$; $S = 0,2\ mm/rev$. Сверло Р6М5 диаметром 3 mm.

Fig. 1. Change of the molecular weight (M) of the polymeric additive polyethylene (PE) (1) and polyvinyl chloride (PVC) (2) in the cutting liquid-cooling technological environment (LCTE), depending on the total length of the drilled holes (L) in 9XC steel ($HRC\ 42\dots46$); $n = 720\ rev/min$; $S = 0.2\ mm/rev$. Drill R6M5 $\varnothing\ 3\ mm$.



Выявили (рис. 1), что молекулярная масса полимерной присадки в процессе механической обработки непрерывно уменьшается. Следовательно, происходит непрерывный разрыв макроцепей полимера с образованием и накоплением их активных фрагментов и других продуктов. Для оценки их состава спроектировали и изготовили специальное устройство – гермокамеру, которую закрепляли на токарном станке, что давало возможность точить образец в вакууме и в газовой смеси.

Установили, что при точении, как и при пиролизе, имеет место интенсивная деструкция макроцепей полимера с образованием углеводородов (табл. 1). Причём состав газовой смеси летучих фракций более или менее идентичен, тогда как для высококипящих значительно отличается: в продуктах после точения отсутствуют фракции 10; 11 и 12, что, по-видимому, можно объяснить их активным разложением на ювенильных поверхностях металла. Вероятно, в отличие от стандартных испытаний, когда полимер нагревается в кварцевой емкости, при резании стали могут протекать более глубокие превращения в макроцепи вследствие взаимодействия промежуточных продуктов фаз разрушения цепи с формирующейся при резании каталитически активной поверхностью.

Таблица 1. Состав газовой фазы, образующейся при пиролизе и механической обработке

№ фракции	Пиролиз		Сверление		Время удерживания, s	Продукты пиролиза
	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	99	100	96	105	96	Пропилен
5	145	–	–	–	105	Пропан
6	263	260	257	264	–	–
7	400	400	400	410	400	Изобутен
8	575	–	–	–	–	–
9	1260	–	1280	1200	1290	Ацетон
10	1650	1620	–	–	1620	Пентен
11	4380	4350	–	–	4350	Гексен
12	–	6690	–	–	6630	Гексан

Примечание: ЭМ – эмульсия.

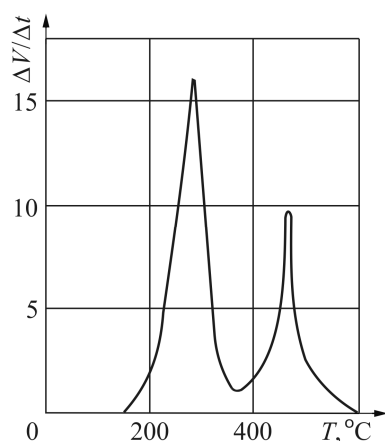


Рис. 2. Дифференциальная кривая выхода летучих продуктов ($\Delta V/\Delta t$) при пиролизе ПВХ.

Fig. 2. Differential curve of volatile products output ($\Delta V/\Delta t$) in the PVC pyrolysis.

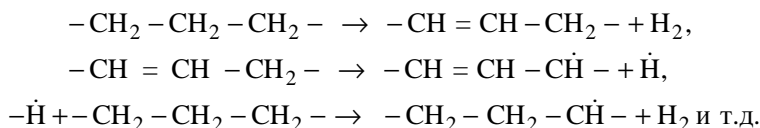
Дифференциально-термическим анализом состояния полимерной компоненты СОТС в зоне резания выявили (рис. 2), что на кривой выхода летучих продуктов (например, для ПВХ) в зависимости от температуры появляются два максимума: при 220...230 и 450...470°C. Первая стадия (200°C) соответствует процессу разрушения материала на надмолекулярном уровне [8], и только, когда температура достигает критического значения (примерно 420...450°C), начинается разрыв цепей полимера, дигидрохлорирование с выделением хлористого водорода (табл. 2). Следовательно, даже при достаточно низких температурах, легко достигаемых в зоне резания, первичных стадиях химических реакций возникает большая концентрация летучего продукта HCl (для ПВХ) из-за отщепления галогена и водорода

у соседних звеньев цепи полимера [8]. При более высоких температурах, на втором этапе преобразований, пиролиз, по-видимому, приобретает автокаталитический характер с образованием водорода и других низкомолекулярных углеводородов (табл. 2).

Таблица 2. Состав продуктов пиролиза ПВХ

Температура пиролиза, °С	Продукты	Количество молекул, %
220...230	Хлористый водород	99,5
	Бензол	0,2
	Другие углеводы	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

Первичные места разрыва макромолекул зависят от строения полимера и природы окружающей среды, и проявляются в местах термодинамически наиболее слабых связей в цепи. Их причинами могут быть тип инициатора полимеризации, а также условия полимеризации, способствующие включению в цепь атомов кислорода [8, 9]. Для ПЭ наиболее вероятными механизмами протекания первичных реакций могут быть:



Как видим, даже вначале деструкции ПЭ интенсивно выделяется газ, состоящий в основном из водорода и небольшого количества углеводородов [6, 8]. В дальнейшем химические реакции водородосодержащей газовой смеси активируются на свежесформированных поверхностях твердого тела, формирующихся в момент его разрушения. Например, при разрыве межатомных сил связей всегда визуализируются высокоинтенсивные электронные и ионные лавины, а содержащиеся в них элементарные частицы обладают энергией, превышающей энергию химических связей [9, 10], т.е. достаточной для разрушения молекул среды. Кроме этого, на свежесформированной неоднородной поверхности периодически располагаются точечные дефекты – наиболее активные: центры, вершины, ребра и края кристаллов, ступени сколов, поры, а затем – менее активные: тип симметрии и пространственное расположение атомов на поверхности. Эти элементы поверхности действующие как микроэлектроды, могут участвовать в различных физико-химических процессах. Свежесформированная поверхность способна ускорять химические реакции, иногда даже при низких температурах и практически с нулевой энергией активации [3, 11]. Поэтому можно полагать, что при контакте водородосодержащих молекул среды и молекул водорода с ювенильной поверхностью образуется водород в активных формах, т.е. в зоне разрушения формируется водородная плазма.

Таким образом, подтверждено предположение о том, что в зоне механической обработки имеют место глубокие физико-химические превращения полимерных цепей с образованием различных активных продуктов, которые, по-видимому, значительно облегчают обрабатываемость стали.

РЕЗЮМЕ. Обґрунтовано необхідність застосування високомолекулярних сполук як присадки до мастильно-охолоджувальних технологічних засобів. Встановлено, що атомарний водень суттєво знижує енергосилові витрати на різання. Виявлено, що під час точення, як і під час піролізу, відбувається інтенсивна деструкція макроланцюга полімера з утворенням вуглеводнів. У зоні механічної обробки зафіксовано глибокі фізико-хімічні перетворення полімерних ланцюгів з формуванням різних активних продуктів, які, ймовірно, відповідають за прояв ефекту полегшення оброблюваності сталі.

SUMMARY. The necessity of use of high molecular weight compounds as additives to coolants is substantiated. It is established that atomic hydrogen significantly reduces the cost of the cutting process. It is found that when turning, as well as in the pyrolysis there occurs macro-chain intense degradation of the polymer with hydrocarbons formation. It is proved that the machining zone undergoes profound physico-chemical transformations of the polymer chains with the formation of different active products and, apparently, they are responsible for the manifestation of the effect of steel processing facilitation.

1. Лихтман В. И., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 304 с.
2. Применение сильно поверхностных активных сред для интенсификации процессов механической обработки твердых тел и материалов / Е. Д. Шукин, Л. С. Брюханова, З. М. Полукарова, Н. В. Перцов // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – **12**, № 4. – С. 40–51.
3. Шукин Е. Д. Понижение поверхностной энергии и изменение механических свойств твердых тел под влиянием окружающей среды // Физ.-хим. механика материалов. – 1986. – № 3. – С. 19.
4. Карпенко Г. В., Крипьякевич Р. И. Влияние наводороживания в процессе деформации стали на ее механические свойства // Физика металлов и металловедение. – 1959. – **8**, № 1. – С. 90–94.
5. Сошко А. И. Механохимическая обработка металлов // Полимеры в технологических процессах обработки металлов. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 16.
6. Сошко А. И., Сошко В. А. Смазочно-охлаждающие технологические средства в механической обработке металлов: уч. пос. – Херсон: Олди-плюс, 2008. – Ч. 1. – С. 355–388.
7. Сошко А. И., Шкараната Я. Е. О некоторых закономерностях влияния полимерсодержащих технологических составов на обработку металлов резанием // Зб. наук. пр. Сер.: Галузеве машинобудування, будівництво. – Полтава: Полтавськ. нац. техн. ун-т ім. Ю. Кондратюка. – 1985. – Вип. 5 (35). – С. 89.
8. Vertach P. E. // Rubb. World. – 1961. – **144**, № 3. – P. 73.
9. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
10. Хрусталева Ю. А., Дерягин Б. В. Эмиссия электронов в процессе измельчения углей // Докл. АН СССР. – 1981. – **257**, № 2. – С. 418–422.
11. Рогинский С. З. Теоретические основы гетерогенного катализа. – М.: Изд-во АН СССР, 1936. – 218 с.

Получено 28.02.2014