

6. Rogler J. Modeling of inclusion removal in a tundish by gas bubbling: Dissert. ... doctor of philosophy electrical engineering / Jon Patrick Rogler – Ryerson University, 2004. – 80 p.
7. Greene G.A., Finfrock C., Burson S.B. // Nuclear Engineering and Design. 1988. Vol. 108. No. 1. P. 167 – 177.
8. Momoko A., Manabu I. // Materials Transactions. 2004. Vol. 45. No. 3. P. 870 – 876.
9. Kobayas S. // ISIJ International. 1993. Vol. 33. No. 5. P. 577 – 582.
10. Дерябин А.А., Могильный В.В. // Сталь. 2010. № 5. С. 54 – 60.
11. Saburo Kobayas. // ISIJ International. 1993. Vol. 33. No. 5. P. 577 – 582.

© 2014 г. А.Н. Смирнов, В.Г. Ефимова,
А.В. Кравченко
Поступила 7 августа 2013 г.

УДК 621.039

Ал.В. Серебряков¹, Ан.В. Серебряков², С.П. Буркин³

¹ ООО «Новые технологии труб»

² ОАО «Первоуральский новотрубный завод»

³ Уральский федеральный университет

АНАЛИЗ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ КАРБИД (ОКСИД, НИТРИД) – МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Аннотация. В процессах волочения труб имеет место адгезионное взаимодействие металла с инструментом. Последствиями являются брак изделия и необходимость смены инструмента. Рассмотрена проблема выбора материала инструмента. Высказана гипотеза о существовании аналогии между процессом фрикционного разрушения поверхности металла в контакте трения и известным процессом смачивания твердого тела расплавом металла. На основе этой гипотезы произведен анализ адгезионного взаимодействия металла с инструментом. Приведены краевой угол смачивания и энергетические характеристики (работа адгезии, работа когезии) системы карбид (нитрид, оксид) – металлы группы железа. Получена оценка адгезионного взаимодействия, учитывающая когезионные характеристики металла. Предложены критерии выбора материала инструмента и способ волочения труб с субмикронной чистотой поверхности.

Ключевые слова: волочение труб, адгезия, когезия, разрушение, поверхностный слой, деформируемый металл, материал инструмента, смачивание.

Al.V. Serebryakov¹, An.V. Serebryakov², S.P. Burkin³

¹ “New tube technologies” Ltd.

² Chelyabinsk Pipe-Rolling Plant, JSC

³ Ural Federal University

ANALYSIS OF ADHESIVE INTERACTION SYSTEM CARBIDE (OXIDES, NITRIDES) – FERROUS METAL

Abstract. During the process of tube drawing takes place adhesive interaction of the metal with the tool. The consequences are defective products and the need for a tool change. The problem of choosing the tool material was examined. The hypothesis of the existence of an analogy between the process of destruction of the friction metal surface in contact friction and well-known process of wetting of a solid metal melt expressed. Based on this hypothesis, an analysis is made of the metal adhesive interaction with the tool. The study shows the contact angle and power characteristics (the work of adhesion, cohesion work) systems carbide (nitride, oxide) – iron metal groups. An estimate adhesive interaction that takes into account the cohesive properties of the metal was described. The criterion for selecting the tool material and the method of tube drawing with sub-micron surface finish was proposed.

Keywords: drawing tubes, adhesion, cohesion, the destruction, the surface layer, the deformable metal, tool material, wetting.

E-MAIL: ntt@pervouralsk.ru

Для процессов обработки металлов давлением характерно адгезионное взаимодействие металла с инструментом. Это взаимодействие приводит к переносу деформируемого металла с изделия на инструмент, последствиями которого являются брак изделия и необходимость смены инструмента.

В процессах волочения имеет место контакт деформируемого металла с керамическими материалами на основе карбидов (например WC, TiC), оксидов (ZrO₂,

Al₂O₃) или нитридов (TiN). Как показывает практика, различные керамические материалы проявляют по отношению к одному и тому же металлу различную активность с точки зрения адгезионного взаимодействия. Критериев же, которые позволяли бы сделать выбор между различными материалами, в настоящее время нет. Поэтому практический интерес представляет изучение адгезионного взаимодействия металлов с перечисленными материалами.

При анализе взаимодействия в контакте трения важны как адгезионные, так и когезионные характеристики материала, поскольку они в значительной степени определяют механизм фрикционного взаимодействия материалов [1]. Необходимо отметить, что в контакте металла с инструментом чаще всего прочность адгезионной связи оказывается выше когезионной прочности металла и разрушение мостиков сварки носит когезионный характер. Когезионный характер разрушения приводит к фрикционному переносу и определяет в этом случае механизм разрушения поверхностного слоя металла. Последнее иллюстрирует взаимосвязь адгезионного и когезионного взаимодействий в контакте трения.

Рассмотрим способы количественной оценки адгезионного взаимодействия твердых тел. Как уже отмечалось, адгезия – это связь между двумя контактируемыми телами, для нарушения которой необходимо внешнее воздействие. По величине этого внешнего воздействия, измеряемого силой или работой, дается количественная оценка адгезионного взаимодействия.

При оценке адгезии через работу трудность заключается в том, что непосредственно измерить эту работу невозможно. Экспериментально определяют лишь те параметры (поверхностные натяжения на границе соответствующих фаз), от которых зависит численное значение работы адгезии. Разработана методика определения поверхностного натяжения на границе твердых тел, однако измерения выполнены для ограниченного числа материалов [2].

Для оценки силы адгезии применяют экспериментальные методы определения адгезионной прочности сцепления на границе твердых тел. Собственно адгезия составляет в этом случае лишь часть адгезионной прочности, так как определенная доля внешнего воздействия затрачивается на деформацию контактируемых тел. Прочность сцепления определяют методами испытаний на изгиб, растяжение или срез слоистых образцов, полученных диффузионной сваркой в вакууме. Существенным недостатком экспериментальных методов является низкая воспроизводимость результатов, что обусловлено неравномерностью сцепления по поверхности контакта свариваемых образцов. Кроме того, термические напряжения при охлаждении образцов после образования контакта также снижают уровень наблюдаемых значений прочности. Поэтому экспериментальные методы определения прочности сцепления применимы лишь для сравнительных испытаний в пределах одной системы материалов, например для оценки влияния сред, легирующих добавок, температуры [2].

Изложенный ниже анализ основан на предположении о существовании аналогии между двумя физическими явлениями: процессом фрикционного разрушения поверхности металла в контакте трения и известным процессом смачивания твердого тела расплавом металла. Такое предположение возможно в силу того, что как

фрикционное разрушение металла, так и смачивание твердого тела расплавом металла определяются соотношением сил адгезии, действующих на границе раздела и сил когезии контактируемых материалов. Такой подход позволяет использовать имеющиеся и систематизированные в литературе экспериментальные данные по смачиванию широкого класса тугоплавких материалов и, что важно, учитывать при анализе взаимодействия в контакте металла с инструментом как адгезионные, так и когезионные характеристики металла.

Фрикционное разрушение поверхности металла можно представить в виде схемы (рис. 1). Металл перемещается относительно индентора. Образование адгезионного контакта, более прочного, чем когезия на полосе скольжения в металле, приводит к увлечению металла и его отделению вдоль полосы скольжения. Поскольку прочность адгезионной связи на границе раздела превышает когезионную прочность металла, образуется наплыв. При дальнейшем перемещении наплыв металла срезается и образуется трещина и налипшая частица. Эта частица в дальнейшем пропахивает поверхность металла. Таким образом, процесс фрикционного разрушения определяется соотношением сил адгезии, действующих на границе раздела, и сил когезии контактируемых материалов.

Смачивание твердой фазы жидкой проявляется в растекании капли жидкости на поверхности тела. Если твердое тело не растворяется в жидкости и химически с ней не взаимодействует, то равновесие капли жидкости на поверхности твердого тела определяется по схеме, показанной на рис. 2. Условие равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела описывается уравнением Юнга:

$$\frac{\gamma_{тг} - \gamma_{тж}}{\gamma_{жг}} = \cos \Theta. \quad (1)$$

Это условие равновесия капли получается из равновесия проекций поверхностных натяжений на границах раздела соответствующих фаз: $\gamma_{тг}$, $\gamma_{тж}$, $\gamma_{жг}$ [2].

Краевой угол смачивания Θ определяется отношением межфазных поверхностных натяжений и характеризует условия контакта (форму) капли. Величина угла Θ изменяется в пределах от 0 до 180° и является

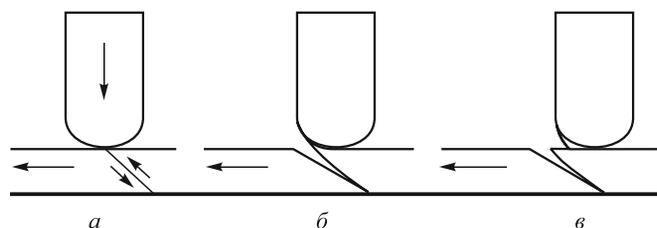


Рис. 1. Механизм фрикционного разрушения поверхностного слоя металла:

a – образование полос скольжения; *б* – начало разрушения; *в* – формирование трещины и налипшей частицы

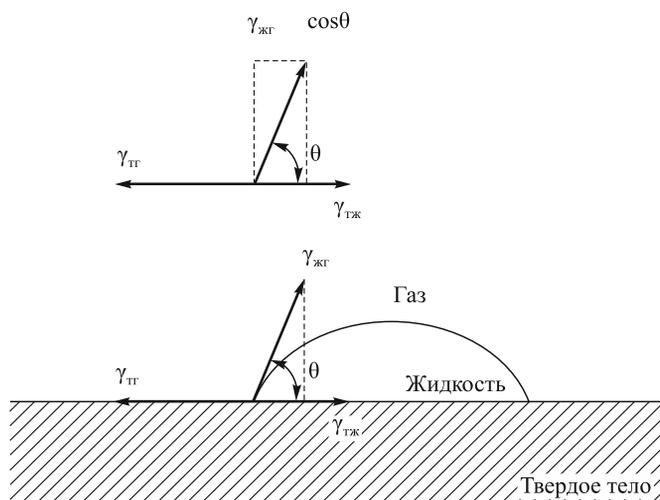


Рис. 2. Схема равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела:

$\gamma_{тг}$, $\gamma_{гж}$, $\gamma_{жг}$ – поверхностные натяжения на границах раздела соответствующих фаз; Θ – краевой угол смачивания

критерием смачивания и не смачивания твердых тел: при $\Theta < 90^\circ$ материала смачивается, при $\Theta \geq 90^\circ$ – не смачивается. Краевой угол смачивания Θ относится к физико-химическим характеристикам материалов [3].

Поверхностным натяжением (плотностью поверхностной энергии, свободной поверхностной энергией) называется отношение работы, требующейся для увеличения площади поверхности, к величине этого приращения площади. Единица СИ поверхностного натяжения: $[\gamma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м} = \text{кг/с}^2$.

Процесс смачивания твердых тел жидкими определяется соотношением сил адгезии, действующих на границе раздела фаз, и сил когезии контактируемых материалов. Сила адгезионного взаимодействия может быть оценена по величине работы адгезии (работа разрыва фаз по границе на единицу площади поверхности), которая для границы твердое тело – жидкость выражается уравнением [2]

$$w_a = \gamma_{жг}(1 + \cos \theta). \quad (2)$$

Работа адгезии, а, следовательно, и прочность связи на границе раздела фаз тем больше, чем меньше краевой угол смачивания.

Работа когезии, т. е. работа разделения жидкой фазы, равна удвоенному значению свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) образующихся новых границ раздела фаз [2]

$$W_k = 2\gamma_{жг}. \quad (3)$$

Так же как и работу адгезии, определяемую по формуле (2), работу когезии относят к единице площади поверхности образующихся новых границ фаз.

Используя уравнения (2) и (3), можно количественно сопоставить между собой прочность адгезионной связи

и когезионную прочность контактируемых материалов. Когда краевой угол Θ равен нулю, то в соответствии с уравнением (2) работа адгезии W_a равна $2\gamma_{жг}$, т.е. равна работе когезии W_k . С увеличением краевого угла Θ , т.е. по мере ухудшения смачивания, работа адгезии уменьшается и при $\Theta > 90^\circ$ она будет меньше половины работы когезии.

Таким образом, уравнение (2) позволяет рассчитать равновесную работу адгезии жидкости, если известны краевой угол смачивания Θ и поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой $\gamma_{жг}$. Измерение краевого угла смачивания представляет довольно простой способ количественной оценки адгезионного взаимодействия твердых тел с жидкими, в частности тугоплавких материалов с расплавами металлов.

В течение последних лет опубликовано много экспериментальных работ по смачиванию тугоплавких соединений (карбиды, бориды, нитриды, силициды и оксиды) расплавами металлов. Необходимо отметить, что данные о смачиваемости (краевые углы и энергетические параметры смачивания) используются при разработке новых композиционных материалов – керметов. Керметы представляют собой гетерогенные композиции одной или нескольких керамических фаз (тугоплавких соединений) с металлами или их сплавами. Механические свойства керметов определяются микроструктурой, в образовании которой основную роль играет смачивание керамической фазы расплавом металла. Смачивание компонентов является главным условием получения прочной связи между фазами [2, 4]. Данные о смачиваемости используются также при разработке технологии пайки керамических материалов с металлами и технологии металлизации (нанесение адгезионно-прочного мателлического покрытия на керамике) [5, 6].

Для определения краевого угла смачивания применяют следующие экспериментальные методы: метод лежащей капли, метод двугранного угла, метод пластинки Вильгельма. Поверхностное натяжение расплава определяют, используя метод максимального давления в газовом пузырьке, метод неподвижной капли и метод висящей капли. Полученные с помощью этих методов данные в соответствии с ГОСТ 8310-78 относятся к категории информационных и систематизированы в справочной литературе [7].

Использование этих данных дает возможность рассчитать работу адгезии для широкого класса тугоплавких соединений и проследить ее изменение между различными группами материалов и материалами внутри группы.

Например, для металлов группы железа (Fe, Co, Ni) в таблице приведены краевые углы смачивания и энергетические характеристики в системах: карбид, нитрид, оксид – металл. Работа адгезии W_a рассчитана по уравнению (2), работа когезии W_k – по уравнению (3). Поверхностное натяжение расплава $\gamma_{жг}$ и краевой

Краевой угол смачивания и энергетические характеристики системы карбид (нитрид, оксид) – металлы группы железа

Система		T, °C	$\gamma_{\text{жг}}$, мДж·м ⁻²	Θ , град	W_a , мДж·м ⁻²	W_k , мДж·м ⁻²	W_a/W_k
материал	металл						
WC	Fe	1490	1900	0	3800	3800	1
	Co	1500	1850	0	3700	3700	1
	Ni	1500	1700	0	3400	3400	1
NbC	Fe	1490	1900	25	3620	3800	0,95
	Co	1420	1910	14	3760	3820	0,98
	Ni	1400	1835	21	3550	3670	0,97
SiC	Fe	1500	1850	30	3453	3700	0,93
	Co	1500	1850	30	3453	3700	0,93
	Ni	1500	1700	20	3297	3400	0,97
TiC	Fe	1490	1900	28	3578	3800	0,94
	Co	1500	1805	30	3368	3610	0,93
	Ni	1450	1700	23	3265	3400	0,96
ZrC	Fe	1490	1900	45	3245	3800	0,85
	Co	1500	1805	36	3260	3610	0,90
	Ni	1500	1700	32	3140	3400	0,92
B ₄ C	Fe	1500	1810	60	2715	3620	0,75
	Co	1500	1860	46	3150	3720	0,85
	Ni	1450	1700	60	2550	3400	0,75
TiN	Fe	1500	1780	100	1470	3500	0,41
	Co	1500	1805	76	2240	3610	0,62
	Ni	1450	1700	65	2418	3400	0,71
BN	Fe	1550	1840	75	2320	3680	0,63
	Co	1500	1805	112	1130	3610	0,31
	Ni	1500	1710	75	2150	3420	0,62
Si ₃ N ₄	Fe	1580	1900	90	1900	3800	0,50
	Co	1530	1805	90	1805	3610	0,50
	Ni	1450	1700	120	850	3400	0,25
AlN	Fe	1500	–	He см.	–	–	–
	Co	1500	–	He см.	–	–	–
	Ni	1480	1700	94	1580	3400	0,46
ZrO ₂	Fe	1500	1810	92	1745	3620	0,48
	Co	–	–	–	–	–	–
	Ni	1500	1730	118	920	3460	0,27
Al ₂ O ₃	Fe	1550	1810	141	405	3620	0,11
	Co	1500	1660	120	900	3320	0,27
	Ni	1500	1700	150	230	3400	0,07

угол смачивания Θ металлами тугоплавких соединений определены по табулированным в литературе значениям [7].

Как видно из таблицы, в ряду карбиды, нитриды, оксиды краевой угол смачивания этих материалов металлами группы железа увеличивается (работа адгезии уменьшается) от карбида вольфрама (WC) к оксиду алюминия (Al₂O₃). Карбид вольфрама полностью сма-

чивается металлами группы железа. Краевой угол смачивания $\Theta = 0$. Работа адгезии в этой системе равна работе когезии, т.е. $W_a = W_k$. В системах нитрид кремния (Si₃N₄), нитрид алюминия (AlN), диоксид циркония (ZrO₂), оксид алюминия (Al₂O₃) – металлы группы железа (Fe, Co, Ni) краевой угол смачивания $\Theta \geq 90^\circ$, следовательно работа адгезии меньше половины работы когезии, т.е. $W_a \leq 1/2 W_k$.

Поэтому с точки зрения исключения адгезионного разрушения в контакте трения для металлов группы железа предпочтительно их сочетание с Si_3N_4 , AlN , ZrO_2 , Al_2O_3 . Причем выбор оксидов для металлов группы железа, как следует из таблицы, предпочтительнее по сравнению с нитридом кремния и нитридом алюминия.

Результаты исследования фрикционного взаимодействия в контакте трения инструмент–металл приведены в работе [8]. Исследования проведены при различных сочетаниях материалов в контакте трения. Эти исследования показали, что отношение W_a/W_k коррелирует с механизмом фрикционного взаимодействия в контакте трения инструмент – металл: при отношении $W_a/W_k \leq 1/2$ достигается качественное изменение механизма фрикционного взаимодействия и качественное изменение топографии поверхности металла. Это изменение заключается в том, что разрушение мостиков сварки между металлом и инструментом, обусловленное скольжением металла по инструменту, происходит не в поверхностном слое металла, а по границе контакта инструмент–металл и представляет собой не когезионное разрушение металла, а разрыв адгезионной связи на этой границе. В результате исключается разрушение поверхностного слоя металла и нарушение чистоты (рост шероховатости) поверхности труб.

В качестве иллюстрации изменения механизма фрикционного взаимодействия на рис. 3 показана топография внутренней поверхности трубы из сплава 29НК после волочения на оправке из оксидной керамики ($\text{ZrO}_2 - 20\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\% \text{Y}_2\text{O}_3$).

На рис. 3, а показана внутренняя поверхность трубы-заготовки. Поверхность не однородна, видны углубления по границам зерен, образовавшиеся в результате травления. На рис. 3, б показано изменение топографии поверхности трубы из сплава 29НК после волочения. Изменение топографии поверхности в данном случае заключается не в «накоплении» дефектов, а в «выглаживании» поверхности металла.

Результаты исследований положены в основу нового способа волочения труб на оправке, сущность которого заключается в следующем. Волочение труб проводят при определенном сочетании (характеризуемом краевым углом смачивания) материалов в контакте трения инструмент–металл. Это сочетание материалов осуществляют путем выбора материала инструмента из группы тугоплавких соединений, краевой угол смачивания которых расплавом металла не ниже 90° .

Таким образом, представленный анализ позволяет сделать оценку адгезионного взаимодействия, учиты-

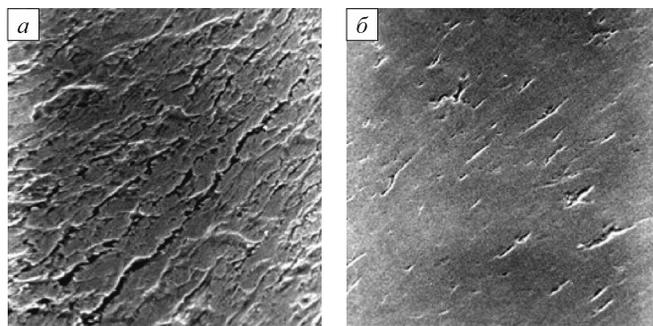


Рис. 3. Микрофотография ($\times 500$) поверхности сплава 29НК при волочении трубы на оправке из оксидной керамики: а – поверхность заготовки; б – поверхность трубы после волочения

вая при этом как адгезионные, так и когезионные характеристики металла. Важно также то, что краевой угол смачивания является характеристикой системы тугоплавкое соединение–металл (инструмент–металл), а не свойством отдельного материала.

Вместе с тем, изложенный анализ ограничен «чистыми» тугоплавкими соединениями. На практике же используются не чистые соединения, а материалы на основе одного или комбинации тугоплавких соединений. Поэтому целесообразно предпринять исследования, которые позволили бы выявить свойства материала, определяющие его адгезионную активность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Пер. с англ. Под ред. А.И. Свириденко. – М.: Машиностроение, 1986. – 360 с.
2. Кислый П.С. и др. Керметы. – Киев: Наукова думка, 1985. – 272 с.
3. Цибрик А.Н., Семенюк Л.А., Цибрик В.А. Физико-химические постоянные и параметры процессов литья: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987.
4. Панасюк А.Д., Уманский А.П., Довгаль А.Г. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2010. № 43. С. 55 – 63.
5. Найдич Ю.В., Габ И.И., Костюк Б.Д. и др. // Доклады Национ. академии наук Украины. 2007. № 5. С. 97 – 104.
6. Найдич Ю.В., Сидоренко Т.В., Дуров А.В. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2007. № 40. С. 63 – 69.
7. Панасюк А.Д., Фоменко А.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах: Справочник – Киев: Наукова Думка, 1986. – 352 с.
8. Серебряков Ан.В. Исследования, разработка технологии и освоение производства прецизионных труб из коррозионно-стойкой стали: Дис... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2007.

© 2014 г. Ал.В. Серебряков, Ан.В. Серебряков, С.П. Буркин
Поступила 26 ноября 2013 г.