

Г.И. КОСТЮК, д-р техн. наук, проф., НАКУ «ХАИ», Харьков;
В.А. ФАДЕЕВ, д-р техн. наук, проф., ГП ХМЗ «ФЭД», Харьков;
Е.А. ВОЛЯК, канд. техн. наук, доц., НАКУ «ХАИ», Харьков.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Проведено дійсний аналіз теоретичних і експериментальних результатів адгезійної взаємодії. Показано, що експериментальні результати різних авторів узгоджуються з рядом теоретичних моделей, а за рейтингом адгезійна взаємодія практично збігається з результатами оцінок за різницею електронегативностей контактуючих матеріалів, тоді як теоретичні моделі не завжди дають реальну оцінку.

The valid analysis of theoretical and experimental results of adhesive interaction is carried out. It is shown that experimental results of different authors Will be co-ordinated with a number of theoretical models, and on a rating adhesive interaction practically coincides with results of estimations on a difference electroaffinities of contacting materials whereas theoretical models not always state a real estimation.

Проведен действительный анализ теоретических и экспериментальных результатов адгезионного взаимодействия. Показано, что экспериментальные результаты разных авторов согласующихся с рядом теоретических моделей, а по рейтингу адгезионное взаимодействие практически совпадает с результатами оценок по разности электроотрицательностей контактирующих материалов, тогда как теоретические модели не всегда дают реальную оценку.

1. Введение. Значительное количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию адгезии и адгезионному взаимодействию [1...21], к сожалению, не дает возможности оценить работоспособность тех или иных теоретических моделей или определить для какого класса материалов и условий они приемлемы.

Применение покрытий на деталях режущем инструменте (РИ) требует решения двух задач:

- повышение адгезии покрытия к основному материалу детали;
- минимизация адгезионного взаимодействия материала покрытия и материала контроллера детали или обрабатываемого материала (РИ).

Выяснение возможности получения достоверной информации на основе теории сократит затраты на дорогостоящие и длительные экспериментальные исследования, что также существенно сократит время на выбор покрытий и даст возможность повысить работоспособность деталей и РИ за счет снижения адгезионной составляющей износа.

Все это позволяет утверждать об актуальности и возможности проводимого сравнения в целях выявления моделей и условий в которых они дают наиболее точный прогноз адгезионного взаимодействия.

Работа выполнялась в рамках программы Министерства образования и

науки «Новые и ресурсосберегающие и технологии в энергетике, промышленности и агропромышленном комплексе» (подсекция 13 – «Аэрокосмическая техника и транспорт») и по темам «Создание физико-технических основ повышения качества материала аэрокосмических конструкций» и «Разработка технологических основ интегрированных технологий плазменно-ионной обработки деталей аэрокосмической техники», а также в рамках хоздоговорных работ и договоров о сотрудничестве.

2. Анализ моделей, описывающих адгезионные характеристики индивидуальных материалов. В настоящее время существует довольно большое количество теоретических, а часто только оценочных моделей расчета адгезионных характеристик материалов и величины адгезионного взаимодействия контактирующих материалов [1 - 12], что также существенно сократит время на выбор покрытий и даст возможность повысить работоспособность деталей и РИ за счет снижения адгезионной составляющей износа.

Все это позволяет утверждать об актуальности и важности проводимого сравнения в целях выявления моделей и условий, в которых они дают наиболее точный прогноз адгезионного взаимодействия.

Работы в этом направлении исследований адгезии в процессах трения и пластической деформации проводились в середине прошлого века и достаточно подробно отражены в работе А.П. Семенова.

Молекулярное взаимодействие трущихся твердых тел представлены в работах У. Гарди, Ф. Бoudена, Б.В. Дерягина, И.В. Крагельского, Д. Тейбора, Дж. Юнга.

Г. Финч исследует схватывание металлов в условиях совместной пластической деформации и делает вывод, что схватывание происходит в результате разрушения при деформации пленок на контактирующих поверхностях.

Плавлением поверхностей трущихся тел объясняет схватывание Г.Д. Полосаткин. В то же время В.Д. Кузнецов считает, что расплавление поверхностей или даже повышение температуры до высоких значений, не являются обязательными для образования межатомных и межмолекулярных связей, хотя и способствуют этому. Автор также выделяет роль химического сродства трущихся металлов при трении чистых поверхностей. Достаточность для схватывания наличия только чистых поверхностей также отмечается в работах.

А.П. Семенов в качестве эффективного метода изучения схватывания применяет экспериментальное исследование совместного пластического деформирования контактирующих металлов, которое заключается во вдавливании различной формы пуансонов в пары листовых образцов из исследуемых материалов на ступенчато увеличивающуюся глубину.

Обсуждаются различные гипотезы схватывания: рекристаллическая, диффузионная, гипотезы, основанной на соотношении механических свойств

поверхностных пленок и основного металла. Наиболее интересна энергетическая гипотеза А.П. Семенова.

3. Анализ возможности применения существующих теорий и оценок адгезионного взаимодействия контактирующих материалов. Сначала проведем качественное сопоставление результатов расчетов по формулам (1) и (12) из работы [2] соответственно для индивидуальных материалов. Видно, что расчеты по выражениям (10), (11) и (3) – (9) из работы [2] для индивидуальных материалов по удельной энергии адгезии – E_a имеют корреляцию между собой по рейтингу и по электроотрицательности за исключением меди, для которой есть существенное отличие рейтингов 2 и 6, что говорит о возможности оценивания адгезии по электроотрицательности материала (табл. 1).

Таблица 1

Адгезия индивидуальных материалов

Материал	Характеристики материала		$E_a, \text{Дж}/\text{м}^2$			Рейтинг	$\Delta\text{ЭОС}$	Рейтинг	
			Расчетная формула						
	$R, 10^{10} \text{ м}$	$E, 10^{-11} \text{ Па}$	(10)	(11)	(3)-(9) из [2]				
V	1,31	1,77	1,31	1,36	1,20	4	1,63	3	
Cr	1,25	2,87	2,37	2,30	2,34	4	1,66	4	
Ti	1,46	1,03	1,00	0,82	0,97	3	1,54	1	
Mo	1,36	3,3	2,74	2,64	2,39	5,6	2,16	7	
Al_2O_3	1,43	3	2,84	2,40	2,18	6,5,5	1,73	5	
Cu	1,28	1,2	0,89	0,96	0,77	2	1,90	6	
Al	1,43	0,7	0,60	0,56	0,53	1	1,61	2	

Для контактирующих материалов адгезионное взаимодействие оценивалось по краевому углу смачивания, напряжению адгезии σ_A (Па), по удельной энергии адгезионного взаимодействия E_A ($\text{Дж}/\text{м}^2$) и по разности электроотрицательностей контактирующих материалов (см. табл. 3). Сравнения рейтингов по минимуму адгезионного взаимодействия показало, что для исследованных пар рейтинги практически совпадают или близки между собой, исключение составляет пара Ni–ZrC, что говорит о реальности оценок адгезионного взаимодействия по формулам (1) и (12) из [2] и по разности электроотрицательности (табл. 1).

Таблица 2

Сравнение адгезионного взаимодействия контактирующих материалов

Подложка	Покрытие	$\theta, {}^\circ$	Рейтинг	σ_{IV} , МПа	Рейтинг	E _a , Дж/м ²				РЭО	Рейтинг		
						Расчетная формула							
						(1)	рейтинг	(12)	рейтинг				
Графит (алмаз)	Fe	37,00	6	1,78	3	2,25	3	3,20	9	0,72	8		
C	Co	48,00	8	1,81	4	2,20	2	3,01	7	0,67	7		
C	Ni	45,00	7	1,70	2	2,27	4	2,90	6	0,64	5		
C	Al	38,00	6	0,91	1	0,74	1	1,63	3	0,94	11		
Ni	NbC	16,58	3	1,70	2	3,40	10	3,33	11	0,96	12		
Ni	VC	14,20	2	1,70	2	4,29	14	3,35	12	0,99	13		
Ni	TaC	11,97	1	1,70	2	3,78	13	3,36	13	0,86	9		
Ni	TiC	30,15	5	1,70	2	3,33	9	3,17	8	0,9	10		
Ni	ZrC	24,15	4	1,70	2	3,25	7	3,25	10	0,69	6		
Ni	HfC	28,13	5	1,70	2	3,17	6	3,20	9	0,66	5		
Ni	TiN	69,42	9	1,70	2	3,47	10	2,30	5	0,41	4		
Ni	ZrN	71,90	10	1,70	2	3,73	12	2,23	4	0,2	3		
Ni	TiO ₂	103,60	11	1,70	2	3,29	8	1,30	2	0,01	2		
Ni	ZrO ₂	117,46	12	1,70	2	3,10	5	0,92	1	-0,2	1		

Для более широкого круга покрытий было проведено сравнение по рейтингам между расчетными величинами удельной энергии адгезии E_A и напряжений адгезии σ_A с экспериментальными их значениями и разностью электроотрицательностей контактирующих материалов для 34 пар, из которых только три не имеют полного совпадения рейтинга (хотя они и близки между собой) с рейтингом по экспериментальным значениям и по разности электроотрицательности (табл. 3). Все это подтверждает возможность оценки порядка величины адгезионного взаимодействия по разности электроотрицательностей контактирующих материалов. Был оценен минимум и максимум адгезионного взаимодействия контактирующих материалов, как при использовании покрытий для нанесения на материал так и на подложку (табл. 4).

Таблица 3

Рейтинги по экспериментальным значениям и по разности
электроотрицательности

Пара материалов	E_a расчет, Дж/м^2	Рейтинг	h, мкм	$\sigma_{\text{расч}}$, МПА	Рейтинг	Экспериментальные данные				$\Delta \text{ЭОС}$	Рейтинг
						E_a , Дж/м^2	Рейтинг	σ , МПА	Рейтинг		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
88%WC+ 12%Co – Cu	2,21	4	1-10	384,1-121,46	5			250-210- 280	6	-1,507	10
	2,59	4	1-10	688,36-217,68	7					1,507	10
Cr ₃ C ₂ – Cu	1,75	2	10-500	145,71-20,61	4			15	1	-1,01	1
Cr ₃ C ₂ – Ni	3,27	5	10-500	198,88-28,13	4					-1,02	1
Al ₂ O ₃ – Сталь	3,63	5	120- 1300	53,76-16,33	3			40-70	4	0	3
	3,31	5	120- 1300	51,32-15,59	3					0	3
ZrO ₂ – Сталь	3,02	5	120- 1300	38,58-11,72	2			40-70	4	0,28	4
	3,16	5	120- 1300	39,43-11,98	2					0,28	4
Cr – Fe	3,42	5	0,01-0,1	5591,84- 1768,3		4,64-1,53- 0,33	4	73210- 820	9	-0,17	2
Cu – Fe	2,07	4	0,01-0,1	2809,73- 888,51		3,93-1,54- 0,32	3	59040- 800	8	0,07	3
Cu – Al	1,52	2	0,01-0,1	2408,41- 761,61		3,04-0,88- 0,26	2	43140- 780	7	0,29	4
Al – Al ₂ O ₃	1,84	3	0,01-0,1	2022-639,63		1,38-0,19	1			-0,22	2
Al – Al ₂ O ₃		3				1,79	5			-0,22	2
TiO ₂ – Cr	4,51	6	1-10	630,80-199,48	5	3,349	8			0,24	4
TiO ₂ – Fe	3,39	5	1-10	546,94-172,96	5	3,379	9			0,07	3
TiO ₂ – Ni	3,29	5	1-10	538,72-170,36	5	2,69	7			-0,01	3
TiO ₂ - Si	2,90	4	1-10	505,81-159,95	5	4,866	10			0	3
WC+Co – Сталь	3,23	5	500- 1000	20,79-14,7	3			25-40-60	3	0,24	4
	4,71	6	500- 1000	41,49-29,34	4						
Cr – Сталь	3,58	5	10-30	180,94-104,47	5			более 100	6	-0,17	2
	3,28	5	10-30	173,23-10,01	1					-0,17	2
Cr ₃ C ₂ - Сталь	3,68	5	40-80	105,57-74,65	5			более 80	5	-0,94	1
	3,25	5	40-80	99,21-70,15							1
Cu – Al ₂ O ₃	1,84	3	5-6	118,44-108,12	5			35	3	0,07	3
Ti – Al ₂ O ₃	2,53	4	2-3	203,58-166,22	5			101	6	-0,29	2
Cu – Сталь	1,94	3	10-30	86,18-49,75	5			240	6	0,07	3
	2,28	4	10-30	93,37-53,91						0,07	3
Cu – Mo	2,41	4	5-10	135,78-96,01	5			120	6	-0,26	2
Al - AlN	2,05	4	1-3	213,87-123,48	7	1,95	6	127	6	0,18	4
Ti – AlN	2,81	4	1-10	303,79-96,07	5			120	6	0,11	4
Al - Al ₂ O ₃	1,84	3	4-5	101,13-90,46	5	1,79	5	23	2	-0,22	2
Al - Al ₂ O ₃	0,01	1	4-5	22,50-6,36	1			23	2	-0,22	2

Таблица 4

Минимум и максимум адгезионного взаимодействия

Покрытие-Подложка	σ , МПА								ΔEOC	Рейтинг		
	Расчетная формула для определения E_a - (1)				Расчетная формула для определения E_a - (12)					макс.	мин.	
	h , м											
	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	Рейтинг	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	Рейтинг				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
BN- Al	5444,70	1721,77	544,47	2	5944,22	1879,73	594,42	2	1	1	6	
Mo ₂ C- Ni	7754,73	2452,26	775,47	5	7674,92	2427,02	767,49	5	0,39	5	2	
WC Ni	8801,46	2783,27	880,15	6	8768,07	2772,71	876,81	6	0,19	6	1	
Cr ₃ C ₂ - Ni	6289,11	1988,79	628,91	3	6414,55	2028,46	641,46	3	0,89	4	3	
NbC- Ni	6110,66	1932,36	611,07	3	6048,21	1912,61	604,82	3	0,95	2	5	
VC- Ni	7662,15	2422,98	766,21	5	6771,26	2141,26	677,13	4	0,92	3	4	
Mo ₂ C- Ni	7754,73	2452,26	775,47	5	7645,75	2417,80	764,57	5	0,39	5	2	
Mo ₂ C- Co	7776,97	2459,29	777,70	5	7878,33	2491,35	787,83	5	0,39	5	2	
Mo ₂ C- Si	7370,11	2330,63	737,01	4	5438,07	1719,67	543,81	1				
Mo ₂ C- Cu	5639,15	1783,26	563,92	2	7757,37	2453,10	775,74	2				
Mo ₂ C- Ge	5128,81	1621,87	512,88	1	5242,76	1657,91	524,28	1				

Видно, что есть достаточная кореляция величины напряжений адгезии, полученная по формулам (1) и (12), а для многих материалов – и со значениями разности электроноотрицательностей, что говорит о реальности оценок адгезионного взаимодействия по разности электроотрицательности.

Наш эксперимент по выявлению покрытий на коэффициент трения, деформацию стружки, силы резания, чистый износ и износостойкость твердых сплавов с покрытиями показал влияние покрытий на эти величины за счет адгезионного взаимодействия и это влияние пропорционально разности электроотрицательностей [14]. Но в то же время необходимо проверить работоспособность теоретических исследований для конкретных материалов сталей 38ХС и титанового сплава ВТ-14. Данные такого исследования приведены в табл. 5. Видно, что данные для стали 38ХС практически всегда коррелируют с изменением разности электроотрицательностей.

Таблица 5

Работоспособность теоретических исследований

Покрытие	$E_a, \frac{Дж}{м^2}$	$\sigma, \text{МПа}$			F, H						
					h, м						
		Рейтинг	10^8	10^{-5}	Гинд, мкм						
					300		400		500		Рейтинг
					38ХС						
Al_2O_3	3,72	1	5958	188	749	30	2994	107	4677	163	2
HfN	3,91	4	5853	185	735	29	2941	105	4595	160	1
$0,8\text{ZrN} + 0,2\text{HfN}$	4,26	7	7055	223	886	35	3545	126	5539	193	6
ZrN	4,29	8	7304	231	918	37	3670	131	5734	200	7
TaN	4,74	11	9323	295	1171	47	4684	167	7319	255	11
TiN	4,41	10	7780	246	977	39	3909	139	6108	213	10
$0,5\text{AlN} + 0,5\text{TiN}$	4,29	9	7305	231	918	37	3670	131	5735	200	8
AlN	4,15	6	6803	215	855	34	3418	122	5341	186	5
Cr_3N_2	4,08	5	6449	204	810	32	3241	116	5063	176	3
TiC	3,73	2	7374	233	926	37	3705	132	5789	202	9
Cr_3C_2	3,74	3	6724	213	845	34	3379	120	5279	184	4
BT14											
Al_2O_3	2,13	3	4510	143	567	23	2266	81	3541	123	1
HfN	2,51	6	4693	148	590	24	2358	84	3684	128	2
$0,8\text{ZrN} + 0,2\text{HfN}$	2,53	9	5442	172	684	27	2734	97	4272	149	7
ZrN	2,51	7	5590	177	702	28	2809	100	4389	153	8
TaN	2,66	11	6986	221	878	35	3510	125	5485	191	11
TiN	2,56	10	5920	187	744	30	2975	106	4648	162	10
$0,5\text{AlN} + 0,5\text{TiN}$	2,51	8	5591	177	702	28	2809	100	4389	153	9
AlN	2,47	4	5243	166	659	26	2634	94	4116	143	5
Cr_3N_2	2,49	5	5035	159	633	25	2530	90	3953	138	4
TiC	2,00	1	5397	171	678	27	2712	97	4237	148	6
Cr_3C_2	2,05	2	4976	157	625	25	2500	89	3907	136	3

В то же время теоретические данные для титанового сплава BT-14 совпадают по рейтингу адгезионного взаимодействия и результатам теоретических и экспериментальных данных, которые имеют последовательность покрытий HfN, Al_2O_3 , $0,2\text{ HfN} + 0,8\text{ ZrN}$, Mo_2N , $0,5\text{ TiN} + 0,5\text{ AlN}$ и TiN, которая тоже не совпадает с разностью электроотрицательностей только для $0,5\text{ TiN} + 0,5\text{ AlN}$ и TiN, что связано с самодиффузией титана, тогда как в теории по рейтингу по силе адгезии покрытия распределены так: Al_2O_3 , HfN, Cr_3C_3 , Cr_3N_2 , AlN, TiC, $0,2\text{ HfN} + 0,8\text{ ZrN}$, ZrN, $0,5\text{ AlN} + 0,5\text{ TiN}$ и TiN (подчеркнутые ---

близки между собой, — совпадают по рейтингу, не подчеркнутые — не исследованы экспериментально).

Рейтинг по напряжению адгезии для энергии в теории такой: TiC, Cr₃C₂, Al₂O₃, AlN, HfN, ZrN, 0,2 HfN + 0,8 ZrN, 0,5 AlN + 0,5 TiN; Al₂O₃, HfN, Cr₃C₂, AlN, TiC, 0,2 HfN + 0,8 ZrN, ZrN, 0,5 TiN + 0,5 AlN и TiN, TaN.

Видно, что рейтинг покрытий в основном совпадает с разностью электроотрицательностей, исключая Al₂O₃ и HfN, которые поменялись местами, а для титаносодержащих покрытий 0,5 TiN + 0,5 AlN и TiN рейтинг изменился из-за самодиффузии титана в сплав BT-14, что повышает адгезию.

Выводы. В заключение можно отметить, что сравнение результатов теоретических расчетов экспериментальных результатов показало, что с высокой достоверностью можно оценивать адгезионное взаимодействие контактирующих материалов по разности электроотрицательностей.

Список литературы: 1. Рогожина Т.С. Контактная энергия в зоне адгезии металлов // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2. Теоретическое определение адгезионных свойств материалов для жидкокометаллического бланкета термоядерного реактора И.В. Витковский, А.Н. Конев, В.С. Шоркин // Журнал технической физики, 2009. – Т. 79. – Вып. 2. – С. 11 – 16. 3. Связь между изменением энергии Гиббса химической реакции и краевыми углами смачивания в системах жидкий металл-оксид А.В. Иванов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. – Т. 43. – №5. 4. Лунев В.М. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения / В.М. Лунев, О.В. Немашкало // ФИП, 2010. – Т. 8. – №1. – Vol. 8. – № 1. – С. 64-71. 5. Синькевич Ю.В. Влияние электроимпульсного полирования подложки на прочность сцепления гальванических покрытий / Вестник ПГУ. №2. – Серия В. Прикладные науки. промышленность. 2008г. – С. 228-232. 6. Вакилов А.Н. Адгезия металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма / А.Н. Вакилов, М.В. Мамонов, В.В. Прудников // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – №6. – С. 964-967. 7. Молодечкина Т.В. Определение адгезионных свойств диоксида титана к различным подложкам / Т.В. Молодечкина, В.П. Глыбин, Л.М. Лыньков // Доклады БГУИР. – 2003. – №4. – С. 119-121. 8. Исследование возможности замены гальванических хромовых покрытий на газотермические покрытия, напыленные высокоскоростной грелкой TOP GUN-K / Балдаев Л.В., Димитриенко Л.Н. http://www.tspc.ru/about/lit/tspc_lit_6.pdf. 9. Костюк Г.И., Фадеев В.А., Бруяка О.О. Повышение работоспособности покрытий на РИ при обработке сталей с учетом адгезионного взаимодействия: сб. науч. тр. «Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов». – Вып. 3 (63). – 2010. – С. 63-72. 10. Костюк Г.И., Фадеев А.В., Куриной А.Н., Босенко Т.П. Исследование износа РИ с покрытием при его моделировании на машине трения: сб. науч. тр. «Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов». – Вып. 3 (63). – 2010. – С. 104-112. 11. Костюк Г.И., Степаненко В.Н., Костюк Е.Г., Костюк А.Н., Карапышев Ю.Ю. Деформация стружки после получистового течения стали 39ХС и сплава ЭИ702 и чистового течения жаропрочной стали 30Х14А РИ с покрытиями: сб. науч. тр. «Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов». – Вып. 3 (63). – 2010. – С. 134-140. 12. Костюк Г.И., Миргородский А.Ю., Хаки Махмуд Салех. Силы резания при обработке конструкционных материалов твердыми сплавами с различными покрытиями: сб. науч. тр. «Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов». – Вып. 3 (63). – 2010. – С. 165-172. 13. Костюк Г.И., Миргородский А.Ю., Воляк С.Н. Связь между коэффициентом трения покоя и адгезионным взаимодействием конструкционных материалов с материалом РИ при применении температуры и нормальной нагрузки: сб. науч. тр. «Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов». – Вып. 3 (63). – 2010. – С. 248-261.

Поступила в редакцию 07.07.11