

УДК 620.178.162:669.295:621:762

ТРИБОЛОГІЧНА ПОВЕДІНКА ПОРУВАТОГО ТИТАНУ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОГО ОКСИДУВАННЯ

С. М. ЛАВРИСЬ¹, І. М. ПОГРЕЛЮК¹, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹, О. А. ДЖУГАН²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Запорізька політехніка"

Досліджено трибологічну поведінку поруватого технічно чистого титану, отриманого методом порошкової металургії, у фрикційній парі з інструментальною сталлю за умов граничного мащення. Показано, що поруватість сприяє підвищенню його зносостійкості порівняно з безпористим титаном, отриманим традиційною технологією. Відкриті пори на поверхні титану, слугуючи додатковими резервуарами для мастила, під час тертя постачають його в зону трибоконтакту, що сприяє зниженню інтенсивності зношування за адгезійним механізмом. Термічне оксидування поруватого титану знижує коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування трибопари на 34 та 24% відповідно, що пов'язано з формуванням поверхневої хімічно інертної оксидної плівки TiO₂ з високою мікротвердістю.

Ключові слова: титан, порошкова металургія, поруватість, тертя, зношування, поверхнева зміцнювальна обробка, термічне оксидування.

Porous s.p. titanium was synthesized by powder metallurgy method and its tribological behavior in friction pair with tool steel under boundary lubrication was investigated. It was shown that the porosity contributed to the increase of wear resistance of titanium compared to non-porous titanium obtained by traditional technology. Surface pores on titanium, serving as additional reservoirs for lubricant, which during friction, supply it to tribo-contact zone, thus reducing the intensity of the adhesive wear mechanism. Thermal oxidation of porous titanium reduced the friction coefficient and wear intensity of tribo-pair by 34 and 24%, respectively, due to the formation of the surface chemically inert oxide TiO₂ layer with high micro-hardness.

Keywords: titanium, powder metallurgy, porosity, friction, wear, surface hardening treatment, thermal oxidation.

Вступ. З-поміж конструкційних матеріалів титан та його сплави мають високі протикорозійні властивості у багатьох агресивних середовищах, а також механічні характеристики (питому міцність, втомну довговічність тощо). Наприклад, питома міцність титану (288 kN·m/kg) у 1,5 та 4,5 рази вища порівняно з алюмінієм (204 kN·m/kg) та нержавкою сталлю (63 kN·m/kg) [1]. Однак виготовлення титану та його сплавів потребує значних виробничих затрат, які в ~6 і ~30 разів перевищують затрати для отримання аналогічної кількості алюмінію чи нержавкої сталі [2]. Це робить титанові сплави доступними лише для таких галузей промисловості, де висока ціна титану виправдовує його незамінність у застосуванні (аерокосмічна промисловість, медицина тощо) [3–8]. Традиційна технологія (ТТ) виготовлення титану містить ланцюг спеціальних виробничих процесів. Так, через високу хімічну активність титану для запобігання його забруднення домішками (особливо азотом і киснем), які негативно впливають на його пластичність, потрібно здійснювати дугове переплавлення як мінімум два рази, причому в інертних газах чи у вакуумі. Через низьку теплопровідність та високу схильність

до схоплювання (налипання) під час механічного оброблення готових виробів титан класифікують як важкооброблюваний метал, де витрати на оброблення, зазвичай, суттєво більші, ніж для інших металів (принаймні в 10 разів більші, ніж для алюмінієвих виробів) [5–16].

З огляду на зазначене вище, виробництво титану та його сплавів методом порошкової металургії (ПМ) є перспективним та забезпечує підґрунтя для розширення їх застосування. Це обумовлено тим, що ПМ титану є дешевшою та простішою порівняно з ТТ, а також дозволяє виготовляти деталі та вироби зі складною геометрією та розмірами виробів, близькими до кінцевих, що спрощує механічне оброблення (коефіцієнт використання ПМ титану – 98% проти 30...70% для ТТ). Слід зазначити, що виробам з титану, отриманим ПМ, характерна структурна особливість, а саме, залишкова поруватість, яка впливає на експлуатаційні властивості титанових виробів [6–21]. Так, у праці [22] відзначають негативний вплив залишкової поруватості на протикорозійні властивості титану, який пов'язують зі збільшенням фактичної площі контактування титану з агресивним середовищем, що сприяє інтенсифікації корозійного розчинення.

Мета роботи – дослідити трибологічну поведінку поруватого титану, отриманого методом ПМ, у трибопарі з інструментальною сталлю за умов граничного навантаження та оцінити можливість підвищення його зносостійкості методом термічного оксидування.

Матеріал та методологія дослідження. Для порівняння досліджували зразки технічно чистого титану VT1-0, отримані за ТТ та методом ПМ. Поруватий титан VT1-0 (залишкова поруватість 10%) отримували вакуумним спіканням пресованої суміші порошків титану та гідриду титану.

Термічне оксидування реалізовували у два етапи. Перший етап: оксидування при $T = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 3 \text{ h}$ у розрідженому аргонкисневому газовому потоці ($P_{\text{Ar}+\text{O}_2} = 9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$); нагрів до $T = 800^\circ\text{C}$ та охолодження з пічкою виконували у вакуумі $P = 26,6 \text{ mPa}$. Другий етап: окиснення при $T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ h}$ на повітрі.

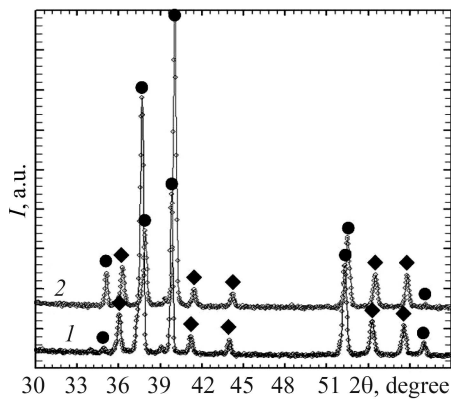


Рис. 1. Дифрактограма термічно оксидованого титану, виготовленого ТТ (1) та методом ПМ (2): ● – α -Ti; ◆ – TiO_2 .

Fig. 1. Diffraction pattern of thermal oxidized titanium obtained by traditional technology (TT) (1) and power metallurgy (PM) method (2): ● – α -Ti; ◆ – TiO_2 .

лізом, дифузійне насичення киснем поруватого титану відбувається інтенсивніше, ніж отриманого ТТ, про що свідчить формування глибшої дифузійної зони (50

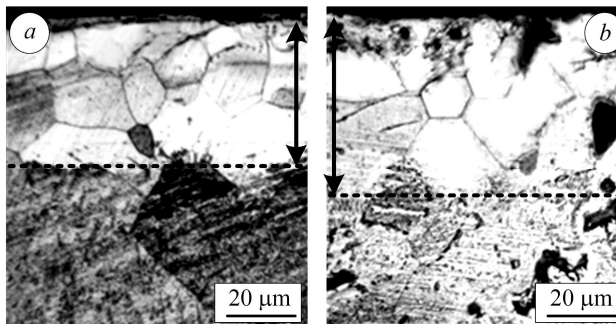
На дифрактограмах, знятих з поверхні оксидованого титану, незалежно від технології його отримання, фіксуємо рефлекси оксиду TiO_2 в модифікації рутилу, текстурованого у напрямку [100] (рис. 1). У поруватого зразка текстура менш виражена, ніж у отриманого за ТТ (параметр текстури 0,5 проти 0,8, відповідно). Незалежно від технології виготовлення поверхнева мікротвердість титану після термічного оксидування підвищується з $1,8 \pm 0,3$ до $8,0 \pm 0,5 \text{ GPa}$.

Окрім рефлексів оксидної фази, на дифрактограмах присутні зміщені в бік ближніх кутів відбиття рефлекси α -титану (рис. 1), що свідчить про формування перехідного шару твердого розчину кисню в α -титані (газонасичений шар), що металографічно проявляється зоною зі зниженим ступенем травлення (рис. 2). Згідно з металографічним аналізом, дифузійне насичення киснем поруватого титану відбувається інтенсивніше, ніж отриманого ТТ, про що свідчить формування глибшої дифузійної зони (50

проти 40 μm , відповідно). Це обумовлено підвищеною дефектністю структури титану, отриманого методом ПМ порівняно з титаном, отриманим за ТТ, оскільки пори, поблизу яких вища концентрація лінійних та точкових дефектів, є додатковими шляхами полегшеної дифузії кисню вглиб титану.

Рис. 2. Мікроструктура поверхневого шару оксидованого титану, виготовленого ТТ (а) та методом ПМ (b).

Fig. 2. Microstructure of oxidized surface layer of titanium obtained by TT (a) and PM method (b).



Триботехнічні характеристики досліджували на машині тертя СМЦ-2 з автоматичною реєстрацією зміни коефіцієнта тертя та температури в околі зони тертя за питомого навантаження 1 МПа. Тривалість випробувань і швидкість тертя 2400 s і 0,6 m/s, відповідно. Схема трибоспряження – диск–колодка. Тип змащування – граничне в індустріальному мастилі І-40. Контртіло виготовлене з інструментальної сталі марки 4Х4ВМФС (Fe–0,4C–4Cr–V–Mo–W–Si), загартованої до твердості 52...54 HRC. Зносостійкість досліджуваних трибопар оцінювали за зміною їх маси після фрикційної взаємодії, зважуючи на електронній вазі з точністю до 0,1 mg. Зразки для зважування знежирювали та очищували від бруду та мастила, послідовно промиваючи у бензині, ацетоні і спирті та додатково термічного просушуючи у вакуумній печі за температури 200°C. Цю операцію здійснювали, щоб видалити залишкове мастило, акумульоване у відкритих порах спеченого титану після тертя, випаровуючи його. Температуру в околі зони тертя визначали за допомогою хромель-алюмелевої термопари, котру кріпили до контртіла. Механізми зношування визначали за допомогою аналізу поверхні тертя фрикційних пар за допомогою сканувального електронного мікроскопа зі системою відбитих електронів та енергодисперсійного рентгенівського аналізу.

Результати та їх обговорення. Аналіз кінетики зміни коефіцієнта тертя (рис. 3) показав, що період притирання трибопар, незалежно від технології виготовлення титану, є однаковим і становить лише 100 s, після чого він стабілізується. На етапі стабільного зношування коефіцієнт тертя трибопарі, де титан отримали методом ПМ, є нижчим приблизно на 22% порівняно з трибопарою, де титан виготовлений за ТТ. Очевидно, що поруватість титану позитивно впливає на його антифрикційні характеристики. Отримані значення температури в околі зони тертя, як енергетичного показника фракційної взаємодії, добре корелюють з коефіцієнтом тертя трибопар (табл. 1). У трибопарі з поруватим титаном фіксуємо нижчі значення температури в околі зони тертя, що якісно свідчить про меншу інтенсивність її зношування [23]. Термічне оксидування забезпечує зниження коефіцієнта тертя та температури в околі зони тертя у 1,7 та 2,2 рази, відповідно, що, очевидно, пов'язано з формуванням поверхневої оксидної плівки з вищою мікротвердістю. При цьому залежність від технології отримання титану зберігається, а саме, термічне оксидування поруватого титану забезпечує нижчі коефіцієнти тертя і температури в околі зони тертя трибопар порівняно з оксидуванням титану, отриманого традиційно. Також слід відзначити, що оксидування титанових дисків, виготовлених за ТТ та ПМ, зменшило різницю між цими коефіцієнтами у трибопарі зі сталлю з 21 до 8% (табл. 1).

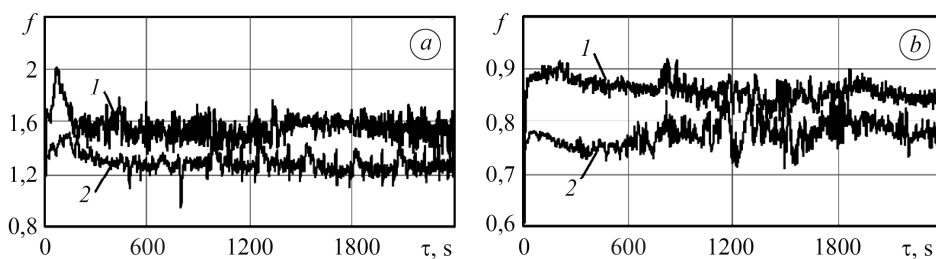


Рис. 3. Кінетика коефіцієнта тертя досліджуваних трибопар, де титан у вихідному стані (а) та після термічного оксидування (б):
1, 2 – титан, виготовлений за ТТ та методом ПМ, відповідно.

Fig. 3. Kinetics of the friction coefficient of studied tribo-pairs, where titanium is in the initial state (a) and after thermal oxidation (b):
1, 2 – titanium obtained by TT and PM method, respectively.

Таблиця 1. Триботехнічні характеристики тертя та зношування титану у трибопарі з інструментальною сталлю

Матеріал диска	Зношування Δm , g			f^*	T^* , °C
	Диск	Колодка	Трибопари		
Титан, отриманий ТТ	7,1745	0,0024	7,1169	1,54	107
Титан, отриманий ПМ	4,2909	0,0032	4,2941	1,21	92
Оксидований титан, отриманий ТТ	5,3511	0,0065	5,3576	0,86	49
Оксидований титан, отриманий ПМ	3,2431	0,0077	3,2508	0,79	45

* – середнє арифметичне значення коефіцієнта тертя f та температури T в околі зони тертя.

Згідно з гравіметричним аналізом, встановлено, що поруватий титан у вихідному стані має вищу зносостійкість, ніж титан, отриманий ТТ. Термічне оксидування знижує у 1,3–1,7 разів зношування як титану, так і трибопари в цілому (табл. 1). Варто відмітити, що вища зносостійкість титану, отриманого ПМ, після оксидування зберігається.

Для пояснення відмінних триботехнічних характеристик титану, виготовленого різними технологіями, досліджували механізми зношування. Так, згідно з аналізом топографії поверхонь тертя (рис. 4), встановлено, що зношування титану в цих умовах відбувається за двома механізмами – адгезійним (схоплювання) і втомним (деламінування). Ознаки втомного механізму, а саме ділянки деламінування приповерхневих шарів, які фіксуємо на поверхні у вигляді лавиноподібних смуг деформаційної плинності титану, є однакові за розмірами і хімічним складом незалежно від технології виготовлення титану. Водночас від неї залежать характерні ознаки адгезійного механізму. Під час тертя відбувається схоплювання (холодне мікрозварювання) поверхні титану зі сталлю, де внаслідок переміщення трибопари виривається м'якший матеріал (титан) і наноситься на поверхню твердішої сталеві колодки у вигляді “пелюсток”, які гострими краями напрямлені у напрямку тертя. Це фіксує енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз поверхонь тертя (табл. 2): спостерігаємо ділянки натертого титану на поверхні сталеві колодки, причому вони менші для поруватого титану. Тобто адгезійна складова механізму зношування залежить від технології отримання титану.

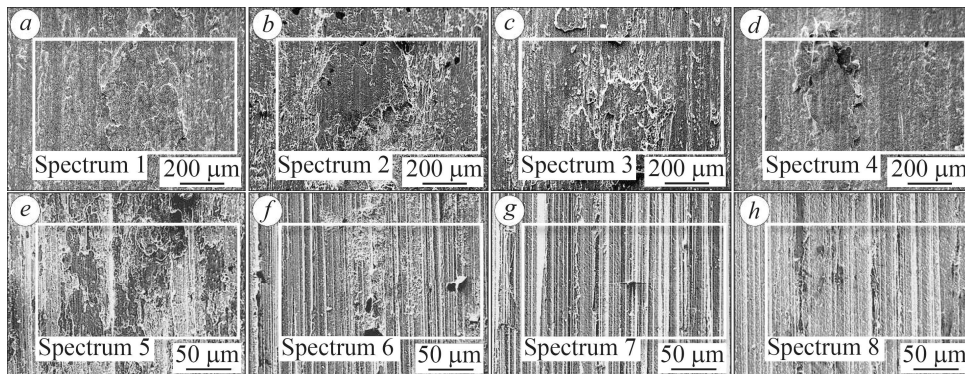


Рис. 4. Топографія поверхонь зношування фрикційної пари титан (а–d)–сталь (е–h), де а, b – титан у вихідному стані; с, d – після термічного оксидування; а, с – виготовлений за ТТ; b, d – методом ПМ.

Fig. 4. Topography of worn surfaces of friction pair titanium (a–d)–steel (e–h), where a, b – titanium in the initial state; c, d – after thermal oxidation; a, c – manufactured by TT; b, d – by PM method.

Таблиця 2. Енергодисперсійна рентгеноспектроскопія поверхонь зношування трибопар (див. рис. 4)

Спектри	Елементний склад, wt.% / at.%						
	Ti	O	C	Fe	W	Cr	V
1	100,00/100,00	–/–	–/–	–/–	–/–	–/–	–/–
2	89,82/88,86	–/–	10,18/11,14	–/–	–/–	–/–	–/–
3	80,81/58,56	19,19/41,44	–/–	–/–	–/–	–/–	–/–
4	69,81/52,02	29,12/45,79	1,07/2,19	–/–	–/–	–/–	–/–
5	31,61/30,90	–/–	5,03/19,61	54,13/45,38	6,50/1,65	2,27/2,04	0,46/0,42
6	13,73/16,13	–/–	7,17/21,66	66,48/53,19	9,59/6,89	2,66/1,86	0,37/0,27
7	–/–	–/–	2,35/10,65	85,48/83,40	9,07/2,69	2,71/2,84	0,39/0,41
8	–/–	–/–	2,79/12,59	83,23/80,86	10,76/3,18	2,74/2,86	0,48/0,52

Позитивний вплив поруватості можна пояснити тим, що під час тертя в умовах граничного мащення пори можуть відігравати роль додаткових резервуарів для мастила, яке під час процесу видавлюється у зону трибоконтакту, знижуючи цим як коефіцієнт тертя, так і інтенсивність зношування трибопари в цілому. Про акумулювання мастила у відкритих поверхневих порах свідчать результати енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Зафіксований у порах вуглець може бути результатом деструкції мастила під час вакуумного відпалу. Аналогічний ефект фіксували під час тертя поруватої сталі в умовах граничного мащення [24].

Термічне оксидування титану змінює механізми зношування досліджуваних трибопар. Вони зношуються лише за втомним механізмом: на поверхнях тертя титану фіксуємо тільки ділянки деламінування поверхневих шарів. Слідів адгезійного зношування на поверхні титану та сталі не спостерігали, що пояснюємо високою хімічною інертністю [25] і твердістю сформованої на титані поверхневої оксидної плівки, яка неохоча до схоплювання (холодного мікрозварювання) зі сталлю. Слід відзначити, що внаслідок оксидування знижується інтенсивність втомного зношування, що пояснюємо формуванням зміцненого киснем дифу-

зійного шару, який протидіє деформуванню поверхневого шару, і, як наслідок, фіксуємо менше ділянок деламінування. Окрім цього, поруватість мало впливає на характеристики тертя і зношування трибопари за цих умов, оскільки сформована на поверхні оксидна плівка частково закриває (перекриває) пори, які виходять на поверхню. Це пояснює зменшення різниці між коефіцієнтом тертя і зносостійкістю трибопари, де титан отриманий за різними технологіями, порівняно з трибопарою, де титан у вихідному стані (незміцнений термічним оксидуванням).

ВИСНОВКИ

Досліджено трибологічну поведінку поруватого технічно чистого титану, отриманого методом пресування та спікання порошкової суміші, у фрикційній парі з інструментальною сталлю за умов граничного мащення. Згідно з аналізом топографії зношених поверхонь, встановлено, що за цих умов трибоспряження титан зношується за втомним і адгезійним механізмами, де домінують останній. Показано, що поверхнева поруватість сприяє підвищенню зносостійкості титану порівняно з безпористим титаном, отриманим традиційною технологією. Позитивний вплив відкритих пор на поверхні титану в умовах граничного мащення пояснюємо тим, що вони відіграють роль додаткових резервуарів для мастила, яке під час тертя видавлюється з пор у зону трибоконтaktu, що сприяє зниженню інтенсивності зношування за адгезійним механізмом. Термічне оксидування поруватого титану знижує коефіцієнт тертя та зношування трибопари на 34 та 24% відповідно завдяки формуванню поверхневої хімічно інертної оксидної плівки TiO_2 з високою мікротвердістю. Поруватість мало впливає на характеристики тертя і зношування трибопари за цих умов після термічного оксидування, оскільки сформована на поверхні оксидна плівка частково закриває (перекриває) пори, що пояснює зменшення різниці між коефіцієнтом тертя і зносостійкістю трибопари, де титан отриманий за різними технологіями, порівняно з трибопарою, де титан у вихідному стані (незміцнений термічним оксидуванням).

1. *Bolzoni L., Ruiz-Navas E. M., and Gordo E.* Understanding the properties of low-cost iron-containing powder metallurgy titanium alloys // *Mater. Des.* – 2016. – **110**. – P. 317–323.
2. *Powder metallurgy of titanium – past, present, and future / Z. Z. Fang, J. D. Paramore, P. Sun, K. S. R. Chandran, Y. Zhang, Y. Xia, F. Cao, M. Koopman, and M. Free // Int. Mater. Rev.* – 2018. – **63**, № 7. – P. 407–459. DOI: 10.1080/09506608.2017.1366003
3. *Increasing of functionality of c.p. titanium/UHMWPE tribo-pairs by thermodiffusion nitriding of titanium component / I. M. Pohrelyuk, S. E. Sheykin, S. M. Dub, A. G. Mamalis, I. Y. Rostotskii, O. V. Tkachuk, and S. M. Lavrys // Biotribology.* – 2016. – **7**. – P. 38–45.
4. *Pohrelyuk I. M., Fedirko V. M., and Lavrys S. M.* Effect of preliminary ball burnishing on wear resistance of the nitrided VT22 alloy // *J. Frict. Wear.* – 2017. – **38**, № 3. – P. 221–224.
5. *Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy / V. A. R. Henriques, P. P. Campos, C. A. A. Cairo, and J. C. Bressiani // Mat. Res.* – 2005. – **8**, № 4. – P. 443–446.
6. *Hydrogen-enabled microstructure and fatigue strength engineering of titanium alloys / J. D. Paramore, Z. Z. Fang, M. Dunstan, P. Sun, and B. G. Butler // Sci. Rep.* – 2017. – **7**. – P. 1–12.
7. *Role of hydrogen in the process of sintering of titanium powders / D. H. Savvakina, M. M. Humenyak, M. V. Matviichuk, O. H. Molyar // Materials Science.* – 2012. – **47**, № 5. – P. 652–661.
8. *Synthesis of alloy Ti–6Al–4V with low residual porosity by a powder metallurgy method / O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, F. Froes, V. C. Mokson, and K. A. Bondareva // Powder Metall. Met. Ceram.* – 2002. – **41**, № 7–8. – P. 382–390.
9. *Bhagat R., Jackson M., and Inman D.* The production of Ti–Mo alloys from mixed oxide precursors via the FFC Cambridge process // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – **6**. – P. 63–69.
10. *Ivasishin O. M.* Cost-effective manufacturing of titanium parts with powder metallurgy approach // *Mater. Forum.* – 2005. – **29**. – P. 1–8.
11. *Ivasishin O. M. and Savvakina D. G.* The impact of diffusion on synthesis of high-strength titanium alloys from elemental powder blends // *Key Eng. Mater.* – 2010. – **436**. – P. 113–121.

12. *Titanium powder metallurgy for automotive components* / O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. S. Moxson, K. A. Bondareval, and F. H. (Sam) Froes // *Mat. Techn.* – 2002. – **17**. – P. 20–25.
13. *Влияние водорода и легирующих элементов на особенности синтеза титановых сплавов с использованием гидрированного титана* / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменяк, М. В. Матвийчук // *Междун. конф. “Ti–2011 в СНГ”* (25–28 апреля 2011 г., Львов): Сб. тр. / Научн. редакторы А. В. Александров, О. М. Ивасишин. – К.: РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2011. – С. 322–328.
14. *Біланенко В. Г. Фізичні та технологічні особливості оброблення різанням титанових сплавів* // *Scientific J. “ΛΟΓΟΣ. The Art of Scientific Mind”*. – 2019. – № 2. – С. 90–93.
15. *Ивасишин О. М., Шпак А. П., Саввакин Д. Г. Экономичная технология получения титановых деталей методом порошковой металлургии* // *Титан*. – 2006. – № 1. – С. 31–39.
16. *Ivasishin O. M., Savvakina D. G., and Gumenyak M. M. Dehydrogenation of titanium-hydride powder and role of this process in a sintering activation* // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2011. – **33**. – P. 899–917.
17. *Powder metallurgy strategies to improve properties and processing of titanium alloys: A Review* / A. A. Hidalgo, R. Frykholm, T. Ebel, and F. Pyczak // *Adv. Eng. Mat.* – 2017. – 1600743. DOI: 10.1002/adem.201600743
18. *Ivasishin O. and Moxson V. Low-cost titanium hydride powder metallurgy* // Eds.: M. Qian, et al. // *Titanium powder metallurgy*. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015. – P. 117–148.
19. *Effects of porosity on mechanical properties and corrosion resistances of PM-fabricated porous Ti–10Mo alloy* / X. Wei, L. Xin, Zh. Bing, L. Chengcheng, L. Shaomin, Y. Shidi, and Q. Xuanhui // *Metals*. – 2018. – 8(3). – P. 188.
20. *Применение гидрированного титана с заданным содержанием кислорода для получения изделий методом порошковой металлургии* / И. О. Быков, А. В. Овчинников, С. И. Давыдов, М. В. Дрозденко, З. В. Леховицер // *Теория и практика металлургии: научн. журн.* – Днепрпетровск, 2011. – № 1–2. – С. 65–69.
21. *Павленко Д. В. Особенности уплотнения спеченных титановых сплавов методами обработки давлением* // *Обработка материалов давлением*. – 2017. – № 1(44). – С. 173–180.
22. *Corrosion properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy* / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrys // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 5. – P. 700–705.
23. *Pohrelyuk I. M. and Lavrys S. M. Load influence at rolling on structure and wear resistance of a titanium alloy VT22* // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2016. – **38**, № 6. – P. 783–793.
24. *Simchi A. and Danninger H. Effects of porosity on delamination wear behaviour of sintered plain iron* // *Powder Metall.* – 2004. – **47**, № 1. – P. 73–80.
25. *Fedirko V. N., Luk'yanenko A. G., and Trush V. S. Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. P. 1. Effect on mechanical properties* // *Met. Sci. Heat. Treat.* – 2014. – **56**, № 7. – P. 368–373.

Одержано 17.02.2021