

УДК 669.714

В.І.Похмурський, Х.Б.Василів, В.А. Винар, Н.Б.Рацька, М.Я.Головчук  
Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України**ТРИБОЛОГІЧНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНО НАВОДНЕНИХ АРМКО  
ЗАЛІЗА ТА ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ОТ-4**

*Вивчено вплив електролітичного наводнювання на мікроструктуру, фазовий стан та трибологічну поведінку  $\alpha$ -заліза та  $\alpha$ -титану, як металів, що по-різному взаємодіють з воднем.*

Ключові слова: *армко залізо, титановий сплав, наводнювання, тертя, слерометрія.*

Водень легко дифундує в металеві матеріали і накопичується в них, впливаючи на структуру, фазовий склад і фізико-механічні властивості. Цей вплив неоднозначний і залежить від багатьох чинників (структури, хімічного та фазового складу металів, умов наводнювання тощо). Як правило, при наводнюванні спостерігається зниження пластичності металів, тому явище отримало назву водневої крихкості. Присутність водню у зоні тертя може бути причиною посиленого зношування металів. Його накопичення у дефектах ґратки створює додаткові внутрішні напруження і призводить до руйнування поверхневих шарів металу. В цілому, механізми впливу водню на метали, природа водневої крихкості та водневого зношування до кінця не вивчені [1-7]. Кількість водню, абсорбованого металом, а відтак, його властивості суттєво залежить від типу його кристалічної структури і вмісту домішок. Відомо, що найбільш чутливими до водневого впливу є сплави на основі заліза і титану [6-7].

Метою даної роботи було вивчення впливу водню на структурно-фазовий стан, контактну взаємодію та руйнування у процесі тертя армко-заліза та  $\alpha$ -титану ОТ-4 як модельних матеріалів. Для наводнювання застосовували метод катодної поляризації, що дозволяє регулювати кількість водню біля поверхні матеріалу.

**Методика експериментальних досліджень.**

Електролітичне наводнювання попередньо відпалених зразків розміром  $50 \times 15 \times 2$  з армко-заліза і титану ОТ-4 реалізували шляхом катодної поляризації з використанням графітового анода за кімнатної температури в 1-н. розчині  $H_2SO_4$  з 10 мг/л триоксиду миш'яку для інгібування рекомбінації водню на поверхні. Тривалість поляризації 1 год, густина струму 0,5; 1,0; 1,5; 2,3 А/дм<sup>2</sup>.

Після катодної поляризації зразки витримували 24 год у дибутилфталаті, контролюючи об'єм виділеного з них водню.

Мікротвердість вимірювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3, мікроструктуру поверхонь оцінювали металографічним методом на оптичному мікроскопі "Neophot-2", скануючому електронному мікроскопі EVO 40XVP з системою мікрорентгеноспектрального аналізу на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA ENERGY 350.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали на рентгенівському дифрактометри-дифрактографі ДРОН-3.0 у монохроматичному  $CuK_{\alpha}$ - випромінюванні з фокусуванням за Бреггом - Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки складала 30 kV при струмі через трубку 10  $\mu$ A. Одержавши при автоматичному управлінні через комп'ютерні програми дифракційний спектр у формі набору значень  $d_i$  і  $I_i$  (пакети програмного забезпечення DHN-PDS та CSD), його ідентифікували, зіставляючи з картками картотеки JCPDS-ASTM.

Для вивчення зношування металів використовували установку, яка працює за схемою тертя «кулька-площина». Навантаження на керамічну кульку ( $Al_2O_3$ ) Навантаження 9 мм. становило 2Н, довжина доріжки тертя – 24 мм, швидкість горизонтального переміщення зразка відносно індентора – 1,6 мм/с. За допомогою мікроскопічних досліджень аналізували характер руйнування поверхні наводнених матеріалів при дряпанні алмазним індентором за навантаження 0,2 Н.

**Результати досліджень та їх обговорення.**

**Армко-залізо.** Структура і властивості армко-заліза суттєво залежать від параметрів електролітичного наводнювання і кількості виділеного при електролізі газу. Так, за густини струму 0,5 А/дм<sup>2</sup> мікроструктура поверхні наводненого матеріалу практично не змінюється, спостерігається незначне (на 6%) підвищення мікротвердості порівняно з вихідною (рис.1). За  $j = 1,0$  А/дм<sup>2</sup> і вище на поверхні металу спостерігається блістерінг, подекуди з утворенням тріщин на

границі пухирів (рис.2). За густини струму  $1,0 \text{ A/dm}^2$  середня мікротвердість матеріалу підвищується на 35 % порівняно з вихідним станом, а блістерів – удвічі. З подальшим підвищенням густини струму мікротвердість зменшується до вихідної і нижче (на 24 % за  $j = 2,3 \text{ A/dm}^2$ ), зменшується кількість і розміри блістерів.

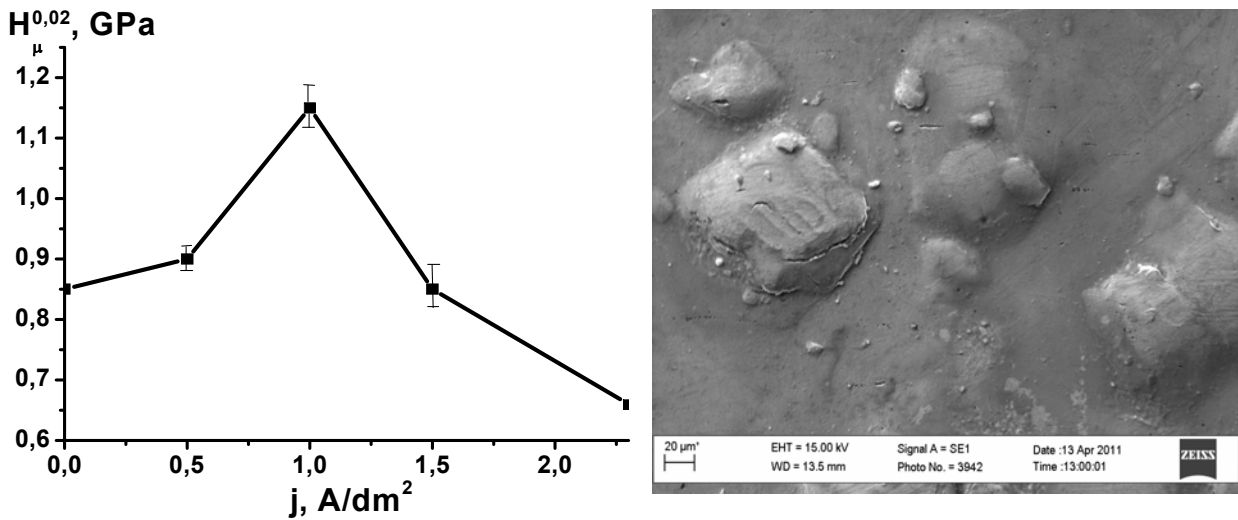


Рис.1. Вплив густини струму наводнювання на мікротвердість армко-заліза.

Рис.2. Блістерінг на поверхні армко-заліза після наводнювання за густини струму  $1 \text{ A/dm}^2$ .

За допомогою рентгенівського фазового аналізу встановлено, що наводнювання заліза неоднозначно впливає на параметри його кристалічної ґратки (рис.3). За густини струму  $0,5 \text{ A/dm}^2$  спостерігається зменшення міжплощинної відстані, а за  $j = 1,0 \text{ A/dm}^2$  ґратка розширяється на  $0,00711 \text{ \AA}$  (рис.3). З подальшим збільшенням густини струму наводнювання міжплощинна відстань зменшується на  $0,001 \text{ \AA}$ .

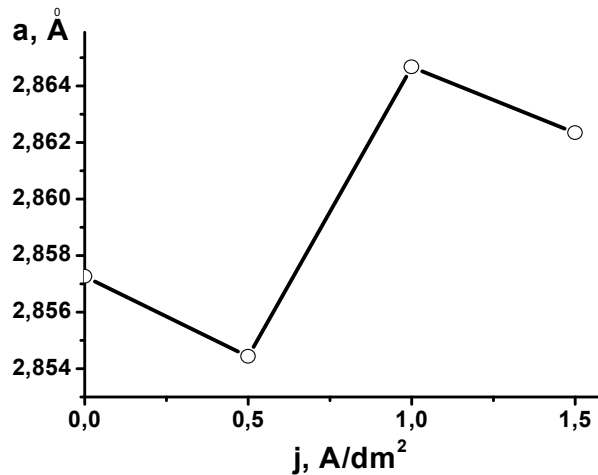


Рис.3. Вплив густини струму катодної поляризації на параметри кристалічної ґратки армко-заліза.

Розчинність водню в армко-залізі дуже низька: за  $400^{\circ}\text{C}$  вона не перевищує  $0,001 \text{ ат \%}$ , а за  $800^{\circ}\text{C}$  -  $0,01 \text{ ат \%}$  [8]. Проте, при електролітичному наводнюванні зразки армко-заліза здатні поглинати досить значну кількість газу. Так, після наводнювання за густини струму  $1,0$  і  $2,3 \text{ A/dm}^2$  протягом доби спостерігали виділення газу зі зразків, загальний об'єм якого відповідно становить  $5$  і  $20 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  металу. За густини струму  $0,5 \text{ A/dm}^2$  газ з армко-заліза практично не виділяється (рис.4).

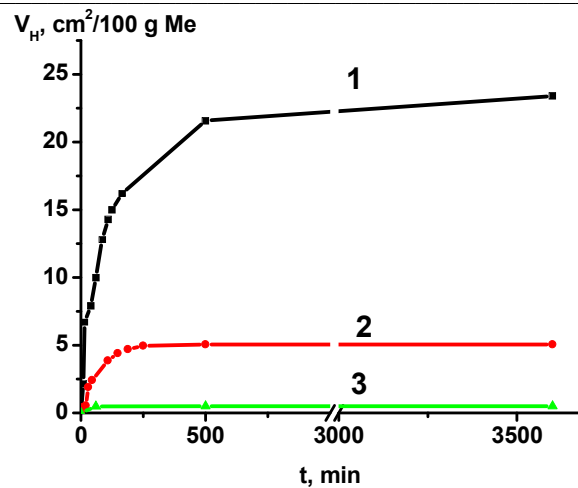


Рис.4. Залежність об'єму водню, виділеного з армко-заліза у дибутилфталаті, від параметрів електролітичного наводнювання: 1-  $j = 2,3 \text{ A/dm}^2$ ; 2-  $1 \text{ A/dm}^2$ ; 3-  $0,5 \text{ A/dm}^2$ ; час наводнювання 1 год.

Очевидно, водень, що виділяється з електроліту за густини струму  $0,5 \text{ A/dm}^2$  частково розчиняється у кристалічній ґратці, а частково накопичується у міжзеренному просторі (молізується), спричиняючи стискання зерен, що проявляється підвищенням мікротвердості матеріалу та зменшенням міжплощинної відстані у кристалічній ґратці.

З підвищенням густини струму і концентрації водню відбувається його «нагнітання» в об'ємі зерен, що призводить до розширення внутрішніх об'ємів металу. Підвищення мікротвердості поверхневих шарів можна пояснити їх стисканням аж до утворення блістерів на поверхні. Це підтверджує локальне підвищення мікротвердості до  $1,52 \text{ ГПа}$  приповерхневих ділянок матеріалу на поперечному шліфі зразка, наводненого за густини струму  $1,5 \text{ A/dm}^2$ . Інтегральна мікротвердість внутрішніх ділянок при цьому не перевищує  $0,85 \text{ ГПа}$ .

Випробування тертям армко-заліза показали, що наводнювання впливає на характер зношування матеріалу. У вихідному стані коефіцієнт тертя змінюється між  $0,4$  і  $0,5$  (рис.5,а). Мікроструктура поверхні тертя свідчить про пластичну деформацію металу, утворення наростів попереду контртіла і їх подальше зминання (рис.6, а), що проявляється у коливаннях коефіцієнта тертя. При наводнюванні за густини струму  $1 \text{ A/dm}^2$ , при якому мікротвердість металу зростає, коефіцієнт тертя знижується до  $0,4 \dots 0,37$ , збільшується ширина доріжки тертя. Контакт поверхні армко-заліза з контртілом на початку тертя відбувається переважно по блістерах, при стиранні яких виникає велика кількість дрібнодисперсних продуктів зношування. Після наводнювання за густини струму  $1,5 \text{ A/dm}^2$  коефіцієнт тертя на початкових стадіях тертя зростає до  $0,5$  і через  $1000 \text{ с}$  знижується на  $20 \%$ . На доріжці тертя присутні продукти зношування, утворені внаслідок стирання блістерів. Вони, імовірно, відіграють роль абразиву при терті, що на початкових етапах підвищує коефіцієнт тертя.

На краях подряпини, утвореної алмазним індентором на поверхні армко-заліза у вихідному стані, спостерігаються нарости, утворені в результаті пластичної деформації матеріалу (рис.6, г). При дряпанні наводненого матеріалу відбувається його локальне викришування на границях доріжки (рис.6, д,е). Ширина подряпини змінюється від  $26,51 \text{ мкм}$  у вихідному стані до  $25,3 \text{ мкм}$  після наводнювання за  $1 \text{ A/dm}^2$  і  $27,7 \text{ мкм}$  за  $1,5 \text{ A/dm}^2$ , що корелює з результатами щодо мікротвердості.

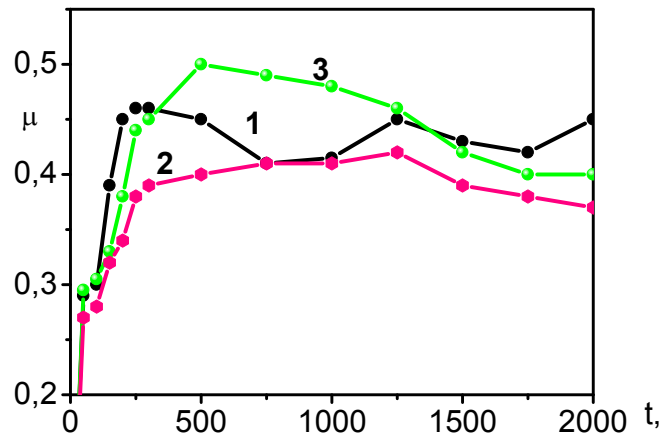


Рис.5. Вплив густини струму наводнювання армко-заліза на коефіцієнти тертя. 1 – вихідний стан; 2 –  $j=1 \text{ А/дм}^2$ ; 3 -  $j=1,5 \text{ А/дм}^2$ , час наводнювання 1 год. Навантаження 2 Н.

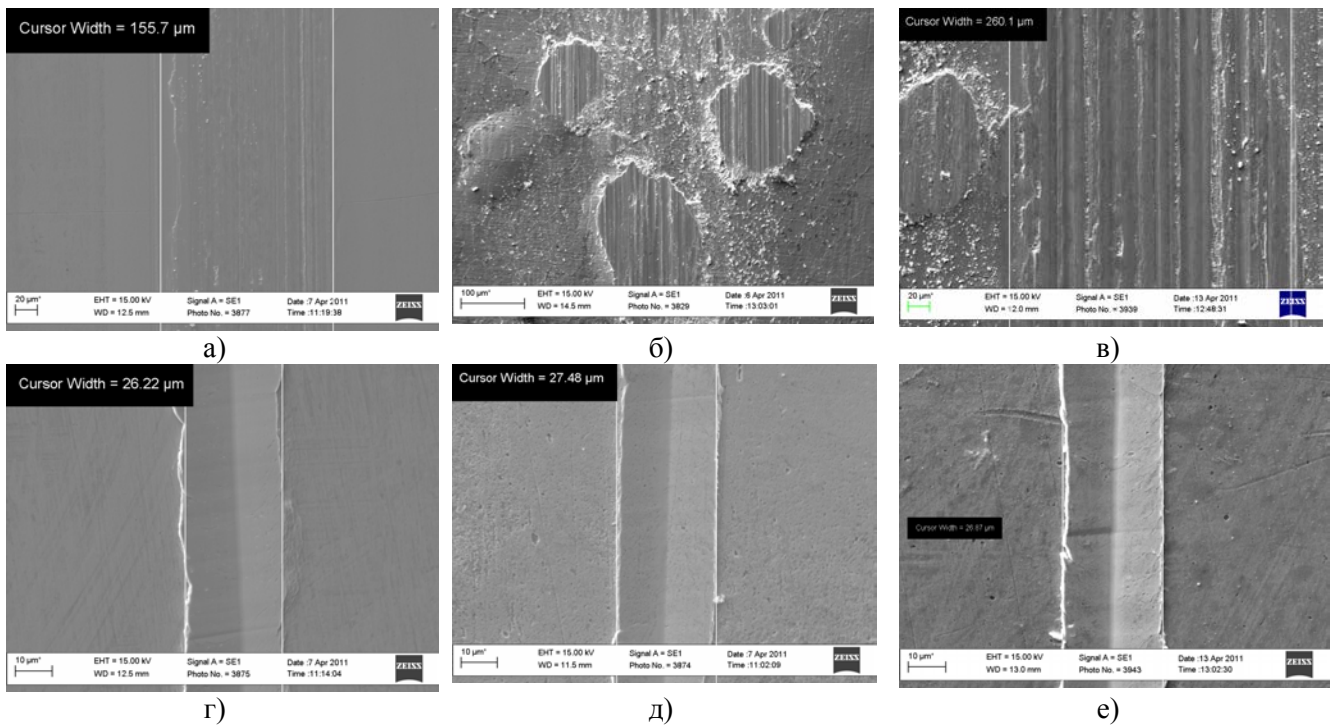


Рис.6. Вплив електролітичного наводнювання армко-заліза на мікроструктуру доріжки тертя і слід від дряпання алмазним індентором: а,г – вихідний стан; б,д – густина струму наводнювання  $1,0 \text{ А/дм}^2$ ; в, е –  $1,5 \text{ А/дм}^2$ .

**Титан.** Титан, на відміну від армко-заліза, при взаємодії з воднем утворює гідриди [8], що впливає на його властивості і трибологічну поведінку.

Після електролітичного наводнювання за густини струму  $1 \text{ А/дм}^2$  протягом 1 і 2 год мікротвердість  $\alpha$ -титану зростає відповідно на 30 і 37 %, а після 3-х год наводнювання знижується до вихідної. На відміну від армко-заліза, після поляризації виділення водню зі зразків практично відсутнє.

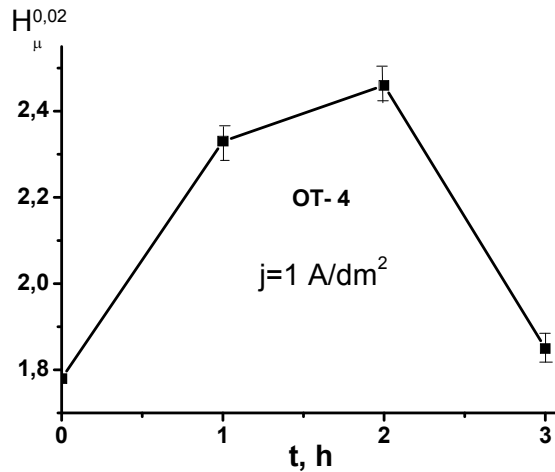


Рис.7. Вплив густини електролітичного наводнювання на мікротвердість титану ОТ-4.

При терті (навантаження 2 Н) відпаленого титану в парі з керамічною кулькою коефіцієнт тертя практично не змінюється становить 0,63. Електролітично наводнений матеріал характеризується нижчим коефіцієнтом тертя. Так, за усталеного тертя він зменшується до 0,45, проте час тертя до стабілізації  $\mu$  за різної тривалості наводнювання змінюється від 100 до 1000 с (рис.8).

На поверхні тертя ненаводненого металу виявлено сліди пластичної деформації та дрібнодисперсні продукти зношування (рис.9 а). Після електролітичного наводнювання кількість частинок зношування на поверхні збільшується із збільшенням тривалості наводнювання (рис.9 б). Отже, з підвищенням концентрації водню в титані його крихкість зростає. Велика кількість продуктів зношування відіграє роль абразиву, що впливає на коефіцієнт тертя.

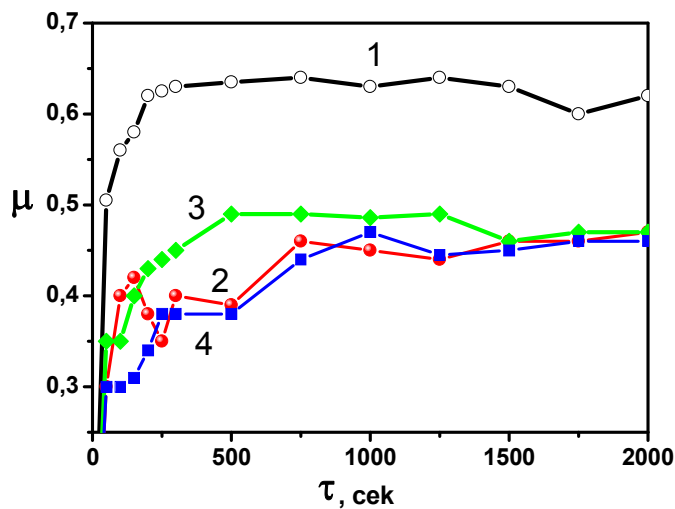


Рис.8. Вплив параметрів електролітичного наводнювання на кінетику зміни коефіцієнтів тертя титану ОТ-4:

- 1 - полірований, відпалений,
- 2 - наводнений 1 А/дм<sup>2</sup>; 1 год.,
- 3 - наводнений 1 А/дм<sup>2</sup>; 2 год.,
- 4 - наводнений 1 А/дм<sup>2</sup>; 3 год.

Склерометричні вимірювання показали, що ширина подряпини від алмазного індентора зменшується від 20,01  $\mu\text{m}$  у вихідному стані до 16,16; 14,04 і 13,48  $\mu\text{m}$  відповідно після 1, 2 і 3 год наводнювання (рис.10), що корелює зі зміною мікротвердості матеріалу. На краях подряпини, нанесеної на титан у вихідному стані та після наводнювання протягом 1 год, виявлено нарости внаслідок пластичної деформації (рис.10 а). Після наводнювання протягом 2 год таких наростів не виявлено (рис.10 б), а після 3 год на подряпині утворюються поперечні тріщини які поширюються і поза її межами (рис.10 в).

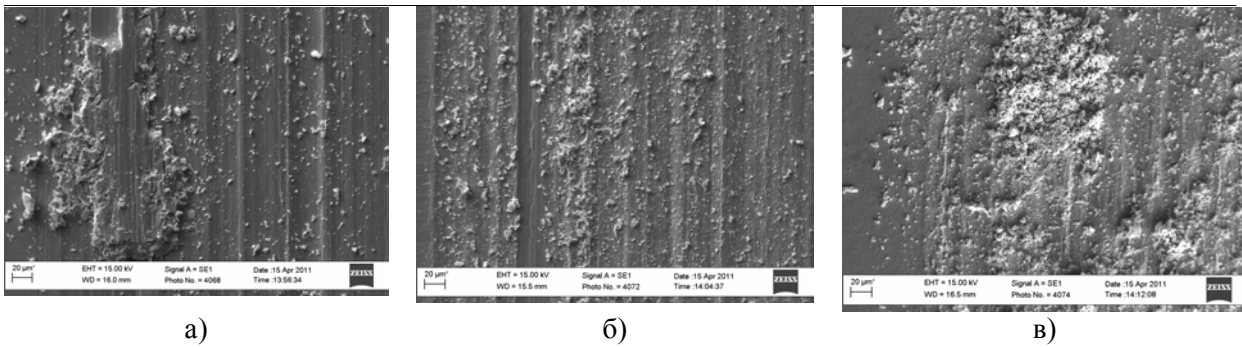


Рис.9. Мікроструктура доріжки тертя титану ОТ-4 у вихідному стані (а) та після наводнювання протягом 1 (б) і 2 год (в).

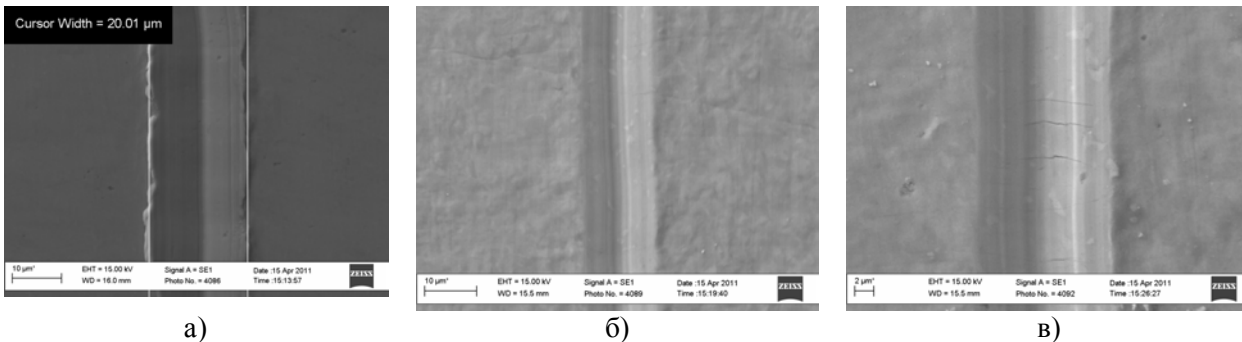


Рис.10. Мікроструктура подряпини від алмазного індентора на титані ОТ-4 у вихідному стані (а) та після наводнювання протягом 2 (б) і 3 год (в).

Титан та його сплави особливо чутливі до водневого впливу. Розчинність водню у цьому металі мала (0,002 % мас при 20 °С), тому в них виникає гідридна фаза у формі пластинок, розташованих по границях зерен, площинах ковзання і двійникування всередині зерна [8-9]. Оскільки гідридне перетворення в титані має значний об'ємний ефект, воно пришвидшує руйнування окрихченого поверхневого шару. Адсорбції водню металевою поверхнею при терті титанових сплавів сприяє руйнування природної пасивуючої плівки, яка має малу товщину і руйнується при відносно невеликих тисках [10].

Згідно з цим, водень, який потрапляє в титан при катодній поляризації, утворює гідридні фази, які сприяють окрихчуванню матеріалу. Тривалість наводнювання 3 год за густини струму поляризації 1 А/дм<sup>2</sup> є критичною, що призводить до тріщиноутворення матеріалу за впливу зовнішнього навантаження 0,2 Н.

**Висновки.** Досліджено вплив електролітичного наводнювання на мікроструктуру, фазовий стан та трибологічну поведінку  $\alpha$ -заліза та  $\alpha$ -титану, як металів з різним за характером взаємодії з воднем.

Показано, що структурно-фазовий стан і властивості армко-заліза залежить від параметрів електролітичного наводнювання. Виявлено максимум мікротвердості за густини струму наводнювання 1,0 А/дм<sup>2</sup>. За густини струму 0,5 А/дм<sup>2</sup> міжплощинні відстані у кристалічній ґратці зменшуються, за 1,0 А/дм<sup>2</sup> і більше – зростають внаслідок збільшення концентрації водню в об'ємі металу. При терті армко-заліза у вихідному стані спостерігається відтіснення і пластичне деформування поверхневих шарів. При наводнюванні за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> контакт поверхні армко-заліза з контртілом на початку тертя відбувається переважно по білестерах, при стиранні яких виникає велика кількість дрібнодисперсних продуктів зношування. Вони, імовірно, відіграють роль абразиву при терті, що на початкових етапах підвищує коефіцієнт тертя.

При наводнюванні титану за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> його мікротвердість залежить від часу поляризації, зокрема, збільшується на 37 % за тривалості 2 год і знижується до вихідної за 3 год. Мікроструктура доріжок тертя ненаводненого титану свідчить про пластичну деформацію, наводненого – про крихке руйнування. За режиму наводнювання 1 А/дм<sup>2</sup>; 3 год на поверхні сліду від алмазного індентора виникають поперечні тріщини.

1. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали.-М.:Металлургия, 1962.-196 с.
2. Походня І.К., Швачко В.І. Природа водневої крихкості конструкційних сталей .- Фізико-хімічна механіка матеріалів- 2001.- №2.-С.87-96.
3. Pokhmurskyj V.I. Investigations of hydrogen influence on metals in Karpenko Physico-mechanical institute.- ФХММ.- 1997.- №4.-С.25-38.
4. Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения, Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2000.-268 с.
5. Защита от водородного износа в узлах трения / Под ред. А.А.Полякова.-М.:Машиностроение, 1980.-135 с.
6. А.А. Поляков, Д.Н.Гаркунов Водородный износ в узлах трения, М.: Машиностроение, 85 с.
7. Sawae, Y., Sugimura, J. Tribology in gaseous hydrogen 2010 Journal of the Vacuum Society of Japan 53 (4), pp. 280-287/
8. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах.-М.: Metallurgiya, 1980.-712 с.
9. J. W. Jones, J. J. Wert The effects of gaseous environments on the wear of commercial purity titanium. - Wear, 32 (1975) P. 363-377.
10. В.И.Гольдфайн, А.М.Зуев, А.Г.Клабуков, В.П.Лукина Влияние окисления и наводороживания на трение и износ титановых сплавов//В сб. А.А. Поляков, Д.Н.Гаркунов Водородный износ в узлах трения , с. 71-80.