

УДК 669.295:621.785, 621.9.048.4

ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ТИТАНУ ОКСИДУВАННЯМ З ПОДАЛЬШИМ ЕЛЕКТРОІСКРОВИМ ЛЕГУВАННЯМ ГРАФІТОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ

*І. М. ПОГРЕЛЮК, М. М. СТУДЕНТ, Х. Р. ЗАДОРЖНА,
В. С. ТРУШ, Т. М. КРАВЧИШИН*

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

Наведено характеристики модифікованого шару титану ВТ1-0 після термодифузійного насичення киснем (оксидування) та електроіскрового легування (ЕІЛ) графітовим електродом. Вивчено його фазовий склад, твердість та трибологічні властивості. Встановлено, що ЕІЛ графітовим електродом та комбіноване оброблення (оксидування з подальшим ЕІЛ) поліпшують трибологічні характеристики титану за тертя без мащення: коефіцієнт тертя знижується від 0,4...0,5 до 0,15...0,17. При цьому його зносотривкість зростає у 1,2–2,9 рази.

Ключові слова: *електроіскрове легування, вуглець, термодифузійне насичення киснем, титан ВТ1-0, твердість, структура, зносотривкість.*

The characteristics of the modified layer of commercially pure ВТ1-0 titanium (c.p. ВТ1-0 titanium) after thermal diffusion saturation with oxygen (oxidation) and electrospark alloying (ESA) with a graphite electrode are investigated. Their phase composition, hardness and tribological properties are studied. ESA with a graphite electrode and combined treatment (oxidation followed by ESA) improves the tribological characteristics of titanium under friction without lubrication: the friction coefficient decreases from 0.4...0.5 to 0.15...0.17. At the same time, the wear resistance of titanium increases in 1.2–2.9 times.

Keywords: *electrospark alloying, carbon, oxidation, c.p. ВТ1-0 titanium, hardness, structure, wear resistance.*

Вступ. Щоб підвищити трибологічні характеристики титану та його сплавів, необхідно розробити методи та способи поверхневого модифікування з формуванням зміцнених поверхневих шарів та покриттів [1–6]. До цих методів належить також електроіскрове легування (ЕІЛ) [7–9], перевагами якого є незначне нагрівання та відсутність деформації оброблюваного матеріалу, міцне зчеплення покриттів з ним, можливість їх вибіркового формування та перенесення на оброблювану поверхню матеріалів високої твердості тощо. Сформовані покриття підвищують зносотривкість титану та його сплавів, проте через різкий градієнт властивостей на межі покриття–матриця знижується тривкість в умовах динамічних та знакозмінних навантажень. Уникнути цього можна, комбінуючи ЕІЛ з іншими методами поверхневого зміцнення [10, 11].

Мета дослідження – вивчити вплив попереднього термодифузійного насичення киснем на формування електроіскрового покриття за легування титану ВТ1-0 вуглецем.

Методика. Випробовували зразки технічно чистого титану ВТ1-0 (рис. 1а). Для електроіскрового легування використовували устаткування Інституту прикладної фізики академії наук Молдови [12].

Щоб зменшити градієнт властивостей у поверхневих шарах, їх заздалегідь твердорозчинно зміцнювали за термодифузійного насичення у розрідженому кисневмісному газовому середовищі (10^{-2} Па) при 750°C , 3 h на установці для термічної та хіміко-термічної обробок у вакуумі та контрольованих газових середовищах.

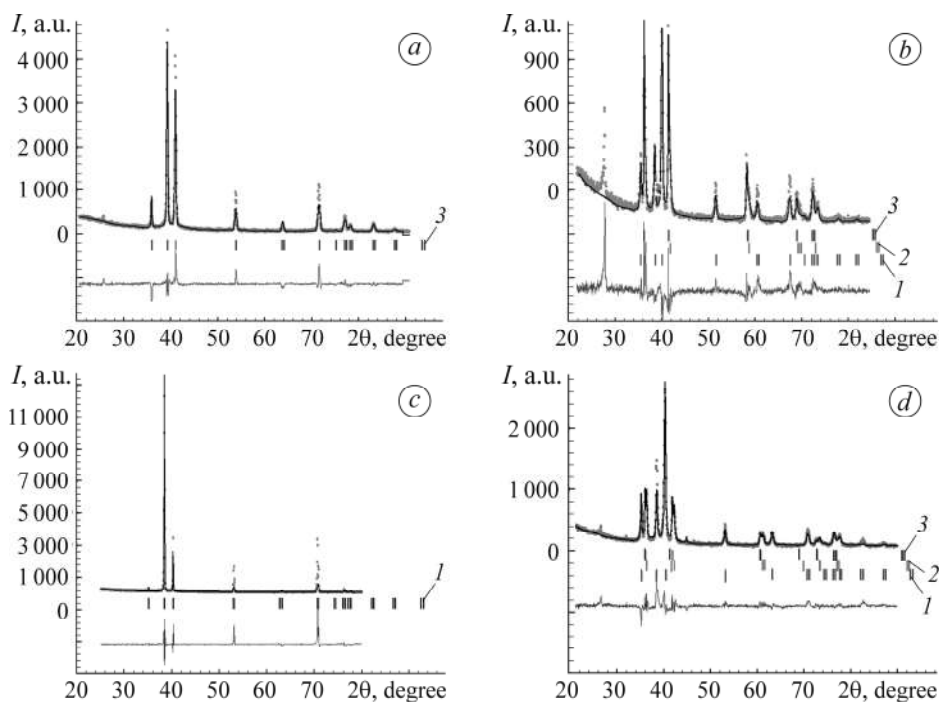


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні титану BT1-0 у вихідному стані (a), після ЕІЛ графітовим електродом (b), окиснення (c) та окиснення і подальшого ЕІЛ графітовим електродом (d): 1 – α -Ti; 2 – TiO; 3 – TiC.

Fig. 1. Diffractograms patterns taken from the surface of c.p. BT1-0 titanium in the initial state (a), after electrospark alloying (ESA) with a graphite electrode (b), after oxidation (c) and oxidation and subsequent ESA with a graphite electrode (d): 1 – α -Ti; 2 – TiO; 3 – TiC.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи титанових зразків після окиснення, ЕІЛ графітовим електродом та комбінованого оброблення здійснювали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано.

Шліфи зі зразків для мікроструктурних та дюрOMETричних досліджень готували за стандартною методикою: травили реактивом Кролла. Для мікроструктурних досліджень застосовували мікроскоп EPIQUANT, оснащений цифровою камерою-окуляром eTREK DCM520 та сканувальний електронний EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy. Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 та 0,98 N.

Трибологічні характеристики титану із покриттями визначали, використовуючи методику зворотно-поступального руху сталеві (X18HT10T, 95X18) та керамічної (Al_2O_3) кульок площиною зразків [13]. Випробовували за умов тертя без мащення. Зношування визначали, вираховуючи площу перетину сліду зношування на поверхні покриття. Шлях тертя 1600 mm, навантаження 10 N.

Результати та їх обговорення. Характеристика модифікованих шарів.

Типова морфологія поверхні титану після ЕІЛ графітовим електродом зображена на рис. 2, де видно ділянки з різною концентрацією вуглецю як у зв'язаному (карбіді титану) (спектри 1 і 3), так і вільному стані (спектр 2). Поява вільного вуглецю може бути результатом втілення кисню у ґратку карбіду титану з утворенням карбооксиду титану [14]. Шорсткість поверхні титану R_a після ЕІЛ становить 1,65 μm .

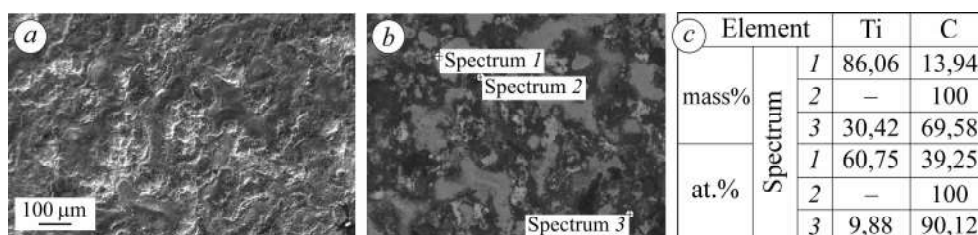


Рис. 2. Морфологія поверхні титану ВТ1-0 після ЕІЛ графітовим електродом (a, b) та результати мікрорентгеноспектрального аналізу різних ділянок (c).

Fig. 2. Morphology of the surface of c.p. VT1-0 titanium after ESA with a graphite electrode (a, b) and results of X-ray microspectral analysis of different areas (c).

На дифрактограмах, знятих з поверхні зразків, окрім рефлексів карбіду TiC ($a = 0,4325 \text{ nm}$), зафіксували рефлекси монооксиду TiO ($a = 0,4293 \text{ nm}$), а також сліди діоксиду TiO_2 титану (зокрема, лінія (110)) (рис. 1b). Причому частка TiC і TiO у поверхневому шарі практично однакова (26 і 24% відповідно).

Після легування вуглецем поверхнева мікротвердість титану збільшилась у півтора рази (430 проти 290 до оброблення). Причому твердість необробленого зразка і після ЕІЛ графітовим електродом за навантаження на індентор 0,49 та 0,98 N є у межах похибки (рис. 3a), що свідчить про гомогенність поверхневого шару. Товщина дифузійного шару під покриттям незначна і становить $\sim 6 \mu\text{m}$ (рис. 3b, крива 1).

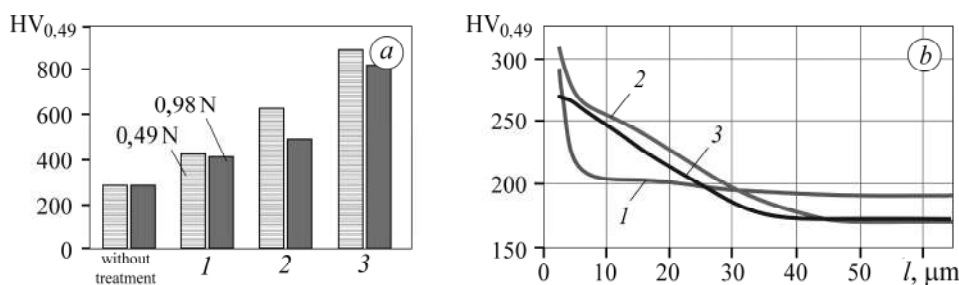


Рис. 3. Поверхнева мікротвердість (a) та її розподіл по перерізу (b) титану ВТ1-0 без оброблення, після ЕІЛ графітовим електродом (1), оксидування (2) та оксидування з подальшим ЕІЛ графітовим електродом (3).

Fig. 3. Surface microhardness (a) and cross-sectional microhardness distribution (b) of c.p. VT1-0 titanium without treatment, after ESA with a graphite electrode (1), oxidation (2) and oxidation followed by ESA with a graphite electrode (3).

Оксидування за вказаним режимом забезпечує твердорозчинне зміцнення приповерхневих шарів киснем без утворення на поверхні оксидної плівки (див. рис. 1c; 4b). При цьому формується дифузійний шар завглибшки $\sim 30 \mu\text{m}$ (рис. 3b), виміряний за різних навантажень на індентор, що свідчить про градієнтне приповерхнєве зміцнення: значення твердості за більших навантажень нижчі (рис. 3a).

Мікротвердість поверхні окисдованих зразків порівняно з необробленими збільшується в 2,2 рази (620 проти 290), а після ЕІЛ – у 1,4 рази (620 проти 430).

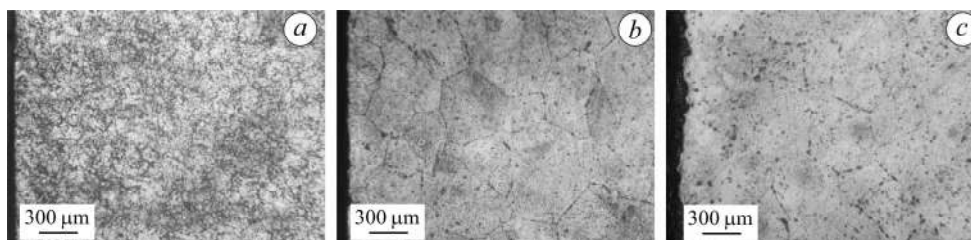


Рис. 4. Мікроструктура приповерхневих шарів титану VT1-0 після ЕІЛ графітовим електродом (а), окисдування (b) та окисдування з подальшим ЕІЛ графітовим електродом (с).

Fig. 4. Microstructure of the near-surface layers of c.p. VT1-0 titanium after ESA with a graphite electrode (a), oxidation (b), and oxidation followed by ESA with a graphite electrode (c).

Після ЕІЛ графітовим електродом заздалегідь окисдованих зразків фазовий склад поверхневих шарів якісно такий самий, як і після ЕІЛ необробленого зразка (див. рис. 1d). Проте у першому випадку частка TiC та TiO загалом нижча (у 1,3–1,9 рази), а оксиду TiO більша, ніж карбиду TiC (19 проти 14%). При цьому зберігаються градієнтне приповерхнєве зміцнення та дифузійний підшар (рис. 3), а також термічний вплив на матрицю матеріалу (укрупнення зеренної структури) (рис. 4b і c). Шорсткість поверхні знаходиться в межах одного класу, як після ЕІЛ, з деякою тенденцією до росту ($R_a = 1,86 \mu\text{m}$). Мікротвердість поверхні обробленого зразка проти необробленого збільшується в 3,1 рази (900 проти 200), а порівняно з ЕІЛ – у 2,1 рази (900 проти 430).

Після окиснення поверхня структурується (рис. 5a), що пов'язано зі залежністю інтенсивності проникнення кисню в метал від її структурно-енергетичного стану, який, у свою чергу, визначає її кристалографічна орієнтація [15]. У місцях виходу дислокацій і вакансій з'являються зручні шляхи для дифузії атомів кисню вглиб металу та місця з підвищеною реакційною здатністю. Дифузія і розчинення кисню сприяють розвитку внутрішніх напружень в об'ємі окремих зерен, достатніх для генерування дислокацій і їх руху до поверхні, через що формується поверхневий мікрорельєф. Зерна з несприятливою кристалографічною орієнтацією, що виходять на поверхню переважно гранями з "низькими" індексами, на яких атоми кисню не хемосорбуються, залишаються плоскими (без рельєфу). Для зерен з проміжковою орієнтацією наслідки дифузійного проникнення кисню не такі відчутні.

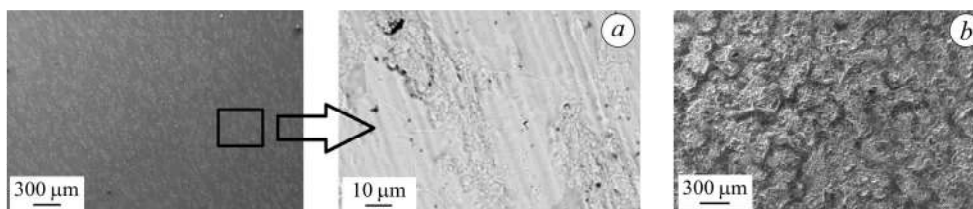


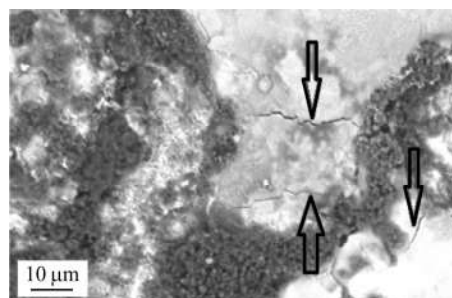
Рис. 5. Поверхня титану VT1-0 після окисдування (а) та ЕІЛ графітовим електродом з попереднім окисдуванням (b).

Fig. 5. Surface of c.p. VT1-0 titanium after oxidation (a) and ESA with a graphite electrode with preliminary oxidation (b).

Після ЕІЛ графітовим електродом структурування поверхні заздалегідь окисдованого зразка зберігається (рис. 5b). Як і після ЕІЛ необробленої поверхні титану, так і заздалегідь окисдованої фіксуємо вільний вуглець. Під час ЕІЛ кристалізація та дифузія відбуваються за нерівноважних умов, що сприяє напруженому стану сформованих покриттів і провокує розтріскування (рис. 6). Тріщин під час ЕІЛ заздалегідь окисдованої поверхні не виявили.

Рис. 6. Тріщини (вказано стрілками) в покритті на титані ВТ1-0 після ЕІЛ графітовим електродом.

Fig. 6. Cracks (indicated by arrows) in the coating on c.p. VT1-0 titanium after ESA with a graphite electrode.



Трибологічні випробування. В умовах тертя без мащення титану ВТ1-0 з необробленою поверхнею у парі з керамікою (Al_2O_3) та сталлю (X18Н10Т, 95Х18) зафіксували високі значення коефіцієнта тертя ($f = 0,4...0,5$) (рис. 7a). На кривих його зміни з часом випробування чітко проявляються ділянки припрацювання, коли на початковому етапі значення знижуються, а далі стабілізуються. Інтенсивність зниження залежить від трибопари.

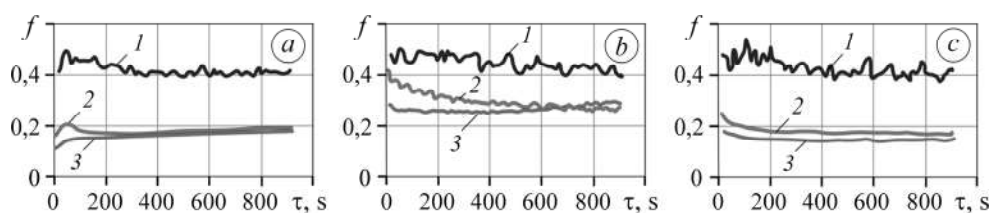


Рис. 7. Зміна в часі коефіцієнта тертя f титану у парі з Al_2O_3 (a), сталлями X18Н10Т (b) та 95Х18 (c): 1 – без поверхневого оброблення; 2 – після ЕІЛ графітовим електродом; 3 – після окисдування і подальшого ЕІЛ графітовим електродом.

Fig. 7. Time variation of the friction coefficient f of c.p. VT1-0 titanium paired with Al_2O_3 (a), X18H10T (b) and 95X18 (c) steels: 1 – without surface treatment; 2 – after ESA with a graphite electrode; 3 – after oxidation followed by ESA with a graphite electrode.

Зносотривкість титану корелює з коефіцієнтом тертя трибопар (рис. 7, криві 1 і рис. 8a). Найнижчу зафіксували у парі зі сталлю X18Н10Т, що відповідає найвищим його значенням. ЕІЛ графітовим електродом, як і комбіноване оброблення (ЕІЛ з попереднім окисдуванням) поліпшує трибологічні характеристики трибопар (рис. 7). При цьому встановили ефективність попереднього окисдування, що, можливо, пов'язано зі структуруванням поверхні внаслідок оброблення.

Найбільше коефіцієнт тертя знижується за тертя у парі зі сталлю 95Х18. Після припрацювання він стабільний упродовж усього часу випробування і менший, ніж для титану з необробленою поверхнею, у 2,5 рази. Окисдування перед ЕІЛ ще більше знижує його значення (0,15 проти 0,17).

Задовільні фрикційні характеристики трибопар під час тертя без мащення пов'язуємо з наявністю на поверхні вільного вуглецю, який може виконувати роль твердого мастила. Зносотривкість титану корелює з твердістю поверхні

(див. 3а): що вища мікротвердість поверхні після оброблення, то більша зносотривкість. Тому найменш зносотривкий титан без поверхневого оброблення, а найбільш – після ЕІЛ графітовим електродом з попереднім окисдуванням (рис. 8). Це можна пояснити наявністю під покриттям дифузійного шару, а також структурованням поверхні, через що напруга під час тертя може зменшуватись [16].

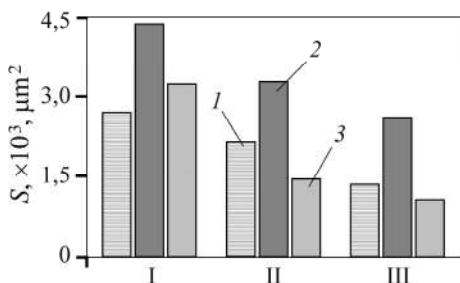


Рис. 8. Площа сліду зношування титану BT1-0 з необробленою поверхнею (I), після ЕІЛ графітовим електродом (II) та окисдування з подальшим ЕІЛ графітовим електродом (III): 1 – Al₂O₃; 2, 3 – сталі X18H10T та 95X18, відповідно.

Fig. 8. The area of intersection of the wear trace on the surface of c.p. BT1-0 titanium without surface treatment (I), after ESA with a graphite electrode (II) and oxidation followed by ESA with a graphite electrode (III): 1 – Al₂O₃; 2, 3 – X18H10T and 95X18 steels, respectively.

Незалежно від типу поверхневого зміцнення найнижча зносотривкість притаманна титану BT1-0 за тертя у парі зі сталлю X18H10T (рис. 8, стовпчики II). Про це свідчить як площа перетину сліду зношування, так і ширина доріжок тертя. Найбільш зносотривке електроіскрове покриття на титані у трибопарі зі сталлю 95X18, де зносотривкість у 2,2–2,9 рази вища, ніж у парі зі сталлю X18H10T, і у 1,5–2,5 рази – порівняно з необробленим титаном.

ВИСНОВКИ

Окисдування перед ЕІЛ графітовим електродом титану BT1-0 не змінює фазового складу покриття, проте впливає на співвідношення складників (TiC і TiO) у ньому. Легування вуглецем збільшує поверхневу мікротвердість титану у півтора рази. Мікротвердість поверхні окисдованого титану порівняно з необробленою збільшується в 3,1 раза, а після ЕІЛ – у 2,1 раза. Як і після ЕІЛ графітовим електродом необробленої поверхні титану, так і заздалегідь окисдованої зафіксували вільний вуглець, що позитивно впливає на фрикційні характеристики досліджуваних трибопар в умовах тертя без мащення. За ЕІЛ графітовим електродом, і, особливо, за комбінованого оброблення (окисдування з подальшим ЕІЛ) трибологічні характеристики трибопар поліпшуються: коефіцієнт тертя знижується від 0,4...0,5 до 0,15...0,17. Зносотривкість титану корелює з твердістю поверхні: що вища мікротвердість поверхні після оброблення, то вища зносотривкість. Найвищу зносотривкість має титан після ЕІЛ графітовим електродом з попереднім окисдуванням.

Автори вдячні к.т.н., провідному науковому співробітнику лабораторії електрофізичної та електрохімічної обробки матеріалів Інституту прикладної фізики академії наук Молдови Валентину Михайлову за допомогу в експериментах.

1. Influence of oxynitriding on antifriction properties of Ti–6Al–4V titanium alloy / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, O. V. Tkachuk, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and S. M. Lavryys // J. of Friction and Wear. – 2020. – 4, № 41. – P. 333–337. <https://doi.org/10.3103/S1068366620040108>.
2. Pohrelyuk I. M., Fedirko V. M., and Lavry S. M. Effect of preliminary ball burnishing on wear resistance of the nitrided VT22 alloys // J. of Friction and Wear. – 2017. – 3, № 38. – P. 221–224.

3. *Wear resistance enhancement of titanium alloy (Ti–6Al–4V) by ball burnishing process* / Goutam Devaraya Revankar, Raviraj Shetty, Shrikantha Sriniva Rao, and Vinayak Neelakanth Gaitonde // *J. of Mat. Res. and Techn.* – 2017. – **6**, Is. 1. – P. 13–32.
4. *Study on wear resistance of Ti–6Al–4V alloy composite coating prepared by laser alloying* / Q. Chen, J. Zhang, A. Huang, and P. Wei // *Appl. Sci.* – 2021. – **11**, № 1. – P. 446.
5. *Microstructure and wear resistance of a composite coating prepared by laser alloying with Ni-coated graphite on Ti–6Al–4V alloy* / H. Yu, L. Lu, Z. Wang, and C. Chen // *Materials*. – 2022. – **15**, № 16. – P. 5512.
6. *Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride on titanium* / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // *Proc. of the 9th Int. Scientific Conf. Balttrib 2017* (November 16–17, 2017, Kaunas, Lithuania), Kaunas (2017). – P. 41–46. <https://doi.org/10.15544/balttrib.2017.09>
7. *Electrospark alloying of titanium and its alloys: The physical, technological, and practical aspects. Part I. The peculiarities of the mass transfer and the structural and phase transformations in the surface layers and their wear and heat resistance* / V. V. Mikhailov, A. E. Gitlevich, A. D. Verkhoturov, and A. I. Mikhailyuk // *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* – 2013. – **49**, № 5. – P. 373–395.
8. *Abrasive wear resistance of electrospark coatings on titanium alloys* / Mara Kandeve, Georgi Kostadinovb, Todor Penyashkib, Valentin Kamburova, Rayna Dimitrova, Seryoja Valcanova, Antonio Nikolova, Blagoj Elenovb, and Mikhail Petrzh // *Tribology in Industry*. – 2022. – **44**, № 1. – P. 132–142.
9. *Abrasive and erosive wear of Ti6Al4V alloy with electrospark deposited coatings of multi-component hard alloys materials based of WC and TiB₂* / T. Penyashki, G. Kostadinov, M. Kandeve, V. Kamburov, A. Nikolov, and R. Dimitrova // *Coatings*. – 2023. – № 13. – P. 215.
10. *Shchegolev A. V., Aulov V. F., and Ishkov A. V. Modification of wear-resistant coatings of Fe–Cr–C system based on the Cr₃C₂ obtained with help of SHS method* // *IOP Conf. ser.: Mater. Sci. and Eng.* – 2018. – № 441. – P. 012047.
11. *Bagliuk G., Makovey V., and Borodiy Yu. Surface hardening of metallic materials by use of combined mat-forming treatment and electrospark doping* // *Machines. Technologies. Materials*. – 2019. – **13**, Is. 1. – P. 15–18.
12. *Modification of the surface of titanium during complex treatment with nitriding, oxidation and electroerosive alloying* / V. Mikhailov, A. Shkurpelo N. Kazak, I. Pogrelyuk, V. Trush, and A. Lukyanenko // *Materials Science and Condensed Matter Physics. Ediția 9, 25–28 septembrie 2018. Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Fizică Aplicată*. – 2018. – P. 267.
13. *Tribological characteristics of PEO layers synthesized on Al–Ti–Cu coatings* / M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdet'skyi, Kh. R. Zadorozhna, and H. H. Veseliv's'ka // *Materials Science*. – 2023. – **58**, № 4. – <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00689-z>
14. *Войтович Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов*. – К.: Наук. думка, 1981. – 192 с.
15. *Термическая обработка титановых и алюминиевых сплавов в вакууме и инертных средах* / Г. Г. Максимович, В. Н. Федирко, Я. И. Спектор, А. Т. Пичугин. – К.: Наук. думка, 1987. – 184 с.
16. *Frictional behaviour of the microstructural surfaces Created by cylindrical grinding* / H. Cao, X. Chen, H. Li, and C. Shen // *Proc. Appl. Sci.* – 2022. – № 12. – P. 618.

Одержано 03.02.2023