

Лілія Мідак

АНТИФРИКЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНУ ТА ЙОГО СТОПІВ

Вступ

Відомо, що у вузлах тертя і нерухомих ущільнювальних елементах, які працюють у хімічно-активних середовищах (водні розчини солей, кислот, лугів тощо), високу корозійну стійкість проявляють високолеговані сталі, а також технічний титан і його стопи. Титан та його стопи відрізняє від інших металів та стопів надвисока корозійна стійкість в океанській воді. Такі властивості дозволяють широко використовувати титан та його стопи у надводних і підводних суднах, військовій і цивільній авіації, ракетній техніці, хімічній та нафтохімічній промисловості. Україна має потужну сировинну і промислову базу для виробництва технічного титану та його стопів, однак, незважаючи на високі антикорозійні та фізико-механічні властивості титану, його застосування обмежене через незадовільні антифрикційні властивості.

Причиною цих властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання при терті. У даний час немає достатньо ефективних методів надання поверхні титану зносостійкості і низького значення коефіцієнта тертя. Тому питання про підвищення зносостійкості поверхні титану і створення пар тертя з титановою складовою є проблематичним. У таких вузлах тертя, як кульові затвори люків і направляючі приладів, або підшипники ковзання, ущільнення насосів океанської води та інших спеціальних об'єктів підводних човнів, а також рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, які працюють у висококонцентрованих сольових розчинах або водних розчинах сильних кислот і лугів, у парі з титаном можна застосовувати полімерні матеріали. Разом з тим через особливості титану і його стопів підбір полімерної складової пари тертя є складним технічним завданням. Це вимагає, з одного боку, створення антифрикційних композиційних полімерних матеріалів для ущільнювальних елементів, які спроможні працювати по титанам та їх стопам в умовах високих або граничних навантаж при повному або обмеженому масштабі океанською водою або іншими хімічно-активними середовищами, а з другого боку – розробки новітніх технологій

модифікації поверхонь титану і його сполук для надання їм високої зносостійкості.

Про техніко-економічне значення розробки антифрикційних матеріалів нового покоління і методів модифікації поверхні титану і його сполук свідчить наступне. Створення рідинних хроматографів з істотно збільшеною кількістю аналізів вимагає матеріалів для ущільнювальних елементів, працездатних в хімічно-надактивних середовищах при питомих навантаженнях до 70 МПа і швидкості ковзання до 0,005-0,15 м/с. Забезпечення довготривалості кульових затворів підводних човнів (більше 45.000 циклів спрацювання) при мінімальному зношуванні ущільнювального елемента і кулі вимагає створення померного матеріалу для роботи в океанській воді при тиску до 40 МПа з фізико-механічними властивостями, наближеними до металічних.

Властивості титану та його сполук

Титан має значні переваги [1, с. 277] перед іншими конструкційними матеріалами: поєднання легкості, міцності і корозійної стійкості. Титанові сполуки за питомою міцністю переважають більшість сполук на основі інших металів при температурах від -250 до $+550^{\circ}\text{C}$, а за корозійною стійкістю вони наближаються до благородних металів. За густиною і питомою теплоємністю титан займає проміжне місце між двома основними конструкційними металами: алюмінієм і залізом. Модулі пружності титана мають невеликі значення, що є суттєвим недоліком, тому що в деяких випадках для одержання досить жорстких конструкцій доводиться застосовувати великі перегини виробів у порівнянні з тими, які вимагають умови міцності. В багатьох агресивних середовищах титан володіє винятково високим опором до корозії, в більшості випадків перевищує корозійну стійкість нержавіючих сталей.

Титан та його сполуки мають надзвичайно високу корозійну стійкість в океанській воді. Це пояснюється утворенням на поверхні титану щільної захисної плівки з TiO_2 . З цього випливає, що титан має високий опір до тих хімічно-активних середовищ, які не руйнують захисну окисну плівку на його поверхні, а, навпаки, сприяють її утворенню. Титан має хімічну стійкість в розведених сірчаній, оцтовій та молочній кислотах, сірководні, у вологій хлорній атмосфері, суміші концентрованих кислот, наприклад $\text{HCl}+\text{HNO}_3$, розведених і концентрованих азотних кислотах тощо від нормальних до температур кипіння рідин [1, с.277; 2, с.8; 11, с.182].

Разом з тим, титан інтенсивно реагує при високих температурах з концентрованими соляною, сірчаною, плавиковою, ортофосфорною,

щавлевою, трихлороцтовою і трифтороцтовою кислотами та лугами, а також з галогенами, фтористими сполуками, сумішами фтористих і хлористих солей.

Корозійну стійкість титану в рідких агресивних середовищах можна значно збільшити легуванням: Мо, Zr, Та, Nb, Re (в розчинах соляної, сірчаної і фосфорних кислот). Введення в титанові стопи 0,2% Pd, 5% Та або 30% Мо значно підвищує хімічний опір титанових поверхонь в соляній кислоті [1, с.277; 2, с.8; 11, с.182].

Титан при достатньо високих температурах активно взаємодіє з газами – O₂, N₂, H₂, CO, CO₂, H₂O, NH₃ тощо. Технічний титан інтенсивно взаємодіє з киснем при температурах вище 700⁰С. Як і більшість металів титан активно абсорбує водень (максимум абсорбції досягається при 700-900⁰С). Так при 600⁰С і тиску насиченої пари 0,1 МПа титан поглинає 32.000 см³/100 г H₂, при цих же умовах залізо поглинає 1,3 см³/100 г, алюміній – 0,03 см³/100 г H₂ [11, с.182]. Основне джерело наводнення титану при взаємодії з газовим середовищем є пари води за реакцією:



Воднева крихкість титану та його стопів полягає у різкому зниженні механічних властивостей при вмісті водню більше критичного (це оцінюють за результатами випробувань на питому ударну в'язкість і за питомою енергією руйнування при ударі). Зниження механічних властивостей титану обумовлено виділенням гідридів. Алюміній утруднює утворення гідридної фази: введення 5% Al в Ti зменшує водневу крихкість порівняно з чистим титаном у 3,5 рази. Критичні концентрації водню становлять у титані і його стопах 0,008% (BT 1-00), 0,01% (BT 1-0 і OT 4), 0,005% (OT 4-1) та 0,015% решта стопів.

Сумісна дія температури (215-550⁰С), агресивного середовища (галогіди Na, K, Ag, Ca, Mg) і напруг на титанові поверхні приводить до солевої корозії. Незважаючи на корозійну стійкість рівних зразків з титану і його стопів в океанській воді під напругою, гострий надріз, який нанесений до експлуатації, або такий, що виникає при знакозмінній нарузі при експлуатації в океанській воді, викликає корозійний розвиток тріщин від втоми [11, с.182].

За класифікацією Глазунова і Колачева [11, с.182] розрізняють три групи легуючих первнів і домішок:

- 1) α - стабілізатори - C, N, O (первні включення) і Al, Ga (первні заміщення);

2) β – стабілізатори – V, Nb, Mo, Ta, W, Ru, Rh, Re, Os, Ir (первні включення) і Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Si, Cu, Ag, Au (первні заміщення);

3) нейтральні підсилувачі – Zr, Sn, Hf, Ge, Th (первні заміщення).

Значна кількість титанових сплавів містить Al, який у системі Ti – Al утворює два інтерметаліди Ti_3Al і $TiAl$.

Сьогодні відома досить велика кількість серійних титанових сплавів, які відрізняються за хімічним складом, механічними і технологічними властивостями. В табл. 1 наведена характеристика титанових сплавів. Найбільш поширеними легуючими компонентами в титанових сплавах є: алюміній, ванадій, молібден, марганець, хром, кремній, олово, цирконій та залізо [1, с.277; 2, с.263; 11, с.182]

Таблиця 1

Хімічний склад і механічні властивості титану та його сплавів при 20^oC

Сплав	Вміст основних первнів, % (титан решта)	Механічні властивості у відпаленому стані (не менше)			
		σ_b , МПа	ϵ , %	A_2 , МДж/м ²	$\sigma_{0,2}$, МПа
BT 1-00	–	300	25	1,2	160
BT 1-0	–	400	20	1,0	230
BT 5	5% Al	750	10	0,5	–
BT 5-1	5%Al+2,5%Sn	800	10	0,4	400
ПТ-7М	2%+2,5%Zr	480	20	–	–
OT 4-0	1%Al+1,0%Mn	500	20	0,7	300
OT 4-1	2%Al+1,5%Mn	600	15	0,45	360
OT 4	3%Al+1,5%Mn	700	11	0,4	420
BT 4	4%Al+1,5%Mn	850	10	0,35	400
OT 4-2	6%Al+1,5%Mn	900	8	0,3	400
AT 3	3%Al+1,5%Fe, Cr, Si	750	16	0,7	400
AT 4	4%Al+1,5%Fe, Cr, Si	850	10	–	500
ПТ 3В	4%Al+2%V	700	11	–	400
BT 18	7,5%Al+11%Zr+0,7%Mo+ +1%Nb+0,3%Si	950	10	0,16	400
BT 20	6%Al+2%Zr+1%Mo+1,5%V	950	8	0,45	420
ТС 5	5%Al+2%V+2%Zr+3%Sn	950	8	–	–
AT 2	2%Zr+1%Mo	600	20	1,2	–

У таблицях і тексті показники властивостей мають такі позначення: σ_b – межа міцності при розриві, $\sigma_{0,2}$ – умовна межа текучості при розтягуванні при відносній деформації 0,2%, E – модуль пружності при розтягуванні; ϵ – відносне подовження при розриві; ψ – відносне звуження

при розриві; A – питома ударна в'язкість; σ_1 – межа витривалості при згині в симетричному циклі на базі 10^7 циклів, C_p – ізобарна масова теплоємність, λ – коефіцієнт теплопровідності.

Із збільшенням вмісту домішок міцнісні властивості титану зростають, а пластичні зменшуються. Незважаючи на доволі високу температуру плавлення ($1668 \pm 4^\circ\text{C}$), титан виявляє схильність до повзучості навіть при кімнатній температурі при напругах $\sim 60\%$ від границі текучості [11, с.182].

Технічно чистий титан з малим вмістом водню (менше, ніж $0,002\%$) зберігає високу пластичність при температурі рідкого гелію: $\sigma_b = 1250$ МПа, $\epsilon = 15-20\%$. При кімнатній температурі ці показники становлять: для технічного титану $\sigma_b = 320-600$ МПа, $\epsilon = 25-35\%$, $A = 1100-1300$ кДж/м², $\sigma_1 = 170-240$ МПа (ВТ 1-00 і ВТ 1-0); для стопу з $4\%Al + 2\%V$ $\sigma_b = 750-950$ МПа, $\epsilon = 12-14\%$, $\sigma_1 = 420-500$ МПа (ПТ-3В). Модуль пружності титанових стопів становить $E = 100-150$ ГПа при 293 К і зменшується до $E = 80-95$ ГПа при $473-673$ К. Незважаючи на те, що механічні властивості технічного титану і його стопів мають достатньо високі показники при 20°C , підвищення температури призводить до різкого падіння міцнісних характеристик. Так для технічного титану ці показники дорівнюють: $\sigma_b = 417$ МПа, $\sigma_{0,2} = 294-412$ МПа, $\epsilon = 30\%$, $\psi = 60\%$, $A = 1200$ кДж/м², $\sigma_1 = 230$ МПа при 20°C та $\sigma_b = 177-186$ МПа, $\sigma_{0,2} = 167$ МПа, $\epsilon = 15-23\%$, $\psi = 73-99\%$, $A = 700$ кДж/м², $\sigma_1 = 160$ МПа [2, с.263, 13, с.25]. Серед титанових стопів привертають увагу ті стопи, які містять Zr і Mo. Так стоп АТ 2 із вмістом 2% Zr і 1% Mo має такі показники: $\sigma_b = 740$ МПа, $\epsilon = 18\%$, $A = 1800$ кДж/м², при 20°C та $\sigma_b = 1580$ МПа, $\epsilon = 20\%$, $A = 700$ кДж/м² при -253°C [11, с.182].

Теплофізичні властивості титану і його стопів є характерними для інших металів – теплоємність C_p і теплопровідність λ зростають із підвищенням температури: $C_p = 0,61-0,88$ кДж/кг К при 600°C ; $\lambda = 7,1-20$ Вт/м К при 20°C та $\lambda = 15,1-25$ Вт/м К при 600°C [13, с.176, 343].

Антифрикційні властивості титану та його стопів

Особливістю титану та його стопів є висока здатність до контактного схоплювання при терті, що робить небезпечним їх застосування у вузлах тертя механізмів і машин, так як може відбутися заклинювання деталей вузла тертя [3, с.5; 4, с.5; 5, с.6]. Середнє значення статичного коефіцієнта сухого тертя для пари титан-титан дорівнює $0,61$, а динамічного $0,47-0,49$ при швидкості ковзання $0,01$ м/с [6, с.8]. Легування титану різними α і β стабілізаторами, термообробка $\alpha + \beta$ - і β -стопів мало змінюють опір

схоплюванню в умовах тертя пари титан-титан [7, с.10; 8, с.15]. Поява початку схоплювання поверхонь, що контактують при терті, залежить від таких факторів, як питоме навантаження, швидкість ковзання, шершкість поверхні, природа навколишнього середовища, присутності мастила та ін. За рівних умов значення питомого навантаження схоплювання зворотно залежить від шляху тертя. Відомо, що процеси схоплювання металів при терті виникають у широкому діапазоні навантажень в основному при сухому терті, тоді як для титанових сплавів схоплювання спостерігається як при сухому терті, так і при змащенні поверхні [4, с.5; 9 с.3].

Титан надзвичайно чутливий до домішок солі частки: відсотка домішок підвищують міцнісні і понижують пластичні властивості [4, с.5; 10, с.54]. Постійні домішки титану, що впливають на антифрикційні властивості, поділяються на дві групи: первні, що утворюють з титаном тверді розчини включення (O, N, C, H, Fe, Mn, Cr, Cu, Si), і первні, що утворюють з ним тверді розчини заміщення (Zr, Sn, Al, Mo, W, Nb). Первні включення здійснюють значно більший вплив на механічні властивості титану, ніж первні заміщення. Тому слід відмітити легування як один із ефективних способів зміни властивостей поверхні титану. Стан поверхні титану визначає його експлуатаційні властивості, час припрацювання, зносостійкість, опір схоплюванню та абразивному подрпапцню, стабільність розмірів. Застосуванням раціонального способу обробки деталей, зокрема чистої обробки тиском (обкатування і вібраційного обкатування), можна понизити зношування в середньому на 45-55%, коефіцієнт тертя на 10-15% і підвищити опір поверхонь титанових сплавів до схоплювання на 43%[3, с.5]

Ефективний вплив на коефіцієнт тертя, так як і на інші показники антифрикційних властивостей поверхонь, має хіміко-термічна обробка титанових сплавів [14, с.46; 9, с.3]. Якщо прийняти значення коефіцієнту тертя стопу ВТ1 без хіміко-термічної обробки за 100%, то значення коефіцієнту тертя буде відповідати 66,5% при оксидуванні зразків у повітряному середовищі, 45,4% при азотуванні зразків, 35,7% при насиченні поверхневого шару металу феромарганцем і 33,3% при вакуумному оксидуванні. Електролітичне сульфидування поверхні титанових стопів приводить до незначного збільшення опору поверхонь схоплюванню – на 10,3%, а коефіцієнт тертя знижується на 12% [14, с.46]. Значне підвищення опору титанових стопів схоплюванню (в 2,2 рази) забезпечує електролітичне сульфидування другого елемента пари тертя [3, с.5]. Найбільш ефективно впливає на коефіцієнт тертя титанових стопів комплексна обробка, наприклад, чистова обробка тиском з наступним

вакуумним оксидуванням. Дослідженнями [3, с.5; 14, с.46] встановлено, що при такій обробці можна понизити коефіцієнт тертя титанових стопів з 0,5 (при терті без змащування) до значень 0,05-0,09, а опір схоплюванню підвищити в 5,3 рази. Але такий ефект довгий час не зберігається.

Природа суміжної поверхні і її стан здійснює значний вплив на тертя титану. При терті титану по поверхнях однакової з ним гвєрдості коефіцієнт тертя спочатку невиссокий, а через деякий час збільшується до величини коефіцієнту, що дорівнює тертю пари титан-титан, що пояснюється налипанням титану на суміжну поверхню. При терті титану по поверхні відносно м'яких металів (мідь, спиж, мосяж, алюміній та його стопи) коефіцієнт тертя коливається від 0,4 до 0,6, але і в цьому випадку титан налипає на контртіло, викликаючи задирки у вигляді абразивних подряпинок. Вийняток складають стоп срібла з 10% міді і бабіт, але останній кородує в океанській воді. Коефіцієнт тертя титану по спижу дорівнює 0,15-0,20 [3, с.5, 15, с.5], титану по мосяжу 0,11-0,18 [16, с.3], титану по сталі 2Х13 0,23 [17, с.5; 16, с.3], титану по вуглеграфітових матеріалах 0,05-0,52 [16, с.3]. Разом з тим при великих навантаженнях мосяж і спиж в парі з титаном виявляються неспрацездатними. При терті титану по титану коефіцієнт тертя зменшується зі зменшенням питомого тиску [17, с.5]. Титан при терті легко приварюється (холодне схоплювання) і значні частки титану переносяться на суміжну поверхню металу [6, с.8]. Це явище пояснюють [15, с.5] малою товщиною оксидної плівки, що утворюється на титановій поверхні при взаємодії з киснем повітря. Таким чином, причиною поганих антифрикційних властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання при терті.

Методи підвищення антифрикційних властивостей пари титан-титан

Методи підвищення антифрикційних властивостей пари титан-титан можна поділити таким чином:

- а) поверхневі покриття і дифузійні плівки,
- б) застосування спеціальних видів мастил.

Поверхневі покриття і дифузійні плівки.

1. **Йодування** Титан дегазують у вакуумі при 1470 К, потім проводять охолодження підведенням парів I₂ при 10 мм рт. ст. При 293 К утворюється сполука



Після такої модифікації титану коефіцієнт тертя дорівнює 0,2, а плівка зберігає дієздатність до 670 К [18, с.5; 19, с.85].

2. **Оксидування.** Титан оксидують при 970-1070 К з утворенням двооксиду титану за реакцією



Таке покриття працездатне до 1070 К [21, с.10]. Недоліком такого методу є крихкість плівки TiO_2 і твердого розчину O_2 в α -Ті. Значна розчинність кисню в α -титані і відносно велика швидкість дифузії сприяє крихкості поверхневих шарів [20, с.12].

3. **Карбонізація.** Цей процес проводять як у твердій, так і в газовій фазі:

а) карбонізацію проводять вуглецем при 1223 К протягом 4 год. в атмосфері повітря. Зміцнення поверхні титану при такому методі досягається за рахунок кисню і вуглецю. Зовнішня частина зміцненого шару стає пористою, має підвищену крихкість і являє собою плівку окालини TiO_2 з краплінками TiC ;

б) для запобігання дії кисню карбонізацію проводять у вакуумі. На поверхні утворюється карбід титану товщиною 0,01 мм;

в) карбонізацію проводять при 1223 К в присутності оксиду карбону (IV)

У даному випадку товщина плівки карбиду децю більша і дорівнює 0,2- 0,6 мм.

4. **Гальванічні і фізико-хімічні покриття на поверхні титану** з метою запобігання зварюванню і задирам є недостатньо ефективними, так як ці покриття швидко зношуються, що виводить з ладу вузол тертя. Використовуючи різні мастила у вузлах тертя титану по титану [6, с.8] можна зменшити коефіцієнт тертя до величини 0,18. Досліджено антифрикційні властивості композиційного матеріалу на основі поліаміду П-610 «масляніту» по спижу, сталі і титану в океанській воді [19, с.85]. Встановлено, що коефіцієнт тертя зменшується в ряду титан>сталь>спиж (у всіх випробуваннях зношування «масляніту» було менше, ніж металів). Нанесення на титан поліамідного покриття не дає ефекту, так як покриття швидко зношується

5. **Борування.** Борування проводять шляхом електролізу розплаву бури, на поверхні утворюється шар розчину включення О в α -Ті. При використанні ванни $2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaF}_2$ на поверхні титану утворюється шар $\text{TiC} + \text{TiB}_2$

6. **Азотування.**[20, с.12]:

а) при азотуванні титану в аміаку утворюється шлівка досить тверда TiN , але при цьому поглинання H_2 титаном є недоліком такого методу зміцнення поверхні;

б) при азотуванні титану в азоті при 1123 К на протязі 24 год. на поверхні утворюється плівка TiN товщиною 10 мкм, далі від поверхні розміщений твердий розчин N₂ в α-Ti.

7. **Покриття титану металами:** Ni, Cr, Co, Fe, Ag, Cu, Pb, Sn, Au, Cd [22, с.60;23, с.43].

8. **Покриття поверхні титану за допомогою полівінілхлориду, фенолополівінілацетату, MoS₂** [24, с.43]. Останній разом зі смолою покращує застосування твердих мастил [25, с.61]. Для збільшення довговічності твердих мастил на титані необхідно закрити його адсорбційне поле проміжним шаром, який міцно схоплений з основним металом. Хімічне нікелювання або металізація титану молібденом дозволяє одержувати міцно схоплені плівки нікелю або молібдену. Очевидно [27, с.5], молібден і нікель, закриваючи адсорбційне поле титану, збільшують його адгезійну здатність.

Ефективних мастил для пари титан-титан і для всіх інших пар з титановою складовою на сьогодні не запропоновано

1) коефіцієнт тертя титану по титану при мащенні мінеральними оливами дорівнює 0,49;

2) при використанні октадецилового спирту, олеїнової кислоти, октадецилхлориду, бутілстеарату, *n*-гексадециламіну, пальмітинової кислоти в цетані коефіцієнт тертя коливається в межах 0,4-0,48; при використанні пластичних вуглеводневих мастил коефіцієнт тертя становить 0,49;

3) інколи використовують такі мастила: розчини NaOH у воді, I₂ в спирті, розчини гіпосульфиту у воді, KNO₂ у воді, а також поліетиленгліколь (з в'язкістю 1000 сСт), поліпропіленгліколь (1020 сСт), силіконові рідини (200-1000 сСт) і навіть концентровані розчини цукру, патоки, меду [5, с.6, 26, с.18]; коефіцієнт тертя при такому змащуванні коливається в межах 0,26-0,43;

4) при використанні галогенованих вуглеводнів ефект досягається тоді, коли всі атоми карбону в ланцюзі галогеновані [5, с.6, 26, с.18], при цьому коефіцієнт тертя складає для CH₂I₂ – 0,18; галогідвуглецевого мастила – 0,21; 1,2,3-трибромпропану – 0,27; CCl₄ – 0,34, 1,2,4-трихлорбензолу – 0,48, бромпропану – 0,55; тетрабромметану – 0,27;

5) в таких рідких мастилах як [6, с.8] цетан, LB 285, DOW 200 коефіцієнт тертя залишається значним: цетан – 0,46, рідина LB 285 – 0,46; (DOW) 200 – 0,46;

- б) в густих мастилах при декількох циклах переробки коефіцієнт тертя дещо менший: в метиламіні – 0,38; пальмітиновій кислоті – 0,18; нальмітаті міді – 0,14; графіті – 0,15; MoS_2 0,14; поліетиленгліколі – 0,26;
- 7) використання йоду як компоненту мастила [5, с.6] понижує коефіцієнт тертя майже у 2 рази (сполука I_2 з *n*-бутилбензолом); вже при навантаженні 0,4 МПа і швидкості ковзання $1,16 \cdot 10^{-4}$ м/с непридатними як мастила стають мінеральні оливи і синтетичні рідини, а фторвуглецеві рідини працюють нестійко; при використанні комплексної сполуки I_2 з *n*-бутилбензолом коефіцієнт тертя зменшується в 2,5 рази в порівнянні з мінеральною оливою SAE-10, що пояснюється утворенням TiI_2 , який має лускову структуру і є твердим мастилом, аналогічним графіту [25, с.19];
- 8) фталоціанін та фталоціанін міді як тверді мастила утворюють з титаном при 588-1088 К сіль фталоціаніну. в цьому випадку коефіцієнт тертя дорівнює 0,1; в якості мастила можливе також використання суміші рицинової оливи, і порошоків бентоніту і політетрафторетилену;
- 9) при машинні трансформаторною оливою, метилхлорфенілсилоксаном ХС-2-1, фторхлорфенілсилоксаном ФХС-2 при швидкості ковзання $6 \cdot 10^{-4}$ м/с коефіцієнт тертя дорівнює 0,4-0,43 [22, с.60].

Неефективність більшості мастил для титану можна пояснити слабкістю силового поля поверхні титану і низькою адсорбційною здатністю. Внаслідок цього, навіть для мастил з активними групами, не утворюється міцний граничний шар, внаслідок чого мастило при навантаженні і терті видаляється з поверхні. Тільки застосування йодованих мастил дещо понижує коефіцієнт тертя, оскільки між йодом і поверхнею титану відбувається хімічна реакція [24, с.61], внаслідок якої на поверхні утворюються ефективні проміжні шари. Можливість перебігу такої реакції підтверджується позитивним значенням електрохімічного потенціалу для цього процесу. Ефективність йодованих мастил у пониженні коефіцієнта тертя титанових пар підтверджується в роботах [23, с.43; 24, с.61; 25, с.19; 26, с.18; 27, с.494; 28, с.34].

Таким чином, на сьогодні немає достатньо ефективних методів надання поверхні титану зносостійкості і низького коефіцієнта тертя при терті по титану і інших металах. Крім того більшість твердих, пластичних і рідких мастил виявилися неефективними (деякий ефект дають хлорфторвуглеводи і хлоровані вуглеводні, найбільший ефект одержаний при використанні в якості рідких мастил I_2 і його сполук), і тому питання про підвищення зносостійкості поверхні титану і створення пар тертя з титановою складовою є доволі проблематичним.

Експериментальна частина

Антифрикційні властивості поверхні титанових стопів та інших матеріалів контртіл вивчали при терті по них без мащення композиту графелон-20 (на основі ароматичного поліаміду фенлон С-2+20% вуглецевого волокна). Суміжні поверхні контртіл діаметром $60 \pm 0,15$ мм і висотою $10 \pm 0,15$ мм були виготовлені з (рис. 1-3): алюмінієвого стопу D-1 (технічний алюміній) (НВ 230 МПа) (1); цинку електролітичного (НВ 233 МПа) (2); пластика графелон-20 (3); міді електролітичної (НВ 658 МПа) (4); спижив – кремністо-манганового Бр КМц 3-1 (НВ 730 МПа) (5); циново-фосфористого Бр ОФ 6,5-0,15 (НВ 863 МПа) (6); оливного мосяжу ЛС 59-1 (59% Cu + 1% Pb, решта Zn) (НВ 991 МПа) (7), циново-олив'янистого спижу Бр ОС 12-2 (НВ 1100 МПа) (8); сталі 10X18H10T (НВ 1250 МПа) (9); сталі 10X18H9T (НВ 1370 МПа) (10), сталі 10X17H13M3T (НВ 1450 МПа) (11); титанового стопу ВТ 1-00 (технічно чистий титан, Ti – 99,99%) (НВ 1720 МПа) (12), сталі 30X13 (НВ 1750 МПа) (13); сталі У8 (НВ 1795 МПа) (14); сталі 45 (НВ 1868 МПа) (15), сталі 38ХМЮА (НВ 1885 МПа) (16); титанового стопу ПТ 3В [Ti + (3,5-5,0)% Al + (1,5-2,5)% V] (НВ 2300 МПа) (17), нікелевого покриття на сталі 45 (термообробленої) (НВ 3990 МПа) (18); сталі 30X13 (термообробленої) (НВ 4200 МПа) (19); сталі 45 (термообробленої) (НВ 4450 МПа) (20); сталі У8 (термообробленої) (НВ 5450 МПа) (21), хромового покриття на сталі 45 (термообробленої) (НВ 6200 МПа) (22); стопу групи вольфраму ВК 11 (НВ 8200 МПа) (23); стопу групи вольфраму ВК 6 (НВ 8400 МПа) (24). Випробування проводили за двома схемами контактування:

1. Схема {А} – "сфера-площина" режим змінних питомих навантажень при постійному нормальному навантаженні. Зразки висотою 15 ± 1 мм і діаметром $60 \pm 0,1$ мм з кінцевою сферою радіусом 6,35 мм ковзали по площині металічного контртіла, яка була оброблена до початкового середнього арифметичного відхилення профілю поверхні $Ra_0 = 0,2 \pm 0,03$ мкм.

Умови випробувань: нормальне навантаження на один зразок $N_f = 100$ Н, швидкість ковзання $v = 0,3$ м/с, температура, що визначена на відстані 0,5-1мм від поверхні контртіла, дорівнювала $T = (323 \pm 2)$ К, шлях тертя $S_1 = 0 \dots 2$ км, $S_2 = 2 \dots 22$ км, коефіцієнти взаємного перекриття $K_{вз}$ в кінці S_1 і S_2 були рівні відповідно 0,05-0,1 і 0,7-0,15.

В цій схемі випробувань можна виділити дві характерні області:

а) область нелінійної залежності питомої інтенсивності зношування від шляху тертя, коли питоме навантаження змінюється від навантаження,

близького до твердості НВ матеріалу, до навантаження, що відповідає граничній навантажувальній здатності; позначення: шлях тертя S_1 , інтенсивність зношування I_1 , коефіцієнт тертя на початку $\mu_{1н}$ і в кінці $\mu_{1к}$ ковзання, питоме навантаження в кінці тертя P_1 ;

б) область лінійної залежності інтенсивності зношування від швидку тертя, коли граничне питоме навантаження значно менше змінюється, ніж в першій області; позначення: шлях тертя S_2 , інтенсивність зношування I_2 , коефіцієнт тертя на початку $\mu_{2н}$ і в кінці $\mu_{2к}$ ковзання, питоме навантаження в кінці тертя P_2 .

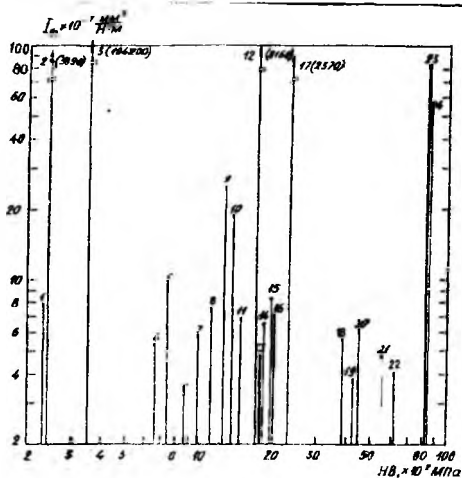
2. Схема {Б} - "палець-площина": режим постійного нормального і нормального навантаження. Три зразки у вигляді циліндрів діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,1$ мм, оброблені до $Ra_0 = 0,3 \dots 0,4$ мкм, ковзали торцями по поверхні металічного контртіла, обробленої до початкової шорсткості $Ra_0 = 0,2 \pm 0,03$ мкм.

Умови випробувань: нормальне навантаження на один зразок $N_1 = 235,5$ Н, швидкість ковзання $v = 0,5$ м/с, температура, що визначена на відстані $0,5 - 1$ мм від поверхні контртіла, дорівнювала $T = (373 \pm 2)$ К шлях тертя $S = 40 \dots 200$ км, питоме навантаження $P = 3$ МПа

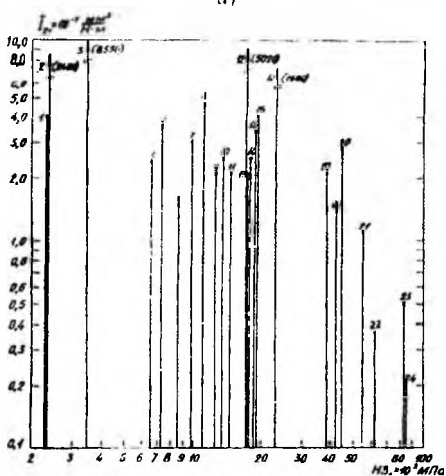
Результати та обговорення

Результати випробувань показали, що інтенсивність лінійного зношування композиту і коефіцієнт тертя не залежать від твердості поверхні металічного контртіла, проте існують певні залежності цих же характеристик від природи суміжної поверхні, яка забезпечує утворення проміжних плівок. Для достатньо твердих поверхонь спостерігається така закономірність: для однієї групи матеріалів з підвищенням НВ інтенсивність зношування зменшується.

Карбопластик графелон-20 в режимі граничних питомих навантажень сильно зношується по цинку ($I = 3890 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм) і титанових стопах ($I = 8160 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм (для ВТ 1-00) і $2370 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм (для ПТ 3В), мінімальна інтенсивність зношування спостерігається для міді, спижів, оливного мосяжу ($I = (3-7) \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм). Для хромового покриття і хромистих сталей зношування мале і зменшується зі збільшенням кількості хрому, а також із введенням в хромисті сталі молібдену. Термообробка вуглецевих сталей і сталі 30Х13 призводить до зменшення інтенсивності зношування (рис.1а, 1б). За схемою {А} інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя мають більші значення в першій області випробувань в порівнянні з другою.

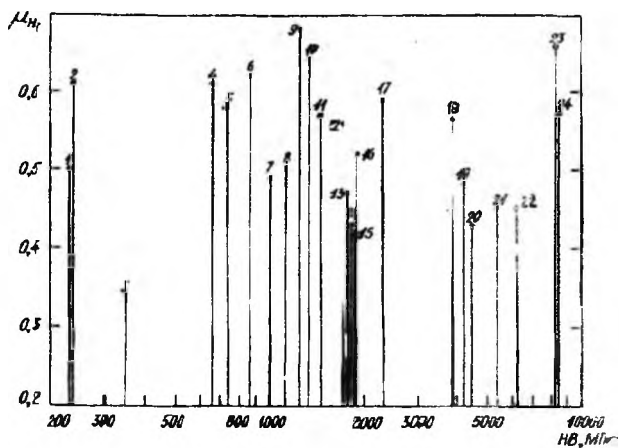


а)

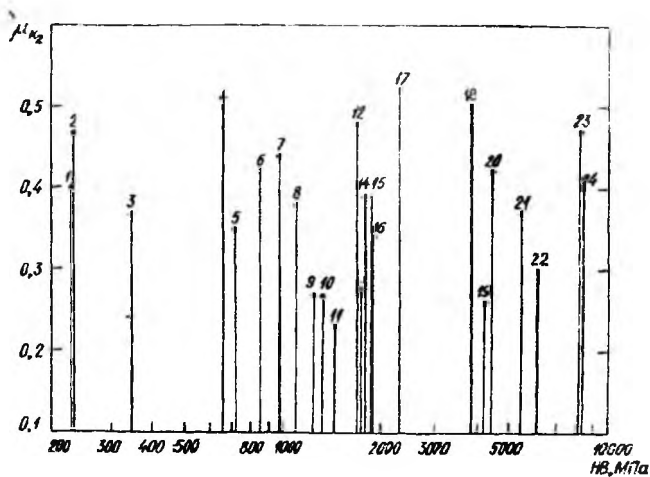


б)

Рис.1. Залежність питомої інтенсивності зношування композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% графітованого волокна ТГН-2М ($T_k=2400^{\circ}\text{C}$) від твердості суміжної поверхні (див. текст) за схемою {A}: (а) – для першої області випробувань; (б) – для другої області випробувань.

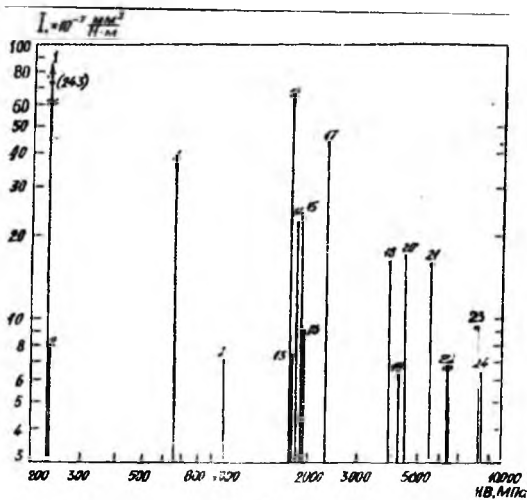


a)

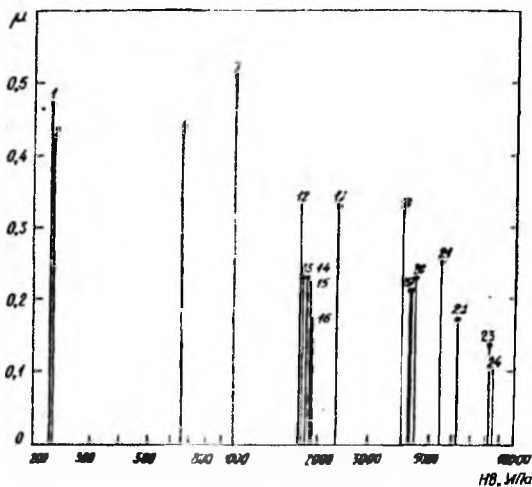


б)

Рис.2. Залежність коефіцієнта тертя композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% графітованого волокна ТГН-2М ($T_k=2400^{\circ}C$) від твердості суміжної поверхні (див. текст) за схемою {А}; (а) – для першої області випробувань, (б) – для другої області випробувань



а)



б)

Рис.3. Залежність питомої інтенсивності зношування (а) і коефіцієнта тертя (б) композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% графітованого волокна ТГН-2М ($T_k=2400^{\circ}\text{C}$) від твердості суміжної поверхні (див. текст) за схемою {Б}

Для графелона-20 при терті по міді, спижам, алюмінію і цинку характерні значення коефіцієнта тертя 0,4-0,6, а при терті по сталевих стопах – 0,2-0,3 (рис. 2а, 2б), при терті по титанових стопах коефіцієнт тертя становить ~ 0,6.

При переході до другої схеми випробувань {B} і п'ятого навантаження 3 МПа максимальне зношування графелону-20 спостерігається для алюмінієвого і титанових стопів ($I \sim (45-80) \cdot 10^{-7}$ мм³/Дім), а мінімальне – для цинку, хромового покриття і хромистих сталей. Коефіцієнт тертя для алюмінію, цинку, міді, спижів, і нікелевого покриття має значення 0,3-0,5, для титанових стопів – 0,35; а для решти матеріалів – 0,1-0,25 (рис. 3а, 3б).

В режимі граничних питомих навантажень для титанових стопів спостерігаються вищі значення питомої інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя, ніж для режиму нормальних навантажень. Максимальна інтенсивність зношування та високі значення коефіцієнта тертя графелона-20 при сухому терті спостерігаються для алюмінієвого і титанових стопів, що робить неможливим його застосування в даних умовах як полімерної складової пари тертя для цих металічних контртіл.

Висновки

1. Титан має значні переваги перед іншими конструкційними матеріалами: поєднання легкості, міцності і корозійної стійкості. Титан має високий опір до тих хімічно-активних середовищ, які не руйнують захисну окисну плівку на його поверхні, а, навпаки, сприяють її утворенню.
2. Причиною поганих антифрикційних властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання при терті. Титан при терті легко приварюється (холодне схоплювання) і значні частки титану переносяться на суміжну поверхню металу. Це явище пояснюють малою товщиною окисної плівки, що утворюється на титановій поверхні при взаємодії з киснем повітря.
3. Серед методів підвищення антифрикційних властивостей пари титан-титан можна виділити поверхневі покриття і дифузійні плівки та застосування спеціальних видів мастил. Один із ефективних способів зміни властивостей поверхні титану є його легування.
4. Підбір полімерної складової пари тертя для титанових стопів вимагає створення антифрикційних композиційних полімерних матеріалів для ущільнювальних елементів, які спроможні працювати по титанам та їх

стопам в умовах високих або граничних навантаж при повному або обмеженому мащенні хімічно-активними середовищами.

5. Антифрикційні властивості композиту при терті по різних суміжних поверхнях не залежать від твердості поверхні металічного контргтіла, проте існує залежність цих же характеристик від природи суміжної поверхні

1. Конструкционные материалы теплотехники и методы контроля// Теплоэнергетика и теплотехника: общие вопросы: Справочник.- Кн. 1/ Г. Г. Бартолей, В. Л. Благондежин, Д. Б. Вольфберг и др.; под ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина - М.: Энергоатомиздат. 1987.-С.277.
2. Композиционные материалы: Справочник/ под ред. Д. М. Карпиноса - К.: Наукова думка, 1985 - С. 8, 263
3. Горохов В А Чистовая обработка титановых сплавов.- М.: Машиностроение, 1975 - С.5.
4. Попилов Л. Я. Новые материалы в судостроении - М., 1966 -С. 5.
5. Пульцин Н. М. Титановые сплавы и их применение в промышленности - М.-Л.: Машигиз. 1962.- С.6.
6. Кантюк И. С., Сыщиков В. И. Влияние легирования на фрикционные свойства титана// МиТОМ.- 1959 - N 4.-С. 8.
7. Миллер П. Д., Холидей И. В. Трение и износ титана// Машиностроение за рубежом: Сб. пер. и обзоров иностр. лит - М.: Машиностроение, 1959 - N 6 - С. 10.
8. Титановые сплавы в машиностроении/ Б. Б. Чечулин, С. С. Ушаков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн - Л.: Машиностроение, 1977 - С.15.
9. Новые материалы в технике/ Под ред. Е.Б. Тростянской, Б.А. Калачева, С.Н. Сильвестровича - М.: Химия, 1964 - С.3.
10. Бармашенко А. И., Славинская Л. В., Кастецкий Б. И. Металлофизика АН УССР.- К.; Наукова думка: Вып. 45, 1973 - С. 54.
11. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1981.- С.182.
12. Титан и его сплавы в химическом машиностроении/ Б.А.Галицкий, М.М.Абелев, Л.П.Колосова и др - М.: Машиностроение, 1968.-С.25.
13. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. - К.:Наукова думка, 1985 - С.176, 343.
14. Кантюк И. С., Сыщиков В. И. -М.: Судостроение, 1958 - N 8.- С. 46.

15. Экспресс информация " Детали машин" N 43 - реф 356.-С 5.
16. Горохов В. А. Влияние технологической обработки на схватывание пар трения.- Барнаул: АЦНТИ, 1972 - N 219-72 - С.3.
17. Абкович С., Бурие Дж., Хилл Р. Титан в промышленности/ Пер. Алексеева А. С. - М.: Оборонгиз, 1957 -С.5.
18. Наушников А. Д. Азотирование титана и его сплавов при пониженном давлении: Автореферат канд. дисс.-Л., 1961.-С.5.
19. Исследование износостойкости металлополимерных пар, работающих в морской воде/ А. А. Кутьков, С. М. Курейко, Е. А. Федорчук, А. А. Болжунов// Вопросы теории трения, износа и смазки.- Новочеркск: РИО НИИ, 1969 - т. 215 - С. 85.
20. Клабуков А. Г. О влиянии газовых и жидких сред на трение и износ титановых сплавов. Дисс. канд. наук - Курган, 1974 -С. 12
21. Дубинкин В. П. Исследование возможности повышения антифрикционных свойств пары титан-титан путем применения смазочных материалов. Дисс. канд. наук - Орехово-Зуево, 1967 -С.10
22. Baldwin D. I., Rove A. W. Lubrication of high temperatures with vapor deposited Surfcoat coatings. // Trans ASME, 1961.- Д. 83. - N 2-Р.60.
23. Breakthrough in lubrication "Mass Product" - 1966 - n 7 - P. 43.
24. Millar R. D., Jesserys R. A., Prey H. I. // Metal progress. - 1956 - 69, N 5 - P. 43, 61.
25. Rabinowitz E. // Met Progress - 1954 - 65, N 2 - P. 19, 61.
26. Rabinowitz E., Kanhsbern E. // Metal progress - 1955.- Vol. 67, N 8 -P. 18.
27. Пластические смазки и твердые смазочные покрытия/ Е. М. Никоноров, К. И. Климов, Е. М. Опарина, Л. Б. Проскуракова - М.: Химия, 1969.-С. 5, 494.
28. Whill E. L., Millar R. D. //Lubrication Engineering - 1958 - Vol 14, N 11 - P.34.

Midak L. Antifriction properties of titanium and its alloys This article is devoted to titanium and its alloys, which are light, firm, corrosion persistent and especially high chemical stable in aggressive media. At the same time titanium and its alloys have bad antifriction properties due to disposition of surface to cold catch and sticking under friction. Different ways to increase antifriction properties of titanium and its alloys has been describe namely surface covering and diffusion films as well as different lubricants. Tabl.1, Fig. 3, Litr.28.