

## Глава 10. ИНЖЕНЕРИЯ ПОВЕРХНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Русинов П.О., Бледнова Ж.М.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»  
г. Краснодар, Россия, E-mail: blednova@mail.ru*

Требование обеспечения надежности в современном промышленном производстве выдвигает на первый план необходимость решения задачи создания новых конкурентоспособных материалов для работы в сложных условиях внешнего воздействия: тяжёлых режимах трения и изнашивания, высоких и низких температур, циклического нагружения, воздействия активных сред. Качественно новым требованием, предъявляемым к конкурентоспособным материалам, является многофункциональность, т.е. сочетание одновременно в одном и том же материале высоких, часто трудно сочетаемых, механических, физических и функциональных свойств [1]. Традиционные материаловедческие методы формирования структуры и свойств, в основном, исчерпали свои возможности [2]. В этих условиях, учитывая решающую роль поверхностного слоя в накоплении повреждений и разрушении, задача обеспечения многофункциональности, а также увеличение надежности и ресурса, может быть успешно решена на финишном этапе обработки на основе технологий, базирующихся на принципах послойного синтеза с использованием комбинированных, функционально-ориентированных макро-, микро- и нанотехнологий [3,4].

Одним из перспективных направлений является создание на поверхности изделий слоистой структуры с градиентным распределением свойств и функциональных возможностей по глубине. Слоистые материалы с градиентом свойств в поверхностных слоях представляют собой композиционный материал, в котором сочетаются высокие механические, физико-химические свойства поверхностного слоя (прочность, износостойкость, коррозионная стойкость) и необходимые свойства основы (высокая прочность, ударная вязкость, трещиностойкость) [5].

В последнее время отмечается тенденция к увеличению разработок композитных интеллектуальных материалов и систем, обладающих способностью реагировать на внешнее воздействие [6,7]. Это особенно важно для работы в условиях, так называемых, «безлюдных» технологий эксплуатации или условиях ограниченного присутствия персонала (атомная энергетика, авиационная, космическая, арктическая техника) [8]. В соответствии с государственной программой РФ «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы приоритетными направлениями является разработка интеллектуальных материалов, в т.ч. с эффектом памяти формы, интерметаллидных, нанокристаллических и слоистых с повышенными эксплуатационными свойствами [2]. В настоящее время, несмотря на наличие ряда перспективных работ в области создания интеллектуальных и функциональных материалов, в том числе с градиентом распределения свойств и функциональных возможностей по глубине [4-8], проблема эта еще далеко не решена и требует как разработки новых технологий и дальнейшего накопления экспериментального материала по исследованию функционально-механических свойств и технических применений, так и разработки фундаментальных принципов и положений по созданию и исследованию функциональных материалов, в рамках нового раздела – интеллектуального материаловедения.

Широкие возможности открываются при использовании для поверхностного модифицирования и формирования поверхностных композиций материалов с обратимой фазовой структурой, к числу которых относятся сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) [9], обладающие широким спектром функционально-механических возможностей: эффектами термомеханической памяти и сверхэластичности, высокими прочностными и демпфирующими свойствами, термомеханической надежностью и долговечностью, износо- и коррозионностойкостью [10], способные «запоминать», «отслеживать» и возвращать деформацию и форму. В настоящее время уже разработан ряд технологий формирования поверхностных слоев из двухкомпонентных

(TiNi, NiAl) [11], трех- и четырехкомпонентных (TiNiHf, TiNiHfCu, TiNiZr, TiNiMo, TiNiNb) [10] материалов с ЭПФ с использованием лазерной и аргодуговой наплавки, плазменного и высокоскоростного газопламенного напыления (ВГН), наплавки взрывом [13] и получены прочные и надежные поверхностные слои требуемой толщины и дисперсности [8-12].

Известно, что легирование TiNi различными элементами периодической системы дает возможность регулирования функциональными и механическими свойствами, что перспективно для технических применений [14]. Целью настоящей раздела является реализация комплексного подхода к композиционному конструированию поверхностных слоев, работающих в условиях циклического нагружения и реверсивного трения, в основе которого лежит использование интеллектуальных материалов, способных адаптироваться к условиям эксплуатации и формировать структуры, обеспечивающие повышение надежности и увеличения жизненного цикла изделий.

### Аппаратурные и технологические особенности формирования многофункциональной слоистой наноструктурированной композиции с использованием материалов с эффектом памяти формы

В настоящее время разработан ряд технологий формирования поверхностных слоев TiNi с использованием лазерной и аргодуговой наплавки (рис. 1) [12].



Рисунок 1 – Основные технологии формирования поверхностных слоев из материалов с ЭПФ

Наиболее широкие возможности открываются при формировании наноструктурированных поверхностных слоев из материалов с ЭПФ, что позволит получить новые интересные результаты с перспективой их практического использования для повышения функционально-механических свойств изделий машиностроения.

Эффективными способами формирования наносостояния и малоизученными или не изученными вовсе в применении к материалам с ЭПФ, являются высокоэнергетические комбинированные методы, при использовании которых реализуются синергетические эффекты, достижимые только при совмещении различных процессов обработки. В этой связи можно полагать, что решение задачи формирования многокомпонентных наноструктурированных поверхностных слоев высокоэнергетическими комбинированными методами позволит значительно расширить номенклатуру изделий машиностроения, работающих в сложных условиях нагружения, и расширить область практической реализации разработанных технологий формирования композиции «основа – модифицированный поверхностный слой», достигнув конкурентоспособного мирового уровня.

Поверхностные слои после нанесения покрытия подвергаются комплексной ТМО, включающей ТО и ППД обкаткой или обжатию [10]. В результате комплексной обработки формировалась композиция «сталь – переходный адгезионный слой Ni – слой сплав с ЭПФ (TiNi, NiAl, TiNiCu, TiNiTa, TiNiHf, TiNiZr, TiNiCo, TiNiMo, TiNiNb, TiNiHfCu)». За последние десятилетия проведен большой объем исследований по разработке инновационных типов покрытий, которые по архитектуре, составу и свойствам удовлетворяют условиям функционирования изделий машиностроения.

Оборудование для реализации технологии формирования поверхностных слоев из материалов с ЭПФ в защитной среде. Одним из эффективных способов формирования слоистой наноструктурной композиции из материалов с ЭПФ на изделиях машиностроительного назначения является высокоскоростное газопламенное напыление (ВГН), обладающее рядом преимуществ: высокая скорость напыления, нанесение покрытий на крупногабаритные изделия, повышенные адгезионные свойства. Повышение адгезионных свойств поверхностных слоев при ВГН объясняется особенностью процесса, представляющего собой по существу комбинированный способ поверхностного модифицирования, включающий газопламенное напыление и поверхностное деформирование при температуре напыления за счет высокой скорости напыляемого порошкового материала.

В процессе ВГН материалов с ЭПФ на основе TiNi на серийно выпускаемой установке GLC-720 наблюдается повышенное образование оксидов, что, наряду с повышением износостойкости, снижает функциональные свойства материалов с ЭПФ: памяти, восстановления. На основании обобщения опыта и, исходя из поставленных задач, предложено и реализовано конструктивно-технологическое решение по модернизации установки GLC-720, а также по выбору и оптимизации ее конструктивных и энергетических параметров [15,16]. С учетом экономической целесообразности модернизацией предусмотрено осуществление полного цикла обработки, включающего напыление и последующий регламентированный нагрев под термическую и термомеханическую обработку. Предложенные технические решения защищены патентами РФ (патенты № 2475567, 2502829, 2402628) и отмечены Золотой медалью Международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2014», Бронзовой медалью Международного салон изобретений «Конкурс Лепин – 2014», Париж, Франция. Патент № 2475567 «Установка для получения покрытий из материалов с эффектом памяти формы на цилиндрической поверхности деталей» вошел в список «100 лучших изобретений России (приказ Роспатента № 61 от «16» апреля 2014 г).

Технологический комплекс для формирования наноструктурированной поверхностной композиции «сталь–материал с ЭПФ», включающий вакуумную камеру 1, газопламенную горелку 2, блок управления 3, источник питания 4, компрессор 5, устройство для поверхностного пластического деформирования (ППД) 6, газовую станцию, обеспечивающую подачу кислорода 7, аргона 8, метана 9, приведен на

рисунке 2. Процесс ВГН осуществлялся на модернизированной установке GLC (патент № 2535432), снабженной вакуумной камерой, устройством для перемещения газопламенной горелки, технологическим модулем для ионной очистки поверхностей деталей, устройством подачи жидкого азота, системы подачи газов, устройством для ППД. Модернизированная установка GLC-720 позволяет изменять рабочее давление газа от 0,8 до 2,3 МПа и температуру газа от 310 К до 900 К и осуществлять подачу порошка четырьмя независимыми порошковыми дозаторами в разные зоны газового потока.



Рисунок 2 – Общий вид (а) и схема (б) технологического комплекса для формирования наноструктурированных поверхностных слоев из материала с ЭПФ

Для реализации полного вакуумного цикла поверхностного модифицирования сталей материалами с ЭПФ многокомпонентного состава разработана установка (рис.3) содержащая: раму с установленной на ней вакуумной камерой, соединенной с вакуумным насосом; механизм закрепления детали; газопламенную горелку для высокоскоростного газодинамического напыления, установленную под углом  $45^\circ$  к поверхности детали; механизмы подачи порошкового материала с ЭПФ в газопламенную горелку; пирометр для измерения температуры обрабатываемой детали; технологический модуль для ионной очистки обрабатываемой детали; приспособление для ППД детали для формирования наноструктурированного слоя; понижающий трансформатор, обеспечивающий дополнительный нагрев поверхности детали; устройство для охлаждения поверхности детали в случае необходимости поддержания отрицательного интервала температур для реверсии мартенситных превращений при ППД; управляющее устройство (Патент РФ № 2502829).

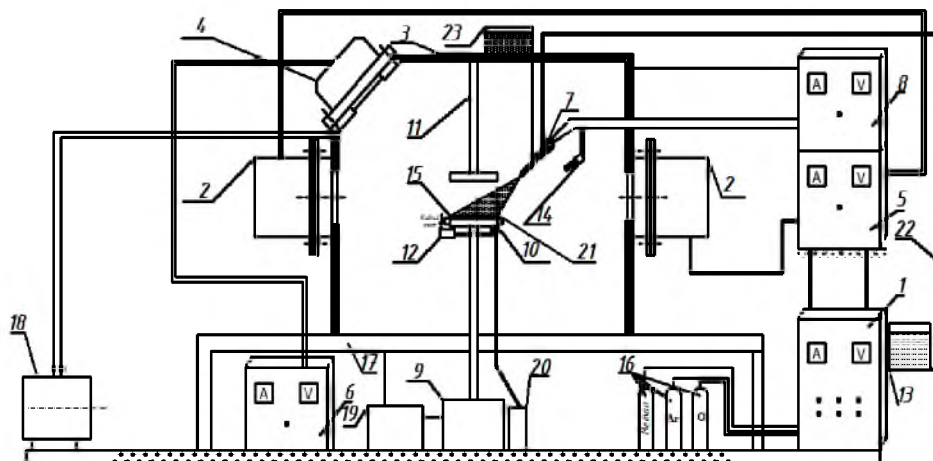


Рисунок 3 – Схема вакуумной установки для формирования наноструктурированных поверхностных слоев из материала с ЭПФ: 1 – блок управления; 2 – источник питания; 3 – сварочный трансформатор; 4 – патрон; 5 – трехроликное приспособление для ППД полученного покрытия; 6 – газопламенная горелка; 7 – устройство для перемещения газопламенной горелки; 8 – устройство для подачи жидкого азота; 9 – порошковый дозатор; 10 – пирометр; 11 – система подачи газов; 12 – задняя бабка; 13 – электродвигатель; 14 – шкивы для передачи крутящего момента от электродвигателя 13 на патрон 4; 15 – рама; 16 – обрабатываемая деталь; 17 – вакуумная камера; 19 – вакуумный насос; 20 – технологический модуль для ионной очистки поверхности детали; 21 – смотровые окна

Модернизированная установка GLC (Пат. № 2502829) позволяет осуществлять комплексный термомеханический цикл обработки, включающий ВГН материала с ЭПФ, поэтапную ТМО без промежуточного нагрева. Напыление слоев производится газопламенной горелкой 6, расположенной под углом 40-90°. ППД после ВГН осуществляется в два этапа: на первом этапе в интервале температур 1073-1273 К, на втором – в интервале температур мартенситных превращений ( $M_s$ - $M_f$ ). В случае охлаждения детали с покрытием из сплава с ЭПФ после ВГН до температуры менее 1073 К для разогрева детали до указанной температуры используют сварочный трансформатор 3.

### Технологические принципы формирования слоистой многокомпонентной наноструктурной поверхностной композиции из материалов с ЭПФ

В ряде ранее проведенных исследований убедительно показано [9-12], что перспективным направлением в разработке способов формирования многофункционального композитного поверхностного слоя из материалов с ЭПФ является комплексный метод поверхностного модифицирования, включающий последовательность высокоэнергетических воздействий: механическую активацию (МА) материала нужного химического состава, ВГН с возможностью отдельного ввода составляющих компонентов напыляемого материала в зону газового потока с учетом температур их плавления, циклическую термическую и термомеханическую обработку, обеспечивающую функциональные свойства материалов с ЭПФ. На рисунке 4 представлена схема процессов, определяющих формирование и деформационное поведение многослойной композиции «основа–слой с ЭПФ».

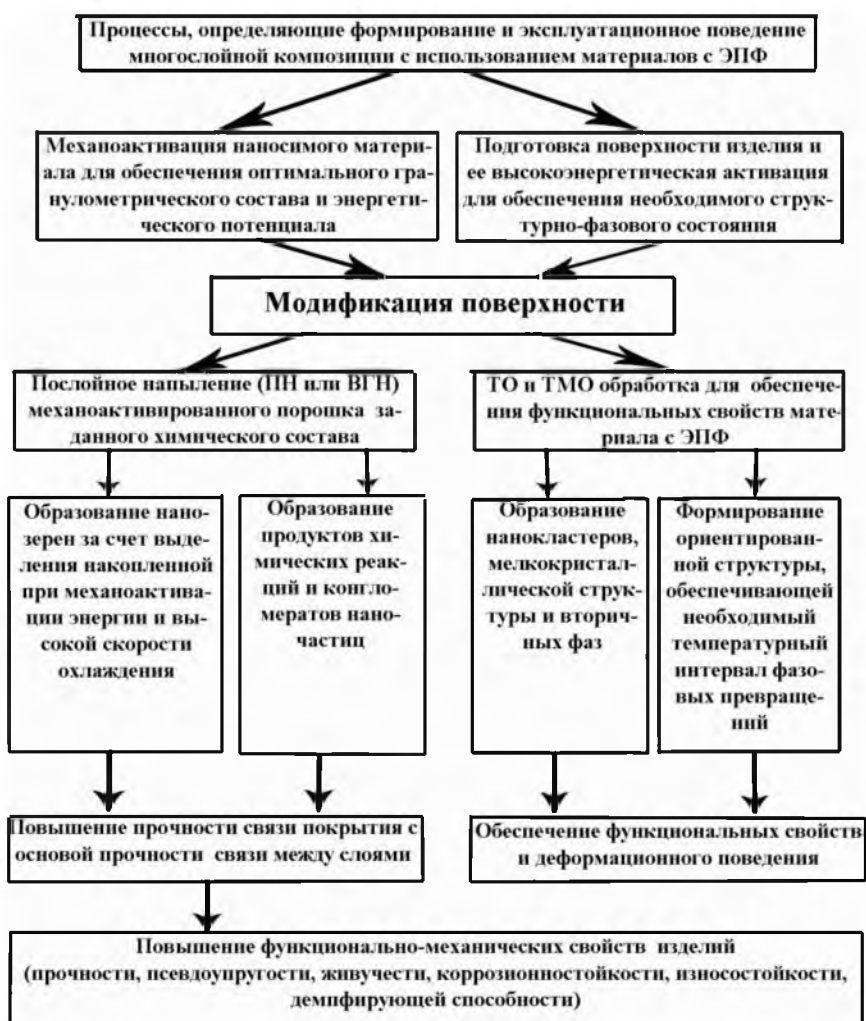


Рисунок 4 – Схема процессов, определяющих формирование и эксплуатационное поведение многослойной композиции «основа – слой с ЭПФ»

Выбор химического состава, структуры и архитектуры композиции «основа – слой с ЭПФ» зависит от ее функционального назначения, но в любом случае поверхностные слои изделий подвергаются внешнему силовому, температурному, коррозионному воздействию и должны обеспечить прочность и живучесть в эксплуатационных условиях. Одной из важных характеристик функционального слоя из материала с ЭПФ является интервал фазовых превращений. Основными требованиями, определяющими надежность и живучесть композиции, являются: высокая адгезия как на границе «покрытие – основа», так и между слоями; формирование архитектуры поверхностной композиции, при которой создаются условия, препятствующие возникновению трещин, а также барьеры, препятствующие их распространению, или условия, обеспечивающие их торможение.

При использовании в качестве материалов с ЭПФ многокомпонентные композиции на основе TiNi наиболее рационально при нанесении на сталь в качестве адгезионного слоя использовать Ni, так как соединительный слой Ni и стальная основа характеризуются неограниченной растворимостью основных элементов, кристаллохимическим сродством материала основы, соединительного и функционального слоев. Важным фактором в обеспечении надежной адгезии являются близкие значения коэффициента температурного расширения всех составляющих композиционного слоя.

Одним из важных этапов обеспечения наносоостояния формируемой поверхностной композиции является предварительная механическая активация (МА) напыляемого материала, включающая стадии высокоскоростного деформирования, полигонизации и рекристаллизации [18]. Для обеспечения многофункциональности поверхностной композиции очень важно правильно сконструировать его наружный слой, воспринимающий внешнее воздействие. Для повышения эксплуатационных характеристик в условиях износа наружный слой композиции должен иметь высокую износостойкость, нижележащие слои должны обеспечивать высокую несущую способность, демпфирующие характеристики при механическом или термическом воздействии. Для повышения долговечности и живучести изделия в условиях коррозионно-усталостного или фрикционно-усталостного циклического нагружения необходимо создать поверхностный слой композиции из материала с ЭПФ, обладающего стабильно высокой коррозионно-усталостной прочностью в условиях эксплуатации. При этом химический состав поверхностного слоя с ЭПФ подбирается таким образом, чтобы его температура, с учетом повышения при трении, соответствовала аустенитному состоянию материала с ЭПФ. Нижележащий слой должен обладать повышенной релаксационной и демпфирующей способностью для обеспечения торможения развивающихся трещин. Это может быть слой из материала с ЭПФ на основе TiNi, химический состав которого обеспечивает надежную адгезию между слоями, а структура и фазовый состав мартенситное состояние слоя в условиях эксплуатации. Выбор химического состава составляющих композитного слоя зависит от требований, предъявляемых изделию, и осуществляется на основе базы данных и собственных исследований. Функциональные свойства поверхностной композиции в определенных пределах корректируются термической и термомеханической обработкой.

Совершенно очевидно, что многослойная композиция «основа – сплав с ЭПФ» характеризуется большей энергопоглощаемостью чем однослойные покрытия, снижением скорости распространения микротрещин в слоях, имеющих градиент по фазовому составу и толщине слоев, высокими адгезионными свойствами составляющих слоев и основы, гарантированными подбором соединительного слоя.

### **Механическая активация наносимого материала как средство интенсификации процесса наноструктурирования поверхностных слоев из материалов с ЭПФ**

В настоящее время в качестве составляющих комплексных методов поверхностного модифицирования получили широкое распространение механоактивационные технологии, сопровождающиеся сильным деформационным

воздействием, оказывающим влияние на микроструктуру и дефектность кристаллической решетки [19]. Эффект механоактивации (МА) зависит от условий создания поля напряжений и путей их релаксации [20]. МА в мельницах, являющаяся наиболее распространенной операцией в различных технологических процессах, представляет собой комплексный высокоэнергетический процесс, совмещающий диспергирование и МА. При высокой интенсивности подвода энергии к твердому телу большая часть ее аккумулируется на новой, свежееобразованной поверхности при разрушении частиц, а также в большом количестве различного вида дефектов структуры и остаточного напряженного состояния около дефектов [21]. Одновременно МА позволяет достигать больших степеней пластической деформации с формированием структурных состояний, характеризующихся высокой плотностью дефектов кристаллического строения. Запасенная при этом энергия деформации намного превосходит величины, достигаемые при деформационной обработке объемных материалов, что позволяет в процессе МА получать наноструктурные и аморфные состояния. Формирование таких структурных состояний является эффективным способом значительного увеличения запасенной энергии деформации, которая выделяется при последующем поверхностном модифицировании (ПМ) и активизирует процесс наноструктурирования [17].

Эффект МА (гранулометрический состав и количество запасенной энергии) определяется значительным количеством факторов, влияющих на конечный результат: энергоемкость обрабатываемого материала; конструктивные особенности активатора; режимы механообработки (скорость вращения барабана, среда, температура и время обработки); соотношения активируемый материал – активирующие элементы; степень загрузки активатора) и др. (рис.5). Для оценки энергетического состояния активированного материала и его реакционной способности целесообразно воспользоваться экспериментальными методами, описанные в монографии [22], учитывающими при определении запасенной энергии:  $\Delta E_d$  – энергию, затраченную на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки активируемого материала;  $\Delta E_s$  – энергию, запасенная в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеивания;  $\Delta E_\varepsilon$  – энергию запасенная в виде микродеформации.

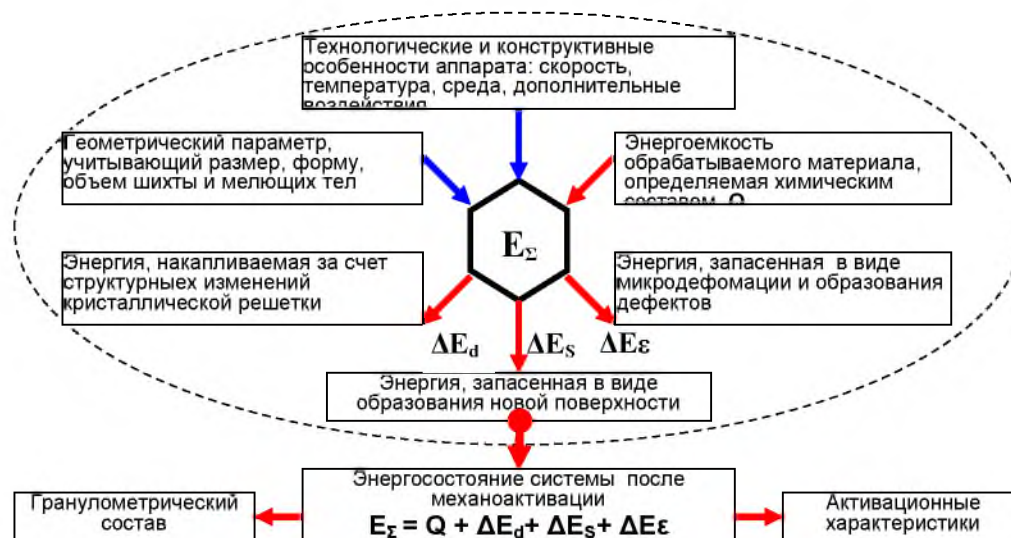


Рисунок 5 – Факторы, оказывающие основное влияние на эффект механоактивации

Методика, описанная в работе [22], позволяет оценить долю энергии, накопленной в результате МА и вклад составляющих компонентов. Для формирования поверхностных слоев из многокомпонентных материалов необходимо знать общую энергоемкость материала с учетом всех этапов высокоэнергетических воздействий, одним из основных составляющих которой является энергоемкость, определяемая химическим и фазовым составом обрабатываемого материала. Предлагается в

уравнение (1) ввести слагаемое, определяемое энергоемкость исходного материала  $Q$ . Для определения  $Q$  воспользуемся аналогией между процессами плавления, пластического деформирования и разрушения. Идея энергетического подобия процессов разрушения и плавления, предложенная Фюртом, К.А.Осиповым и получившая развитие в работах И.А.Одинга, В.С. Ивановой, В.В. Федорова, и др. исследователей оказалась весьма плодотворной при рассмотрении различных вопросов пластической деформации и разрушения [23]. Предельная энергия, поглощаемая телом, находящимся при температуре  $T$ , определяется из выражения (2):

$$Q = \int_T^{T_{пл}} c_p \cdot dT + L_{пл} \quad (1)$$

где  $H = \int_T^{T_{пл}} c_p \cdot dT$  – энергия, затрачиваемая на искажение решётки;  
 $c_p$  – удельная теплоемкость, Дж/кг·К;  $T$  – температура, К;  
 $T_{пл}$  – температура начала плавления, К;  $L_{пл}$  – скрытая теплота плавления.  
 Скрытая теплота плавления определяется из уравнения:

$$L_{пл} = \Delta S_{пл} \cdot T_{пл}, \quad (2)$$

где  $\Delta S_{пл}$  – изменение энтропии тела при его расплавлении.

Преимуществом использования в качестве критерия величины энергоёмкости является то обстоятельство, что энергоёмкость может быть вычислена для двух и трехкомпонентных плавов при любой концентрации компонентов на основании термодинамических характеристик и диаграммы состояния систем. Оценка энергетического состояния системы с помощью описанных методик позволит прогнозировать поведение материала после МА, но вызывает определенные сложности при экспериментальном определении ряда параметров и, несомненно, требует экспериментального подтверждения.

Механоактивация порошковых смесей из многокомпонентных материалов с ЭПФ (табл.1) проводили в водоохлаждаемой планетарно-центробежной шаровой мельнице АГО-2У, в которой механическое воздействие производится серией последовательных механических импульсов (ударов), передающих обрабатываемому образцу порции механической энергии. В модельном приближении механическую обработку в мельнице можно представить в виде коротких импульсов передачи энергии.

Таблица 1 – Химический состав обрабатываемых материалов с ЭПФ, вес. %

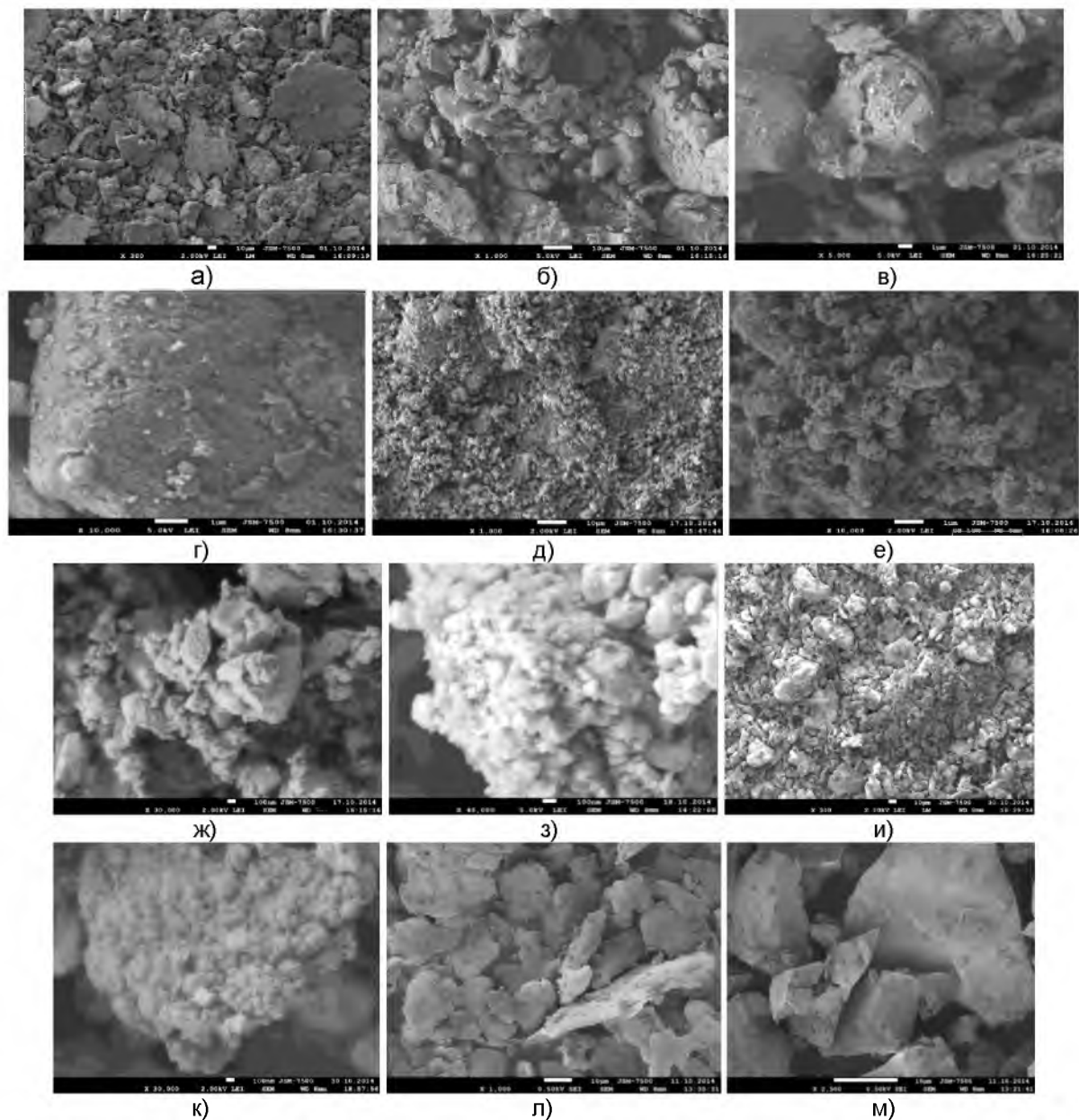
Материал	Химический состав обрабатываемого материала										
	Ti	Ni	Zr	Hf	Cu	Nb	Mo	C	Ca	N	Fe
TiNiZr	25,8	46,87	27,1					0,06	0,10	0,06	0,01
TiNiHf	17,82	36,84		45,135				0,05	0,09	0,05	0,015
TiNiHfCu	24,35	35,12		36,83	3,5			0,04	0,08	0,06	0,02
TiNiNb	38,23	45,75				15,823		0,05	0,09	0,04	0,017
TiNiMo	44,75	51,63					3,45	0,06	0,07	0,03	0,01

Используемая планетарно-шаровая мельница имеет следующие рабочие параметры: объем барабана 150 см<sup>3</sup>, ускорение шаров 40g соотношение шаров к загрузке (10-15):1, диаметр шаров 6-8 мм. Максимальная загрузка барабана мелющими шарами 250 г, а обрабатываемым материалом 100 г. Частота вращения водила 630, 890, 1090 об/мин; частота вращения барабана 1290, 1820, 2220 об/мин; центробежное ускорение мелющих тел 300, 600, 1000 м/с<sup>2</sup>. В процессе работы изучали влияние времени МА: на морфологию и удельную поверхность порошков; изменение фазового состава у смеси порошков; распределение элементов и их соединений в МА порошках. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7М с использованием  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучения. Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-7500F.

Проведенный анализ показывает, что в процессе МА исследуемых многокомпонентных порошковых материалов в начальный момент (2-3 минуты) происходит разрушение поверхностных пленок и незначительное увеличение



удельной поверхности. Работа, совершенная при разрушении поверхностных слоев частиц, обеспечивает активацию реагирующих компонентов порошковой смеси, а также, в дополнение к работе пластической деформации частиц, приводит к повышению температуры в месте контакта с мелющими телами. Существенное повышение температуры приводит к свариванию частиц в конгломераты. Внешний вид и морфология поверхности исходных порошков после МА приведены на рисунке 6. При увеличении времени МА более 3-4 минут начинается образования агломератов, состоящих из частиц порошка (рис.6,з,к), площадь контакта которых многократно увеличивается. На образование агломератов оказывает влияние количество шаров, участвующих в процессе, которое определяет поток энергии, подводимой к частицам порошка. С увеличением количества шаров поток генерируемой энергии увеличивается, с увеличением частоты соударений возрастает температура, что также приводит к свариванию частиц.



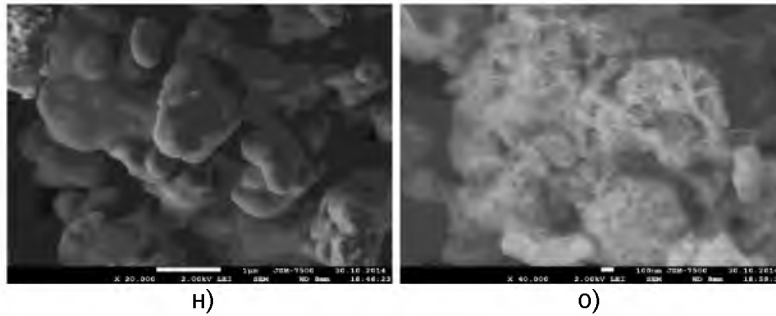


Рисунок 6 – Морфология частиц порошка после механоактивации в планетарной шаровой мельнице ГЕФЕСТ-2: ПН47Т26Ц27 (30 мин): а)  $\times 300$ ; б)  $\times 1000$ ; в)  $\times 5000$ ; г)  $\times 10000$ ; ПН37Т18ГФ45 (30 мин)  $\times 1000$  – д);  $\times 10000$  – е);  $\times 30000$  – ж);  $\times 45000$  – з); ПН35Т24ГФ37М4(30 мин)  $\times 300$  – и);  $\times 30000$  – к); ПН46Т38НБ16 (20 мин): л)  $\times 1000$ ; м)  $\times 2500$ ; ПН52Т45М3 (25 мин): н)  $\times 20000$ ; о)  $\times 40000$

Одновременно увеличивается концентрация неравновесных дефектов на вновь образуемой поверхности. С увеличением времени МА до 15-20 минут вновь образуемые агломераты разрушаются и снова участвуют в многократном механическом сплавлении. Это приводит к увеличению дефектности порошка, что, несомненно, приводит к увеличению реакционной активности. В процессе МА в течение 20-30 минут химический состав МА частиц выравнивается и стабилизируется.

В таблице 2 приведены параметры МА и гранулометрический состав порошков из материалов с ЭПФ, используемых для ПМ (механоактиватор АГО-2У, частота вращения барабана  $1200 \text{ мин}^{-1}$ , частота вращения водила  $900 \text{ мин}^{-1}$ , диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 10-30 мин).

Таблица 2 – Параметры МА многокомпонентных материалов с ЭПФ

Загружаемый материал	Время МА, мин	Размер фракций		Фазовый состав		
		До МА, мкм	После МА, мкм	Аустенит, %	B19', %	B2-фаза, %
ПН47Т26Ц27 (TiNiZr)	10-30	50-70	10-30	65	35	-
ПН35Т24ГФ37М4 (TiNiHfCu)			5-20	-	-	-
ПН37Т18ГФ45(TiNiHf)		40-60	0,1-3	-	-	-
ПН46Т38НБ16 (TiNiNb)	10-30		1-10	-	-	70
ПН52Т45М3 (TiNiMo)		35-40	0,8-8	-	-	-

Изучение внешнего вида частиц показало, что они имеют форму перфорированных чешуек. Благодаря таким особенностям строения порошки в состоянии утряски имеют биполярную структуру с очень мелкими внутрочастичными и крупными межчастичными порами. В процессе МА частицы порошка приобретают форму плоских дисков различного размера (табл.2, рис.6). Зависимость среднего размера частиц порошка от времени МА описывается уравнением (3), полученным обработкой экспериментальных данных в программе Statistica 10.0.

$$D = 62,7252 - 4,085 \cdot t + 0,0692 \cdot t^2, \quad (3)$$

где  $t$  – время МА, мин,  $D$  – средний размер частиц порошка.

На рисунке 7 показано влияние времени МА на размер частиц порошка ПН47Т26Ц27, ПН46Т38НБ1, ПН52Т45М3.

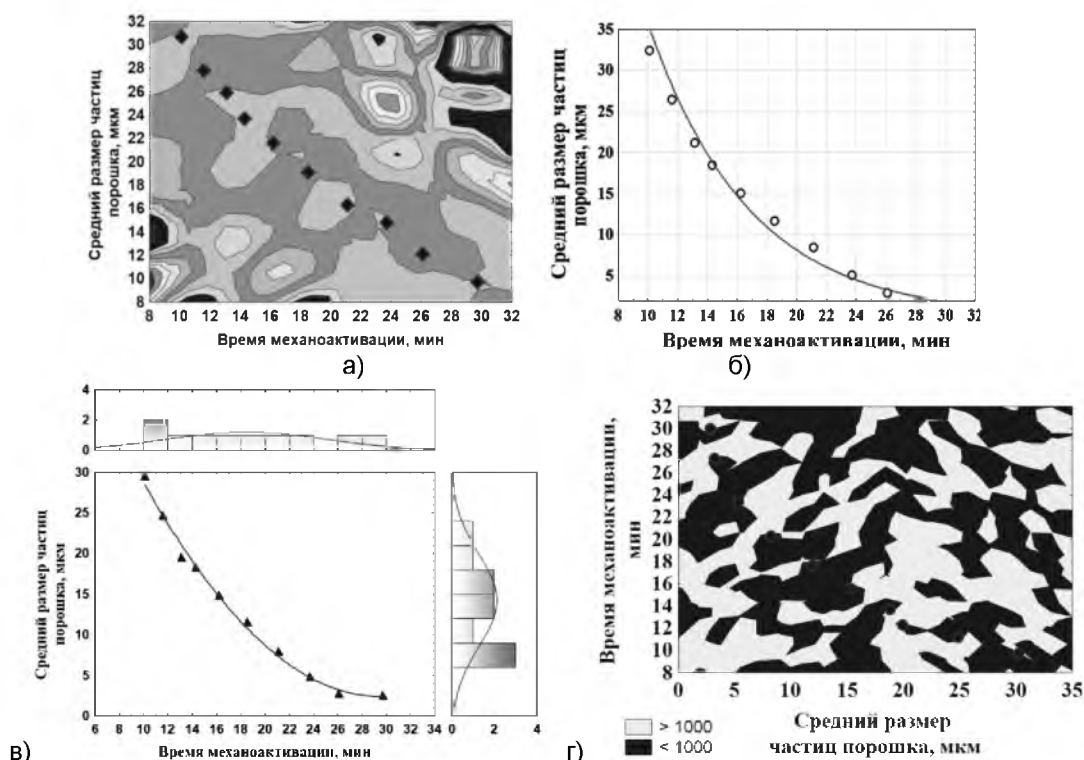


Рисунок 7 – Влияние времени механической активации на размер частиц порошка: ПН47Т26Ц27 – а); ПН37Т18ГФ45 – б); ПН46Т38НБ16 – в); ПН52Т45М3 – г) (частота вращения барабанов 1000 об/мин)

На основе анализа существующих подходов к оценке роли механоактивации в поверхностном модифицировании показано, что МА является не только эффективным способом оптимизации гранулометрического состава, но и позволяет за счет больших пластических деформаций осуществлять накачку энергией обрабатываемый материал с образованием аморфных и наноструктурных состояний. Эта энергия выделяется при последующем ПМ и активизирует процесс наноструктурирования. Механизм этого процесса при формировании поверхностных слоев из материалов с ЭПФ на основе TiNi плазменным напылением описан в работе [17]. Анализ экспериментальных результатов показал, с повышением тонкости помола происходит рост количества активных центров. Однако эта тенденция наблюдается до определенной величины удельной поверхности, после чего процесс значительно замедляется. Интенсивный рост величины удельной поверхности TiNiZr, TiNiHf при диспергировании в шаровой планетарной мельнице наблюдается в течение 1,5 ч [24]. По результатам исследования разработаны практические рекомендации по эффективному применению МА многокомпонентных материалов с ЭПФ для ВГН.

#### Статистическое моделирование технологического процесса формирования функциональных поверхностных слоев из материалов с ЭПФ

Одной из важных характеристик, определяющих функциональные свойства поверхностной композиции, является температурный интервал мартенситных превращений. В таблице 3 приведены температуры мартенситных превращений материалов с ЭПФ. Толщина слоя составляла 0,9 мм для всех материалов. Термический анализ материалов с ЭПФ проводили на установке NETZSCH STA 409 PC при скоростях нагрева и охлаждения 10°C/мин, для получения кривой «нагрева-охлаждения». Структуру и фазовый состав поверхностного слоя исследовали методами рентгеноструктурного анализа и световой микроскопии. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Shimadzu XRD – 7000 в Cu-K $\alpha$  излучении. Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе сверхвысокого разрешения JSM–7500F.

Таблица 3 – Температуры мартенситных превращений слоев из материалов с ЭПФ

Поверхностный слой с ЭПФ	Химический состав поверхностного слоя, толщина (мм)	Последовательность превращений	Температуры превращений, К			
			M <sub>f</sub>	M <sub>s</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
Ti-Ni-Co	Ti-48,7%at.Ni-1,3%at.Co	B2↔R↔B1	331,4	263,5	188,7	244,6
Ti-Ni-Ta	Ni-38%at.Ti-12%at.Ta	B2↔B19'	225,4	255,7	275,3	339,2
	Ni-46%at.Ti-4%at.Ta	B2↔B19'	284,6	320,2	340,1	359,5
	Ni-44%at.Ti-6%at.Ta	B2↔B19'	269,8	307,2	316,4	352,1
Ti-Ni-Zr	Ni-33%at.Ti-18%at.Zr	B2↔B19'	459,0	522,0	48,0	571,0
Ti-Ni-Hf	Ni-30%at.Ti-20%at.Hf	B2↔B19'	456,5	517,6	570,4	619,8
Ti-Ni-Hf-Cu	Ni-36%at.Ti-15%at.Hf-	B2↔B19'	365,4	424,3	467,2	521,3
Ti-Ni-Cu	Ti-45%at.Ni-5%at.Cu	B2↔B19'	298,3	308,7	324,5	337,9
	Ti-41%at.Ni-10%at.Cu	B2↔B19'	281,6	303,8	312,7	331,4

При обработке технологического процесса ВГН использовалось алгоритмизированное планирование и статистическая обработка на всех этапах. На рисунке 8 в качестве примера приведены статистические модели технологического процесса формирования поверхностного слоя «сталь – слой с ЭПФ TiNiNb». Для нанесения покрытий использовали механоактивированный порошок на основе TiNiNb (ПН46Т38НБ16). Размер фракций составлял 1÷10 мкм, порошок находился преимущественно в B2-фазе (~70%). В качестве основы использовалась сталь 08Х18Н10Т. Для обеспечения надежной адгезии поверхностного слоя и основы наносили переходный слой чистого никеля, толщиной 100 мкм, имеющего высокое сходство с материалом основы и формируемого слоя с ЭПФ TiNiNb. Толщина слоя TiNiNb составляла 0,9мм.

К основным технологическим параметрам высокоскоростного газопламенного напыления относятся: расход метана 60-90 л/мин, кислорода 130-180 л/мин, расход порошка и транспортирующего газа (аргон), дистанция и угол напыления, скорость перемещения и подача горелки, скорость вращения покрываемой детали (рис.8). Именно они определяют такие характеристики покрытия как прочность сцепления с подложкой, когезионную прочность, уровень остаточных напряжений, пористость, структуру и толщину напыленного слоя.

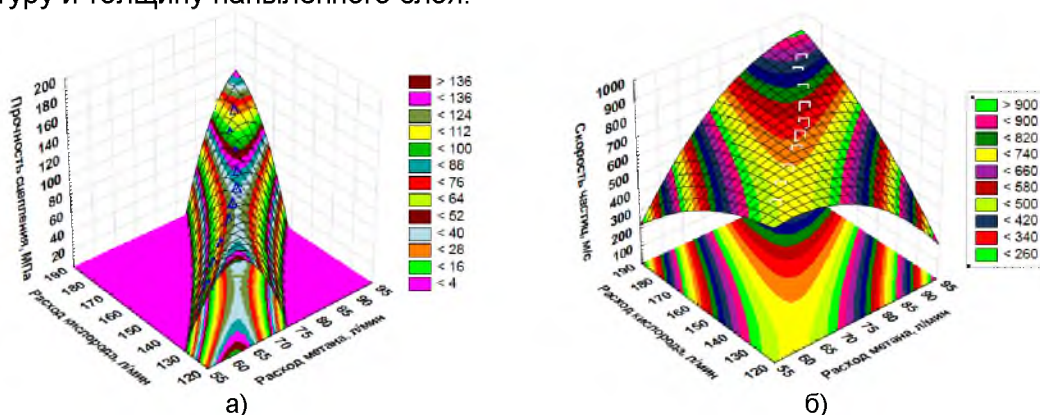


Рисунок 8 – Влияние состава горючих газов на прочность сцепления покрытий с эффектом памяти формы – а); на скорость частиц порошка – б)

Взаимосвязь прочности сцепления покрытия с основой и скорости частиц порошка с входными параметрами (расход кислорода, метана), описывается уравнениями (4 и 5), полученными обработкой экспериментальных данных в программе Statistica 10.0.

$$\sigma_{\text{адг}} = 692,3 - 1,94 \cdot M - 7,46 \cdot K - 0,602 \cdot M^2 + 0,629 \cdot M \cdot K - 0,135 \cdot K^2, \quad (4)$$

$$V = 1284,1 - 0,9275 \cdot M - 8,7807 \cdot K - 0,4266 \cdot M^2 + 0,4326 \cdot M \cdot K - 0,0714 \cdot K^2, \quad (5)$$

где  $M$  – расход метана, л/мин;  
 $K$  – расход кислорода, л/мин.

Макро- и микроанализ поверхностных слоев TiNiNb, полученных по отработанной технологии, показал, что структура покрытий достаточно плотная. Граница раздела между покрытием и подложкой без видимых дефектов (рис.9,а). При прохождении частиц порошка через газопламенную струю, они нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков диаметром 15-30 мкм, толщиной 3-15 мкм. Размер зерна в покрытии, полученным ВГН в защитной среде аргона составляет 60÷97 нм (рис.9,б,в; рис.10,а; рис.11,а).

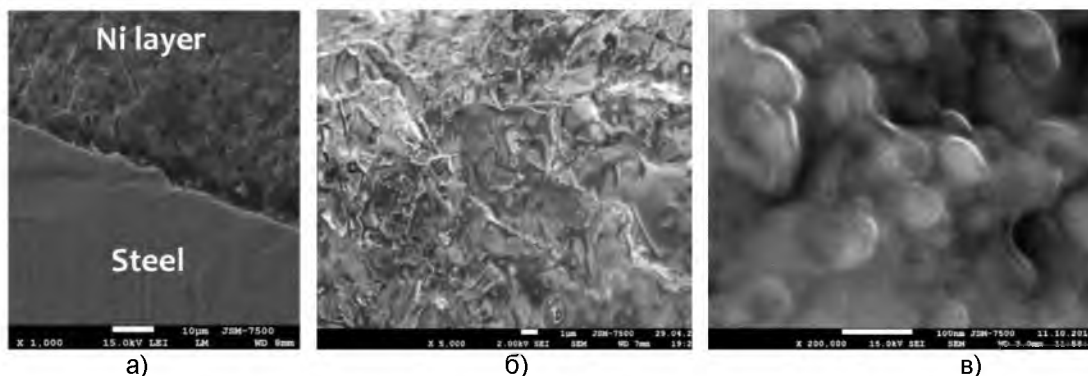


Рисунок 9 – Микроструктура «подслой Ni – сталь 08X18H10T»: а) –  $\times 1000$ ; микроструктура покрытия TiNiNb, полученного ВГН: б) -  $\times 5000$ ; в) –  $\times 200\,000$

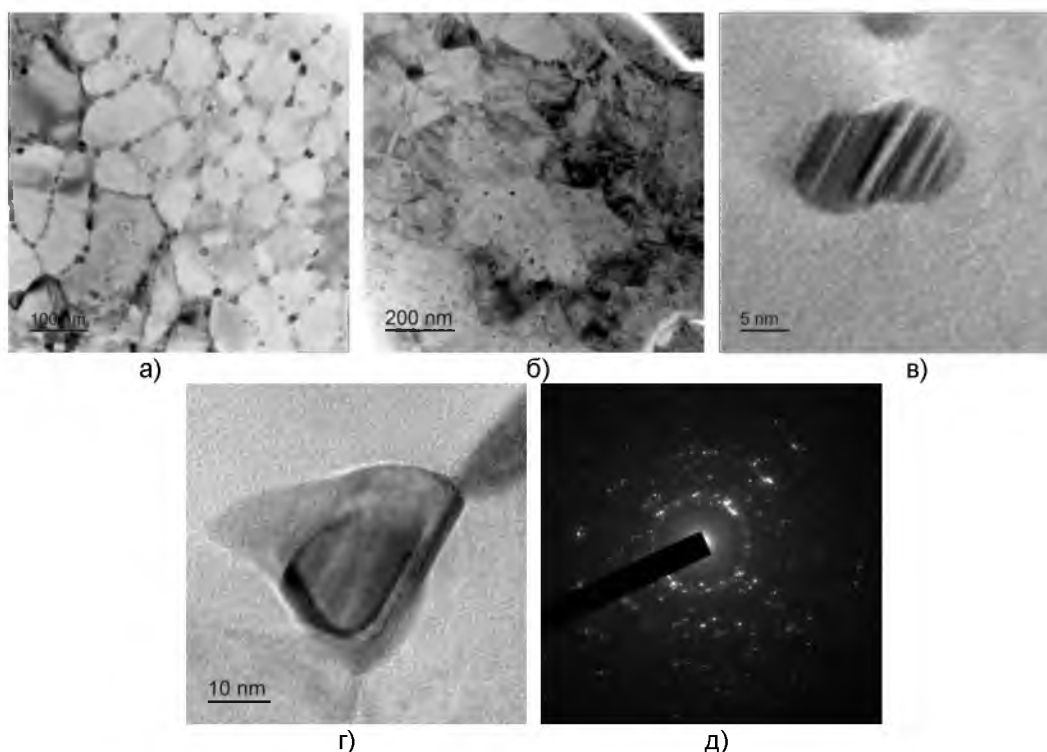


Рисунок 10 – Наноструктурированное покрытие TiNiNb: а,б) –  $\times 120000$ ; твидовый электрономикроскопический контраст: в,г) -  $\times 150000$ ; микроэлектронограмма – д); химический состав слоя TiNiNb составлял Ni-38%вес. Ti-16%вес. Nb.

Микротвердость поверхностного слоя TiNiNb колеблется в пределах  $H_p = 8,2 \div 10,5$  ГПа (рис.11,б). Такое повышение микротвердости объясняется упрочняющим эффектом за счет высоких скоростей соударения частиц с подложкой, высокой скорости их охлаждения и быстрой закалки сплава, что приводит к образованию высокопрочной, метастабильной наноструктуры [25].

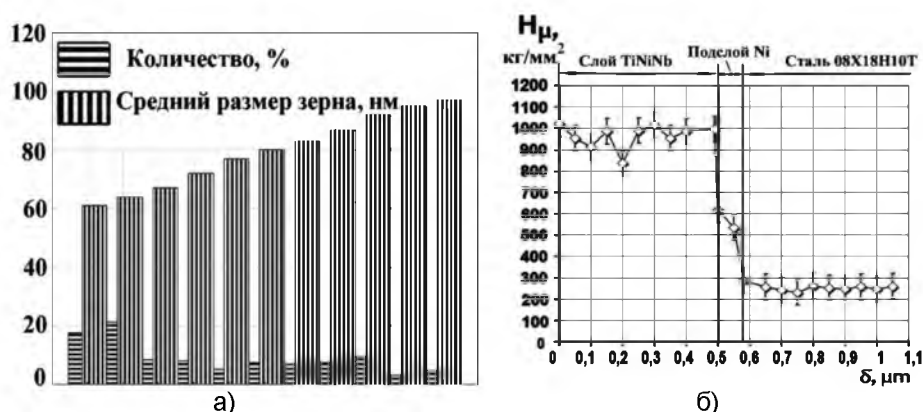


Рисунок 11 – Количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в покрытии TiNiNb –а); изменение микротвердости по толщине слоя TiNiNb – б)

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре фазовое состояние слоя TiNiNb после ВГН механоактивированного порошка в защитной атмосфере аргона представляет собой аустенитную B2 фазу с кубической решеткой, мартенситную фазу B19' с моноклинной решеткой, фазу твердого раствора на основе Nb с кубической решеткой, фазу  $Ti_2Ni$  с кубической решеткой, содержание оксида титана (TiO) с кубической решеткой составляет менее 2% (рис. 12).

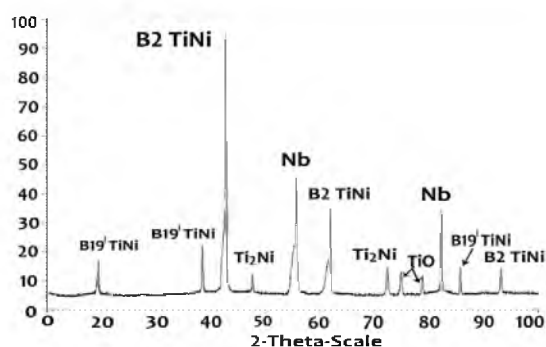


Рисунок 12 – Рентгенофазовый анализ слоя TiNiNb, после ВГН в защитной среде аргона

Как видно из результатов рентгенофазового анализа (рис.12), слой TiNiNb находится при комнатной температуре преимущественно в аустенитном состоянии. Второй основной фазой, является твердый раствор на основе Nb с объемно-центрированной кубической решеткой. Количество этой фазы существенно зависит от концентрации Nb в слое и резко возрастает с увеличением концентрации Nb. На рентгенограмме наблюдаются отражения, соответствующие мартенситной фазе B19' с моноклинной решеткой и интерметаллидной фазы на основе  $Ti_2Ni$  с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой (табл.4).

Таблица 4 – Параметры кристаллических решеток фаз, входящих в слой TiNiNb

Фаза	a, нм	$V_{ат} \cdot 10^3$	b, нм	c, нм	$\beta$ , град.
B2 (кубич.)	0,3012	27,33	-	-	90,00
Nb (кубич.)	0,3295	34,81	-	-	109,45
B19' (моноклин.)	0,2889	51,99	0,4376	0,4112	96,8
$Ti_2Ni$ (кубич.)	1,1234	1417,76	-	-	60,00
TiO (кубич.)	0,407	67,42	-	-	60,00

На основе анализа экспериментальных данных определены оптимальные режимы технологического процесса формирования наноструктурированного поверхностного слоя TiNiNb высокоскоростным газопламенным напылением механоактивированного порошка в защитной атмосфере. Установлены управляющие параметры технологического процесса, контролирующие структуру и фазовое

состояние поверхностного слоя на этапе его формирования и позволяющие целенаправленно влиять на свойства слоя TiNiNb. За счет промежуточного подслоя никеля и предварительных технологических операций обеспечивается прочное сцепление на границе «сталь – TiNiNb». Сформированные поверхностные слои по химическому составу, структуре и фазовому состоянию соответствуют материалу с ЭПФ.

### **1.2 Закономерности формирования многофункциональных поверхностных композиций «основа – слой с ЭПФ – износостойкий слой»**

Особенность условий эксплуатации материалов в составе трибосистем, т.е. в условиях трения и изнашивания, состоит в том, что поверхностные слои материала контактирующих деталей испытывают разнообразное энергетическое воздействие, находясь в сложном напряженно-деформированном состоянии. Статические и динамические нагрузки вызывают высокие внутренние напряжения, упругие и пластические деформации, приводят к усталости и изнашиванию поверхностного слоя. Основным требованием, предъявляемым материалам, работающим в сложных условиях контактного взаимодействия, является многофункциональность. В процессе эксплуатации материалы должны выдерживать высокие удельные нагрузки, скорости скольжения, термические и силовые деформации, обладать достаточной механической прочностью, стабильностью коэффициента трения, прирабатываемостью, стойкостью к схватыванию, высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью и при этом отвечать требованиям технологичности и экономичности. В настоящее время, несмотря на значительные результаты в создании материалов и покрытий триботехнического назначения, эта проблема все еще остается актуальной.

#### **Многофункциональная поверхностная композиция «Ni–Ti<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Hf<sub>20</sub>–WC–Mo–Co»**

Приоритетным направлением в разработке материалов триботехнического назначения является использование интеллектуальных, интерметаллидных, нанокристаллических и слоистых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Использование материалов с ЭПФ в качестве поверхностных слоев [26] или в составе слоистой структуры [8,9] могут обеспечить эффективную реакцию трибоматериалов на воздействие внешних факторов. Направленная интеллектуализация триботехнических материалов повышает стабильность трибологических свойств, а использование микро- и нанотехнологий обеспечивает самодиагностирование и адаптацию их к внешним воздействиям. В последние годы проводится большой объем исследований по разработке инновационных типов покрытий, которые по составу, структуре, архитектуре и свойствам способны выполнять многоцелевые задачи по повышению эксплуатационных свойств изделий различного назначения [27-29]. Для обеспечения многофункциональности поверхностной композиции, работающей в условиях циклического нагружения и реверсивного трения, важно правильно сконструировать его наружный слой, воспринимающий внешнее воздействие как слой повышенной износостойкости. Один из вариантов архитектуры многослойного композитного поверхностного слоя для работы в условиях циклического нагружения и реверсивного трения, требования и технологическая эффективность составляющих слоев композиции приведен на рисунке 13.

Функциональные слои	Требования	Эффективность
 Слой высокоэнергетического износостойкого материала WC-Mo-Co	- высокая износостойкость; - минимизация физико-химического взаимодействия со средой; - оптимальная твердость и пассивация трибологического взаимодействия;	- высокая прочность; - оптимальная твердость; - высокая износостойкость; - повышенная коррозионная стойкость; - пассивация трибологического взаимодействия;
 Слой из материала с высокотемпературным ЭПФ TiNiHf	- химический и фазовый состав обеспечивает мартенситное состояние слоя из материала с ЭПФ в эксплуатационных условиях; - кристаллохимическое взаимодействие соседних слоев;	- повышение циклической долговечности за счет торможения или блокирования распространения трещин; - релаксация термомеханических напряжений на границе слоев;
 Адгезионный слой Ni	- высококачественная очистка поверхности основы; неограниченная растворимость основных элементов основы и соединительного слоя; - кристаллохимическое взаимодействие с материалом функционального слоя;	- высокая адгезионная прочность; - формирование диффузионной зоны на границе с основой; - надежное обеспечение химического состава функционального слоя;
 Основа	- повышенная прочность; - высокая трещиностойкость; термообработка, обеспечивающая оптимальный уровень остаточных напряжений	- повышение усталостной прочности и циклической долговечности и трещиностойкости;

Рисунок 13 – Архитектура многослойно-композитного поверхностного слоя, работающего в условиях циклического нагружения и реверсивного трения, требования и технологическая эффективность функциональных слоев

Формирование износостойкого слоя толщиной 250 мкм осуществлялось высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка WC-Mo-Co следующего состава WC<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>5</sub> при раздельном вводе составляющих компонентов в разные зоны газового потока. Микротвердость износостойкого слоя составляет 16,2-18,0 ГПа. Структура композитного поверхностного слоя приведена на рисунке 14.

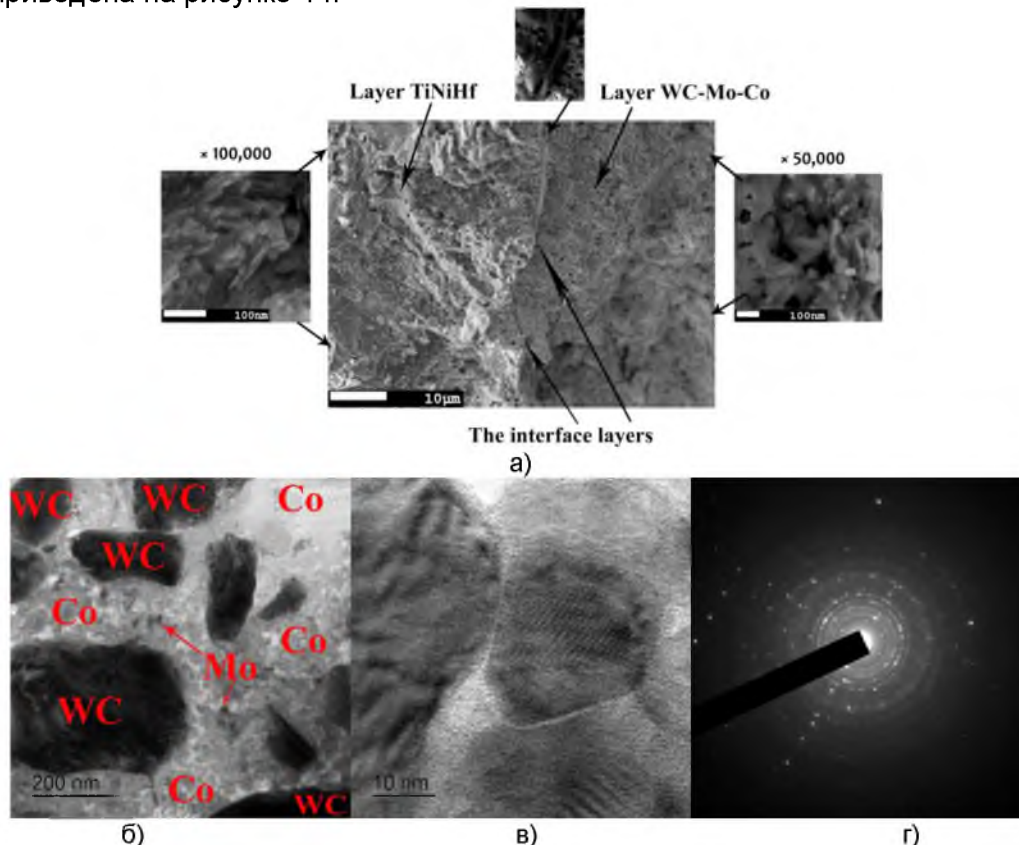


Рисунок 14 – Структура композитного поверхностного слоя WC<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>5</sub> - Ti<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Hf<sub>20</sub> - а); микроструктура слоя WC-Mo-Co, полученного ВГН механоактивированного порошка, ×120000 –б); твидовый электронно-микроскопический контраст, ×150000 в); микроэлектронограмма – г)



Анализ микроструктуры (рис.14,б-г) показывает, что поверхностный слой представляет собой монолитную структуру Co (серого окраса) с включениями WC (зерна черного окраса размером 200 -1000 нм) и присутствием фаз  $CCo_2W_4$  и  $W_{10}Co_3C_4$  о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис.15). Зерна Mo темно-серого окраса имеют размер 60-140нм, а зерна Co серого и светло-серого окраса размером 25-170нм. На рисунке 14,в показан твидовый электронно-микроскопический контраст, на котором видны следы атомных плоскостей Co с размером 25-70 нм и следы атомных плоскостей Mo с размером зерна 60-90 нм. На рисунке 14,г приведена микроэлектронграмма, основные рефлексы которой ложатся на фазу WC, имеет место наложение фаз Co, Mo на WC, о чем свидетельствуют электронограммы. Слой WC-Co-Mo состоит из следующих фаз: WC с гексагональной решеткой (72,3-76,5%); Co с кубической и гексагональной решеткой (18,3-21,6%); Mo с кубической решеткой (4,5-6,2%),  $CCo_2W_4$  с кубической решеткой (2,7-4,2%),  $W_{10}Co_3C_4$  с гексагональной решеткой ( $\approx$ 1,9-3,4%) (рис. 15).

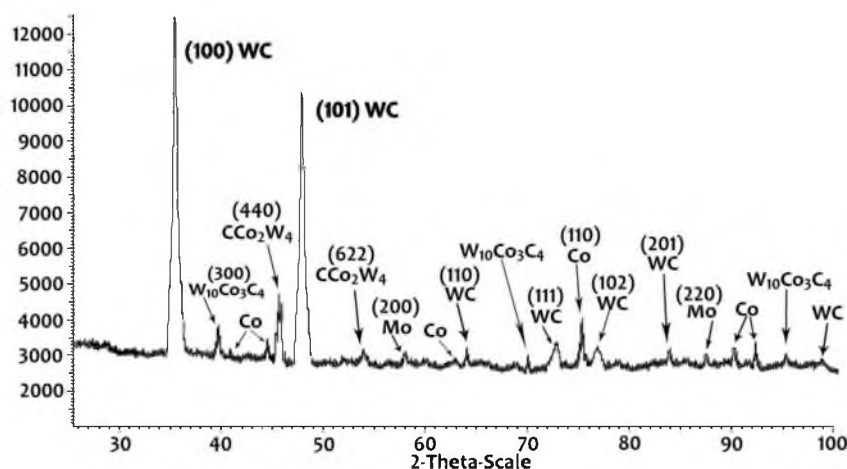
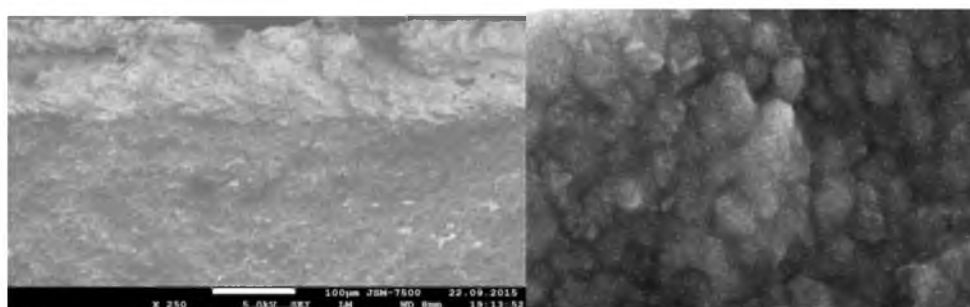


Рисунок 15 – Рентгенофазовый анализ слоя WC-Mo-Co

Нижележащие слои должны обеспечивать высокую несущую способность, демпфирование при механическом или термическом воздействии. Для повышения долговечности и живучести изделия в условиях фрикционно-усталостного циклического нагружения целесообразно создать функциональный слой композиции из материала с ЭПФ, обладающего стабильной высокой коррозионно-усталостной прочностью в условиях эксплуатации. При этом химический и фазовый состав поверхностного слоя с ЭПФ подбирается таким образом, чтобы его температура, с учетом повышения при трении, соответствовала мартенситному состоянию в условиях эксплуатации. Этим требованиям отвечает сплав  $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$ , обладающий высокотемпературным эффектом памяти формы, температуры фазовых превращений которого корректируются на финишном этапе обработки термической и термомеханической обработкой. ( $M_f=456,5K$ ;  $M_s=517,6K$ ;  $A_s=570,4K$ ;  $A_f=619,8K$ ). Микроструктура слоя  $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$  и количественное распределение размера зерна приведены на рисунке 16. Микротвердость слоя  $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$  составляет 7,9-9,3 ГПа. После ВГН и ППД  $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$  формируется наноразмерная структура с размером зерен 90-160 нм и обратимостью деформации до 2,2 % [27].



а

б

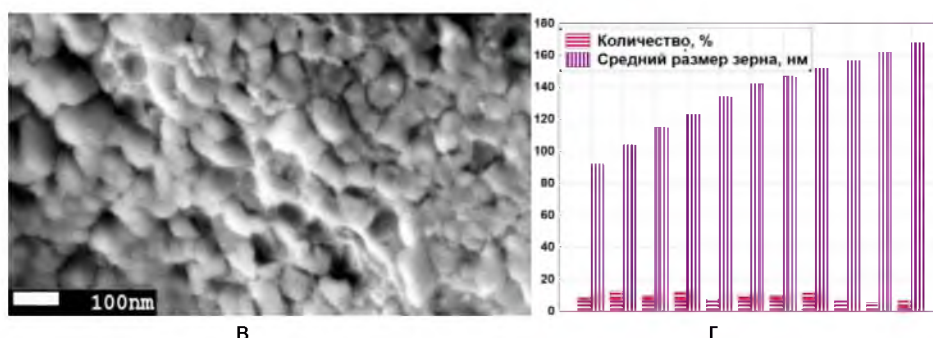


Рисунок 16 – Микроструктуры: слоя Ni-TiNiHf  $\times 250$  – а); подслоя Ni  $\times 50000$  – б); функционального слоя TiNiHf  $\times 50000$  – в); количественное распределение размера зерен и их процентное содержание в слое  $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$  – г)

Многослойная композиция «основа – сплав с ЭПФ» характеризуется: большей энергопоглощаемостью чем однослойные покрытия; уменьшением скорости распространения микротрещин в слоях, имеющих градиент по фазовому составу и толщине; высокими адгезионными свойствами составляющих слоев и основы; более широкими технологическими возможностями при подборе соединительного слоя. При формировании функционального слоя из сплава с ЭПФ на основе TiNi наиболее рационально при нанесении на сталь использовать для соединительного адгезионного слоя Ni, так как Ni и стальная основа характеризуются неограниченной растворимостью основных элементов. Имеет место кристаллохимическое сродство материала основы, соединительного и функционального слоя и все составляющие имеют близкие значения коэффициента термического расширения.

Процесс формирования композиции на всех этапах осуществлялся в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий, что создают возможность получения материалов с повышенным сочетанием функциональных и механических свойств. Но для успешной реализации комплексной обработки необходимо «синхронизировать» параметры всех способов воздействий на материал с учетом технологического наследования [30] и оптимизировать параметры обработки для получения качественно новых структур и структурно-чувствительных свойств. Этот процесс является важным этапом исследований при разработке структуры и архитектуры композитов с элементами материалов с ЭПФ.

Опыт показывает, что оптимизацией технологического процесса формирования композиции можно достигнуть одновременного повышения различных характеристик: прочности, твердости, долговечности, износостойкости. В процессе испытания на износ образцов с поверхностным слоем TiNiHf – WC-Co-Mo наблюдается повышение температуры поверхности в зоне трения, что вызывает мартенситно-аустенитное превращение. Достаточно большие давления, возникающие при трении, вызывают эффект пластичности превращения за счет образования мартенсита напряжения. Сочетание этих процессов определяет износостойкость образца. Повышение износостойкости после полного цикла обработки объясняется значительными обратимыми пластическими деформациями (2,2 %). Опыт показывает, что чем выше обратимые деформации, тем выше износостойкость. Повышение износостойкости стали 45 с композиционным поверхностным слоем Ni-TiNiHf-WC-Co-Mo составляет 5,4 раза по сравнению со сталью (рис.17,а). Предел выносливости стали 45 с композиционным поверхностным слоем Ni-TiNiHf-WC-Co-Mo составил 465 МПа (рис.17,б).

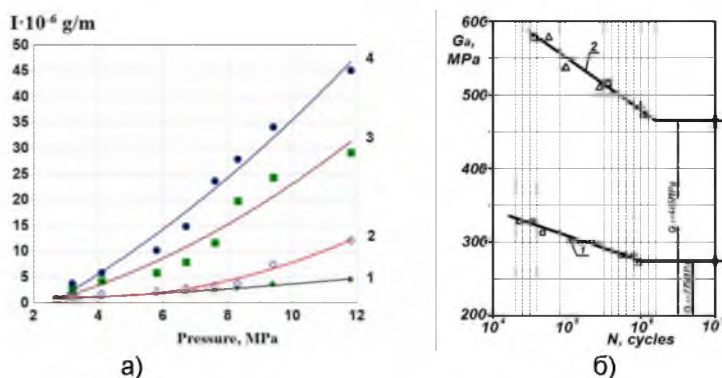


Рисунок 17 – Зависимость интенсивности изнашивания I слоя Ni – TiNiHf – WC-Co-Mo от давления диска P при скорости скольжения диска 0,5 м/с -1; 1 м/с -2; 1,5 м/с -3; 2 м/с -4 – а); кривые многоциклового усталости стали 45: без покрытия (1), после ВГН Ni – TiNiHf – WC-Co-Mo (2)

Положительные результаты испытаний на износ и усталость дают основание рекомендовать композитное покрытие «Ni–Ti<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Hf<sub>20</sub> –WC–Mo–Co» для повышения надежности различных элементов конструкций авиакосмической техники, работающей в условиях фрикционно-циклического нагружения, с обеспечением специальных свойств материалов с ЭПФ, таких как повышенная демпфирующая способность и трещиностойкость. Повышение трещиностойкости сплава Ti<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Hf<sub>20</sub> со структурой мартенсита в условиях эксплуатации объясняется влиянием эффекта захлопывания трещин, что подтверждается рядом исследований [31-33]. Формирование наноструктурного состояния при модификации поверхности придает композиту свойства динамической адаптации к условиям эксплуатации. Таким образом, рассматриваемый металлокомпозит «основа – переходный слой – слой из материала с ЭПФ – высокоизносостойкий слой» можно отнести к числу интеллектуальных, самоадаптирующихся, широко востребованных в различных отраслях техники, в т.ч. потенциально опасных, который активно противодействует внешним воздействиям, снижает влияние вибраций и перераспределяет механические напряжения.

Поверхностная композиция Ti<sub>33</sub>Ni<sub>49</sub>Zr<sub>18</sub>-сBN-Co. Формирование многослойной поверхностной композиции «сталь 45– материал с ЭПФ TiNiZr – износостойкий слой сBN-Co» осуществляли ВГН. Порошки TiNiZr (порошок ПН47Т26Ц27, химический состав: 25,8 Ti, 46,87Ni, 27,1 Zr, 0,06C, 0,10Ca, 0,06 N, 0,01F, вес.%), сBN-10%Co (химический состав: 38,68B, 37,53N, 0,84Fe, 10,53Co, 10,46C, 0,87Ca, 0,18 Al, 0,91AlO вес%) предварительно подвергались механической активации в защитной среде в высокоскоростной планетарной шаровой мельнице ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У) (рис.18,а,б). Размер фракций порошка сBN-10%Co до механоактивации составлял 30-40 мкм, после МА соответственно 3-10 мкм. Размер частиц порошка TiNiZr до механоактивации составлял 50-70 мкм, после МА 10-20 мкм.

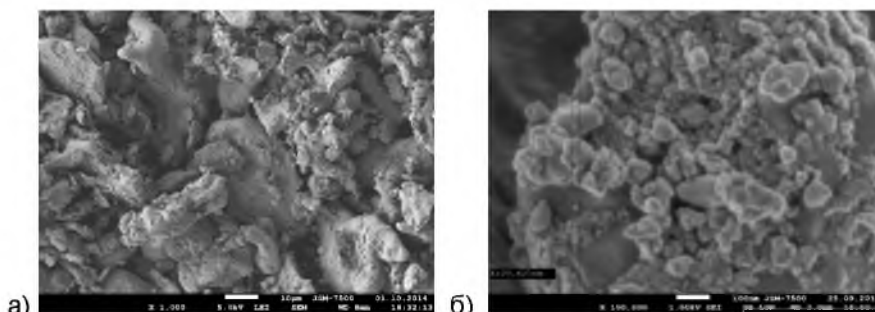


Рисунок 18 – Структура порошка Ti<sub>33</sub>Ni<sub>49</sub>Zr<sub>18</sub> после механоактивации (20 мин, частота вращения барабана 1200 мин<sup>-1</sup>) × 1000 (а); структура порошка сBN-10%Co после механоактивации (60 мин, частота вращения барабана 400 мин<sup>-1</sup>) × 100000 – (б)

В таблице 5 приведены параметры кристаллической решетки фаз механоактивированного порошка сBN-10%Co (фаза В N (вес.% B43,56N56,44; атомн.% B50,00N50,00); фаза В2 C N (вес.% B45.39C25.21N29.40; атомн.% B50.00C25.00N25.00)).

Таблица 5 – Параметры кристаллических решеток фаз механоактивированного порошка cNB-10%Co

Фаза	a, нм	$V_{ат} \cdot 10^3$	b, нм	c, нм	$\beta$ , град.
B N (кубическая)	0,3615	47,24	0,3615	0,3615	90,00
B2 C N (гексагональная)	0,2574	25,49	0,2574	0,4442	90,00
B2 C N (орторомбическая)	0,256	50,77	0,791	0,2507	90,00
Co (гексагональная)	0,2503	25,44	0,2503	0,406	90,00

На предварительно подготовленную поверхность образцов высокоскоростным газопламенным напылением наносили механоактивированный порошок TiNiZr. К основным технологическим параметрам ВГН относятся: расход пропана 60-85 л/мин, кислорода 120-160 л/мин, расход порошка и транспортирующего газа (аргон), дистанция и угол напыления, скорость перемещения и подача горелки, скорость вращения покрываемой детали. Именно они определяют такие характеристики покрытия как прочность сцепления с подложкой, когезионную прочность, уровень остаточных напряжений, пористость, структуру и толщину напыленного слоя. На рисунке 19 приведены статистические модели технологического процесса ВГН TiNiZr, отражающие влияние состава газов на пористость покрытия и прочность сцепления с основой.

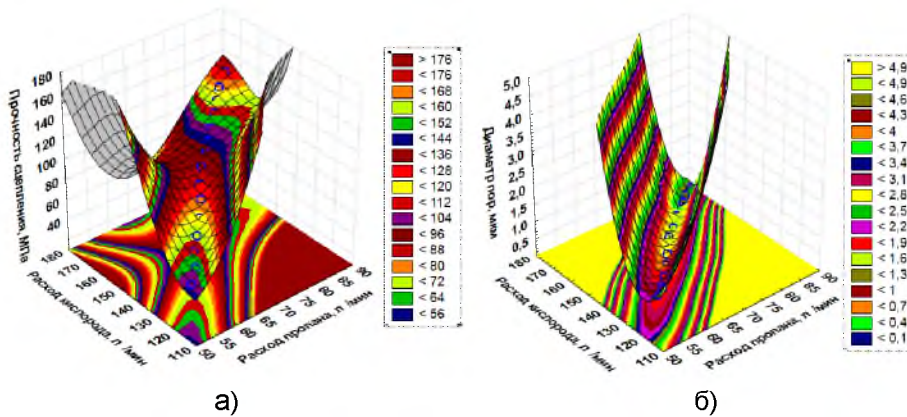
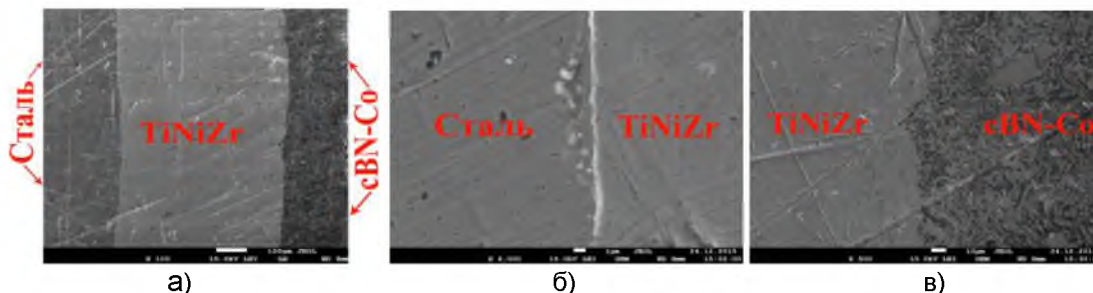


Рисунок 19 – Влияние состава горючих газов на прочность сцепления покрытий с эффектом памяти формы, а,б)

Макро- и микроанализ поверхностных слоев сплава TiNiZr, полученных по отработанной технологии ВГН в защитной атмосфере аргона, показал, что структура покрытий достаточно плотная. Граница раздела между покрытием и подложкой без видимых дефектов. Поверхностные слои, сформированные ВГН, имеют минимальное содержание пор, менее 1% (рис.19, рис.20). Прочность сцепления с основой составила более 120 МПа [34]. При прохождении через газопламенную струю частицы порошка нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков диаметром 20-35мкм, толщиной 5-20 мкм.

Рисунок 20 – Структура композитных слоев  $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$  - cNB-10%вес.Co, а)  $\times 100$ , б)  $\times 4000$ , в)  $\times 500$ 

Микротвердость TiNiZr – слоя колеблется в пределах  $H_v=9,5\div 12,7$  ГПа, слоя cNB-10%Co  $H_v=36,9\div 38,3$  ГПа. Слой TiNiZr имеет наноразмерную структуру (размер зерна 45-185 нм) (рис.21). Размер зерна слоя cNB-10%Co 25 -215нм. Толщина слоя TiNiZr варьировалась в пределах  $0,9\div 1$  мм, а слоя cNB-10%Co  $0,5\div 0,6$  мм.

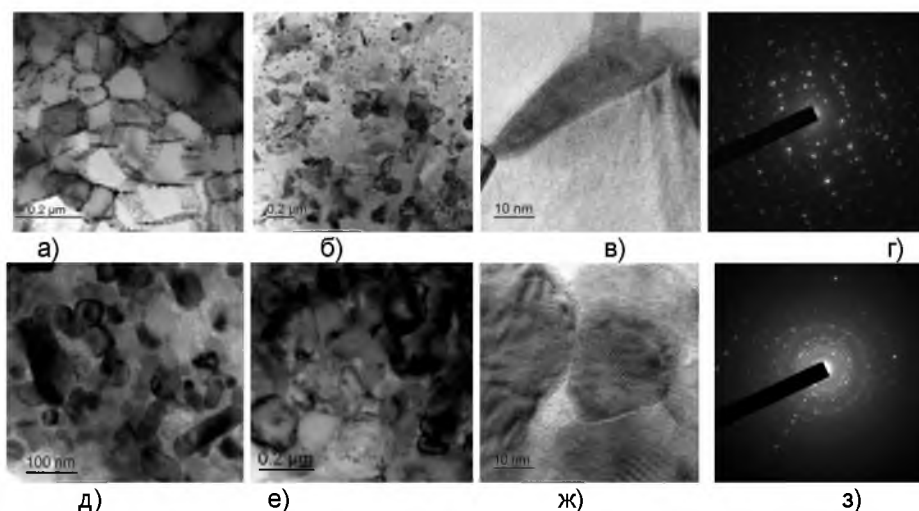


Рисунок 21 – Микроструктура слоя  $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$  (а, б, в) и слоя  $sNB-10\%Co$  (д, е, ж) после ВГН –  $\times 120\ 000$ ; микроэлектроннограмма  $TiNiZr$  – г) и  $sNB-10\%Co$  – з)

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре исходное фазовое состояние слоя  $TiNiZr$ , после ВГН механически активированного порошка в защитной атмосфере аргона представляет собой мартенситные фазы  $B19'$  с моноклинной решеткой, аустенитные  $B2$ -фазы с кубической решеткой, интерметаллидные фазы  $Ni_3Ti$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $NiZr$ ,  $NiZr_2$ , с кубической и гексагональной решеткой, а также наблюдается небольшое количество оксида титана ( $TiO$ ) менее 2% (рис.22,а). Фазовый анализ слоя  $sNB-10\%Co$  (рис.22,б) показал, что порошок имеет состав:  $BN$  с кубической решеткой ( $\approx 85,3-87,4\%$ ),  $Co$  с гексагональной решеткой ( $\approx 10,3-11,2\%$ ),  $B_2CN$  с орторомбической решеткой ( $\approx 2,3-3,5\%$ ),  $BC_2N$  с орторомбической решеткой.

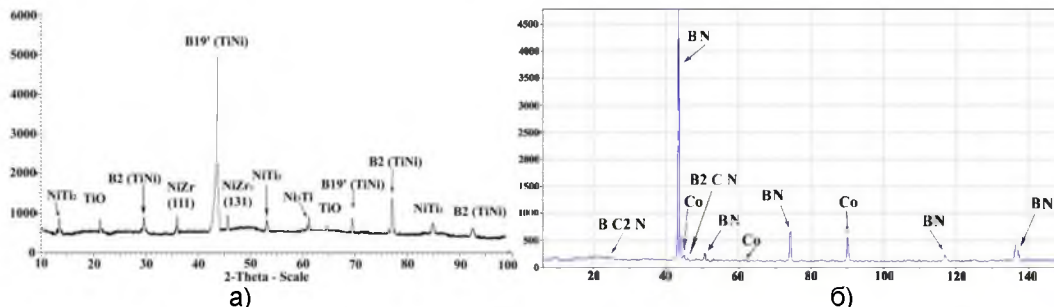


Рисунок 22 – Рентгенофазовый анализ слоя  $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$  (а), слоя  $sNB-10\%Co$  – (б) после высокоскоростного газопламенного напыления в среде аргона

Для обеспечения комплекса функционально-механических свойств поверхностного слоя из материала с ЭПФ  $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$ , наиболее важными из которых являются величина реактивных напряжений при запрете возврата деформации и обратимая деформация, его подвергали ТМО. Так, достижение необходимого уровня развиваемых реактивных напряжений формовосстановления  $TiNiZr$  ( $\sigma_R$ ) и обратимой деформации ( $\epsilon_R$ ) в термомеханическом цикле обработка поверхностного слоя осуществлялась обкаткой цилиндрических поверхностей в условиях повышенных температур, соответствующими температурному интервалу мартенситных превращений поверхностного слоя из сплава с ЭПФ ( $M_f=459K$ ,  $M_s=522K$ ,  $A_s=488$ ,  $A_f=571K$ ). После ВГН и ППД наибольшая величина обратимой деформации для сплава  $TiNiZr$  составляет 2,1-2,3% и достигается в интервале отжигов 873 -1073K.

Исследования показали, что полный цикл обработки, включающий ВГН механоактивированного порошка  $TiNiZr$ , отжиг, ППД, приводит к формированию однородной нанокристаллической структуры, повышению долговечности и функциональных возможностей сплавов с ЭПФ. Такая тренировка слоя  $TiNiZr$  в несколько приемов дает сочетание повышенной твердости и сопротивления усталости со стабильными функциональными характеристиками ЭПФ (рис.23).

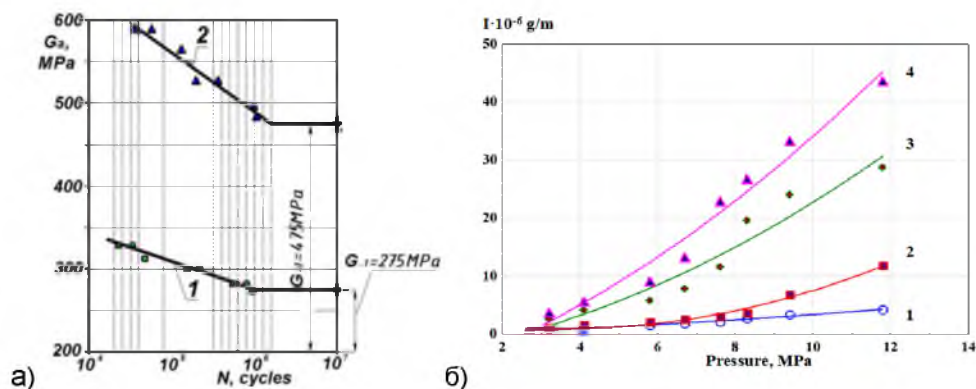


Рисунок 23 – Влияние поверхностной композиции  $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}-cNB-10\%Co$  (2) на стали 45 (1) на предел выносливости – а); зависимость интенсивности изнашивания  $I$  от давления диска  $P$ : скорость скольжения диска 0,5м/с -1; 1 м/с -2; 1,5 м/с -3; 2 м/с -4 – б)

Испытания образцов (сталь 1045+ $TiNiZr-cNB-10\%Co$ ) на многоцикловую усталость при изгибе с вращением показали повышение долговечности на 72 %) (рис.23,а). Оценка износостойкости композиционных слоев  $TiNiZr-cNB-10\%Co$  проводилась при сухом трении образца о жесткий вращающийся диск на испытательной машине 2070 СМТ-1 при скорости вращения диска  $v=0,5 \div 2$  м/с и давления  $P=2 \div 12$  МПа, с регистрацией температуры в зоне контакта (рис.23,б). Обработка экспериментальных данных производилась с помощью прикладного пакета Statistica v6.0 в среде SPSS.

Повышение долговечности образцов с композиционными слоями  $TiNiZr-cNB-10\%Co$  в условиях циклического и фрикционно-циклического нагружения объясняется как особенностями разрушения наноструктурированных материалов, заключающимися в торможении разрушения на границах зерен, препятствии ветвлению и движению трещин вследствие упрочнения границ, так и псевдоупругостью поверхностных слоев, присущей материалам с ЭПФ. Накопленная поверхностным слоем деформация способна восстанавливаться в процессе циклической разгрузки и, таким образом, не накапливаться в материале, что повышает долговечность. При этом частично может происходить «залечивание» образовавшихся дефектов, свойственное материалам с ЭПФ.

### Заключение

Разработаны аппаратурно-технологические решения и новые принципы формирования структуры и архитектуры многофункциональных слоистых поверхностных композиций с использованием материалов с ЭПФ, сформированных в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий. Комплексные методы включают диспергирование и механическую активацию наносимых многокомпонентных материалов, ВГН в защитной атмосфере в едином или отдельном технологическом цикле с возможностью ввода составляющих компонентов в разные зоны газового потока в определенной последовательности с учетом температур плавления, ТО и ТМО. Обоснована перспективность и актуальность использования комплексных высокоэнергетических методов инженерии поверхности для формирования поверхностных слоев с использованием материалов с ЭПФ.

Для работы в условиях сложного циклического нагружения, реверсивного трения, воздействия температур и активных сред предложен алгоритм конструирования поверхностной композиции «основа – адгезионный слой – интеллектуальный слой из многокомпонентных материалов с ЭПФ – функциональный защитный и износостойкий слой», включающий: анализ технологических требований, предъявляемых к изделию; обоснование выбора структуры и архитектуры композиции; выбор материалов основы, адгезионного и функциональных слоев с учетом химической совместимости, прочностных характеристик и функциональных особенностей; подбор оборудования для реализации технологии; подготовку поверхности и наносимого материала; определение оптимальных режимов обработки и последовательность операций,

обеспечивающих повышенные эксплуатационные свойства (оптимальную твердость, повышенную износостойкость, циклическую долговечность, живучесть за счет торможения развивающихся трещин). Сформулированы рекомендации по выбору архитектуры многофункциональной композиции в зависимости от комплекса свойств, предъявляемых к изделиям. Рекомендовано в условиях комплексных силовых и температурных воздействиях использовать в качестве функционального слоя многослойную композицию. Выработаны практические рекомендации по выбору химического состава и структурно-фазового состояния составляющих слоев многослойной композиции. Разработаны составы керамических материалов для поверхностных композиций.

Выполнена оценка влияния гранулометрического состава напыляемого многокомпонентного материала с ЭПФ (TiNiHf, TiNiZr TiNiNb) и его активационных характеристик на формирования наносостояния поверхностных слоев, дефектность и адгезионные свойства. Показана роль механоактивации материала с ЭПФ и ВГН на формирование наносостояния и описан механизм наноструктурирования поверхностных слоев, сформированных ВГН механоактивированных порошков из материалов с ЭПФ. На основе комплексных металлографических исследований и статистического моделирования оптимизированы параметры технологического процесса механоактивации, обеспечивающие формирование наносостояния поверхностных слоев при ВГН, повышение качественных характеристик слоев. На основе комплексных рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований выявлены закономерности формирования наносостояния композиции, которое является определяющим фактором в повышении эксплуатационных свойств изделий.

Установлено, что формирование многослойной поверхностной композиции в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий оказывает влияние на структурно-фазовое состояние, функционально-механические свойства поверхностных слоев. При ВГН в защитной атмосфере механоактивированных порошков TiNiHf, TiNiZr TiNiNb формируется наноразмерная структура, обеспечивающая повышение плотности покрытия (пор менее 1%), увеличение прочности сцепления покрытия с основой (90-120МПа). Экспериментальными исследованиями установлено, что после полного цикла формирования поверхностных композиций с использованием материалов с ЭПФ повышаются эксплуатационные характеристики: увеличивается плотность покрытия на 10-12%, прочность сцепления покрытия с основой на 35-40%, повышается микротвердость, предел выносливости на 32-35%; износостойкость увеличилась в 2,8-3,5 раза; обеспечивается необходимый уровень функциональных свойств и деформационно-силовых характеристик поверхностных слоев из материалов с ЭПФ.

*Работа выполнена в рамках гранта при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-19-00202)*

#### **Список литературы:**

1. Глезер А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 5 – С. 559 – 567.
2. Каблов Е.Н. Стратегическое направление развития материалов на период до 2030. В с.: Авиационные материалы и технологии. – М.: ВИАМ, 2012. С.7-17.
3. Фадеев В.С., Верхотуров А.Д., Паладин Н.М., Чигрин Ю.Л. Разработка и создание слоистых материалов инструментального назначения с заданным градиентом свойств // Перспективные материалы, 2004 – № 5.- С. 45-52.
4. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий. Под ред. Н.З Ляхова, С.Г. Псахье. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 276 с.
5. Максимов Ю.В., Верещака А.С., Верещака А.А., Бубликов Ю.И., Крючков К.В., Козлов А.А. Высоко эффективные слоистые инструментальные материалы с

нанодисперсными покрытиями широкой области применения // Известия МГТУ «МИМИ», 2012. – Т. 2. - № 2. – С. 230-238.

6. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Русинов П.О. Перспективы использования материалов с памятью формы для формирования многофункциональных покрытий на изделиях машиностроительного назначения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 11. С. 49-56.

7. Беляев С.П., Рубаник В.В., Реснина Н.Н., Рубаник В.В. мл., Ломакин И. В. Мартенситные превращения и обратимая деформация в биметаллическом композите  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  -  $Ti_{50}Ni_{50}$  // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. - 2013. - 18, Вып.7. - 2029.

8. Blednova Zh.M, Rusinov P.O. Intellectualization of Surface layers, Working Under Cyclic Loading and Reversing Friction // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 798 (2015). pp. 440-446. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.798.440

9. Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Балаев Э.Ю. Формированием поверхностных композиций из материалов с эфп с градиентом свойств и температур фазовых превращений // Современные наукоемкие технологии 2016. - № 9(3). - С. 378-384.

10. Русинов П.О., Бледнова Ж.М. Особенности формирования многокомпонентных поверхностных слоев из материалов с ЭПФ в условиях высокоэнергетических воздействий. В кн. Перспективные материалы и технологии. Под ред. В.В. Клубовича, Витебск, 2015, Беларусь. - С. 159-179.

11. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Формирование наноструктурированных поверхностных слоев плазменным напылением механоактивированных порошков из сплавов с ЭПФ // Российские нанотехнологии. 2010.- т.5. - № 3-4. - С. 58-64.

12. Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Чаевский М.И., Поверхностное модифицирование материалами с эффектом памяти формы. Краснодар: Издательский дом-Юг, 2009. 354 с.

13. Рубаник, О.Е. Получение трехслойных соединений сталь-NiTi-сталь сваркой взрывом / О.Е. Рубаник, В.В. Рубаник (мл.), В.В. Клубович и др. // XLVI Межд. конф. «Актуальные проблемы прочности. – Витебск, 2007. Ч.1. С. 330-331.

14. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. Под. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2011. – 312 с.

15. Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Балаев Э.Ю. Методические подходы и технические решения по формированию наноструктурированных слоев TiNi высокоскоростным газопламенным напылением // Известия Самарского научного центра РАН. 2013.Т.15. № 4(2). - С. 484-488.

16. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Hardware-Technological Features of Layered Surface Composition Made of Shape Memory Materials in a Single Vacuum Cycle. Key Engineering Materials (2016) pp. 497-502. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.723.497

17. Русинов П.О., Бледнова Ж.М. Инженерия поверхности с использованием многокомпонентных материалов с эффектом памяти формы. В кн. Итоги науки. М.: РАН, 2015. С. 37- 73.

18. Blednova Zh.M., Rusinov P.O., Bezmogorychnaya M.E. Influence of particle size distribution, energy condition and reactivity of the sprayed material on the formation of surface layers' nanostate made of shape memory materials. Key Engineering Materials. Vol.730, pp.8-14. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.730.8

19. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Коллектив авторов. – Монография – Новосибирск: Изд.-во СО РАН, 2009. – 342 с.

20. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах: моногр. / В.А. Полубояров, О.В. Андрюшкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011. – 604 с.

21. Ермилов, А.Г., Богатырева Е.В. Предварительная механоактивация: моногр., – М.:Изд. Дом МИСиС, 2012. –135 с.

22. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. - 65 с.



23. Бледнова Ж.М. Прогнозирование циклической долговечности бинарных сплавов и материалов с покрытиями // Заводская лаборатория. – 1988. – № 7. – С. 76-81.
24. Дмитренко Д.В., Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Безмогорычная М.Е. Фазовые превращения и эволюция структуры в многофазных порошковых материалах с ЭПФ на различных этапах процесса механоактивации. Актуальные проблемы прочности. Тез. LVII Межд. конф. Севастополь, СевГУ, 2016. – С. 265–266.
25. Blednova Zh.M, Rusinov P.O. Investigation of the structure and properties of nanoscale compositions TiNiNb received high-energy exposure. MATEC Web of Conferences 33,03001(2015) DOI: 10.1051/ mateconf/20152203001
26. Blednova Zh. M., Makhutov N. A., Rusinov P. O., Stepanenko M. A. Mechanical and Tribological Properties of “Substrate–Material” Multifunctional Composite with Shape Memory Effect. *Inorganic Materials*, 2016, Vol. 52, No. 15, pp. 1489–1497.
27. Михайлов А.Н., Михайлов Д.А, Грубка Р.М., Петров М.Г. Повышение долговечности деталей машин на базе функционально-ориентированных покрытий // Наукоемкие технологии в машиностроении. - 2015. - 7(49). - С. 20-39.
28. Blednova Zh.M, Rusinov P.O., Dmitrenko D.V, Failure analysis of screw propellers and increase of fail safety by surface modification with multicomponent materials with shape memory effect. *Procedia Structural Integrity* 2 (2016) 1497-1505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.190>
29. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Formation of Composite Surface Layers TiNiTa+cBN-Co-NiAl-Y Considering their Properties. *Materials Science Forum*. Vol. 886, pp 8-12. *Trans Tech Publications*. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.886.8
30. Бледнова Ж.М., Степаненко М.А. Закономерности формирования поверхностного слоя из материала с эффектом памяти формы с позиции технологического наследования // Упрочняющие технологии и покрытия, 2015.- № 2. – С. 3-11.
31. Потекаев А.И., Хохлов В.А., Галсанов С.В., Шулепов И.А. Исследование усталостного износа материалов с памятью формы // Известия Томского политехнического университета. 2014.-Т. 324. - № 2. - С. 90-94.
32. Wagner M. F. X., Nayan N., Ramamurty U. “Healing of fatigue damage in NiTi shape memory alloys,” *Journal of Physics D*, v. 41, no. 18, pp. 185408 (4 pp.), 2008. 33.
33. Robertson W., Mehta A., Pelton A.R., Ritchie R.O. Evolution of crack-tip transformation zones in superelastic Nitinol subjected to in situ fatigue: A fracture mechanics and synchrotron X-ray microdiffraction analysis. *Acta Materialia* 55 (2007). pp.6198–6207.
34. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Structural and technological patterns of formation of surface nanostructured layers TiNiZr by high-speed flame spraying. *Advanced Materials and Structural Engineering*, 2016 Taylor & Francis Group, London. pp. 21-24.