

**ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СЛОЕВ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

Бледнова Ж.М., Русинов П.О.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»
Краснодар, Российская Федерация
blednova@mail.ru*

Среди огромного разнообразия широко используемых сплавов особое место занимают до конца не изученные высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), обладающие рядом уникальных свойств, среди которых термически, деформационно- и магнитно-управляемый эффект памяти формы (ЭПФ) [1,2]. Анализ современного состояния разработок в области ВЭС-ов показал, что в настоящее время информация о достаточно изученных ВЭС-ах с ЭПФ ограничена и связана, в основном, с присущим этим материалами высокотемпературным ЭПФ. Так, для сплава $Ti_{16.66}Zr_{16.67}Hf_{16.66}Co_{10}Ni_{25}Cu_{15}$ эффект полного восстановления составляет 1-2 %, что значительно ниже, чем для $TiNi$ при нормальных температурах. Установлено, что мартенситные превращения ВЭС-ов системы $TiZrHfCoNiCu$ сопровождаются ЭПФ с полным восстановлением при повышенных температурах, что дает основание рассматривать ВЭС $TiZrHfCoNiCu$ перспективными для высокотемпературных технических применений и в качестве покрытий. Несмотря на незначительную обратимую деформацию, привлекательность использование ВЭС-ов для поверхностного модифицирования объясняется их многофункциональностью, как при нормальных, так и повышенных температурах: высокой демпфирующей способностью, сверхэластичностью даже в условиях низких температур.

В настоящее время использование ВЭС-ов в качестве покрытий ограничено из-за слабой изученности. Имеются сведения об использовании в качестве покрытий высоко-энтропийных керамических материалов, полученных магнетронным напылением, лазерной и плазменной наплавкой. Наиболее перспективны комплексные высокоэнергетические методы. Использование высокоскоростных методов напыления в защищенной среде позволяет обеспечить более однородную структуру, что благоприятно сказывается на свойствах покрытий. Учитывая уникальную возможность ВЭС-ов типа $CrMnFeCoNi$ в повышении характеристик прочности при сохранении повышенной пластичности, замедленного процесса накопления повреждений и разрушения, даже в условиях криогенных температур, можно рекомендовать эти сплавы в качестве поверхностных слоев и композиций для повышения надежности и живучести изделий за счет торможения развивающихся трещин.

Для ВЭС-ов с ЭПФ слабо изученными остается влияние технологии получения сплавов, особенностей структуры, зернистости и последующей обработки как на ЭПФ, так и на весь комплекс функциональных и механических свойств. Для расширения области практического использования ВЭС-ов с ЭПФ с учетом, как многофункциональных возможностей этих материалов, так и экономической целесообразности, необходимо разработать модели механических и функциональных свойств с целью решения задач оптимизации. Нами выполнены рентгеноструктурные и электронномикроскопические исследования пяти вариантов поверхностных слоев из ВЭС-ов $CoCuTiZrHf$, $NiCoTiZrHf$, $NiCuTiZrHf$, $ZrCuNiCoTi$, $TiNiZrHfCoCu$ (табл. 1), сформированных высокоскоростным газопламенным напылением (ВГН) (рис. 1). Все покрытия содержат в различных комбинациях 5-6 металлов Ti , Ni , Zr , Hf , Co , Cu , которые исследованы нами ранее в составе трехкомпонентных и четырехкомпонентных ($TiNiCu$, $TiNiCo$, $TiNiZr$, $TiNiHf$, $TiNiHfCu$) [3]. Оценка размера зерна показала, что структура покрытий, в основном, ультрамелкозернистая 100-400 нм, в некоторых слоях наноразмерная, менее 100 нм, фазовый состав характерный для материалов с ЭПФ, содержит фазы B2, B19.

Таблица 1– Химический состав поверхностных слоев из высокоэнтропийных материалов с термоупругими фазовыми превращениями, размер зерна после ВГН (вес.%)

Материал	Co	Cu	Ti	Ni	Zr	Hf	Размер зерна,
Co-Cu-Ti-Zr-Hf	17,6	18,8	9,6		18,3	35,7	110-350
Ni-Co-Ti-Zr-Hf	17,7		9,8	17,8	18,6	36,1	80-360
Ni-Cu-Ti-Zr-Hf	17,7		9,8	17,8	18,6	36,1	110-240
Zr-Cu-Ni-Co-Ti		18,8	9,6	17,6	18,3	35,7	180-400
Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu	11,7	12,6	9,7	11,9	18,3	35,8	120-230

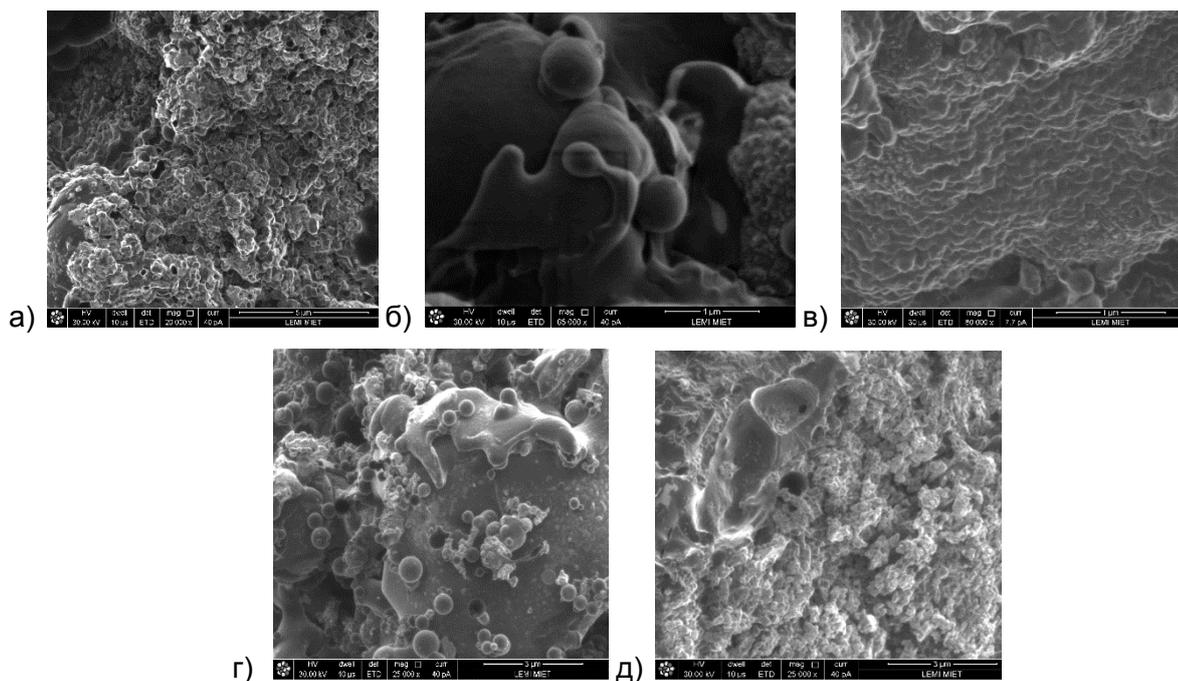


Рисунок 1 - Микроструктура покрытий из ВЭС-ов, полученных ВГН в защитной атмосфере: а) Co-Cu-Ti-Zr-Hf - $\times 80\ 000$; б) Ni-Co-Ti-Zr-Hf - $\times 65\ 000$; в) Ni-Cu-Ti-Zr-Hf - $\times 80\ 000$; г) Zr-Cu-Ni-Co-Ti - $\times 25\ 000$; д) Ti-Ni-Zr-Hf-Co-Cu - $\times 80\ 000$

Прогнозирование циклической долговечности стальных образцов с поверхностным слоем из ВЭС-ов с ЭПФ осуществлялось на основе ранее предложенного энергетического критерия (1) [4].

$$W \cdot N^p = \alpha \cdot Q,$$

где W – энергия, затраченная на постепенное образование микроповерхности разрушения; N – число циклов до разрушения локального объема; p – эмпирический коэффициент; Q – энергоемкость сплава, определяемая по термодинамическим характеристикам, диаграмме состояния и результатам рентгенофазового анализа; α – структурный фактор сплава - коэффициент термомеханической активности, определяемый с использованием мультифрактального анализа. Результаты расчета термодинамических характеристики исследованных ВЭС-ов (энтропия, энтальпия, энергоемкость) выполнены по результатам рентгенофазового анализа приведены в табл. 2. Величина энергоемкости, входящая в энергетический критерий оценки долговечности [4] для всех исследованных сплавов изменяется в пределах 600-700 кДж/моль.

Таблица 2 - Термодинамические характеристики поверхностных слоев из ВЭС-ов с ЭПФ

Фазы	$\Delta S_{пл}$, Дж/моль \square К	C_p , Дж/кг \square К	$L_{пл}$, кДж/моль	Q , кДж/моль	H , кДж/кг
Co17.6Cu18.8Ti9.6Zr18.3Hf35.7	34,713	365,060	65,686	649,27	583,68
Ni17.8Co17.7Ti9.8Zr18.6Hf36.1	33,594	387,397	65,646	705,02	639,34
Ni17.6Cu18.8Ti9.6Zr18.3Hf35.7	34,591	375,59	64,331	651,24	586,92
Zr52.8Cu26Ni8.8Co8.4Ti4	34,777	362,98	62,697	610,62	547,93
Ti9.7Ni11.9Zr18.3Hf35.8Co11.7Cu1	34,538	367,05	64165,71	641,358	577,19

Выполненный анализ современного состояния разработок в области исследования сложнолегированных ВЭС-ов с ЭПФ позволил обосновать выбор химического состава композиции с интервалом фазовых превращений, обеспечивающих эффективную работу в экстремальных условиях эксплуатации (высоких и низких температур, сложных нагрузений, устойчивых к износу и коррозии). Для формирования наноразмерной структуры при ВГН оптимизирован гранулометрический состав, структура и фазовое состояние шихты и ее активационные характеристики. Для пяти исследованных материалов размер частиц порошка после диспергирования и механоактивации составил от 4,2 до 6,3 мкм. Расчет контактных температур при ВГН показал, что температуры в момент касания с подложкой достигают минимальных значений 1180 –1608К, достаточных для формирования структуры с низкой пористостью и повышенной адгезионной прочностью.

На примере сложнолегированного высокоэнтропийного материала sBN-Co-NiAlY показаны все этапы формирования поверхностной композиции от подготовки поверхности и МА напыляемого материала, от формирования композиции ВГН до ТМО, обеспечивающей функциональные свойства материала с ЭПФ [4]. Выполненный электронномикроскопический анализ эволюции структуры и описанный на основе мультифрактальных представлений позволил оптимизировать параметры обработки, обеспечивающие комплекс функциональных свойств. После отработки технологии ВГН и последующей ТО и ТМО в едином вакуумном цикле на основе комплекса выполненных металлофизических и электронномикроскопических исследований и оценки функциональных свойств материала с ЭПФ (интервала температур фазовых превращений, величины обратимой деформации) можно сделать вывод о технологической эффективности, функциональной надежности и экономической целесообразности использования разрабатываемой технологии формирования поверхностной композиции для повышения надежности и ресурса изделий в экстремальных условиях эксплуатации и области их использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по гранту № 15-19-00202.

Литература

1. Firstov G.S., Kosorukova T.A., Koval Y.N., Odnosum V.V. High entropy shape memory alloys. In: Mater Today: Proceedings Materials Today: Proceedings 2S (2015) S.499–504.
2. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni: гипотезы и экспериментальные факты. ЖТФ, 2014, том 84, вып. 2. – С. 57-70.
3. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Композиционное конструирование поверхностных слоев из с эффектом памяти формы: монография. – Краснодар: Изд. КубГТУ, 2017. – 280 с.
4. Бледнова Ж.М. Прогнозирование циклической долговечности бинарных сплавов и материалов с покрытиями // Заводская лаборатория. – 1988. – № 7. – С. 76-81.