

УДК 669.017:620.018:621.78

UDC 669.017:620.018:621.78

05.00.00 Технические науки

Technical sciences

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО  
ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ  
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПОРОШКА Ti-  
Ni-Ta НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ  
СОСТОЯНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНО-  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ**

**THE EFFECT OF HIGH FLAME SPRAYING  
MECHANICALLY ACTIVATED POWDERS  
OF Ti-Ni-Ta ON STRUCTURAL-PHASE  
STATE AND THE FUNCTIONAL AND THE  
MECHANICAL PROPERTIES OF SURFACE  
LAYERS**

Русинов Петр Олегович  
к.т.н., доцент  
E-mail: ruspiter5@mail.ru

Rusinov Peter Olegovich  
Cand.Tech.Sci., associate professor  
E-mail: ruspiter5@mail.ru

Бледнова Жесфина Михайловна  
д.т.н., профессор, зав. кафедрой  
E-mail: blednova@mail.ru

Blednova Zhesfina Michailovna  
Dr.Sci.Tech., professor, Head of Department  
E-mail: blednova@mail.ru

Шишкалов Владимир Викторович  
студент  
E-mail: wlar.93@mail.ru

Shishkalov Vladimir Viktorovich  
student  
E-mail: wlar.93@mail.ru

Августов Александр Викторович  
студент  
E-mail: rpo82@bk.ru  
*Кубанский государственный технологический  
университет, г. Краснодар, Россия,  
ул. Московская, 2, кафедра ДИПМ*

Avgustov Alexander Viktorovich  
student  
E-mail: rpo82@bk.ru  
*Kuban State University of Technology, Krasnodar,  
Russian Federation, Moskovskaya,2, Department  
Dynamics and strength machines*

На основе анализа фазового состава, среднего размера зерен, определенного методом электронной микроскопии высокого разрешения и мультифрактальной параметризации структуры показана взаимосвязь свойств покрытий с их структурно-фазовым состоянием. Установлены закономерности эволюции структурных параметров и мультифрактальных характеристик поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы, позволяющие прогнозировать свойства композиции «сталь-покрытие». На основе экспериментальных исследований показано, что механоактивация порошков из материалов с эффектом памяти формы на основе TiNiTa, позволяет создать эффективную технологию подготовки напыляемого материала, которая обеспечила формирование наноструктурированных поверхностных слоев при высокоскоростном газопламенном напылении. Исследовано влияния механоактивации порошка TiNiTa на качество поверхностных слоев, сформированных высокоскоростным газопламенным напылением, показавшее существенное улучшение структуры поверхностного слоя, снижение пористости, повышение адгезии, а, следовательно, повышение функционально-механических свойств. Исследована эволюция структуры на всех этапах поверхностного модифицирования на основе фрактального подхода методом мультифрактальной

Based on the analysis of the phase composition, the average grain size measured by high resolution electron microscopy and multifractal parameterization structure shows the relationship of coating properties with their structural-phase state. The regularities of the evolution of the structural parameters and multifractal characteristics of the surface layers of materials with shape memory can predict the properties of the composition of the "steel-coating". On the basis of experimental studies, it has been shown that mechanical activation of powders of materials with shape memory effect based on TiNiTa makes it possible to create an effective technology training sprayed material which will generate nano-structured surface layers by high-speed flame spraying. The influence of the mechanical activation of TiNiTa powder on the quality of surface layers formed by high-speed flame spraying was investigated, and a significant improvement in the structure of the surface layer was found, with reduced porosity, high adhesion, and, consequently, increased functionality and mechanical properties. The evolution of the structure at all stages of surface modification based on the fractal approach multifractal parameterization method, which is based on qualitative analysis and instrumental methods in addition to classic microstructure parameters like grain size and specific area related to the physical and mechanical properties, is quantitative

параметризации, который базируется на качественном анализе инструментальными методами и в дополнении к таким классическим параметрам микроструктуры, как размер зерна, удельная площадь, связанных с физико-механическими свойствами, несет информацию количественного характера.

Экспериментально установлено, что после высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка с эффектом памяти формы TiNiTa улучшаются эксплуатационные свойства: циклическая долговечность в условиях многоциклового усталости увеличивается на ~35,6%; износостойкость увеличилась в 3,6 раз

Ключевые слова: ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ, НАНОСТРУКТУРА, ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ГАЗОПЛАМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ, МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ, НАНОСТРУКТУРА, МИКРОТВЕРДОСТЬ, ЦИКЛИЧЕСКАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ

information. It was established experimentally that after high-speed flame spraying, the performance characteristics of mechanically activated shape memory TiNiTa powder improved: cyclic durability under high-cycle fatigue increased by about 35.6%, and the wear resistance increased by 3.6 times

Keywords: SHAPE MEMORY EFFECT, NANOSTRUCTURE, HIGH-SPEED FLAME SPRAYING, MECHANICAL ACTIVATION, NANOSTRUCTURES, MICRONARDNESS, CYCLIC DURABILITY, WEAR RESISTANCE

*Работа выполнена по проекту № 9.555.2014/К в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и гранта Президента РФ № МК-5017.2014.8*

**Введение.** Одной из главных особенностей современных наукоемких технологий является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, физических и других свойств, способностями активно реагировать на изменение внешних условий или внешнее воздействие (интеллектуальные материалы). В этой связи формирование наноструктурных состояний в материалах с эффектом памяти формы (ЭПФ), как в объеме, так и на их поверхности является важным направлением современного материаловедения [1,2]. Это особенно важно для создания функциональных материалов нового поколения, поскольку их надежная эксплуатация требует обеспечения достаточного запаса прочности. Применение материалов с наноструктурированными поверхностными слоями из сплавов с ЭПФ позволит существенно повысить износостойкость, усталостную долговечность, коррозионную стойкость

при обеспечении функциональных свойств памяти и, как следствие, повысить эксплуатационный ресурс работы изделий [3-8]. В настоящей работе приводятся результаты исследования по формированию на сталях поверхностных наноструктурированных слоев из материалов с ЭПФ высокоскоростным газопламенным напылением механоактивированных порошков.

**Целью** настоящей работы является повышение функционально-механических свойств стальных изделий путем создания наноструктурного состояния в покрытии из материала с эффектом памяти формы высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка TiNiTa.

#### **Материалы и методы исследований**

Исследовали конструкционную сталь 45 после высокоскоростного газопламенного напыления сплава TiNiTa с использованием универсальной установки для высокоскоростного газопламенного напыления. Высокоскоростное газопламенное напыление сплава проводилась порошком TiNiTa на цилиндрических образцах ( $\varnothing 10 \times 50$  мм).

Перед напылением порошки подвергались измельчению и механической активации в шаровой мельница ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У). Размер частиц порошка  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  для напыления составил 20-50 мкм. Частицы порошка  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  имели форму покоробленных чешуек, наиболее ярко выраженную в крупных частицах. Порошок в состоянии утряски имеет мелкие внутрочастичные и крупные межчастичные поры. Анализ дифрактограммы порошка  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  показал, что его структура состоит из аустенитной фазы (~83%) и мартенситной фазы (~17%). Перед высокоскоростным газопламенным напылением (ВГН) порошок  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  подвергался сушке в вакуумном сушильном шкафу в течении 5-7 ч при температуре 90-120°C на противнях из нержавеющей стали при толщине засыпки до 25 мм.

В качестве горючего газа использовалась смесь метана и кислорода, аргон являлся транспортирующим газом для порошка. Высокоскоростное газопламенное напыление осуществлялась при угле наклона горелки 45-70°. В качестве материала для поверхностного модифицирования использовали порошок TiNiTa марки  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$ . Размер частиц порошка составлял 5-30 мкм. Изучение крупных и мелких частиц порошка  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  после механоактивации показало, что они имеют форму плоских дисков (Рис.1). Как далее показывает анализ, исходный размер частиц порошка оказывает существенное влияние на свойства, формируемого слоя. Перед высокоскоростным газопламенным напылением механически активированный порошок  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  просушивался в вакуумном сушильном шкафу в течении 3-6 ч при температуре 120-180°C на противнях из нержавеющей стали при толщине засыпки до 25 мм.

Для повышения прочности сцепления покрытия с подложкой проводили предварительную дробеструйную обработку поверхности стали с последующим её травлением 15% раствором азотной кислоты.

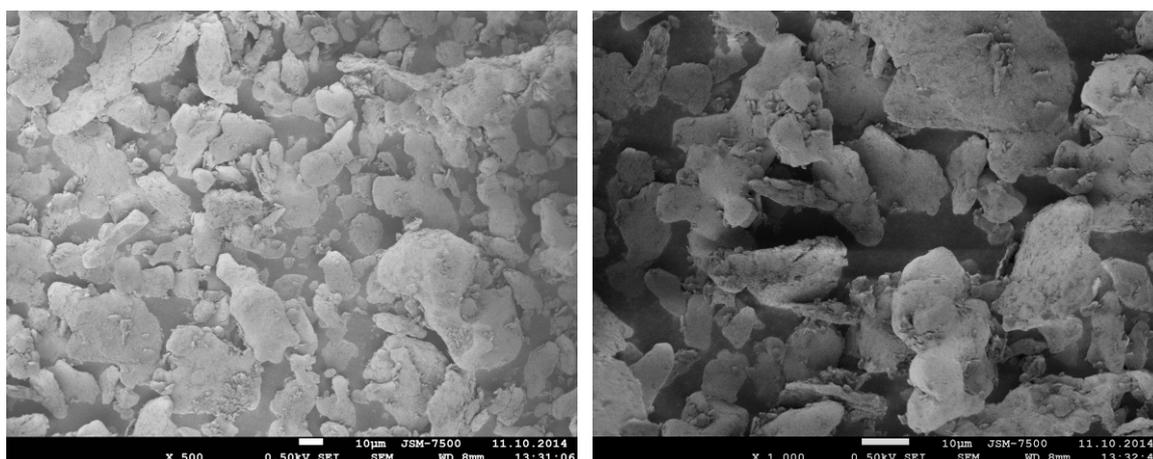


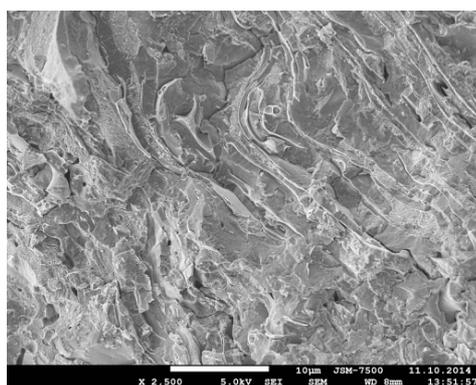
Рис. 1. Морфология частиц механически активированного порошка марки  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$

Структуру и фазовый состав поверхностного слоя исследовали методами рентгеноструктурного анализа и световой микроскопии.

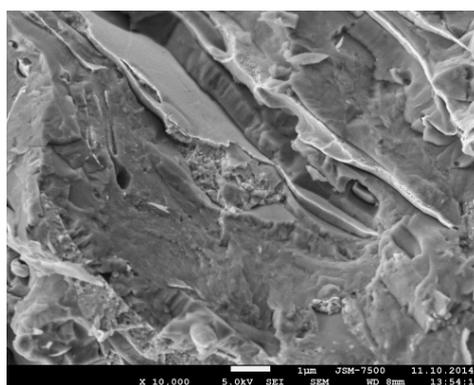
Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-7М в  $Cu-K_{\alpha}$  излучении. Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7500F. Многоцикловые усталостные испытания при изгибе с вращением проводились на установке МУИ-6000. Испытания на износ производились на машине трения СМТ-1 – 2070, обеспечивающей возможность контроля температуры образца в процессе испытания. Количественная оценка износостойкости производилась гравиметрическим методом.

### Результаты исследований и их обсуждение

Макро- и микроанализ поверхностных слоев сплава  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$ , полученных по отработанной технологии, показал, что структура покрытий достаточно плотная, с размером зерна от 100 до 200 нм (рис. 2а-г). Граница раздела между покрытием и подложкой без видимых дефектов. При прохождении частиц порошка через газопламенную струю они нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков, которые видны на снимках и имеют диаметр 10-20 мкм и толщину 0,8-2 мкм.



а)



б)

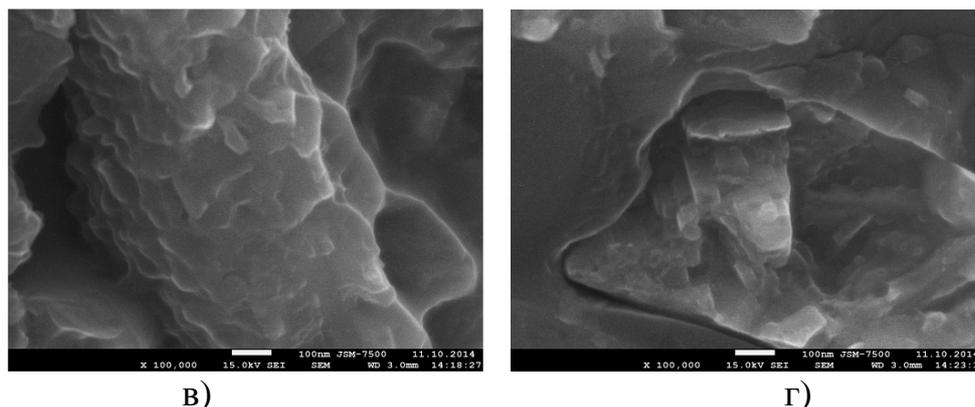


Рис. 2. Микроструктура  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  покрытия полученного высокоскоростным газопламенным напылением: а) –  $\times 2500$ ; б) –  $\times 10\ 000$ ; в) –  $\times 100\ 000$ ; г) -  $\times 100\ 000$

На рис. 3 представлено количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в покрытии  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$ .

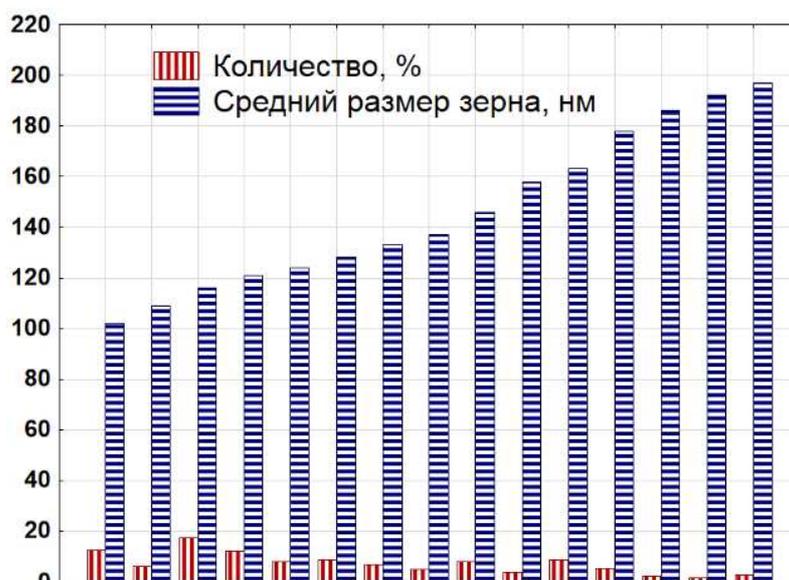


Рис. 3 Количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в покрытии  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$

При комнатной температуре основные структурные составляющие поверхностного слоя  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  – мартенситная фаза B19' с моноклинной решеткой, аустенитная B2-фаза с кубической решеткой,  $\beta$  - фазы Ta, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) менее 2% (Рис. 4).

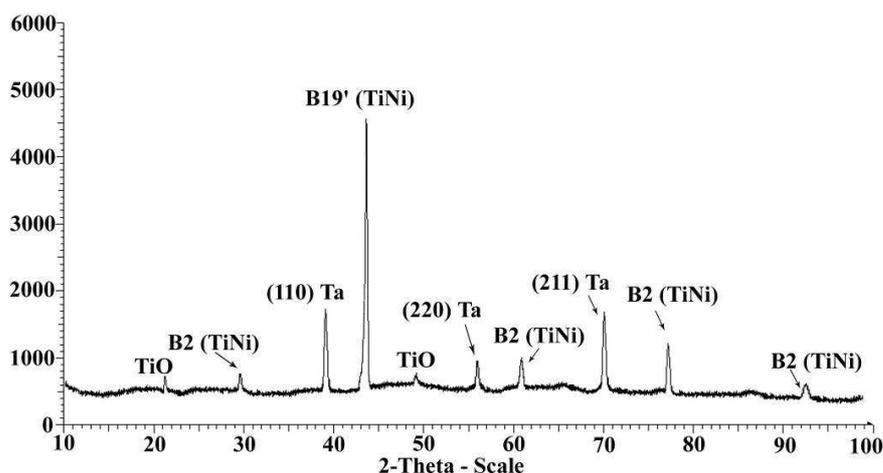


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ сплава  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$ , после высокоскоростного газопламенного напыления

Проведенные исследования напыления порошка в исходном состоянии и после механоактивации показали, что предварительная механоактивация порошков позволяет снизить пористость покрытий до 1% и обеспечить прочность сцепления покрытия с основой до 100-120МПа.

Исследование эволюции структуры на всех этапах поверхностного модифицирования выполнялся на основе фрактального подхода методом мультифрактальной параметризации, который базируется на качественном анализе инструментальными методами и в дополнении к таким классическим параметрам микроструктуры, как размер зерна, удельная площадь, связанных с физико-механическими свойствами, несет информацию количественного характера.

Мультифрактальный анализ (МФА) показал, что размерность самоподобия частиц механоактивированного порошка  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$ ,  $D_0=0,998$ , для среднестатистической частицы составляет  $D_0=0,998$ , т.е. отдельная частица не обладает фрактальностью, поскольку имеет близкую к нулю адаптивность. Пороговая устойчивость  $D_{100} = 1,293$  указывает на принадлежность частиц порошка к квазиупругой среде. Результаты МФА поверхностного слоя  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  после высокоскоростного газопламенного напыления представлены на рис. 5. Величина размерности самоподобия для сплава  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  и стали 45 составила  $D_0=1,952$  и  $D_0=1,565$ .

Известно, для аустенитных сталей, значение порога устойчивости составляет порядка 1,8, т.е. сталь, не претерпевшая никаких воздействий, не переходит порог перколяции, значение  $D_{100}=1,757$ .

При сопоставлении мультифрактальных характеристик с традиционными характеристиками структуры установлена связь между показателем МФМ – фрактальной размерностью структуры ( $D_0$ ) и размером зерна ( $d$ , мкм). Изменение фрактальной размерности и размера зерна по глубине слоя TiNiTa описывается графиком рассеяния двухординатного типа с полиномиальным приближением (рис. 5).

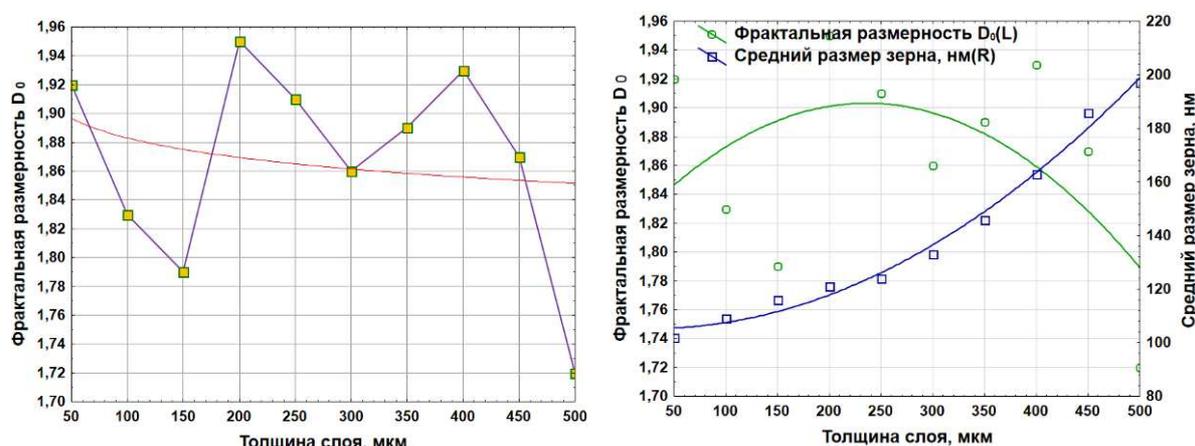


Рис. 5. Изменение размера зерна ( $d$ ) и фрактальной размерности структуры материала «сталь-слой TiNiTa» по толщине поверхностного модифицированного слоя, полученного высокоскоростным газопламенным напылением

Для оценки эксплуатационных свойств образцов из стали 45 после поверхностного модифицирования  $Ti_{38}Ni_{50}Ta_{12}$  с последующим поверхностно-пластическим деформированием (ППД) выполнены испытания на многоцикловую усталость при изгибе с вращением, которые показали существенное повышение долговечности (рис. 6, а). Наибольшее значение амплитуды переменных напряжений, до которого образцы не разрушались базовое число циклов (предел выносливости,  $\sigma_{-1}$ ) для стали 45 без покрытия составляет 275 МПа, а после поверхностного

модифицирования сплавом с эффектом памяти формы TiNiTa – 427 МПа, т. е. увеличилось на  $\approx 35,6\%$ .

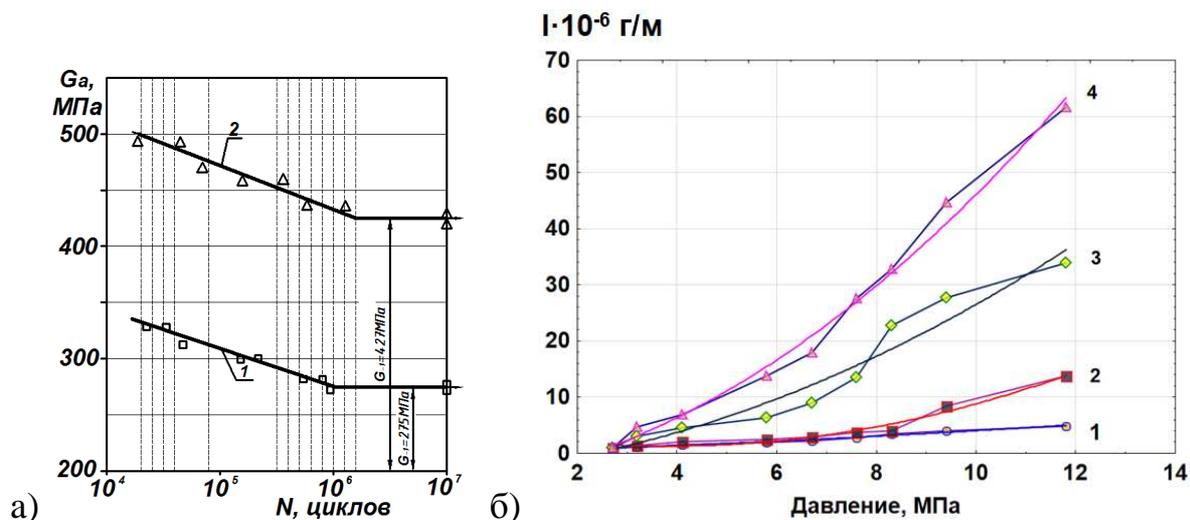


Рис. 6. Кривые выносливости стали 45: без покрытия (1), после поверхностного модифицирования TiNiTa (2) – а); зависимость интенсивности изнашивания  $I$  от давления диска  $P$ : скорость скольжения диска 0,5м/с -1; 1 м/с -2; 1,5 м/с -3; 2 м/с -4– б)

На рис. 6,б приведены результаты испытания на износ образцов из стали 45 с поверхностным наноструктурированным слоем TiNiTa толщиной 0,3мм, полученным ВГН, по схеме диск-диск. Испытания проводились в условиях сухого трения при различных скоростях скольжения диска. В процессе нагружения измерялась температура в месте контакта. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью прикладного пакета Statistica v10.0 в среде SPSS. Анализ полученных зависимостей показывает (рис. 6,б), что при больших скоростях испытания практически отсутствует период приработки, а при малых скоростях он слабо выражен. Повышение износостойкости поверхностно модифицированного слоя TiNiTa составляет 3,6 раза по сравнению со сталью.

## Выводы

На основе анализа фазового состава, среднего размера зерен, определенного методом электронной микроскопии высокого разрешения и мультифрактальной параметризации структуры показана взаимосвязь свойств покрытий с их структурно-фазовым состоянием. Установлены закономерности эволюции структурных параметров и мультифрактальных характеристик поверхностных слоев из материалов с ЭПФ, позволяющие прогнозировать свойства композиции «сталь-покрытие».

На основе экспериментальных исследований показано, что механоактивация порошков из материалов с ЭПФ на основе TiNiTa, позволяет создать эффективную технологию подготовки напыляемого материала, которая обеспечила формирование наноструктурированных поверхностных слоев при высокоскоростном газопламенном напылении.

Экспериментально установлено, что после высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка с эффектом памяти формы TiNiTa улучшаются эксплуатационные свойства: циклическая долговечность в условиях многоциклового усталости увеличивается на ~35,6%; износостойкость увеличилась в 3,6 раза.

## Список используемой литературы

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии . 2006. -Т.1-2. С. 71-81.
2. Валиев Р. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Российские нанотехнологии. - 2007.- Т.1-2. - С. 208-216.
- 3.Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Формирование наноструктурированных поверхностных слоёв из материалов с памятью формы на основе TiNi плазменной наплавкой // Упрочняющие технологии и покрытия 2009. № 9.- С. 23-31.
4. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Структурно-механические особенности формирования поверхностных слоёв при плазменном напылении NiAl // Известия вузов. Сев.- Кавказ. регион. Технические науки. 2009. № 6. С. 84-89.
5. Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov. Mechanical and Tribological Properties of the Composition “Steel - nanostructured Surface Layer of a Material with Shape Memory Effect Based TiNiCu” Applied Mechanics and Materials Vols. 592-594 (2014) pp 1325-1330.
- 6.Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov, M.A. Stepanenko Influence of Superficial Modification of Steels by Materials with Effect of Memory of the Form on Wear-fatigue

Characteristics at Frictional-cyclic Loading. Advanced Materials Research Vols. 915-916 (2014) pp 509-514

7. Rusinov P.O., Blednova Zh.M., Chaevsky M.I. Options for Forming of Nanostructured Surface Coatings. Advanced Materials Research Vol. 1064 (2015) pp. 154-159.

8. P.O. Rusinov, Zh.M. Blednova. Technological Features of Obtaining of Nanostructured Coatings on TiNi Base by Magnetron Sputtering. Advanced Materials Research Vol. 1064 (2015) pp 160-164.

### References

1. Ljakishev N.P., Alymov M.I. Nanomaterialy konstrukcionnogo naznachenija // Rossijskie nanotehnologii . 2006. -T.1-2. S. 71-81.

2. Valiev R. Sozdanie nanostrukturnyh metallov i splavov s unikal'nymi svojstvami, ispol'zujaja intensivnye plasticheskie deformacii // Rossijskie nanotehnologii. - 2007.- T.1-2. - S. 208-216.

3. Blednova Zh.M., Rusinov P.O. Formirovanie nanostrukturirovannyh poverhnostnyh slojov iz materialov s pamjat'ju formy na osnove TiNi plazmennoj naplavkoj // Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija 2009. № 9.- S. 23-31.

4. Blednova Zh.M., Rusinov P.O. Strukturno-mehanicheskie osobennosti formirovanija poverhnostnyh slojov pri plazmennom napylenii NiAl // Izvestija vuzov. Sev.- Kavkaz. region. Tehnicheskie nauki. 2009. № 6. S. 84-89.

5. Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov. Mechanical and Tribological Properties of the Composition “Steel - nanostructured Surface Layer of a Material with Shape Memory Effect Based TiNiCu” Applied Mechanics and Materials Vols. 592-594 (2014) pp 1325-1330.

6. Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov, M.A. Stepanenko Influence of Superficial Modification of Steels by Materials with Effect of Memory of the Form on Wear-fatigue Characteristics at Frictional-cyclic Loading. Advanced Materials Research Vols. 915-916 (2014) pp 509-514

7. Rusinov P.O., Blednova Zh.M., Chaevsky M.I. Options for Forming of Nanostructured Surface Coatings. Advanced Materials Research Vol. 1064 (2015) pp. 154-159.

8. P.O. Rusinov, Zh.M. Blednova. Technological Features of Obtaining of Nanostructured Coatings on TiNi Base by Magnetron Sputtering. Advanced Materials Research Vol. 1064 (2015) pp 160-164.