

УДК 669.017.3:539.2:539.3:061.3

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ФОРМИРОВАНИЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ Ti-Ni ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ГАЗОПЛАМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2013 П.О. Русинов, Ж.М. Бледнова, Э.Ю. Балаев

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Поступила в редакцию 24.03.2013

Описаны технические решения, обеспечивающие формирование наноструктурированных поверхностных слоев комбинированным методом, включающим предварительную механическую активацию порошка на основе TiNi, высокоскоростное газопламенное напыление и последующую термомеханическую обработку. Показано, что высокоскоростное газопламенное напыление TiNi позволяет получить поверхностные слои в наноструктурном состоянии практически любой толщины. Средний размер зерна покрытий TiNi колеблется в пределах 20-170 нм.

Ключевые слова: материалы с эффектом памяти формы, высокоскоростное газопламенное напыление, механическая активация, наноструктура, технологические параметры

В современных условиях повышенных требований к ресурсосбережению и функциональной надежности изделий в различных областях техники одной из актуальных задач является создание материалов со специальными свойствами, в т.ч. материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ), и совершенствование технологий их поверхностного модифицирования [1]. Решение этих задач связано с применением комбинированных методов обработки, где осуществляются нанотехнологические процессы взаимодействия [2]. Известно, что традиционные методы обработки материалов с ЭПФ приводят к формированию в сплавах развитой дислокационной субструктуры. Дополнительные же возможности повышения комплекса функциональных свойств этих материалов заключаются в применении к ним нетрадиционных схем комбинированной обработки, включающей термическую обработку и интенсивное пластическое деформирование, приводящих к формированию нанокристаллической или аморфной структуры. В этом направлении в последнее время получены положительные результаты [2, 3]. Для формирования поверхностно-модифицированных

слоев из сплавов с ЭПФ на основе TiNi, обладающих уникальными свойствами памяти формы и псевдоупругости, используется метод быстрой закалки [4] и метод термического переноса масс, аргоно-дуговая [5], лазерная наплавка [3] и наплавка взрывом [6], плазменное напыление [7, 8]. В последние годы ведется активный поиск альтернативных технологий, направленных на сокращение времени пребывания наносимого материала в высокотемпературном поле, что может быть реализовано за счет существенного повышения скорости. К числу этих методов относятся: высокоскоростное газопламенное, детонационное, газодинамическое [9-11] напыление.

Одним из перспективных методов формирования поверхностных слоев является высокоскоростное газопламенное напыление (ВГН). Детальный анализ ВГН показал [9, 10], что этот метод является высокоэффективным, но малоизученным в применении к формированию функциональных поверхностных слоев из материалов с ЭПФ. Функциональные свойства поверхностных слоев из материалов с ЭПФ могут быть обеспечены при строгом соблюдении химического и фазового состава, предварительной и последующей термомеханической обработки. В существующих вариациях метод ВГН мало пригоден для формирования покрытий с ЭПФ в силу особых свойств и теплофизических параметров составляющих компонентов сплавов с ЭПФ. Поэтому необходимо разработать новые методические и технологические решения, позволяющие учесть теплофизические характеристики

*Бледнова Жесфина Михайловна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой динамики и прочности машин. E-mail: blednova@mail.ru*

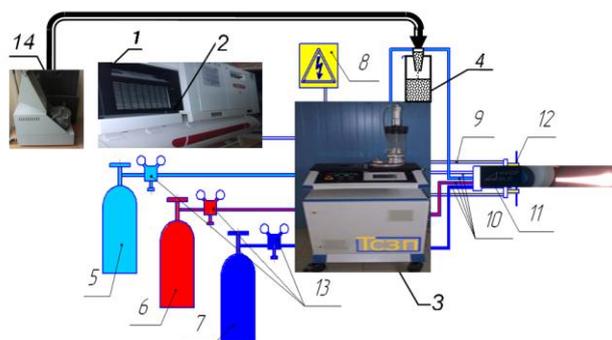
*Русинов Петр Олегович, кандидат технических наук, доцент кафедры динамики и прочности машин. E-mail: ruspiter\_@rambler.ru*

*Балаев Эйтибар Юсиф Оглы, аспирант. E-mail: balaev1122@mail.ru*

компонентов напыляемого материала с ЭПФ с возможностью выполнения полного цикла обработки.

**Цель работы:** разработка технических решений, обеспечивающих возможность формирования наноструктурированных поверхностных слоев из сплавов системы титан-никель высокоскоростным газопламенным напылением с оценкой их структурных особенностей.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводились на конструкционных сталях (стали 45, 40Х). ВГН TiNi производилась на установке ТСЗП-GLC-720 на цилиндрические образцы ( $\varnothing 10 \times 50$  мм) (рис. 1). В качестве горючего газа использовалась смесь метана и кислорода, а в качестве транспортирующего газа для порошка использовался аргон. ВГН осуществлялась при угле наклона горелки  $40-90^\circ$ . В качестве материала для поверхностного модифицирования использовали порошок никелида титана марки ПН55Т45 (НПО «Тулачермет»).

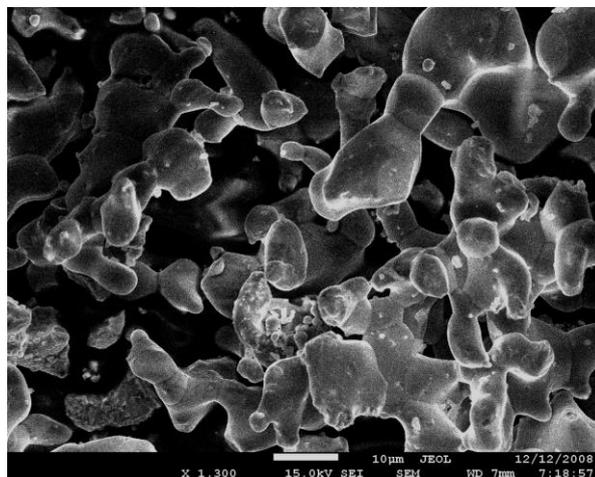


**Рис. 1.** Схема установки ВГН:

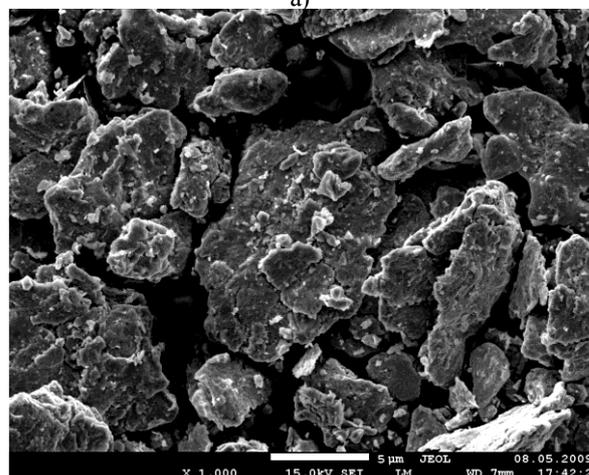
1 – компрессор; 2 – ресивер; 3 – управляющее устройство ТСЗП-GLC-720; 4 – питатель; 5 – баллон с транспортирующим газом (аргон); 6 – баллон с горючим газом (метан); 7 – баллон с окислителем (кислород); 8 – щит электрический; 9 – электрический кабель; 10 – шланги; 11 – пистолет; 12 – электроды; 13 – редуктор; 14 – шаровая мельница ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У)

Перед напылением порошок подвергался механической активации в шаровой мельнице ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У). Изучение размера частиц порошка ПН55Т45 показало, что их строение до механоактивации имеет форму покоробленных перфорированных чешуек, наиболее ярко выраженную в крупных частицах (рис. 2а). Размер частиц порошка составлял 0,1-20 мкм. После механоактивации порошок приобретает форму плоских дисков (рис. 2б). Перед напылением порошок ПН55Т45 просушивался в вакуумном сушильном шкафу в течение 3-6 ч при температуре  $120-180^\circ\text{C}$  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. Для повышения прочности сцепления покрытия с подложкой проводилась предварительная дробеструйная обработка поверхности.



а)



б)

**Рис. 2.** Морфология частиц порошка марки ПН55Т45: а) до механоактивации  $\times 1300$ ; б) после механоактивации  $\times 1000$

**Технология получения наноструктурированных поверхностных слоев из сплава с ЭПФ.** Формирование поверхностных наноструктурированных слоев из материалов с ЭПФ на основе TiNi производилось на модернизированной установке GLC (рис. 3), позволяющей осуществлять последующую поэтапную термомеханическую обработку [12]. Комбинированный процесс получения наноструктурированных слоев из материалов с ЭПФ осуществлялся следующим образом: упрочняемая деталь 16 устанавливалась в патроне 4 и в задней бабке 12, которые закреплены на раме 15. Посредством электродвигателя 13 шкивов 14 системе придается вращательное движение. При помощи источника питания 2 и блока управления 1 производится включение устройства для перемещения газопламенной горелки 6 и поджиг дуги.

Одновременно производят включение порошкового дозатора 9 для подачи порошка из материалов с ЭПФ в газовую струю. Измерение температуры упрочняемой детали перед фронтом газового потока и в зоне ППД осуществляется

пирометрами 10. На устройстве для перемещения 7 горелки 6 закреплено трехроликное приспособление 5, с помощью которого сразу после формирования покрытия производят его поверхностное пластическое деформирование.

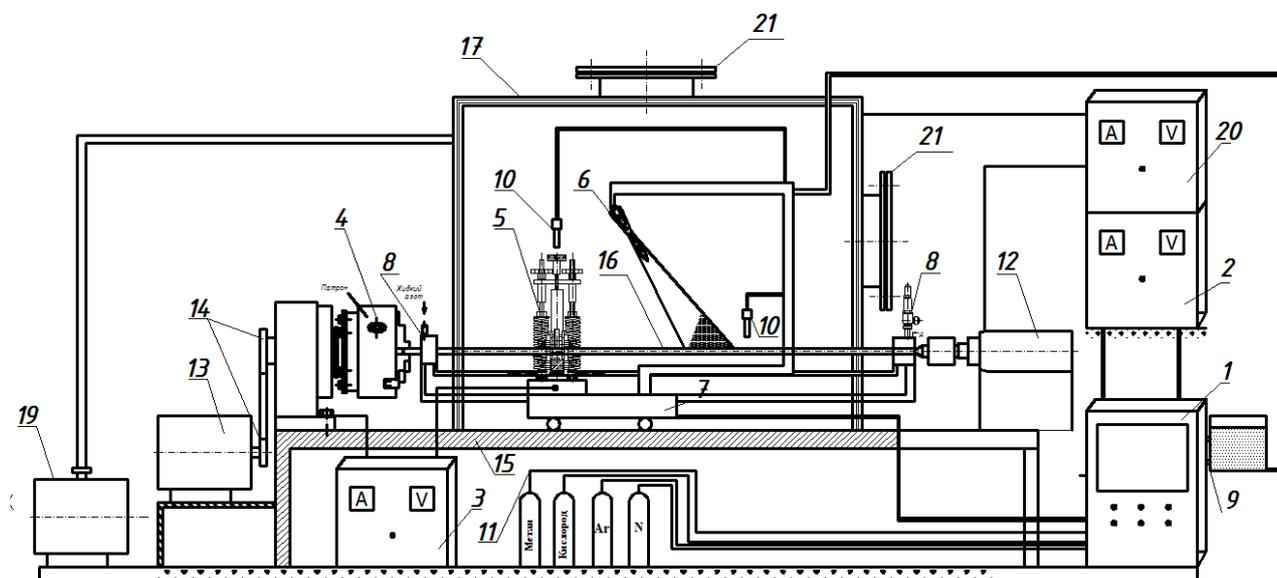


Рис. 3. Модернизированная установка GLC для получения поверхностно-модифицированных слоев из материалов с ЭПФ в вакууме:

1 – блок управления; 2 – источник питания; 3 – сварочный трансформатор; 4 – патрон; 5 – трехроликное приспособление для ППД полученного покрытия; 6 – газопламенная горелка для высокоскоростного газопламенного напыления; 7 – устройство для перемещения газопламенной горелки; 8 – устройство для подачи жидкого азота; 9 – порошковый дозатор; 10 – пирометр для измерения температуры; 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 поверхностей деталей 16; 21 – смотровые окна

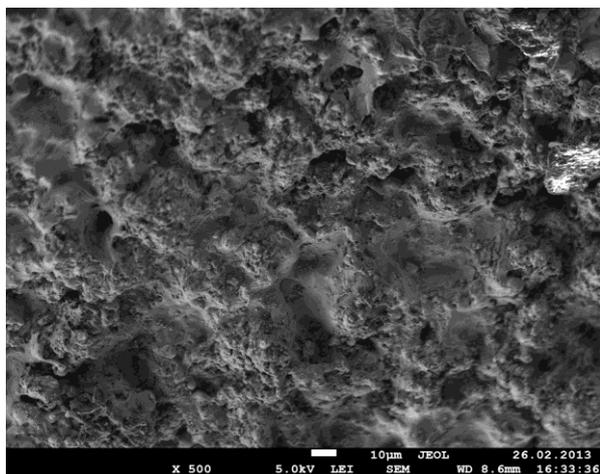
Напыление покрытия производится газопламенной горелкой 6 расположенной под углом 40-90°. На обрабатываемой детали устанавливается приспособление 8 для подачи жидкого азота с целью охлаждения детали с поверхностным слоем из материалов с ЭПФ в случае отрицательного интервала температур мартенситных превращений полученного слоя. ППД сразу же после высокоскоростного газопламенного напыления 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 газопламенного напыления до температуры менее 1073 К для разогрева детали до указанной температуры используется сварочный трансформатор 3.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В процессе отработки технологии поверхностного модифицирования сталей 45 и 40Х никелидом титана при непосредственном ВГН на сталь дефекты (растрескивание, отшелушивание) не наблюдались. Проведенный предвари-

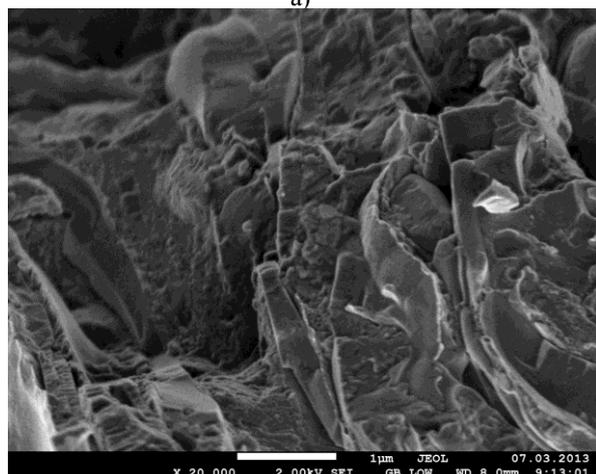
тельный анализ показал, что к основным параметрам ВГН, влияющим на структуру и качество покрытия, следует отнести: расход горючих газов (метан, кислород), расход порошка и транспортирующего газа (аргон), дистанцию напыления, угол напыления, скорость перемещения и подача газопламенной горелки, скорость вращения покрываемой детали. Проведенные исследования показали, что при формировании поверхностного слоя с ЭПФ на основе TiNi наилучшее качество покрытия достигается при расходе горючих газов метан 70-75 л/мин, кислород 150-160 л/мин.

Как показал металлографический анализ, структура формируемых в результате высокоскоростного газопламенного напыления слоев сплава TiNi имеет крайне слабую травимось обычными реактивами вследствие сильного измельчения зерна. Исследования микроструктуры поверхностного слоя TiNi на растровом электронном микроскопе высокого разрешения показало, что TiNi покрытие на 60-70% имеет наноразмерную структуру с размером зерна 30-170 нм (рис. 4в, г). Во многом образование тако-

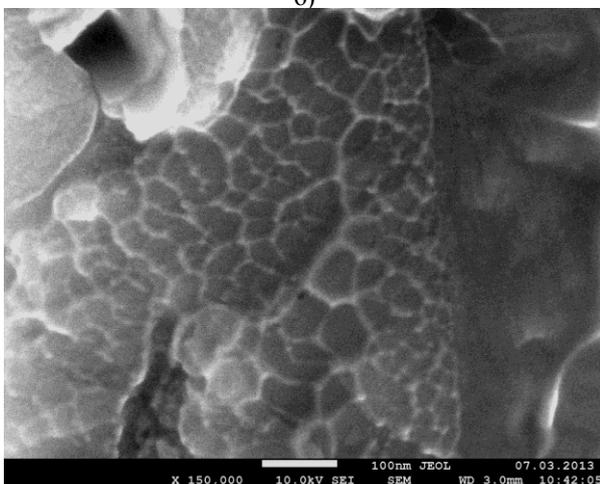
го покрытия связано с особенностями ВГП (высокая скорость соударения частиц с подложкой, высокая скорость их охлаждения и быстрая закалка сплава). Измельчение зерна в свою очередь приводит к уменьшению объемной концентрации пор на 18-24% и формированию более плотных границ раздела. Покрытие TiNi исследовано методами растровой электронной микроскопии, размер зерна интерметаллидной фазы Ni<sub>3</sub>Ti составляет 20-60 нм.



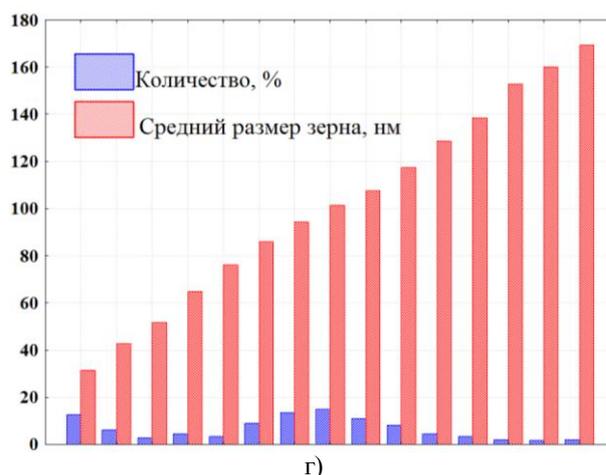
а)



б)



в)



г)

**Рис. 4.** Микроструктура TiNi покрытия полученного высокоскоростным газопламенным напылением: а)  $\times 500$ ; б)  $\times 20000$ ; в)  $\times 150\,000$ ; г) количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в покрытии TiNi

#### Выводы:

1. Разработан технологический комплекс на базе установки GLC, позволяющий в едином технологическом цикле формировать покрытия из материала с ЭПФ ВГП и выполнить необходимую термомеханическую обработку для обеспечения ЭПФ.

2. Установлены управляющие параметры поверхностного модифицирования стали материалом с ЭПФ на основе TiNi, контролирующее структурное состояние материала.

3. Электронномикроскопические исследования показали, что покрытие TiNi имеет наноразмерную структуру с размером зерен 30-170 нм; отмечено снижение пористости покрытия с измельчением зерна на 18-24%.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержки Министерства образования и науки РФ (гранты 2.1.2/6702; 2.1.2/9446; 7.722.2011-2013; Г/к № 16.740.11.0210; Г/к № 2.15.146-2012).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лякишев, Н.П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Альмов // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1-2. С. 71-81.
2. Поверхностные и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / ред. В.Е. Панин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 520 с.
3. Blednova, Z.M. Superficial Modifying by SME materials In Engineering Appendices / Z.M. Blednova, P.O. Rusinov, M.A. Stepanenko // Materials Science Forum. Vols. 738-739. Trans Tech Publications, Switzerland. 2013. Pp 595-600.
4. Кунцевич, Т.Э. Микроструктура и свойства быстрозакаленных бинарных сплавов TiNi, обогащенных титаном с эффектом памяти формы / Т.Э. Кунцевич, В.Г. Пушин // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105, № 1. С. 62.

5. Blednova, J.M. The functional and mechanical possibilities of surface alloying by shape memory materials for producing demountable couplings / J.M. Blednova, M.I. Chaevsky, D.G. Budrevich // Phys. IV Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-02). Helsinki. June, 2002, October, 2003. V. 112. P. 1151-1155.
6. 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.
7. Бледнова, Ж.М. Формирование наноструктурированных поверхностных слоев из материалов с памятью формы на основе TiNi и NiAl / Ж.М. Бледнова, П.О. Русинов // Российские нанотехнологии. 2010. № 3-4. С. 58-64.
8. Blednova, Zh. Formation of Nanostructured Blankets from Materials with Effect of Memory of the Form (SMA) in the Conditions of a Plasma Dusting and their Optimisation for Maintenance of its Functional-mechanical Properties / Zh. Blednova, P. Rusinov // Advances in nanotechnology. Nova Science Publishers, 2011. P. 61-109.
9. Балдаев, Л.Х. Особенности процессов высокоскоростного газопламенного напыления / Л.Х. Балдаев, Н.Г. Пестеркин, В.А. Лупанов, А.П. Шатов // Сварочное производство. 2003. №5. С. 43-46.
10. Вопнерук, А.А. Упрочнение деталей машин и механизмов, работающих в условиях абразивного износа методом высокоскоростного газопламенного (HVOF) напыления / А.А. Вопнерук, Р.М. Валиев, С.Г. Куцов и др. // Известия Самарского научного центра РАН. Спецвыпуск «Актуальные проблемы машиностроения». 2009. С. 76-78.
11. Джуринский, Д.В. Исследование процесса нанесения покрытий из разнородных материалов на металлургические подложки методом ХГДН / Д.В. Джуринский, Б.В. Фармаковский // Вопросы материаловедения. 2003. № 2 (34). С. 38-45.
12. Заявка на патент № 2012147430 Вакуумная установка для получения наноструктурированных покрытий из материала с эффектом памяти формы на поверхности детали / Авторы: П.О. Русинов, Ж.М. Бледнова, Э.Ю. Балаев. Приоритет от 07.11.2012.

## METHODICAL APPROACHES AND TECHNICAL SOLUTIONS OF FORMATION THE NANOSTRUCTURED Ti-Ni SURFACE LAYERS BY HIGH-SPEED GAS-FLAME DUSTING

© 2013 P.O. Rusinov, Zh.M. Blednova, E.Yu. Balayev

Kuban State Technological University, Krasnodar

The technical solutions providing the formation of nanostructured surface layers with the combined method, including preliminary mechanical activation of TiNi powder, a high-speed gas-flame dusting and the subsequent thermomechanical processing are described. It is shown that TiNi high-speed gas-flame dusting allows to receive surface layers in nanostructural condition practically of any thickness. The average size of grain in TiNi coverings fluctuates within 20-170 nanometers.

Key words: *materials with effect of shape memory, high-speed gas-flame dusting, mechanical activation, nanostructure, technological parameters*

---

Zhesfina Blednova, Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Head of the Department of Machines Dynamics and Durability.  
E-mail: blednova@mail.ru

Pert Rusinov, Candidate of Technical Sciences, Associate  
Professor at the Department of Machines Dynamics and  
Durability. E-mail: ruspiter\_@rambler.ru

Yusif Ogly Balaev, Post-graduate Student. E-mail:  
balaev1122@mail.ru