

УДК 669.017:620.018:621.78

UDC 669.017:620.018:621.78

05.00.00 Технические науки

Engineering

ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiNi¹**ZIRCONIUM EFFECT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiNi BASED ALLOY**

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 Mikhailovna
Dr.Sci.Tech., Professor, Head of the Department
E-mail: blednova@mail.ru

*Кубанский Государственный Технологический
Университет, Краснодар, Россия*

*Kuban State Technological University, Krasnodar,
Russia*

Выполнена механическая активация порошка на основе никелида титана, в результате порошок марки ПН47Т26Ц27 после механоактивации представляет собой плоские диски размером от 10 до 30 мкм. Разработана технология формирования композиции «сталь – материал с ЭПФ», высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка на основе TiNi. Определены оптимальные параметры обработки, обеспечивающие формирование наноструктурированного поверхностного слоя. Произведена оценка технологических параметров высокоскоростного газопламенного напыления. В результате оценки к основным параметрам 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. Выполнен макро- и микроанализ поверхностных слоев сплава на основе Ti-Ni, полученных по отработанной технологии. Исследовано влияние легирования TiNi третьим компонентом Zr. Выполненное моделирование позволяет прогнозировать возможность использования поверхностного модифицирования изделий материалом с ЭПФ TiNiZr в определенных температурных условиях и определить необходимый состав покрытия, обеспечивающий положительный эффект. Выполнены испытания стали 45 с поверхностно-модифицированным слоем TiNiZr в условиях сухого трения, при котором наблюдается значительное повышение температуры, подтвердили эффект повышения износостойкости

We have performed a mechanical activation of TiNi powder; as a result, PN47T26TS27 powder after mechanical activation is flat discs ranging in size from 10 to 30 microns. We have developed a composition technology "steel - material with shape memory effect" by high-velocity oxygen-fuel spraying of mechanically activated powder based on TiNi. We have determined the optimal processing parameters to ensure a nanostructured surface layer. We have estimated the process parameters of high-velocity oxygen-fuel spraying. The basic parameters are: propane flow rate 60-85 l / min, that of oxygen 120-160 l / min, flow rate of powder and carrier gas (argon), distance and angle of deposition, and movement speed of the torch, the rotation speed of the coated workpieces. We have carried out macro- and microanalysis of surface layers of Ti-Ni based alloy, obtained on proven technology. We have studied the effect of TiNi doping with a third component Zr. The simulation allows us to predict the possibility of using surface modification of products with SME material TiNiZr under certain conditions of temperature and to determine the desired composition of the coating, which provides a positive effect. We have made tests on steel 45 with a surface-modified layer TiNiZr under dry friction conditions, during which there is a significant increase in temperature, we have confirmed the effect of improving the wear resistance

Ключевые слова: ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ, НАНОСТРУКТУРА, ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ

Keywords: SHAPE MEMORY EFFECT, NANOSTRUCTURE, HIGH-VELOCITY

¹ 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-5445.2016.8.

ГАЗОПЛАМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ,
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ,
НАНОСТРУКТУРА, МИКРОТВЕРДОСТЬ,
ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
Doi: 10.21515/1990-4665-121-020

OXYGEN-FUELSPRAYING, MECHANICAL
ACTIVATION, NANOSTRUCTURES,
MICROHARDNESS, WEAR RESISTANCE

Введение. Широкие возможности материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) успешно реализуются в современных агрегатах и конструкциях. В качестве одного из направлений прикладных разработок в области производства полуфабрикатов и технологий, использующих сплавы с ЭПФ, является создание на их основе разъемных соединений и деталей [1-5]. За счет силовых эффектов генерации и релаксации напряжений поверхностно-модифицированного слоя из сплава с термомеханической памятью, который составляет лишь незначительную долю общей массы, могут быть обеспечены новые функциональные возможности деталей и элементов конструкций.

Широко известен интерметаллид на основе никелида алюминия NiAl, обладающий высокотемпературным эффектом памяти формы (температуры мартенситных превращений у сплавов с ЭПФ NiAl могут достигать 1000К) и отличающийся образованием нескольких вариантов мартенсита с различной структурой [6]. Менее известен сплав с эффектом памяти формы TiNiZr. Замещение части титана цирконием повышает температуры мартенситных превращений более 400К. Таким образом, сплав с ЭПФ TiNiZr, обладает высокотемпературным эффектом памяти формы [7], повышенными по сравнению с сплавом NiAl прочностными свойствами и имеет интерес в разных отраслях промышленности.

Целью настоящей работы является исследование возможностей конструирования структуры поверхностных слоев из сплавов системы Ti-Ni-Zr с помощью высокоскоростного газопламенного напыления механически активированного порошка для обеспечения функционально-

механических свойств и создания экономичных функциональных материалов и деталей на этой основе.

Формирование поверхностных слоев производилось путем высокоскоростного газопламенного напыления механоактивированного порошка из материалов с ЭПФ на основе ПН47Т26Ц27 на модернизированной установке GLC-720. В качестве материала для механоактивации использовали порошок ПН47Т26Ц27. В качестве основы использовалась: сталь 45. Размер фракций порошка ПН47Т26Ц27 в исходном состоянии составлял 50-70 мкм. Структура порошка ПН47Т26Ц27 состоит преимущественно из аустенитной фазы (~65%) и мартенситной фазы (~35%). Для механической активации и измельчения порошка ПН47Т26Ц27 использовали шаровую мельницу ГЕФЕСТ – 2 (АГО-2У) со следующими параметрами: частота вращения барабана 1200 мин^{-1} , частота вращения водила 900 мин^{-1} , диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 10-30 мин. Порошок ПН47Т26Ц27 после механоактивации представляют собой плоские диски размером от 10 до 30 мкм (рис. 1,а,б).

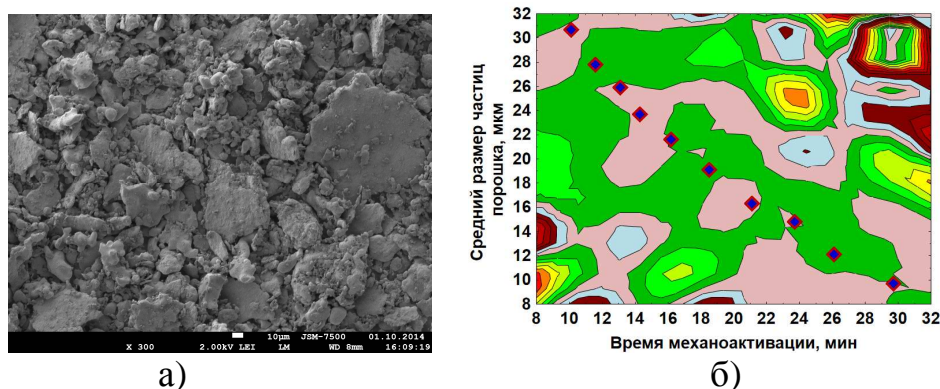


Рис. 1. Порошок ПН47Т26Ц27 измельченный и механически активированный в атриторе ГЕФЕТ-2 в течение 30 мин: а) $\times 300$; влияние времени механической активации на размер частиц порошка ПН47Т26Ц27: б)

Технология формирования поверхностных слоев

Перед высокоскоростным газопламенным напылением порошка ПН47Т26Ц27 проводили очистку поверхностей стальных образцов от

загрязнений, осуществляли дробеструйную обработку с последующим травлением 15-20% раствором HNO_3 . Высокоскоростное газопламенное напыление осуществляли в вакуумной камере (в среде аргона).

К основным технологическим параметрам высокоскоростного газопламенного напыления 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 (рис.2). Именно они определяют такие характеристики покрытия как прочность сцепления с подложкой, когезионную прочность, уровень остаточных напряжений, пористость, структуру и толщину напыленного слоя.

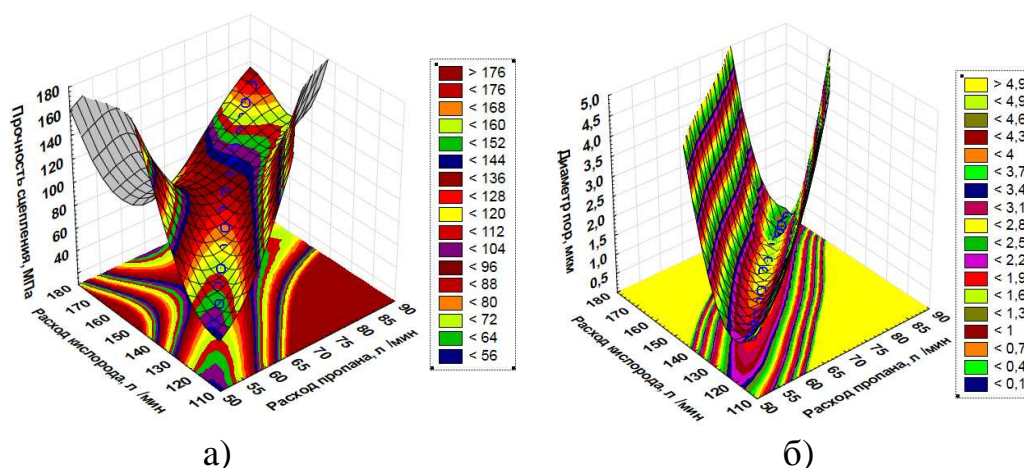


Рис. 2. Влияние состава горючих газов на прочность сцепления покрытий с эффектом памяти формы, а,б)

Особенности формирования структуры в ПМСЭПФ Ti-Ni-Zr

Макро- и микроанализ поверхностных слоев сплава Ti-Ni-Zr, полученных по отработанной технологии, показал, что структура покрытий достаточно плотная. Граница раздела между покрытием и подложкой без видимых дефектов (рис. 3,а). При прохождении частиц порошка через газопламенную струю, они нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков диаметром 20-35мкм, толщиной 5-20 мкм. Размер зерна в покрытии полученным

высокоскоростным газопламенным напылением в защитной среде (среда аргона) составляет 80 до 100 нм (рис. 3б, в).

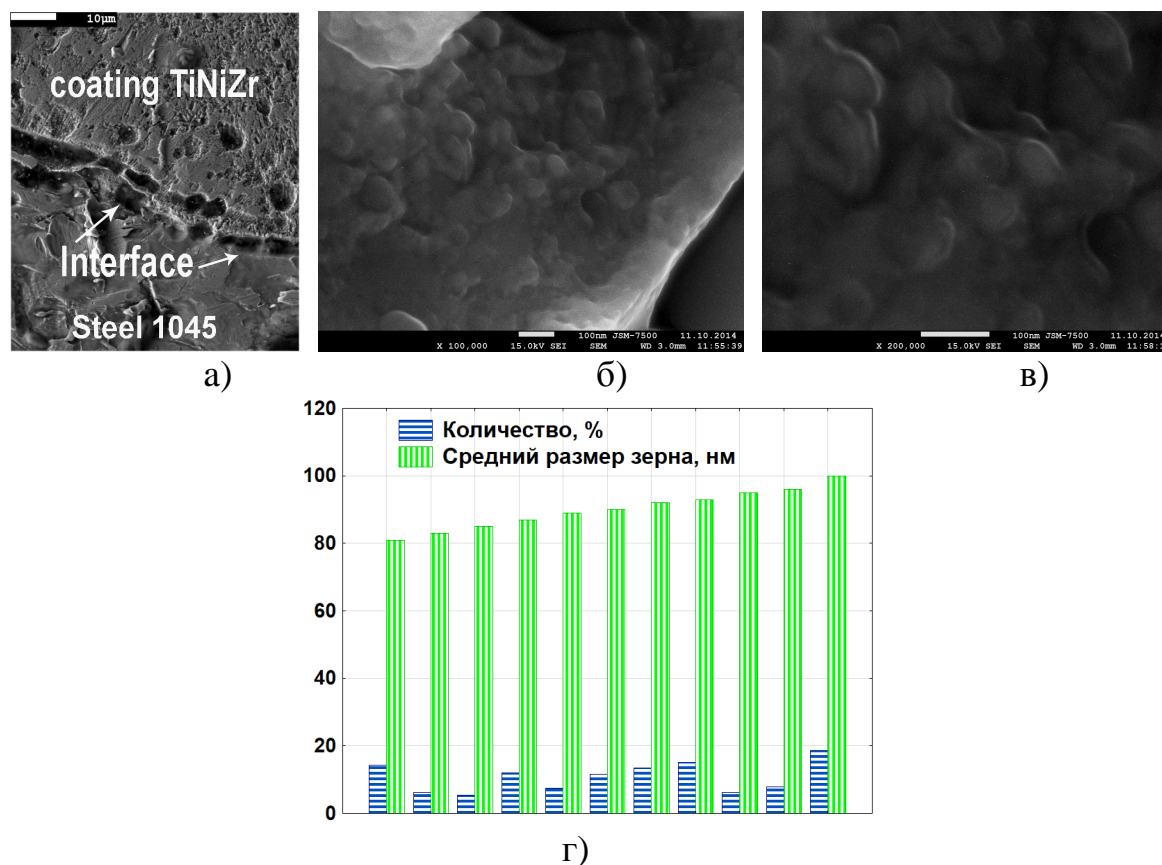


Рис. 3. Микроструктура $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$ покрытия полученного высокоскоростным газопламенным напылением: а) – $\times 1000$; б) – $\times 100\ 000$; в) – $\times 200\ 000$; количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в покрытии TiNiZr

Микротвердость TiNiZr - слоя колеблется в пределах $H_{\mu}=9,5 \div 12,7$ ГПа. Такое повышение микротвердости объясняется тем, что вследствие высоких скоростей соударения частиц с подложкой, высокой скорости их охлаждения и быстрой закалки сплава образуются высокопрочные, метастабильные наноструктуры.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при комнатной температуре исходное фазовое состояние слоя $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$, после высокоскоростного газопламенного напыления механически

активированного порошка в защитной атмосфере (среда аргон) представляет собой мартенситные фазы B19' с моноклинной решеткой, аустенитные B2-фазы с кубической решеткой, интерметаллидные фазы Ni₃Ti, Ti₂Ni, NiZr, NiZr₂, с кубической и гексагональной решеткой, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) менее 2%.

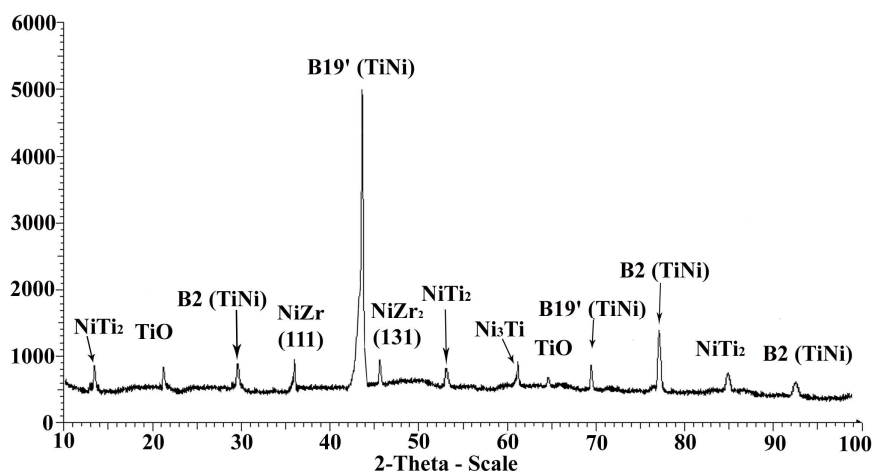


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ сплава Ti₃₃Ni₄₉Zr₁₈, после высокоскоростного газопламенного напыления с местной защитой в среде аргона

На рис. 5 представлено влияние содержания Zr, на температуры мартенситных превращений в поверхностно-модифицированных слоях с эффектом памяти формы TiNiZr.

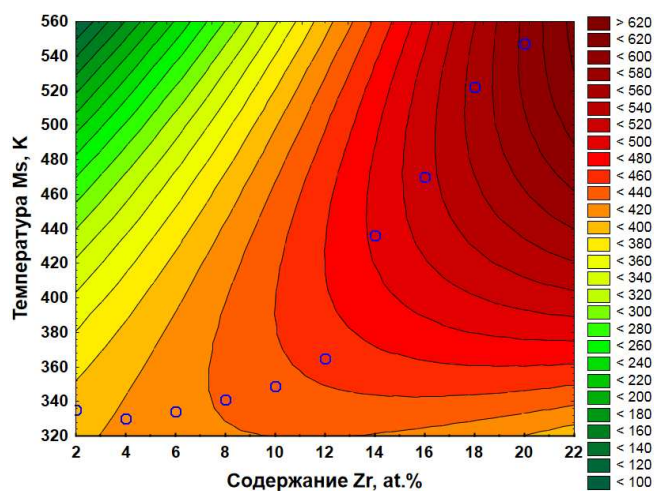


Рис. 5. Влияние содержания Zr, на температуры мартенситных превращений в поверхностно-модифицированных слоях с эффектом памяти формы TiNiZr

При увеличении содержания Zr от 0 до 20% в поверхностно-модифицированном слое с эффектом памяти формы TiNiZr происходит рост температур мартенситных превращений, обеспечивающий высокотемпературный эффект памяти формы. На основе анализа экспериментальных данных в программе Statistica 10, температура A_s начала аустенитного превращения в поверхностно-модифицированном слое TiNiZr, описывается уравнением:

$$A_s = 189,9842 - 29,085 \cdot C + 1,7836 \cdot M_s - 0,2914 \cdot C^2 + 0,1116 \cdot C \cdot M_s - 0,0037 \cdot M_s^2,$$

где C – процентное содержание Zr в сплаве TiNiZr;

M_s – температура мартенситного превращения.

Испытание поверхностных слоев $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$ на износ проводилось при сухом трении образца с покрытием 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. Оценка интенсивности изнашивания производилась на основе обработки экспериментальных данных с помощью прикладного пакета Statistica v6.0 в среде SPSS (рис.6).

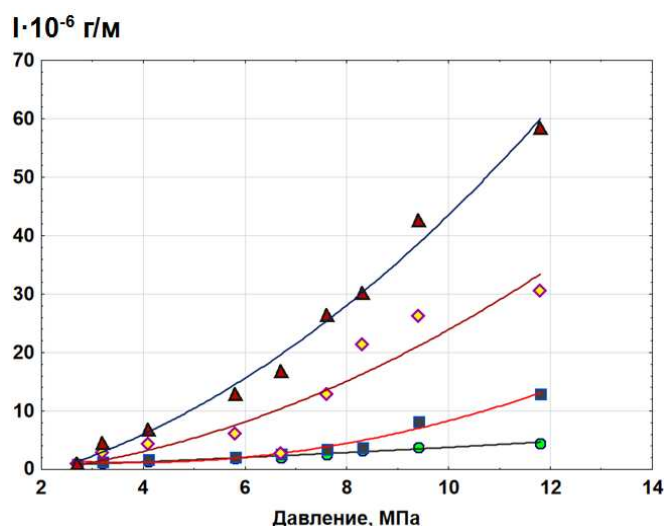


Рис. 6 Зависимость интенсивности изнашивания I от давления диска P : скорость скольжения диска 0,5м/с -1; 1 м/с -2; 1,5 м/с -3; 2 м/с -4

В результате проведенных испытаний, износостойкость стали 1045 поверхностно-модифицированная сплавом с эффектом памяти формы $Ti_{33}Ni_{49}Zr_{18}$ увеличилась в $3,5 \div 3,6$ раза.

Заключение

Разработана технология формирования композиции «сталь – материал с ЭПФ», высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка $TiNiZr$. Определены оптимальные параметры обработки, обеспечивающие формирование наноструктурированного поверхностного слоя с размером зерен 80 -100 нм с микротвердостью $H_u=9,5 \div 12,7$ ГПа и адгезионной прочностью до 90-100 МПа.

Экспериментальное исследование влияния легирования $TiNi$ третьим компонентом Zr показало, что с увеличением содержания Zr до 20-22 % наблюдается рост температуры начала аустенитного превращения, что подтверждает сохранение свойств памяти формы поверхностно-модифицированного слоя в условиях повышенных температур до 450 С. Выполненное моделирование позволяет прогнозировать возможность использования поверхностного модифицирования изделий материалом с ЭПФ $TiNiZr$ в определенных температурных условиях и определить необходимый состав покрытия, обеспечивающий положительный эффект.

Испытания стали 45 с поверхностно-модифицированным слоем $TiNiZr$ в условиях сухого трения, при котором наблюдается значительное повышение температуры, подтвердили эффект повышения износостойкости в 3-3,5 раза, что объясняется проявлением ЭПФ в условиях испытания и подтверждается результатами структурного и фазового анализа.

Список используемой литературы

1. Лихачев В.А. Материалы с эффектом памяти формы. НИИХ СПбГУ Т. 1. 1997. 424 с.

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

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

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

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

6. Kositsyn S.V. Investigation of Microcrystalline NiAl-Based Alloys with High-Temperature Thermoelastic Martensitic Transformation: I. Resistometry of the Ni-Al and Ni-Al-X (X = Co, Si, or Cr) Alloys// Valiullin A. I., Kataeva N. V., Kositsyna I. I. / Physics of Metals and Metallography. 2006. V. 102, № 4, pp. 391 - 405.

7. Firstov G.S. High-temperature shape memory alloys some recent developments // J. Van Humbeeck, Y.N. Koval / Materials Science and Engineering A 378 (2004) pp.2–10.

References

1 . Lihachev V.A. Materialy s jeffektom pamjati formy. NIIH SPbGU T. 1. 1997. 424 s.

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

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

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

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

6. Kositsyn S.V. Investigation of Microcrystalline NiAl-Based Alloys with High-Temperature Thermoelastic Martensitic Transformation: I. Resistometry of the Ni-Al and Ni-Al-X (X = Co, Si, or Cr) Alloys// Valiullin A. I., Kataeva N. V., Kositsyna I. I. / Physics of Metals and Metallography. 2006. V. 102, № 4, pp. 391 - 405.

7. Firstov G.S. High-temperature shape memory alloys some recent developments // J. Van Humbeeck, Y.N. Koval / Materials Science and Engineering A 378 (2004) pp.2–10.