

УДК 669–1:539.21

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ БЕЛЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТРЕНИИ МАТЕРИАЛОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

**Потекаев Александр Иванович,**

д-р физ.-мат. наук, профессор, директор Сибирского физико-технического института им. акад. В.Д. Кузнецова при Томском Государственном университете, Россия, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, д. 1.  
E-mail: potekaev@spti.tsu.ru

**Хохлов Виктор Александрович,**

канд. техн. наук, доцент кафедры механики деформируемого твердого тела физико-технического факультета Томского государственного университета. Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: khokhlov@sibmail.com

**Галсанов Солбон Владимирович,**

аспирант кафедры механики деформируемого твердого тела физико-технического факультета Томского государственного университета. Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: S\_galsanov@sibmail.com

**Табаченко Анатолий Никитович,**

канд. физ.-мат. наук, зав. лаб. металлографии Сибирского физико-технического института им. акад. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, д. 1. E-mail: tabachenko@spti.tsu.ru

**Задачи исследования:** поставлены задачи экспериментально-аналитического изучения условий возникновения белых слоев, их физико-механических свойств и фазового состава на примере никелида титана, как одного из распространенных в технике представителей материалов с памятью формы.

**Материалы и оборудование:** Экспериментально изучались два сплава:  $Ti_{50}Ni_{47,5}Fe_{2,5}$  –ТН-К и  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ . Исследования проводились на машине СМТ-1, трибометре-склерометре ТС-1 и нанотвердометре «CSEM instruments».

**Результаты:** показано, что белые слои формируются как при простом сжатии, так и в условиях трения скольжения. Структурно-фазовое состояние белых слоев зависит от давлений, скоростей скольжения и температуры в зоне контакта и представляют собой квазиравновесную аустенитно-мартенситную систему в виде конгломерата высоко-дисперсных наноразмерных кристаллов обеих фаз. Белые слои обладают рядом особых свойств, существенно отличных от свойств матрицы металлов. Высокая циклическая прочность белых слоев определяет высокую износостойкость никелида титана.

### **Ключевые слова:**

Никелид титана, трение, память формы, белые слои, структурно-фазовое состояние.

### **Введение**

Особенностями никелида титана (TiNi) является его способность изменять фазовый состав и, соответственно, свойства при термических воздействиях и в силовых полях [1]. Так, при понижении температуры  $T$  исходная аустенитная (А) фаза переходит в более пластичную мартенситную (М) фазу. Возврат температуры к исходной сопровождается обратным превращением мартенсита в аустенит. Подобное превращение может произойти также под действием напряжений  $\sigma$  и деформаций  $\varepsilon$ , при которых фаза А превращается в мартенсит деформации ( $M_d$ ) с теми же его свойствами, что и в термическом мартенсите. Снятие внешней нагрузки приводит к обратному  $M_d \rightarrow A$  превращению. Реакция  $A \rightarrow M_d$  происходит при температурах до 60...80 °С. Выше этих температур мартенсит деформации не образуется.

Таким образом, TiNi, как и другие материалы с памятью формы (ПФ), относятся к классу сложных материалов, свойства которых, а также количественные соотношения фаз в них переменны и зависят от температуры и напряженно-деформированного состояния. Возникновение твердофазных реакций типа  $A \leftrightarrow M$  и  $A \leftrightarrow M_d$  превращений является первопричиной ряда аномалий в свойствах этих материалов, в частности механических, таких как снижение сопротивления деформациям, увеличение внутреннего трения, пластичности, а также особого поведения материалов с ПФ в условиях трения и износа. Так, например, в [2] была получена необычно высокая износостойкость TiNi, выявлены механизмы износа и определена их природа. Однако для установления полной физической картины такого поведения никелида титана необходимо изучение предыстории его проявления, вопро-

сов протекания пластических деформаций в поверхностных слоях при трении и структурно-фазового состояния последних.

Здесь мы имеем дело с динамическим процессом трения, суть которого заключается в том, что в результате  $A \leftrightarrow M_d$  превращений изменяется сам процесс трения. Его следовало бы рассматривать как простое создание условий, приводящих к изменению структуры поверхностных слоев, их механических свойств и в ряде случаев состава. Однако реальное трение так изменяет поверхностный слой в материалах с ПФ, что в контактное взаимодействие вступает уже новый металл, обладающей отличным от исходных структурно-фазовым состоянием (СФС), параметрами трения (температура, коэффициент трения и износ) и работоспособностью контактных пар. Причем новые условия создаются в поверхностных слоях, в основном в белых слоях (БС), если они образуются, и во вторую очередь – в матрице, также с измененными СФС и свойствами.

В настоящей работе поставлены задачи экспериментально-аналитического изучения условий возникновения белых слоев, их физико-механических свойств и фазового состава на примере никелида титана, как одного из распространенных в технике представителей материалов с памятью формы.

Важность изучения этих вопросов несомненна, поскольку в настоящее время существует множество разновидностей элементов приборов и конструкций на основе TiNi, работающих в условиях трения, эксплуатационные параметры которых определяются СФС и свойствами поверхностей.

#### Материалы, методы исследования и оборудование

Экспериментально изучались два сплава:  $Ti_{50}Ni_{47,5}Fe_{2,5}$  – ТН-К и  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ . Эти сплавы наиболее изучены с позиций металлофизики и широко используются в технике. Исследования влияния давления и скорости на триботехнические свойства проводились на машине СМТ-1 по схеме: неподвижная колодка (цилиндрический образец диаметром 9 мм) – жесткий диск (контртело) из стали ШХ-15. Конструкция рабочего узла машины позволяла измерять температуру непосредственно вблизи зоны контакта.

Термообработка образцов выполнялась по режиму гомогенизирующего отжига: нагрев до 850 °С в вакууме с выдержкой 1 час и последующим охлаждением в печи.

Исследование контакта с трением при низких скоростях (до 12 м/мин) скольжения, допускающих несущественное повышение температуры, проводилось на трибометре-склерометре ТС-1 [3]. В качестве инденторов применялись закаленный шар с радиусом закругления  $\rho=1,0$  мм и алмазный конус с  $\rho=10$  мкм.

Структурно-фазовое состояние и прочностные свойства поверхностных слоев исследовались методом разрезных образцов на наноинденторе

«CSEM instruments» под нагрузкой на индентор 5 Н. Указанный метод, рассмотренный в [3], позволяет изучать свойства никелида титана в глубине деформированной зоны и исключает влияние на нее температурных и силовых воздействий от промежуточных технологических операций подготовки поверхностей.

#### Результаты исследований

Процесс формирования и свойства БС достаточно полно изучены на сталях. В работе [4] на основе методов рентгеноструктурного и электронномикроскопического анализов показано, что белая зона представляет сложную гетерогенную высокодисперсную структуру, содержащую аустенит, мартенсит и карбиды, представляющие из себя кристаллиты с регулярным сопряжением А и М решеток. В силу различия параметров А и М решеток, возникающая М-фаза сильно искажает решетку аустенита, что приводит к значительному повышению твердости белых слоев.

Условиями образования и существования БС являются уровни деформационных процессов и температурных всплесков в зонах физического контакта, которые исчезают после прохождения микронеровности и разрушения пятна контакта. Так, при малых давлениях ( $q, P$ ), определяющих фактическую температуру в зоне контакта, белые слои могут не образоваться. Появление и рост их по всей площади и толщине происходит на средних скоростях ( $v=0,24$  м/с при  $P=50$  Н). На более высоких скоростях  $v$  БС образуются частично, а при самых малых  $v$  слои отсутствуют [4].

Структурное состояние в поверхностных слоях и повышенная прочность их наблюдались и на других материалах. Так, на рис. 1 показано изменение микротвердости вглубь от поверхности контакта ( $h$ ) в алюминии [4]. Из рисунка видно, что твердость достигает максимума на глубине 10–15 мкм и в дальнейшем понижается до твердости исходного недеформированного материала. При этом, как указывалось в работе, слои с повышенной твердостью состоят из хаотически ориентированных высокодисперсных кристаллов.

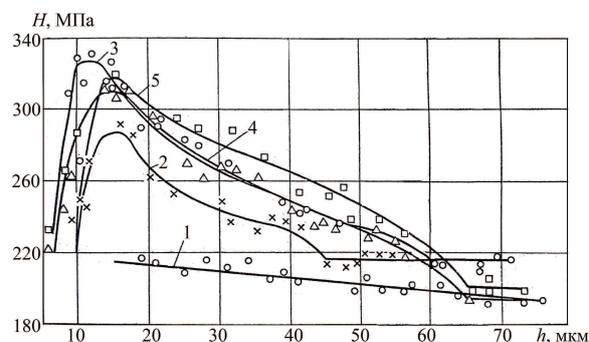


Рис. 1. Изменение микротвердости по глубине образца из алюминия при трении с различными давлениями  $q$  (МПа): 1) 0; 2) 64; 3) 74; 4) 94; 5) 112 [5]

Таким образом, из рассмотренных литературных источников можно сделать следующие выводы:

- На обычных материалах при трении создается тонкий поверхностный слой с высокодисперсной гетерогенной структурой, обладающий повышенными прочностными свойствами.
- Образование слоя и его размерные параметры зависят от многих факторов, основными из которых являются давление и скорость, определяющие уровень температур в зонах фактического контакта и время его жизни.
- Температурные всплески приводят к размягчению поверхностного слоя и его закалке (в сталях).
- Давление в местах контакта и деформация приводят к деформационному упрочнению поверхностного слоя менее прочного материала взаимодействующей пары.

Рассмотрим трение скольжения жесткого сферического индентора по упруго-пластическому полупространству из никелида титана. При начальном внедрении контртела прижимающая нагрузка  $q$ ,  $P$  вызывает сложное напряженное состояние в TiNi, которое, в свою очередь, приводит к образованию нескольких зон, различающихся по СФС и прочности [6]. Это зона со смешанным А- $M_d$  состоянием, зона мартенсита деформации и зона, прилегающая ко дну отпечатка в виде вторичной структуры – белого слоя. Существуют также переходные области от исходного А к А- $M_d$  состоянию, от нее к  $M_d$  и область между зоной  $M_d$  и белым слоем.

Прочностные свойства этих зон существенно отличаются друг от друга. Так, на рис. 2 показано изменение нанотвердости по глубине деформированной зоны при предварительной нагрузке сжатия  $P=100$  кН. Как видно, профиль кривых аналогичен кривым, показанным на рис. 1: существует слой белого цвета с повышенной твердостью, слой с понижающейся и исходной твердостью. Те же свойства (белый однородный цвет, плохая травимось, высокая твердость) наблюдались и в условиях трения скольжения под нагрузкой  $q$ ,  $P$ . Как указывалось в работе [4], в условиях пластического контакта с трением средние нормальные напряжения на контакте равны напряжениям при внедрении без скольжения. Это положение свидетельствует о том, что основной вклад в образование

БС вносят нормальные нагрузки и во вторую очередь – сдвигающие напряжения. Однако возникновение температурных скачков в зонах физического контакта может нарушить это условие.

На рис. 3 показано изменение нанотвердости в функции расстояния  $h$  от поверхности вглубь материала. При этом использовались два вида инденторов – сферический сегмент и алмазный конус с углом при вершине  $90^\circ$ . Скорость движения инденторов  $v$  выбиралась из условия отсутствия температурных скачков с целью выявления влияния на твердость только давлений. Как видно из рисунков, наблюдается повышение твердости с максимальным ее значением на глубине  $h \sim 20$  мкм с дальнейшим ее спадом. Графики на рис. 3 качественно аналогичны зависимостям, показанным на рис. 1, 2. Здесь следует заметить, что графики на рис. 2 показывают  $H_{max}$  на глубине на два порядка больше, чем на других рисунках. Это связано с весьма высокими предварительными сжимающими силами (100 кН).

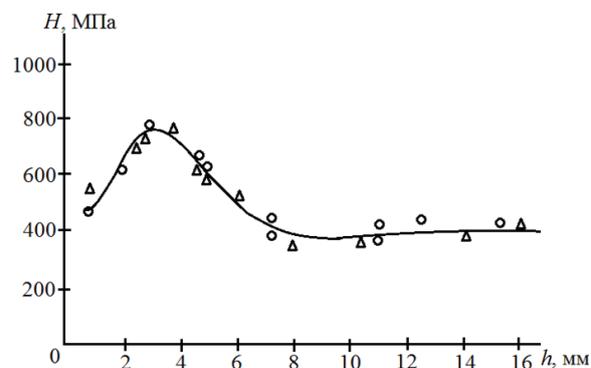


Рис. 2. Распределение нанотвердости в Ti-1K в глубину материала. Значками обозначена твердость разных структурных составляющих

На рис. 4 показано строение поверхностей трения при различных скоростях  $v$  и давлениях  $q$ .

Из анализа рисунков следует:

- С увеличением  $v$  и  $q$  площадь белых слоев возрастает при дальнейшей ее стабилизации.
- Более интенсивное образование белых слоев наблюдается на сплаве  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ .
- На больших скоростях и некоторых нагрузках видны следы разрушения БС.

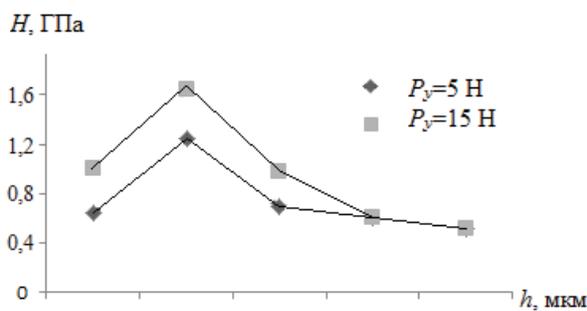
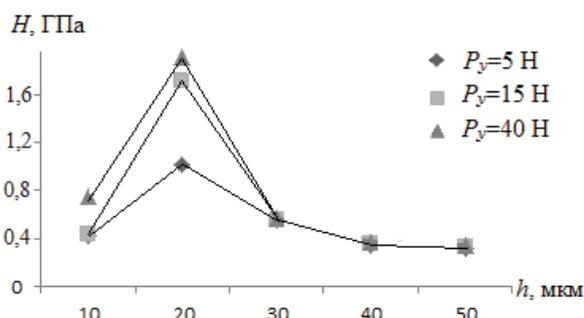
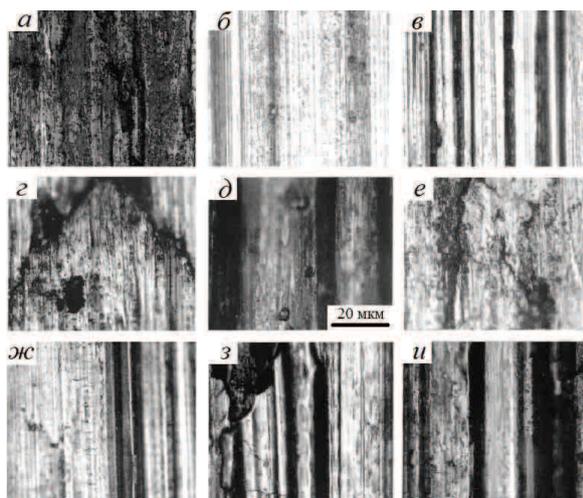


Рис. 3. Изменение нанотвердости  $H$  по глубине материала: а) сферический индентор,  $\rho=1000$  мкм; б) алмазный конус,  $\rho=10$  мкм



**Рис. 4.** Строение поверхностей сплавов ТН-1К (а-д) и  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  (е-и). а)  $v=31,4$  м/мин,  $q=4,72$  МПа; б)  $v=94,2$  м/мин,  $q=4,72$  МПа; в)  $v=126$  м/мин,  $q=4,72$  МПа; г)  $v=31,4$  м/мин,  $q=6,3$  МПа; д)  $v=62,8$  м/мин,  $q=6,3$  МПа; е)  $v=31,4$  м/мин,  $q=4,72$  МПа; ж)  $v=62,8$  м/мин,  $q=4,72$  МПа; з)  $v=94,2$  м/мин,  $q=4,72$  МПа; и)  $v=31,4$  м/мин,  $q=9,45$  МПа

- При увеличении  $v$  и  $q$  структура белых слоев меняется от сплошного их распределения до полосчатого вида.
- Наибольшее влияние на БС оказывает скорость скольжения, что связано с более интенсивным увеличением температуры  $T$  по сравнению с влиянием давления.

Проведем анализ СФС, используя теорию  $A \leftrightarrow M$  и  $A \leftrightarrow M_d$  превращений, результаты наших исследований структуры, прочностных свойств и влияния температуры, а также сведения из литературных источников. Прежде всего, выделим из множества факторов, определяющих СФС, четыре главных – это элементный состав, давление, скорость и температура в зоне трения, определяемая двумя путями. Первый из них – это повышение  $T$  в зонах физического контакта при относительном движении микровыступов. Причем в этом случае температура повышается в виде импульсов с последующим снижением до исходной после исчезновения пятна контакта. Второй путь – это увеличение  $T$  всей трущейся пары за счет внешних источников с целью выявления степени  $M_d \rightarrow A$  возврата за счет реализации памяти формы. Применительно к образованию белых слоев будем делать акцент на первый путь.

Пластическая деформация под действием сжимающих нагрузок вызывает образование мартенсита деформации. Но поскольку локальное повышение температур может в ряде случаев превышать температурный порог образования  $M_d$  (60...80 °С), то возможно частичное отсутствие  $A \rightarrow M_d$  переходов или частичная реализация  $M_d \rightarrow A$  превращений при охлаждении пятна. Поскольку исследуется уже охлажденный материал, то белые слои по фазовому составу представляют собой смесь кри-

сталлов аустенита и мартенсита деформации с регулярным сопряжением решеток, т. е. с когерентными межзеренными границами, а также в малых долях вторичных фаз  $Ti_2Ni$  и  $TiNi_3$ . Тогда можно сказать, что БС представляет гетерогенную квазиравновесную  $A-M_d$  систему, состоящую из недовозвращенного мартенсита после снятия нагрузки и, соответственно, исчезновения пятна контакта мартенсита, а также исходного или образовавшегося по реакции  $M_d \rightarrow A$  аустенита и, в меньшей степени, вторичных фаз. Одновременно сосуществование  $A$  и  $M_d$  фаз было получено в работе [7] на основе результатов рентгеноструктурного анализа.

Действие давления совместно со сдвигающими нагрузками приводит к дроблению, измельчению всех фаз, и структура белых слоев представляет собой конгломерат высокодисперсных кристаллов. Поэтому по внешнему виду БС отличаются от остальных деформированных зон морфологией (отдельно кристаллы  $A$  и  $M_d$  фаз неразличимы в отличие от морфологии других зон), склонностью к травимости химическими реактивами и повышенной твердостью (рис. 3). Поскольку поверхностная энергия на межфазных  $A-M_d$  границах близка к нулю, то при травлении электрохимические пары не возникают и границы зерен не выделяются. Нагрев от внешних источников, например, до температур формирующего отжига (500 °С) особого влияния на параметры (свойства, геометрию) БС не оказывает. Различия в параметрах решеток  $A$  и  $M_d$  фаз приводят к появлению высоких внутренних напряжений, а давления – к их наклепу, что повышает прочностные свойства особенно в области белого слоя.

Важной особенностью белого слоя является его высокие пластические свойства и прочность. Они проявляются и при внедрении сферического индентора в условиях гидростатического давления и при скольжении его с трением с образованием фронтальных пластических волн, а также в условиях многократных проходов сферического индентора, когда поверхностные слои испытывают циклические сжатие и разгрузку с элементами растягивающих напряжений. Эти факты были установлены авторами на основе изучения микроструктуры слоя и физико-механического его состояния с точки зрения трещинообразования и поведения в условиях сложных НДС [3, 6].

Вообще, любые твердофазные химические реакции сопровождаются повышением пластичности и снижением сопротивления деформированию [1]. Аномалии механических свойств проявляются не только в ходе самих превращений под нагрузкой, но и в связи с прошедшим ранее превращением. Существует несколько каналов воздействия фазовых превращений на пластичность, реализуемых в материалах с памятью формы, в том числе и в никелиде титана. Это ориентирование зародышей новой фазы вдоль линий напряжений, появление микропластических деформаций в направлении силы, из-за изменения объема фаз, активации

направленного массопереноса за счет диффузионных процессов, инициированных полями напряжений, за счет перестройки блочной и дислокационной структуры с движением дефектов в сторону приложенных напряжений.

Таким образом, можно отметить, что под влиянием давлений, сдвигающих нагрузок, температурно-скоростных параметров меняются физико-механические свойства и сам процесс трения. Поэтому можно сказать, что ответственным за результат работы контакта с трением является не столько материал с исходной структурой, сколько материал, структура и свойства которого формируются в процессе трения. При этом, учитывая высокую статическую прочность, пластичность в поверхностных слоях и циклическую прочность, характерную для материалов с памятью формы, получаем благоприятные условия для процесса скольжения и повышения износостойкости.

#### Заключение

Установлено, что белые слои обладают рядом особых свойств, отличных от свойств матрицы ме-

таллов. Это белый цвет, плохая протравливаемость, высокие прочностные свойства и пластичность. Показано, что процесс трения проходит не по материалу с исходной структурой, а со структурой и свойствами, образованными за счет прямых и обратных мартенситных превращений.

Белые слои формируются как при простом сжатии, так и в условиях трения скольжения. Структурно-фазовое состояние их зависит от давлений, скоростей скольжения и температуры в зоне контакта и представляют собой квазиравновесную аустенитно-мартенситную систему в виде конгломерата высоко-дисперсных наноразмерных кристаллов обеих фаз.

Показано, что наибольшее влияние на свойства белых слоев оказывает скорость, определяющая температурный уровень в зонах контакта, который регулирует количественный состав фаз, а давление со сдвигающими нагрузками определяет степень дисперсности кристаллов. Высокая циклическая прочность и рассмотренные выше свойства белых слоев определяют высокую износостойкость никелида титана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. – 486 с.
2. Исследование триботехнических свойств никелида титана / В.А. Хохлов, А.И. Потекаев, А.Н. Табаченко, С.В. Галсанов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 2. – С. 112–116.
3. Хохлов В.А., Закусов А.С., Исаков И.В. Структурно-фазовое состояние и свойства материалов с памятью формы на основе никелида титана в полях остаточных деформаций // Актуальные проблемы современного материаловедения: Труды Всероссийск. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 80–84.
4. Любарский И.М., Палатник С.Л. Металлофизика трения. – М.: Металлургия, 1976. – 176 с.
5. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. – М.: Наука, 1977. – 224 с.
6. Хохлов В.А., Потекаев А.И., Галсанов С.В. Исследование свойств никелида титана, инициированных высоким гидростатическим давлением // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 2. – С. 130–134.
7. Тарасов С.Ю. Исследование триботехнических свойств никелида титана // Перспективные материалы. – 1998. – № 5. – С. 24–30.

*Поступила 09.10.2013 г.*

## RESEARCH OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE WHITE LAYERS FORMED AT FRICTION OF MATERIALS WITH SHAPE MEMORY

**Aleksandr I. Potekaev,**

Dr. Sc., Siberian Physical Technical Institute named after academician V.D. Kuznetsov, Russia, 634050, Tomsk, Novosobornaya square, 1.  
E-mail: potekaev@spti.tsu.ru

**Viktor A. Khokhlov,**

Cand. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: khokhlov@sibmail.com

**Solbon V. Galsanov,**

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: S\_galsanov@sibmail.com

**Anatoly N. Tabachenko,**

Cand. Sc., Siberian Physical Technical Institute named after academician V.D. Kuznetsov, Russia, 634050, Tomsk, Novosobornaya square, 1.  
E-mail: tabachenko@spti.tsu.ru

**Research Objectives:** the authors have set the tasks to study experimentally and analytically the conditions for occurrence of white layers, their physical and mechanical properties and phase composition by the example of NiTi as one of the most common technique representatives of shape memory materials.

**Materials and equipment:** Two alloys  $Ti_{50}Ni_{47.5}Fe_{2.5}$  – TH-1K and  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  were studied experimentally on the machine SMT-1, tribometer-sclerometry TC-1 and nanohardness gage «CSEM instruments».

**The results:** It was shown that the white layers are formed both by simple compression, and at sliding friction. Structural-phase states of white layers depends on pressure, sliding velocity and temperature in a contact zone and represent a quasi-equilibrium austenitic-martensitic system as a conglomerate of highly dispersed nanosized crystals of both phases. White layers have a number of special properties, significantly different from the properties of metal matrix. A high fatigue strength of white layer defines high durability of NiTi.

### Key words:

Titanium nickelide, friction, shape memory, white layers, structural and phase condition.

### REFERENCES

- Gyunter V.E., Dambaev G.Ts., Sysolyatin P.G. *Meditsinskie materialy i implantaty s pamyatyu formy* [Medical materials and shape memory implants]. Tomsk, TSU Publ., 1998. 486 p.
- Khokhlov V.A., Potekaev A.I., Tabachenko A.N., Galsanov S.V. Issledovanie tribotekhnicheskikh svoystv nikelida titana [Investigation of tribological properties of NiTi]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 2, pp. 112–116.
- Khokhlov V.A., Zakusov A.S., Isakov I.V. Strukturno-fazovoe sostoyanie i svoystva materialov s pamyatyu formy na osnove nikelida titana v polyakh ostatochnykh deformatsiy [Structural-phase state and properties of shape memory materials based on nickel titanium in the fields of residual deformations]. *Aktualnye problemy sovremennogo materialovedeniya: Trudy Vseross. konf.* [Proceedings of the All-Russian conf. Actual problems of modern materials]. Tomsk, TPU Publ., 2009, pp. 80–84.
- Lyubarskiy I.M., Palatnik S.L. *Metallofizika treniya* [Metal Physics of friction]. Moscow, Metallurgiya, 1976. 176 p.
- Mikhin N.M. *Vneshnee trenie tverdykh tel* [External friction of solids]. Moscow, Nauka, 1977. 224 p.
- Khokhlov V.A., Potekaev A.I., Galsanov S.V. Issledovanie svoystv nikelida titana, initsirovannykh vysokim gidrostaticheskim davleniem [Investigation of NiTi properties initiated by high hydrostatic pressure]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 2, pp. 130–134.
- Tarasov S.Yu. Issledovanie tribotekhnicheskikh svoystv nikelida titana [Investigation of tribological properties of NiTi]. *Perspektivnye materialy*, 1998, no. 5, pp. 24–30.