
Diagnostics, Resource and Mechanics
of materials and structures

Editor-in-Chief: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)
Deputy Editors-in-Chief: **Sergey V. Smirnov**, **Sergey V. Gladkovsky**

Editorial Council

Chairman: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)

Anatoly A. Burenin (Russia)
Robert V. Goldshtein (Russia)
Irina G. Goryacheva (Russia)
Janez Grum (Slovenia)
Mikhail P. Lebedev (Russia)
Leopold I. Leontiev (Russia)
Evgeny V. Lomakin (Russia)
Valery P. Matveenko (Russia)
Nikolay A. Makhutov (Russia)
Mitko M. Mihovski (Bulgaria)
Nikita F. Morozov (Russia)
Vladimir V. Moskvichev (Russia)
Sergey V. Panin (Russia)
Sergey G. Psakhye (Russia)
Vasily M. Fomin (Russia)
Shao Wen-zhu (China)

Editorial Board

Boris V. Artyemyev (Moscow)
Vladimir A. Bataev (Novosibirsk)
Aleksandr K. Belyaev (St.-Peterburg)
Vera V. Berezovskaya (Ekaterinburg)
Alexander A. Bogatov (Ekaterinburg)
Sergey V. Burov (Ekaterinburg)
Vladimir O. Vaskovsky (Ekaterinburg)
Dmitry I. Vichuzhanin (Ekaterinburg)
Mladen N. Georgiev (Sofia, Bulgaria)
Vladimir G. Degtyar (Miass)
Igor G. Emelyanov (Ekaterinburg)
Sergey M. Zadvorkin (Ekaterinburg)
Alexander G. Zalazinsky (Ekaterinburg)
Anatoly V. Konovalov (Ekaterinburg)
Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg)
Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg)
Lev A. Merzhievsky (Novosibirsk)
Radik R. Mulyukov (Ufa)
Vitaly V. Muravyov (Izhevsk)
Aleksandr P. Nichipuruk (Ekaterinburg)
Oleg A. Plekhov (Perm)
Anna M. Povlotskaya (Ekaterinburg)
Nataliya B. Pugacheva (Ekaterinburg)
Igor Yu. Pyshmintsev (Chelyabinsk)
Anatoly B. Rinkevich (Ekaterinburg)
Roman A. Savray (Ekaterinburg)
Alexander S. Smirnov (Ekaterinburg)
Yury V. Subachev (Ekaterinburg)
Alexander I. Ulyanov (Izhevsk)
Yulia V. Khudorozhkova (Ekaterinburg)

Eelena E. Verstakova, editor of the English translation
Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts
Anna V. Garieva, maker-up
Galina V. Torlopova, associate editor
Raul N. Shakirov, site admin

Postal address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation
phone: +7 (343) 375-35-83,
fax: +7 (343) 374-53-30
e-mail: dream-journal@mail.ru
<http://dream-journal.org>

Главный редактор: Горкунов Эдуард Степанович – академик РАН, д.т.н.
Заместители главного редактора: **Сергей Витальевич Смирнов**, д.т.н.; **Сергей Викторович Гладковский**, д.т.н.

Редакционный совет:

Председатель совета – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Буренин Анатолий Александрович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)
Гольдштейн Роберт Вениаминович, д.ф.-м.н., член-корр. РАН (Россия)
Горячева Ирина Георгиевна, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)
Грум Янез, Ph.D, (Республика Словения)
Лебедев Михаил Петрович, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)
Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, д.т.н. (Россия)
Ломакин Евгений Викторович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)
Матвеев Валерий Павлович, академик РАН, д.т.н. (Россия)
Махутов Николай Андреевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)
Миховски Митко Минков, д.т.н. (Республика Болгария)
Морозов Никита Федорович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)
Москвичев Владимир Викторович, д.т.н. (Россия)
Панин Сергей Викторович, д.т.н. (Россия)
Псахье Сергей Григорьевич, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)
Фомин Василий Михайлович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)
Шао Вэнь-чжу, профессор (Китай)

Редакционная коллегия:

Главный редактор – **Горкунов Эдуард Степанович**, академик РАН, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – **Смирнов Сергей Витальевич**, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – **Гладковский Сергей Викторович**, д.т.н. (Екатеринбург)

Артемьев Борис Викторович, д.т.н., (Москва)
Батаев Владимир Андреевич, д.т.н. (Новосибирск)
Беляев Александр Константинович, д.ф.-м.н., (Санкт-Петербург)
Березовская Вера Владимировна, д.т.н., (Екатеринбург)
Богатов Александр Александрович, д.т.н. (Екатеринбург)
Буров Сергей Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)
Васьковский Владимир Олегович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)
Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н. (Екатеринбург)
Георгиев Младен Николов, д.т.н. (София, Республика Болгария)
Дегтярь Владимир Григорьевич, академик РАН, д.т.н. (Миасс)
Емельянов Игорь Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)
Задворкин Сергей Михайлович, к.ф.-м.н. (Екатеринбург)
Залазинский Александр Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)
Коновалов Анатолий Владимирович, д.т.н. (Екатеринбург)
Костин Владимир Николаевич, д.т.н. (Екатеринбург)
Макаров Алексей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)
Мержиевский Лев Алексеевич, д.т.н. (Новосибирск)
Мулюков Радик Рафикович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Уфа)
Муравьев Виталий Васильевич, д.т.н. (Ижевск)
Ничипурук Александр Петрович, д.т.н. (Екатеринбург)
Плехов Олег Анатольевич, д.ф.-м.н. (Пермь)
Поволоцкая Анна Моисеевна, к.т.н. (Екатеринбург)
Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург)
Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск)
Ринкевич Анатолий Брониславович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)
Саврай Роман Анатольевич, к.т.н. (Екатеринбург)
Смирнов Александр Сергеевич, к.т.н. (Екатеринбург)
Субачев Юрий Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)
Ульянов Александр Иванович, д.т.н. (Ижевск)
Худорожкова Юлия Викторовна, к.т.н. (Екатеринбург)

Верстакова Елена Евгеньевна – редактор перевода текста на английский язык
Циклина Ирина Михайловна – редактор текста
Гариева Анна Валерьевна – верстальщик текста
Торлопова Галина Викторовна – помощник редактора
Шакиров Рауль Нурович, к.т.н. – администратор сайта журнала

Адрес редакции:

Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34., ИМАШ УРО РАН
телефон: +7 (343) 375 35 83, факс +7 (343) 374-53-30
e-mail: dream-journal@mail.ru
http://dream-journal.org

CONTENTS

- Davydov D. I., Stepanova N. N., Kazantseva N. V., Rigmant M. B.** Application of magnetic methods to the study of the strain state of nickel-based superalloys. 6
- Polyakov P. A., Dolmatov A. V., Kolmykov V. L., Romanova O. V., Zakharov M. N.** Effect of sintering on the strength of iron-based powder composites. 13
- Smirnov S. V., Smirnova E. O., Veretennikova I. A., Fomin V. M., Filippov A. A., Brusentseva T. A.** Studying epoxy resin reinforced with silica dioxide nanoparticles by microindentation. 24
- Nazarov V. V., Lepeshkin A. R.** A method of calculating creep limits. 36
- Filippov M. A., Gervasiev M. A., Nikiforova S. M., Khudorozhkova Yu. V., Plotnikov G. N., Estemirova S. Kh., Legchilo V. V.** Controlling the structure of wear-resistant steels 150KhNML and Kh12MFL by high-temperature quenching and cold treatment. 43

СОДЕРЖАНИЕ

- Davydov D. I., Stepanova N. N., Kazantseva N. V., Rigmant M. B.** Application of magnetic methods to the study of the strain state of nickel-based superalloys. 6
- Поляков П. А., Долматов А. В., Колмыков В. Л., Романова О. В., Захаров М. Н.** Влияние спекания на прочность порошковых композиций на основе железа. 13
- Смирнов С. В., Смирнова Е. О., Веретенникова И. А., Фомин В. М., Филиппов А. А., Брусенцева Т. А.** Исследование методом микроиндентирования образцов эпоксидной смолы, упрочненной наночастицами диоксида кремния. 24
- Назаров В. В., Лепешкин А. Р.** Методика вычисления пределов ползучести. 36
- Филиппов М. А., Гервасьев М. А., Никифорова С. М., Худорожкова Ю. В., Плотников Г. Н., Эстемирова С. Х., Легчило В. В.** Регулирование структуры износостойких сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ высокотемпературной закалкой и обработкой холодом. 43

APPLICATION OF MAGNETIC METHODS TO THE STUDY OF THE STRAIN STATE OF NICKEL-BASED SUPERALLOYS

D. I. Davidov*, N. N. Stepanova, N. V. Kazantseva, M. B. Rigmant

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: davidov@imp.uran.ru;
 address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, Russian Federation, 620990;
 Tel.: +7 343 378 37 11; fax: +7 343 374 52 44.

Strain-induced magnetism is observed after severe high-temperature deformation in a gas turbine blade made from nickel-based superalloy. The appearance of ferromagnetic ordering in the initially paramagnetic alloy results from the formation of magnetic clusters inside the cuboids of the strengthening intermetallic phase (Ni₃Al). The change in the values of magnetic susceptibility correlates with the change in the level of dynamic stresses and the number of stacking fault defects in different parts of the blade.

Keywords: nickel-based superalloy, magnetic properties, strain-induced magnetism, deformation, defects.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.006-012

1. Introduction

It is known that deformation-induced ferromagnetism was observed in several intermetallic compounds, including Ni₃Al [1–3]. The phenomenon is that an initially paramagnetic alloy becomes ferromagnetic at high degrees of deformation. According to modern notions, this phenomenon is not due to the formation of any new phase, and the term “magnetic cluster” is used to describe it. Superparamagnetic state is practically observed in alloys [4]. The annealing of deformed samples restores paramagnetic properties. All the cases of deformation-induced ferromagnetism reported in the literature are associated with cold deformation (e.g., cold rolling). It was previously shown by the authors of this work that strain-induced magnetism may occur after high-temperature deformation [5, 6].

The purpose of this paper is to attempt to understand the nature of the strain-induced magnetism phenomenon in Nickel superalloys after severe high-temperature deformation.

2. Experiment

Structural and magnetic tests were performed with an as-cast polycrystalline gas turbine blade made from the EP-800 alloy. The analyzed blade failed due to the impact from the fragments of another blade, which had collapsed during turbine operation with increased rotational speed and temperature raised to 880 °C. The blade operation time was 9360 h (nearly 13 months). The initial state of the blade material was estimated by a sample after stepwise heat treatment according to the technical regulations [7] in four annealing stages: 1160 °C for 5 h, 1060 °C for 2 h, 1000 °C for 2 h, 850 °C for 16 h. Each stage was followed by air cooling.

The structural and magnetic studies were conducted at the collective centers of the Institute of Metal Physics. We used a JEM-200CX transmission electron microscope to study the fine structure and a JSM 6490 scanning electron microscope analyzer to determine the redistribution of the chemical elements.

The magnetic tests were performed at room temperature using an original nondestructive testing device designed for magnetic susceptibility measurements. The sensitivity of the device is $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. The results were processed with the use of calibration samples. A Lake Shore 7407 vibrat-

ing magnetometer was also used for magnetic measurements as an attested standard method for the verification of magnetic susceptibility measurements. The measurements were performed at a frequency of 82 Hz. The vibration amplitude was 1.5 mm; the relative measurement error was 1 %. The chemical composition of the investigated EP-800 superalloy is shown in tab. 1.

Table 1 – The chemical composition of the investigated nickel-based alloy, wt. %

Cr	Mo	W	Al	Co	Nb	C	Fe
12.2	6.0	7.4	4,5	9.5	2.2	0.05	≤1

3. Results and discussion

The study was conducted on the EP-800 nickel superalloy widely used in the Russian power industry [7]. The structure of EP-800 consists of a nickel solid solution, 40 % of the strengthening γ' -phase (Ni_3Al), and a small amount of carbides (2 %). All the phases are paramagnetic at room temperature. The EP-800 blade retains its paramagnetic state within the entire standard operating period. The upper limit for the EP-800 blades is 900 °C, with the working temperature of 800 °C (standard regime) and the warranty operation time of 27000 h. We have not found information about any change in the magnetic behavior of the EP-800 superalloy after operation under standard conditions within the warranty period.

The main way of increasing the thermal efficiency and output power of the new-generation gas turbines is to increase the operating temperature and turbine rotation speed [8]. A turbine blade scheme is shown in fig. 1. It is well known [10] that dynamic stresses and temperature are maximal in the convex part of the turbine blade airfoil, at the site termed the suction side (airfoil back). Another place with high stresses is the leading edge of the airfoil. The blade lock is mainly affected by heat.

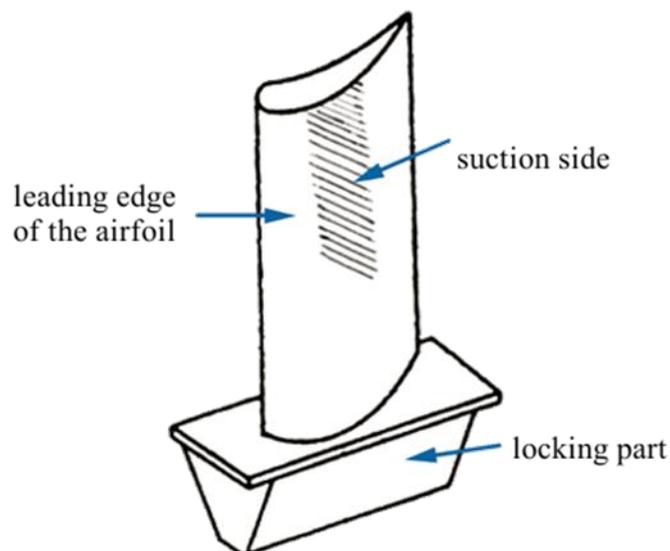


Fig. 1. Turbine blade scheme

The studied gas turbine blade was broken during operation by impact from the fragments of another blade. The results of magnetic measurements are shown in fig. 2 for the upper part of the blade airfoil. The initial sample has a low value of magnetic susceptibility, $\chi = 4 \cdot 10^{-4}$. Our previous studies showed that in turbine blade areas with a high stress level there is an increase in magnetic susceptibility by two orders of magnitude during operation under forced conditions [5–6]. In our case, the values of magnetic susceptibility in the blade airfoil change from $20 \cdot 10^{-4}$

to $600 \cdot 10^{-4}$ (increase during operation). In the impact area, the magnetic susceptibility values increase to $1400 \cdot 10^{-4}$.

3.1 The results of X-ray microanalysis

The diffusion redistribution of the alloying elements was made on the airfoil cross section (fig. 2). The measurements were made at 12–16 points of the sample along scheme lines 1–3 and processed statistically (see fig. 2). Tab. 2 shows the results of the chemical redistribution of the alloying elements in the superalloy affected by high temperature and stresses. The results demonstrate that the diffusion redistribution of the chemical elements inside the blade are suppressed significantly by alloying. Apparently, the magnetic effect is not associated with the redistribution of the chemical elements under deformation.

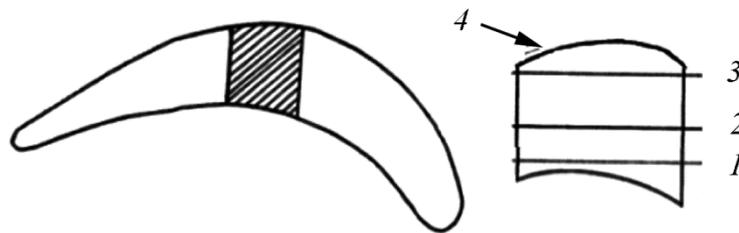


Fig. 2. A scheme of the cross section of the sample cut out from a blade airfoil

Table 2 – The chemical composition of different parts of a blade airfoil after operation

No.	Ni	Cr	Fe	Al	Mo	W	Co	Nb
1	57.6	12.2	1.1	4.5	6.0	7.1	9.5	2.2
2	56.7	11.9	1.0	4.2	6.8	7.7	9.1	2.3
3	56.5	12.3	1.0	4.4	6.4	7.4	9.6	2.2

The protective Cr_2O_3 oxide layer forms on the entire blade surface due to a high chromium content in the EP-800 superalloy. The Cr_2O_3 oxide is antiferromagnetic with a low value of magnetic susceptibility.

The only exception is the suction side. Table 3 presents the chemical composition of the oxide film in this place (see fig. 2, part 4). A local increase in iron concentration and a decrease in chromium concentration owing to diffusion under stress lead to the formation of the Fe_3O_4 ferromagnetic oxide.

Table 3 – The chemical composition of the oxide layer on the surface of the suction side

No.	Ni	Cr	O	Fe	Al	Mo	W	Co	Nb
4	43.6	4.6	13.5	6.2	7.2	3.6	1.3	3.2	2.3

The magnetic technique does not allow us to separate the formation of the surface ferromagnetic oxides and magnetic structure defects inside the blade material. However, both of these factors indicate the degradation of the alloy structure affected by high temperature.

3.2 Measurements by a vibrating magnetometer

Thin polished samples were cut out from the inner part of a blade airfoil (far from the oxide layer) to be used for magnetic measurements. The field dependence of magnetization $M(H)$ is presented in fig. 3. The magnetization curves for the lock and the initial sample are straight lines. The

magnetization curves for the convex part of the blade foil and the impact area of the broken blade show saturation. The saturation magnetization value is higher in the blade airfoil than in the lock and the initial sample. The hysteresis loop is very narrow; this fact may suggest the superparamagnetic-like behavior (fig. 3 *b*). The hysteresis loop becomes wider as the saturation magnetization value increases. It may mean an increase in the number of magnetic clusters in the material.

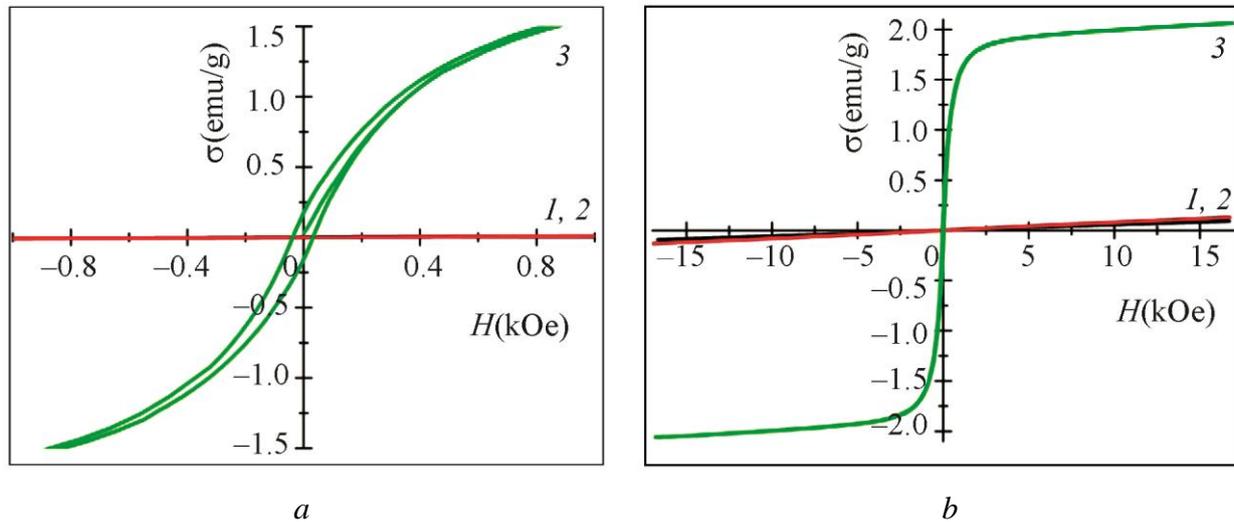


Fig. 3. The field dependence of blade magnetization $M(H)$ (*a*) and magnetization in weak fields (*b*): 1 – initial; 2 – lock; 3 – convex part of the airfoil

3.3 Transmission electron microscopy study

The results of transmission electron microscopy are presented in figs 4 and 5. The samples were cut out from the airfoil far from the oxide layer. No new phase formation was revealed in the inner part of the broken blade. The structure of the convex part of the airfoil shows a large number of defects in both the solid solution and the intermetallic γ' -phase particles. In the area of impact, one can see a high defect density inside the γ' -phase particles. The main type of defects inside the particles is intrinsic stacking faults. Since the intermetallic phase is well-ordered (has a superstructure), the defects belonging to it are termed superstructure stacking faults.

The structures of the locking part of the deformed blade and the initial sample are shown in fig. 6. The figure shows that the γ' -cuboids are defectless inside.

According to data found in [9], the operation of a gas turbine blade under standard conditions cannot lead to the formation of stable defects inside the strengthening intermetallic phase particles. Under severe deformation, the formation of defects occurs inside the strengthening γ' -phase cuboids. The formation of a stable defect complex inside the γ' -phase indicates the softening of the intermetallic phase [10]. Planar structural defects may change the atomic positions in the intermetallic crystal lattice and promote a “cluster”, a volume structural defect with ferromagnetic ordering [5].

The impression is that this cluster is not just the nanoscale area of the Nickel-based- γ solid solution, especially since the γ -solid solution is paramagnetic. Note that severe shear deformation under high pressure leads to a decrease in the long-range order in the material as a whole and that it is accompanied by a decrease in the magnetic susceptibility of the alloy [11].

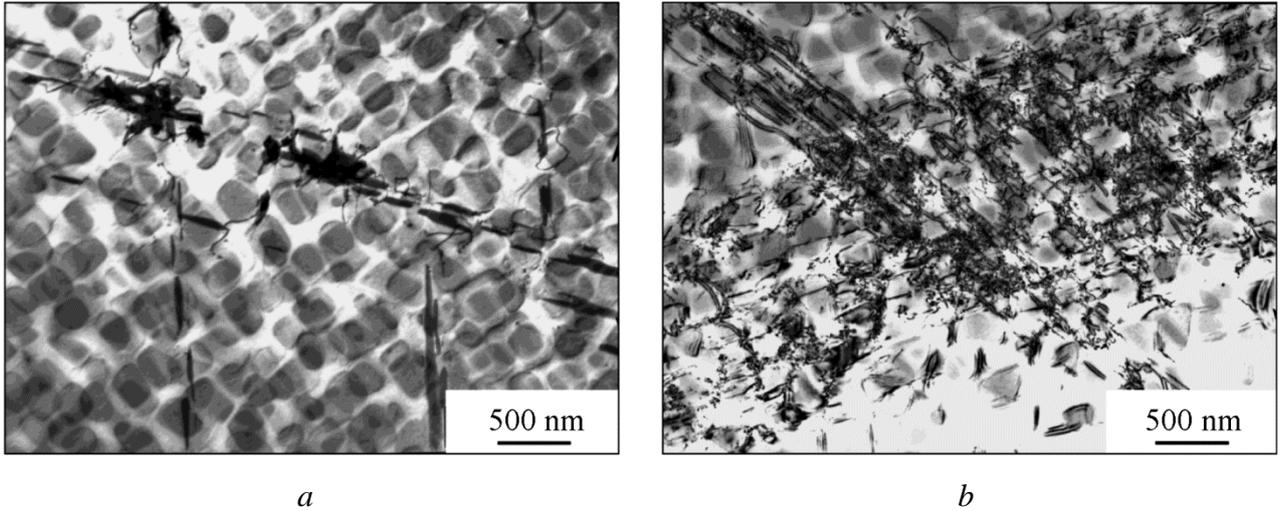


Fig. 4. The structure of different parts of a turbine blade after operation at 880 °C: *a* – stacking faults in the airfoil, a bright-field image; *b* – high density of defects in the impact area

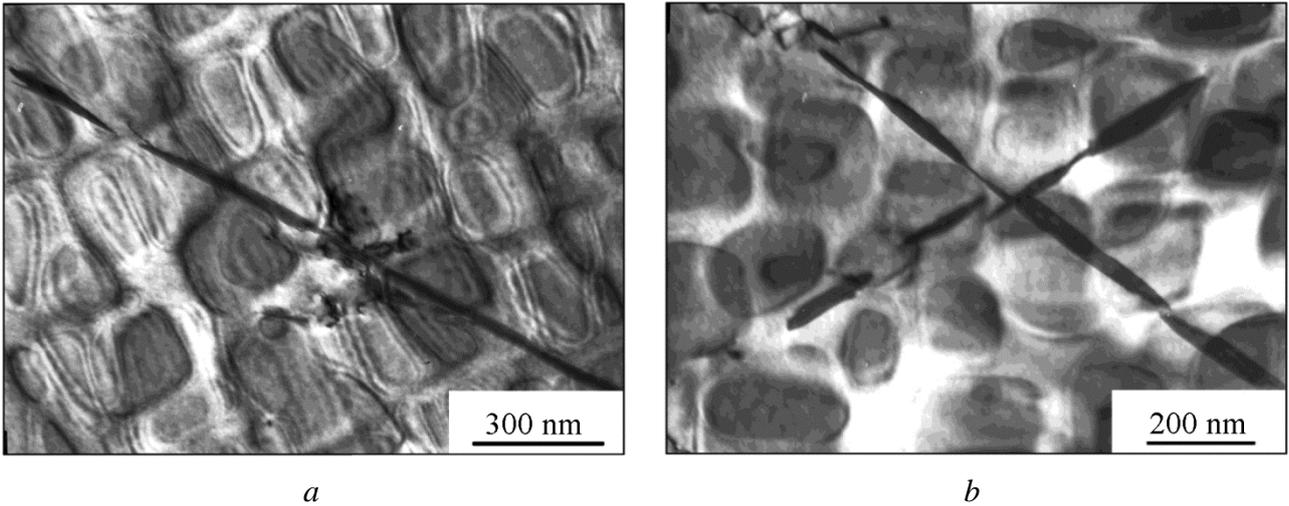


Fig. 5. Stacking fault defects inside the particles of the intermetallic γ' -phase in the suction side

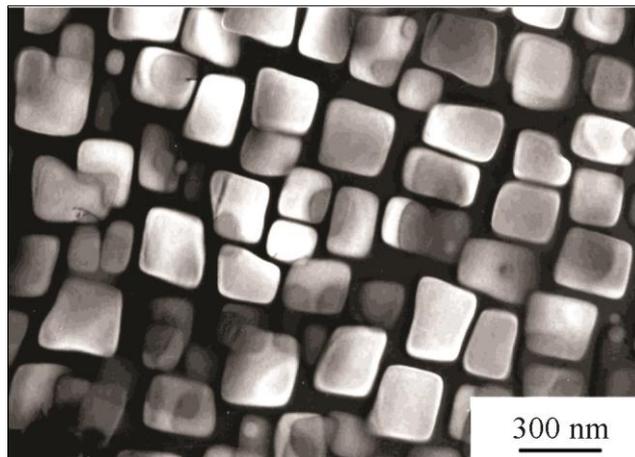


Fig. 6. The locking part of a broken blade, a dark-field image taken in the γ' -phase reflection

Apparently, the $L1_2$ -type ordering is destroyed inside the cluster, and a new order can be formed. One of the variants of cluster formation is the local rearrangement of the $L1_2$ cubic superstructure into a long-period tetragonal lattice. This is possible if parallel stacking faults are regularly introduced between the planes of the cubic lattice. The simplest long-period tetragonal structure of this type is $D0_{22}$.

This structural state is hard to study by diffraction methods, since in two directions the crystal lattice coincides with cubic. Therefore, special cross-sections of a tetragonal object are required to obtain a characteristic diffraction pattern.

In the case under study, microtwins are observed inside some cuboids in the impact area. The diffraction pattern of these objects cannot be interpreted as a diffraction pattern of FCC twinning, since the long-period phase with the $D0_{22}$ superstructure has a tetragonal lattice with a parameter equal to approximately two parameters of the cubic phase. This assumption requires further structural validation. Note that the appearance of microtwins belonging to the long-period $D0_{22}$ phase was previously observed [12] for the same Nickel-based superalloy after cold rolling.

CONCLUSION

Strain-induced magnetism is observed in a Nickel-based superalloy after high-temperature deformation. The appearance of ferromagnetic ordering in the initially paramagnetic alloy is considered as the formation of magnetic clusters in the material. Surface oxidation is an additional factor changing the magnetic susceptibility, and it occurs locally, in the area with a maximal stress level; however, oxidation is not the only reason for this phenomenon.

The cluster is not a fully disordered nanoscale area of the Nickel-based γ -solid solution. The phenomenon may be associated with superstructural stacking fault defects, all the more so since there is the following correlation: the higher the stress level and the greater the magnetic effect – the more stacking fault defects in a given sample area.

The cluster can be considered as a microscopic area with a long-period structure, for example, with the $D0_{22}$ superlattice. We can suggest that the formation of this long-period phase during deformation is determined by the ordering of the stacking fault defects in the crystal, they being self-arranged during relaxation.

The highly sensitive portable device allows one to measure the stray magnetic fields of local magnetic areas in the material. This technique detects a low content of ferromagnetic inclusions in a paramagnetic matrix. The device can be used successfully both for a quick diagnostics of gas turbine blade damage and for scientific research.

ACKNOWLEDGMENTS

The research was done within the state assignment of FASO of Russia (theme “Crystal” No. 01201463333) supported in part by UB RAS project No. 15-17-2-11.

REFERENCES

1. Zeng Q., Baker I. The effect of local versus bulk disorder on the magnetic behavior of stoichiometric Ni_3Al . *Intermetallics*, 2007, vol. 15, iss.3, pp. 419–427. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.08.010.
2. Takahashi S., Ikeda K.J. The influence of coldworking on magnetic properties in Ni_3Al . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1983, vol. 13, pp. 2169–2174.
3. Yasuda H.Yu., Yanai T., Umakoshi Yu., Takahashi S. Fatigue behavior and magnetic property of $Ni_3(Al, Ti)$ single crystals deformed at high temperatures. *Scripta Materialia*, 2001, vol. 44, pp. 581–586.
4. Baker I., Wu D. Strain-induced ferromagnetism in $L1_2$ compounds. *TSM letters*, 2005, vol. 2, pp. 57–58.

5. Stepanova N.N., Davydov D.I., Nichipuruk A.P., Rigmant M.B., Kazantseva N.V., Vinogradova N.I., Pirogov A.N., Romanov E.P. The structure and magnetic properties of a heat-resistant nickel-base alloy after a high-temperature deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 112, no. 3, pp. 309–317.
DOI: 10.1134/S0031918X11030288.
6. Stepanova N.N., Rigmant M.B., Davidov D.I., Shishkin D.A. Analyze of magnetic properties and structure in Nickel gas turbine blade after operation at forced regime. *Proceedings of Academics World 10th International Conference*, Istanbul, Turkey, 11th December, 2015, pp. 1–4. ISBN 978-93-85832-62-8.
7. Maslenkov S.B. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat-resistant steels and alloys. Reference book]. M., Metallurgiya, 1983, 192 p. (In Russian).
8. Tsukagoshi K., Muyama A., Masada J., Iwasaki Y., Ito E. Operating status of uprating gas turbines and future trend of gas turbine development. *Mitsubishi Heavy Industries. Technical Review*, 2007, vol. 44, no. 4, pp. 1–6.
9. Umakoshi Y., Yasuda H.Y. Observation of lattice defects and nondestructive evaluation of fatigue life in FeAl and Ni₃Al based alloy by means of magnetic measurement. *Materials Science Forum*, 2006, vol. 512, pp. 13–18.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.512.13.
10. Jahangiri M.R., Abedini M. Effect of long time service exposure on microstructure and mechanical properties of gas turbine vanes made of IN939 alloy. *Materials & Design*, 2014, vol. 64, pp. 588–600. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.08.035.
11. Kazantseva N.V., Pilyugin V.P., Zavalishin V.A., Stepanova N.N. Effect of a nanosized state on the magnetic properties of Ni₃(Al, Fe) and Ni₃(Al, Co). *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 3, pp. 243–247.
12. Bhattacharya B., Ray R.K. Deformation behavior of a Ni₃Al (B, Zr) alloy during cold rolling: Part II. Microstructural and textural changes. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, vol. 31 (12), pp. 3011–3021. DOI: 10.1007/s11661-000-0080-8.

**EFFECT OF SINTERING ON THE STRENGTH
 OF IRON-BASED POWDER COMPOSITES**

P. A. Polyakov^{1*}, A. V. Dolmatov², V. L. Kolmykov¹,
 O. V. Romanova², M. N. Zakharov²

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation*

²*Institute of Metallurgy, Ural branch of the Russian Academy of Sciences,
 101 Amundsena St., Ekaterinburg, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: pavel.katsu@gmail.com;
 address for correspondence: 34, ul. Komsomolskaya, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation.
 Tel.: +7 (343) 374 50 51; fax: +7 (343) 374 53 30

The effect of sintering on the mechanical properties of iron-based vanadium-containing powders with various additives is studied. The results of uniaxial compression testing show that specimens made of the powder without additives and compositions with zinc or copper change their shape from cylindrical to barrel-type with increasing pressure, whereas less dense powder specimens with phosphorus collapse. The cylindrical shape of specimens with graphite as an additive remains unchanged. After sintering, the Brinell hardness for the iron powder without additives and the compositions with zinc or copper decreases, and it increases for the powders with phosphorus and those with graphite, particularly for the composition with graphite. Sintered briquettes with graphite have much higher values of Brinell hardness and compressive strength than the other compositions. The compressive yield strength of the investigated billets has been determined.

Keywords: strength, Brinell hardness, sintering, iron powder, compression testing.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.013-023

References

1. *Metally i splavy. Spravochnik* [Metals and Alloys. Reference Book, ed. Yu.P. Solntsev]. St. Petersburg, Professional, 2003, 1062 p. (In Russian).
2. *Material and Powder Properties. Höganäs Handbook for Sintered Components*, Höganäs AB, Sweden, 2013.
3. Andrievsky R.A. *Poroshkovoe materialovedenie* [Powder Material Science]. M., Metallurgiya, 1991, 205 p. (In Russian).
4. Roman O.V., Gabrielov I.P. *Spravochnik po poroshkovoii metallurgii: poroshki, materialy, protsessy* [Handbook of Powder Metallurgy: Powders, Materials, Processes]. Minsk, Belarus, 1988, 175 p. (In Russian).
5. Fedorchenko I.M., Frantsevich I.D., Radomyselsky I.D., Kovalchenko M.S. *Poroshkovaya metallurgiya: materialy, svoystva, oblast primeneniya. Spravochnik* [Powder metallurgy. Materials, Properties, Application. Reference Book]. Kiev, Naukova Dumka, 1985, 624 p. (In Russian).
6. Polyakov P.A., Kolmykov V.L., Polyakov A.P. A study of extrusion of composite materials based on vanadium-containing iron powder. *Kuznechnoshtampovochnoe proizvodstvo. Obrabotka metallov davleniem*, 2013, no. 5, pp. 14–18. (In Russian).
7. Zalazinsky G.G., Shchennikova T.L., Zalazinsky G.G. (Jr.), Mitrofanov V.Ya. The properties of powder mixtures and materials based on iron with the addition of iron-phosphorus powder. *Perspektivnye Materialy*, 2013, no. 10, pp. 41–46. (In Russian).
8. Savintsev P.P., Ryabova R.F. Effect of the particle size of pulverized iron powders and molding pressure on the properties of powder materials. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2004, no. 2, pp. 78–83. (In Russian).

9. Chaurasia S.K., Prakash U., Misra P.S., Chandra K. Development of P/M Fe–P soft magnetic materials. *Bull. Mater. Sci.*, 2012, vol. 35, no. 2, pp. 191–196. DOI: 10.1007/s12034-012-0272-z.
10. Oglezneva S.A., Mikhailov A.O., Zubko I.Y. Influence of Carbon on the Formation of Structure during Mechanical Alloying and Sintering of Powder Steels. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 283–289. DOI: 10.3103/S1067821208040147.

Подана в журнал: 03.02.2017
УДК 621.762
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.013-023

ВЛИЯНИЕ СПЕКАНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

П. А. Поляков^{1*}, А. В. Долматов², В. Л. Колмыков¹,
О. В. Романова², М. Н. Захаров²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34,
Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Амундсена, д. 101,
Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: pavel.katsu@gmail.com;
адрес для переписки ул. Комсомольская, 34, 620049, Екатеринбург, Российская Федерация.
Телефон: +7 (343) 374–50–51; факс: +7 (343) 374–53–30

Исследовано влияние спекания на прочностные свойства образцов из ванадийсодержащего порошка железа с различными добавками. По результатам испытаний на осевое сжатие показано, что образцы из исходного порошка, составов с добавкой цинка или меди с ростом давления меняли форму с цилиндрической на бочкообразную, менее плотные образцы из порошка с фосфором разрушились. Образцы из порошка с графитом в процессе нагружения не меняли цилиндрическую форму. После спекания твердость по Бринеллю для исходного порошка железа, составов с добавкой цинка или меди уменьшается, для порошков с фосфором и графитом, наоборот, увеличивается, особенно для состава с графитом. Брикетты с добавкой графита после спекания характеризуются гораздо более высокими значениями твердости по Бринеллю и прочностью на сжатие по сравнению с остальными составами. Определен предел текучести при сжатии исследованных образцов.

Ключевые слова: прочность, твердость по Бринеллю, спекание, порошок железа, испытание на сжатие.

1. Введение

В связи с низкой прочностью и твердостью спеченного железа для повышения его механических свойств в железный порошок при приготовлении смеси вводят легирующие добавки (фосфор, медь, хром и др.), спеченные изделия подвергают химико-термической обработке. Также порошки на основе железа часто легируются углеродом в виде графита, сажи или чугунного порошка, в результате спеченное железо приобретает способность закаливаться, значительно повышается его твердость и прочность [1]. Наиболее распространен метод введения в порошковую смесь графита. Повышение прочности спеченных образцов на основе железа с добавками меди, цинка, фосфора, углерода отмечено в [2]. Порошки железа, легированные фосфором, являются основой для магнитомягких материалов [3, 4, 5], которые в основном закупаются за рубежом (фирма-производитель Hünanäs AB) [2]. Одним из отраслевых потребителей порошковой металлопродукции является автомобилбная промышленность. Так, европейский автомобиль содержит в среднем 7,5 кг деталей из металлических порошков, североамериканский – 16 кг. Прирост веса металлопорошковых деталей в автомобилях прогнозируется на уровне 3,7 % в год.

Для исследований выбраны порошковые композиции, полученные механической активацией ванадийсодержащих порошков железа в смеси с Zn, Cu, Fe-P, C в количестве

1,5 мас. % на измельчителе вибрационном ИВ-микро. Шихты на основе порошка железного были получены в институте металлургии УрО РАН и имели следующий химический состав, мас. %: 0,027 С; 0,160 Si; 0,144 Mn; 0,266 V; 0,530 O₂; Fe – основа. Порошок железо-фосфор имел следующий химический состав, мас. %: 25,0 P; 4,1 Si; 6,1 Mn; Fe – основа.

Данные о гранулометрическом составе и морфологических свойствах исходных порошков получены на анализаторе частиц по размерам и форме CAMSIZER-XT в институте металлургии (ИМЕТ) УрО РАН (для анализа графита использован прибор Horiba) и приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Данные о гранулометрическом составе и морфологии порошков

Порошок	d_{cp} , мкм	$SPHT_{cp}$	$Symm_{cp}$	b/l_{cp}
Железо (фракция менее 315 мкм)	142	0,616	0,843	0,700
Железо (фракция менее 160 мкм)	108	0,571	0,859	0,712
Медь электролитическая	39,6	0,600	0,867	0,664
Цинк распыленный	9,5	0,847	0,887	0,747
Железо-фосфор распыленный	24,1	0,747	0,893	0,733
Графит карандашный	44,9	–	–	–

Примечание. d_{cp} , мкм – медианный диаметр (размер частиц менее 50 % пробы);
 $SPHT_{cp}$ – среднее значение коэффициента сферичности частиц;
 $Symm_{cp}$ – среднее значение коэффициента симметричности частиц;
 b/l_{cp} – среднее значение соотношения ширины и длины частиц.

2. Постановка задачи

Образцы для исследования прочностных характеристик изготовлены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН, на универсальной гидравлической машине Tinius Olsen Super L60, имеющей следующие характеристики: максимальное усилие 300 кН; размеры рабочей зоны: высота – 737 мм, ширина – 356 мм; скорость подвижной траверсы от 0 до 76 мм/мин.

Навески порошка массой 8 г брикетировали односторонним прессованием в пресс-форме диаметром 9,6 мм при комнатной температуре и при давлении прессования 600–700–800 МПа. Получены брикеты высотой 17–18 мм с относительной плотностью $\rho_{отн} \approx 0,77 \div 0,91$. Плотность образцов определяли по стандартной методике (ГОСТ 18898-89). Относительную плотность $\rho_{отн}$ определяли как отношение фактической плотности прессовок к теоретической, которую вычисляли исходя из состава порошковой композиции по правилу смесей. Спекание проводили в вакууме 10^{-3} МПа в вакуумной электропечи сопротивления камерного типа СНВЭ-2.4.2/16И2 в ИМЕТ УрО РАН по режиму: нагрев в течение 1 ч, выдержка при температуре 1150 °С в течение 2 часов, охлаждение с печью до температуры 200 °С. Обозначим прессовки следующим образом: П1 – исходный железный порошок; П2 – Fe + 1,5 % Zn; П3 – Fe + 1,5 % Cu; П4 – Fe + 1,5 % (Fe-P); П5 – Fe + 1,5 % С.

На рис. 1 представлены результаты испытаний неспеченных брикетов на осевое сжатие. При осевом сжатии напряжение, при котором в образце возникает трещина, определяется по формуле:

$$\sigma_{сж} = 4P/\pi D^2,$$

где P – усилие к моменту начала разрушения образца; D – диаметр образца.

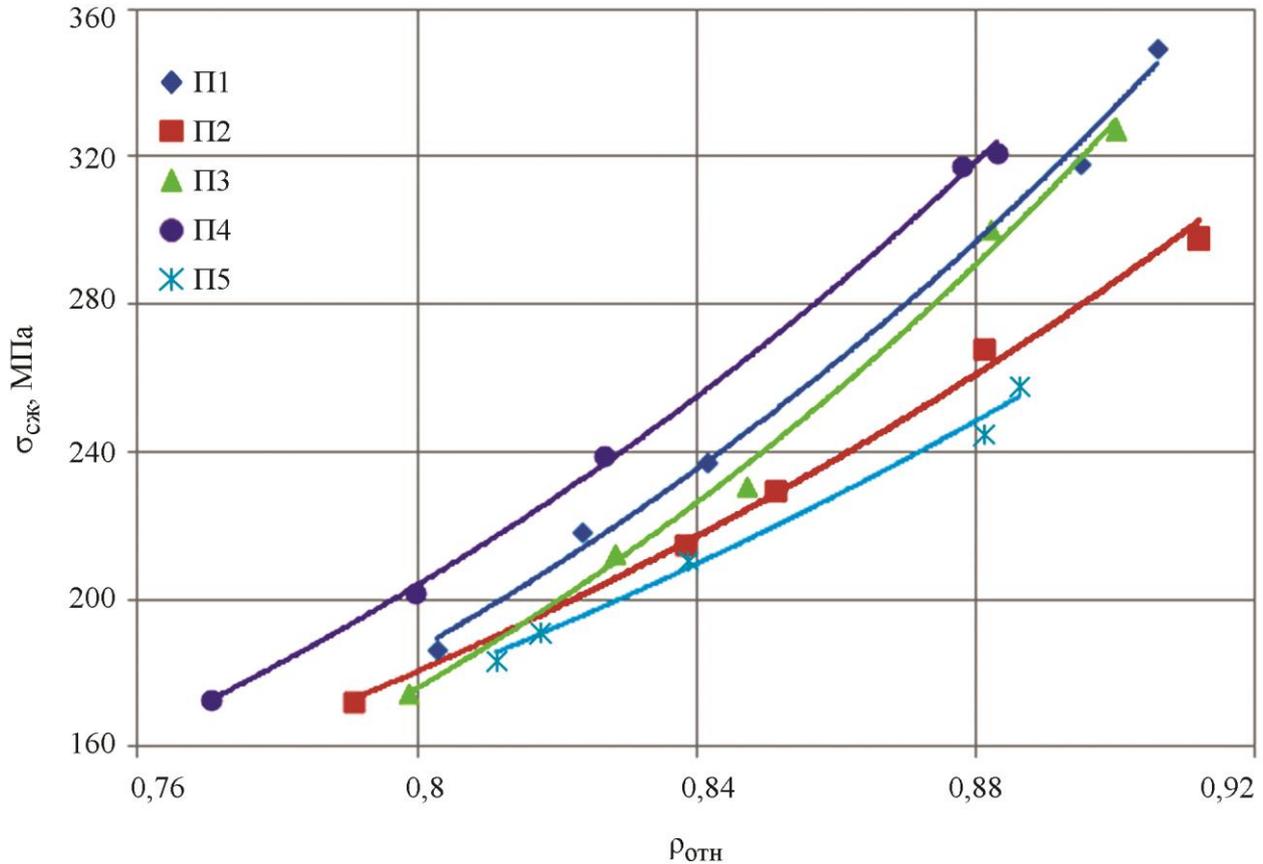


Рис. 1. Зависимость напряжения при возникновении трещины от плотности при осевом сжатии

Видим, что наибольшей прочностью при осевом сжатии обладает порошок П4 (с фосфором). Несколько менее прочными являются исходный порошок (П1) и порошок с добавкой меди (П3). Что касается порошков с добавкой цинка и графита (П2 и П5), при плотности $\rho_{отн} \approx 0,8 \div 0,82$ их прочность при осевом сжатии незначительно отличается от прочности остальных композиций, при этом с увеличением плотности величина $\sigma_{сж}$ для указанных порошков растет медленнее, чем для П1, П3 и П4.

Исследования прочности на сжатие спеченных образцов различной плотности выполнены на прессовках различной плотности на машине ВТ1-FR050THW/A1K (ЦКП «Урал-М», ИМЕТ), возможное максимальное усилие 50 кН, ход траверсы не более 7,5–8,0 мм. Процесс прекращался при достижении хотя бы одним из указанных показателей предельного значения. Зависимости *усилие–перемещение траверсы* для образцов различной плотности показаны на рис. 2. Для образцов из составов П1–П3 процесс заканчивался при достижении предельного перемещения траверсы. Для образцов из порошка П5, а также образцов из порошка П4 с максимальной плотностью процесс прекращался при достижении максимальной нагрузки, при этом перемещение траверсы составляло около 2 мм (рис. 2).

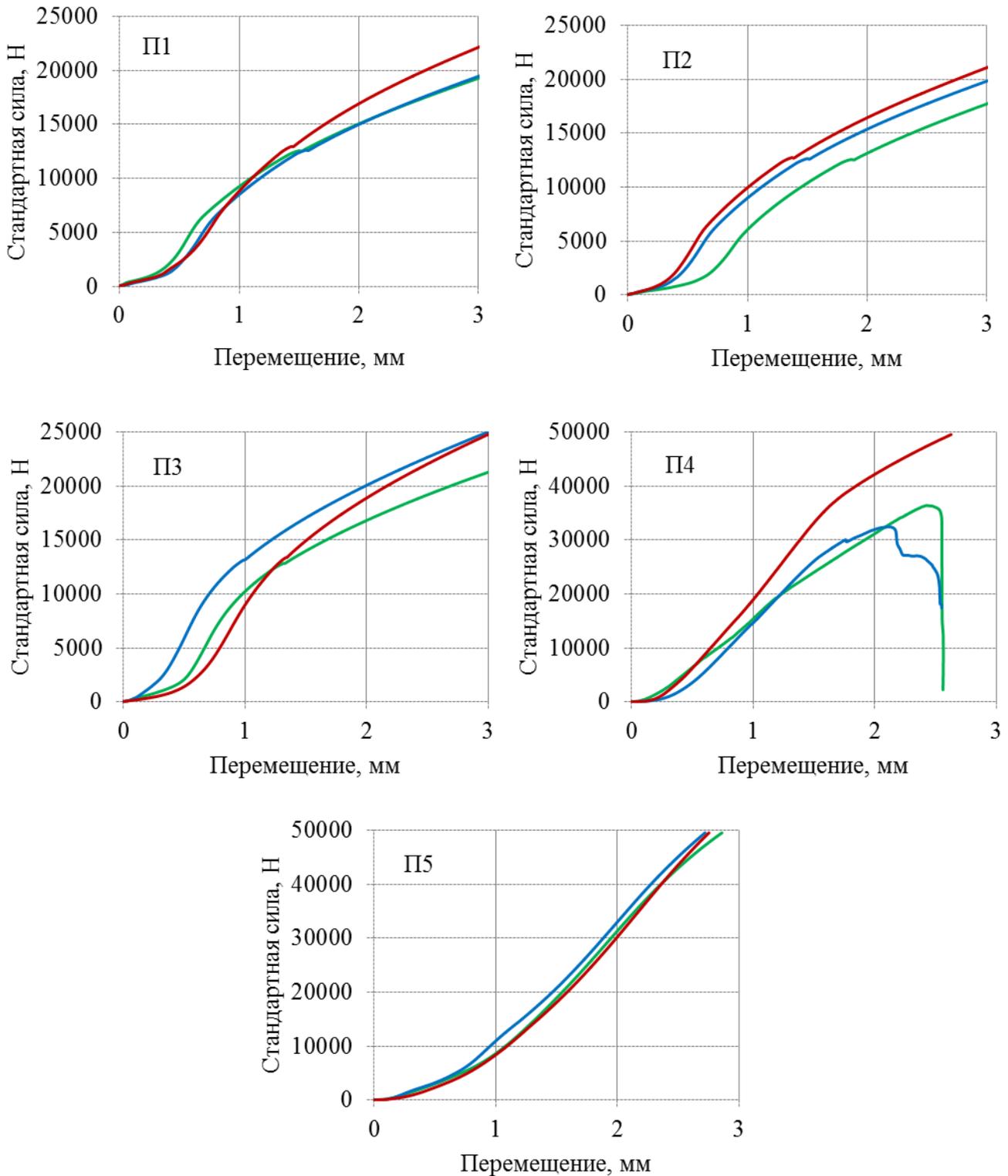


Рис. 2. Зависимости *усилие–перемещение траверсы* при осевом сжатии спеченных брикетов (по составам). Зеленая кривая соответствует образцам, изготовленным при давлении 600 МПа, синяя кривая – 700 МПа, красная кривая – 800 МПа

3. Обсуждение результатов

Образцы из порошков П1–П3 с ростом давления меняли форму с цилиндрической на бочкообразную (рис. 3). Менее плотные образцы из порошка П4 (с фосфором) разрушились

(рис. 2). При этом образцы из порошка П5 (с графитом) в процессе нагружения практически не меняли цилиндрическую форму независимо от исходной плотности.

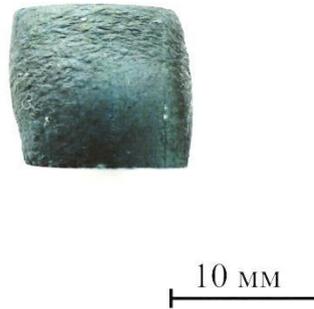


Рис. 3. Спеченный образец из порошка П3 после сжатия

Интерес представляют данные по пределу текучести $\sigma_{0,2}$, представленные на рис. 4. Видим, что наименьшие значения $\sigma_{0,2}$ получены для порошка П2 (с цинком). При этом для порошка П5 с увеличением плотности даже при максимальном усилии 50 кН пластическая деформация не достигала уровня 0,2 %, и ее невозможно было зафиксировать (поэтому на рис. 4 только одна экспериментальная точка). В данном случае образцы деформировались практически только упруго. В то же время образцы из порошка П4 (с фосфором), имея гораздо более высокое значение $\sigma_{0,2}$ по сравнению с порошками П1–П3 (рис. 4), частично разрушились. Вероятно, это связано с тем, что и после спекания этот состав являлся менее пластичным по сравнению с порошками П1–П3.

Коэффициенты аппроксимации для формулы $\sigma_{0,2} = K \cdot \exp(m\rho_{\text{отн}})$ представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Коэффициенты для расчета $\sigma_{0,2}$ спеченных брикетов

Порошок	K , МПа	m	R^2
П1	0,0833	8,878	0,996
П2	34,685	1,472	0,938
П3	5,899	4,045	0,973
П4	9,614	4,886	0,913

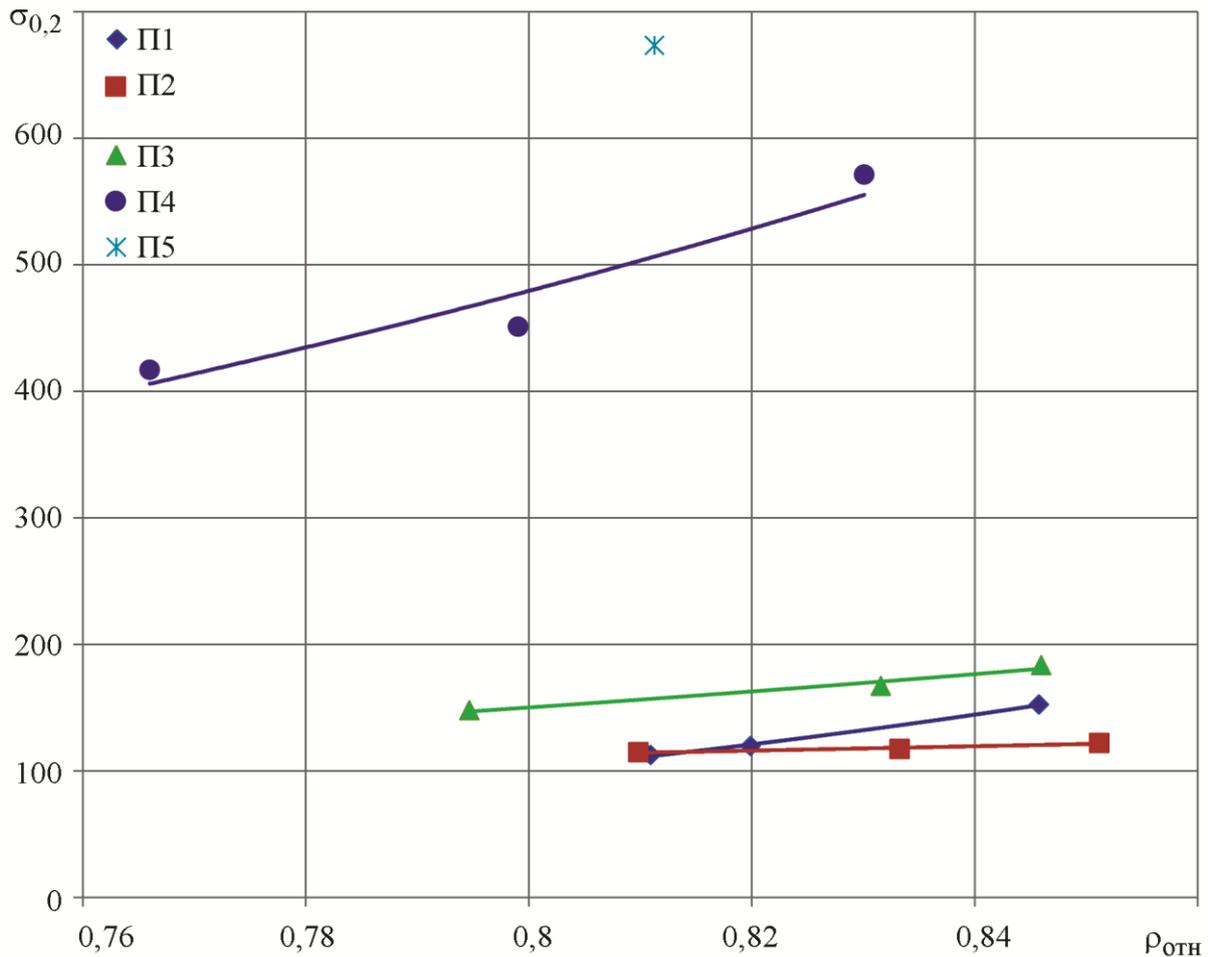


Рис. 4. Зависимость $\sigma_{0,2}$ спеченных прессовок от плотности

При анализе результатов измерения твердости учтено, что плотность по высоте брикета (а значит и твердость) распределена неравномерно [6], поэтому рассматривали средние величины между значениями НВ для верхней и нижней части брикета (отклонение крайних значений от среднего в пределах 5 %). На рис. 5 представлены результаты измерений величины НВ для исследованных образцов до спекания. Показано, что максимальные значения НВ получаются для порошка П4, минимальны для порошка П5 (примерно до уровня $\rho_{отн} < 0,88$).

После спекания величина НВ для всех исследованных композиций меняется (рис. 6). Для составов П1–П3 видим уменьшение твердости после спекания, тогда как для составов П4 и П5, наоборот, ее увеличение, причем существенное, особенно для состава П5 (рис. 5 и 6). Заметим, что максимальное усилие при испытаниях на машине ВТ1-FR050ТНВ/А1К, равное 50 кН, для исследованных образцов соответствует давлению порядка 700 МПа, что говорит о высоком уровне сопротивления сжатию исследованных композиций.

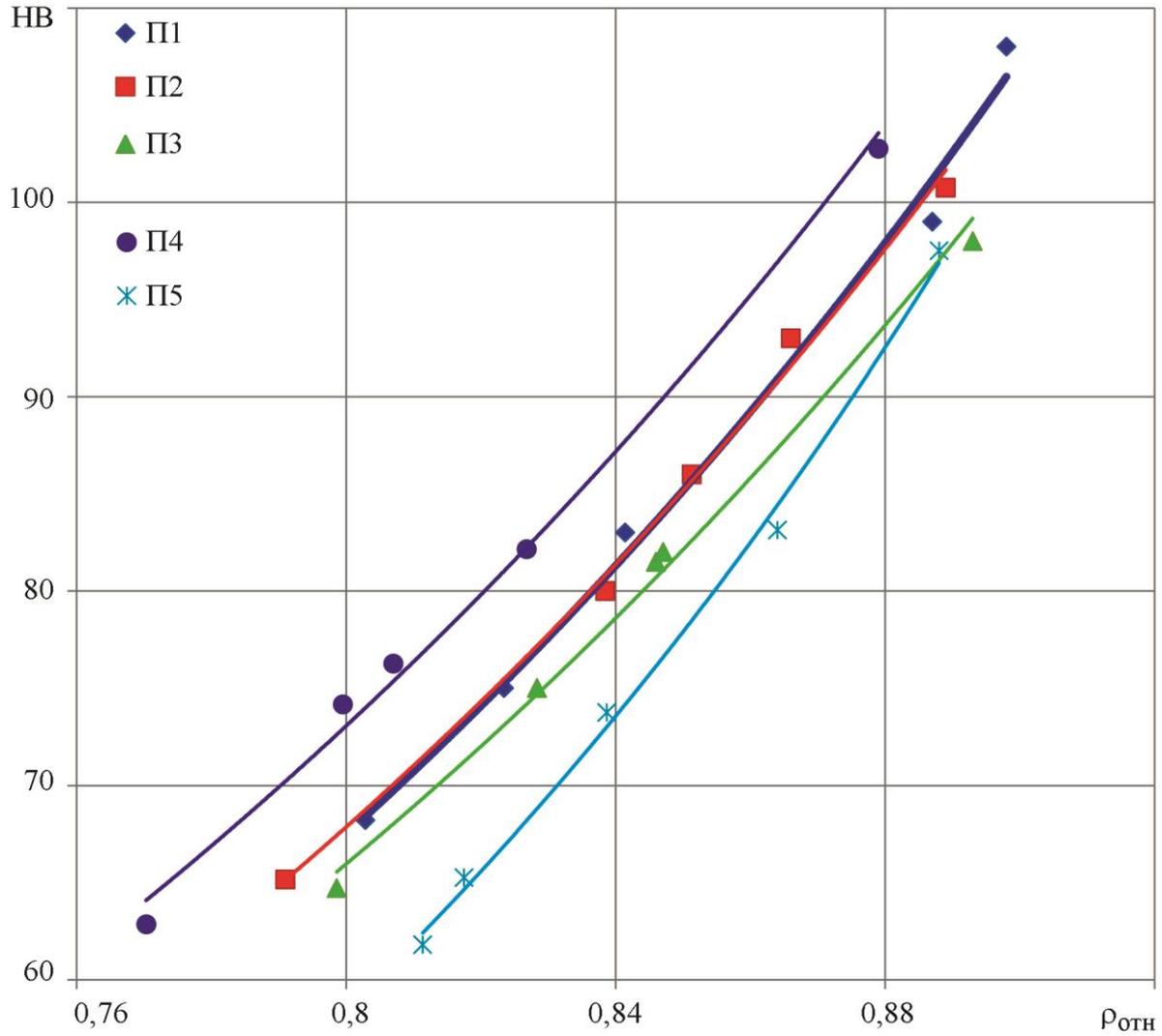


Рис. 5. Зависимость твердости HB от плотности брикетов до спекания

Коэффициенты для расчета HB по формуле $HB = K \cdot \exp(m\rho_{отн})$ представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Коэффициенты для расчета HB спеченных брикетов

Порошок	K	m	R^2
П1	2,5588	3,836	0,960
П2	10,319	2,041	0,999
П3	10,205	2,392	0,993
П4	119,3	0,742	0,982
П5	$3 \cdot 10^{-6}$	21,67	0,999

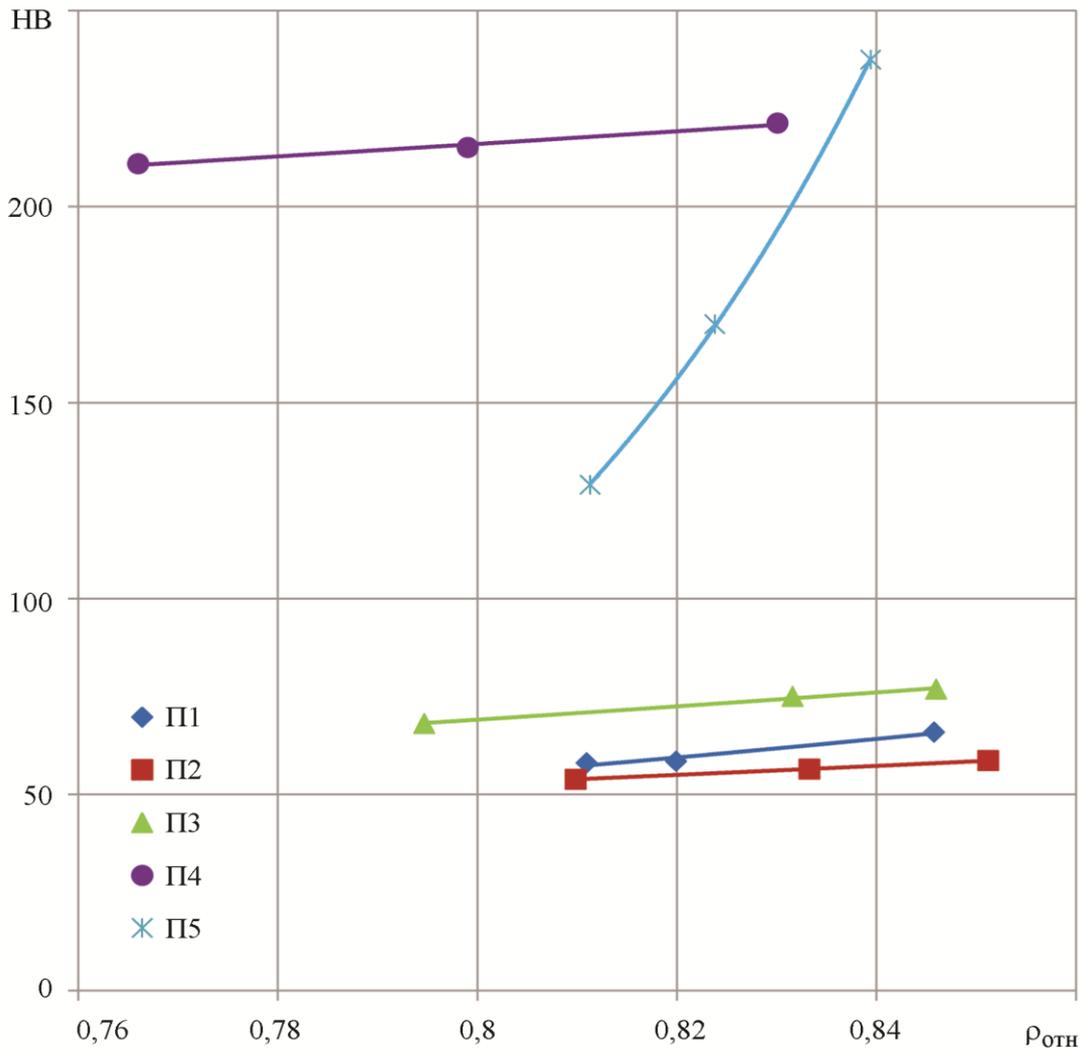


Рис. 6. Зависимость твердости HB от плотности прессовок после спекания

В целом результаты, представленные на рис. 5 и 6, качественно коррелируют с экспериментальными данными из литературы. Количественное сравнение в данном случае затруднительно ввиду различия состава материалов, рассмотренных в статье и исследованных другими авторами.

Так, согласно данным работы [8] твердость HB прессовок из монофракционных порошков железа после спекания уменьшается. Это, по мнению авторов, обусловлено снижением напряжений и рекристаллизацией. В соответствии с работой [9] при изменении содержания фосфора в порошке железа с 0,3 % до 0,8 % твердость HB увеличивается примерно на 20 % после горячего прессования или после горячей прокатки с последующим отжигом [7]. Значительное увеличение твердости HB после спекания при добавлении к порошку железа углерода отмечается в работе [4]. В работе [10] приведены зависимости в железном порошке твердости HB для спеченных образцов из порошка ПЖРВ в зависимости от добавки углерода 0,5–2 %. Причем зависимость немонотонна, максимальное значение достигается при содержании углерода 1 %.

4. Выводы

1. Экспериментально исследован процесс прессования и выполнена оценка изменения прочностных свойств образцов из ванадийсодержащих порошков железа с добавками Zn, Cu, Fe-P, C в количестве 1,5 мас. % после спекания.

2. По результатам испытаний, неспеченных прессовок на осевое сжатие наиболее прочными являются брикеты из порошка железо–фосфор, наименее – из порошка с графитом. Испытания на осевое сжатие спеченных образцов при максимальной нагрузке 50 кН показали, что образцы из исходного порошка, составов с добавкой цинка или меди с ростом давления меняли форму с цилиндрической на бочкообразную. Менее плотные образцы из порошка с фосфором разрушились. При этом образцы из порошка с графитом в процессе нагружения практически не меняли цилиндрическую форму независимо от исходной плотности.

3. Максимальная твердость по Бринеллю для неспеченных прессовок достигается для порошка с фосфором, а минимальная – для порошка с графитом. После спекания величина НВ для исходного порошка, составов с добавкой цинка или меди уменьшается, тогда как для порошков с фосфором и с графитом, наоборот, увеличивается, причем существенно, особенно для состава с графитом. Брикеты с добавкой графита после спекания характеризуются гораздо более высокими значениями твердости по Бринеллю и прочностью на сжатие по сравнению с остальными составами.

4. Определен предел текучести $\sigma_{0,2}$ при сжатии. Наименьшие значения получены для порошка с цинком. Для состава с графитом при максимальном усилии 50 кН пластическая деформация не достигала уровня 0,2 %, ее невозможно было зафиксировать, образцы деформировались практически только упруго. При этом образцы из порошка с железо–фосфором, имея гораздо более высокое значение $\sigma_{0,2}$ по сравнению с образцами из исходного порошка и составов с добавками меди и цинка, частично разрушились.

Литература

1. Металлы и сплавы : справочник / под ред. Ю. П. Солнцева. – СПб. : Професионал, 2003. – 1062 с.
2. Material and Powder Properties. Höganäs Handbook for Sintered Components. – Höganäs AB, Sweden, 2013.
3. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. – М. : Metallurgia, 1991. – 205 с.
4. Роман О. В., Габриелов И. П. Справочник по порошковой металлургии: порошки, материалы, процессы. – Минск : Беларусь, 1988. – 175 с.
5. Порошковая металлургия: материалы, технология, свойства, область применения : справочник / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысельский, М. С. Ковальченко. – Киев : Наукова думка, 1985. – 624 с.
6. Поляков П. А., Колмыков В. Л., Поляков А. П. Исследование процесса прессования композиционных материалов на основе ванадийсодержащего порошка железа // КИШП. ОмД. – 2013. – № 5. – С. 14–18.
7. Свойства порошковых смесей и материалов на основе железа с добавкой порошка железо-фосфор / Г. Г. Залазинский, Т. Л. Щенникова, Г. Г. Залазинский (мл.), В. Я. Митрофанов // Перспективные материалы. – 2013. – № 10. – С. 41–46.
8. Савинцев П. П., Рябова Р. Ф. Влияние размера частиц распыленных железных порошков и давления формования на свойства порошковых материалов // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 2. – С. 78–83.
9. Development of P/M Fe-P soft magnetic materials / S. K. Chaurasia, U. Prakash, P. S. Misra, K. Chandra // Bull. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 35, no 2. – P. 191–196. – DOI: 10.1007/s12034-012-0272-z.
10. Oglezneva S. A., Mikhailov A. O., Zubko I. Y. Influence of Carbon on the Formation of Structure during Mechanical Alloying and Sintering of Powder Steels // Russian Journal of Non-ferrous Metals. – 2008. – Vol. 49, no. 4. – P. 283–289. – DOI: 10.3103/S1067821208040147

**STUDYING EPOXY RESIN REINFORCED WITH SILICA DIOXIDE
 NANOPARTICLES BY MICROINDENTATION**

S. V. Smirnov¹, E. O. Smirnova¹, I. A. Veretennikova^{1*}, V. M. Fomin²,
 A. A. Filippov², T. A. Brusentseva²

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation*

²*Federal State Budgetary Institution of Science
 Institute of Theoretical and Applied Mechanics. S.A. Khristianovich
 of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
 Novosibirsk, Russian Federation*

*Corresponding autor. E-mail: irincha@imach.uran.ru;
 address for correspondence: 34, ul. Komsomolskaya, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation;
 tel.: +7 (343) 375 35 96; fax: +7 (343) 374 53 30

The Primer 204 epoxy resin with different contents of silica dioxide nanoparticles is investigated by microindentation. The effect of loading time and particles distribution inside the polymer matrix on Martens hardness is examined. The creep of epoxy resin at various hold times is investigated. A quantitative relation of the micromechanical properties to the volume content of silica dioxide nanoparticles is established. The processed experimental data has demonstrated that the test material exhibits viscous properties manifested in the presence of creep.

Key words: epoxy resin, silicon dioxide nanoparticles, creep, microindentation.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.024-035

References

1. Jumahata A., Soutisb C., Abdullaha S.A., Kasolanga S. Tensile properties of nano-silica/epoxy nanocomposites. *International Symposium on Robotics and Intelligent Sensors 2012 (IRIS 2012) Procedia Engineering*, 2012, vol. 41, pp. 1634–1640.
2. Starkova O., Buschhorn S.T., Mannov E., Schulte K., Aniskevich A. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites. *Composites: Part A*, 2012, vol. 43, pp. 1212–1218. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015.
3. Jia Yu, Peng Ke, Gong Xing-long, Zhang Zhong. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *International Journal of Plasticity*, 2011, vol. 27, pp. 1239–1251. DOI: 10.1016/j.ijplas.2011.02.004
4. Sherif H. Aboubakr, Usama F. Kandil, Mahmoud Reda Taha. Creep of epoxy–clay nanocomposite adhesive at the FRPinterface: A multi-scale investigation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, vol. 54, pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.04.003.
5. Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 67, pp. 1–94. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.
6. Oliveira G.L., Costa C.A., Teixeira S.C.S., Costa M.F. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Polymer Testing*, 2014, vol. 34, pp. 10–16. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.006.
7. Fascea L.A., Seltzer R., Frontini P.M. Depth sensing indentation of organic–inorganic hybrid coatings deposited onto a polymeric substrate. *Surface & Coatings Technology*, 2012, vol. 210, pp. 62–70. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.064.
8. Ngan A.H.W., Wang H.T., Tang B., Sze K.Y. Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation. *International Journal of Solids and Structures*, 2005, vol. 42, nos. 5–6, pp. 1831–1846. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2004.07.018.

9. Brusentseva T.A., Filippov A.D., Fomin V.D., Smirnov S.V., Veretennikova I.A. Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them. *Mechanics of Composite Materials*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 531–538. DOI: 10.1007/s11029-015-9523-6.
 10. GOST R 8.748-2011 (ISO 14577–1:2002). *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Metally i splavy. Izmerenie tverdosti i drugikh kharakteristik materialov pri instrumentalnom indentirovanii. Ch. 1. Metod ispytaniy. Vved. 2013-05-01* [State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Metals and Alloys. Measurement of Hardness and Other Material Characteristics in Instrumented Indentation. Part 1. Test Method. Intro. 2013-05-01]. M., Standartinform Publ., 2013, 24 p. (In Russian).
 11. Rabotnov Yu.N. *Polzuchest elementov konstruktsiy* [Creep of Structural Elements]. M., Nauka Publ., 1966, 752 p. (In Russian).
 12. Malinin N.N. *Prikladnaya teoriya plastichnosti i polzuchesti* [Applied Theory of Plasticity and Creep]. M., Mashinostroenie Publ., 1975, 400 p. (In Russian).
 13. Fischer-Cripps A.C. A simple phenomenological approach to nanoindentation creep. *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 385, iss. 1–2, pp. 74–82. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.070.
 14. Natsik V.D., Fomenko L.S., Lubenets S.V. Investigation of the creep and glass transition of elastomers by the microindentation method: Epoxy resin and related nanocomposites. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 5, pp. 1020–1033. DOI: 10.1134/S1063783413050260.
- Birger I.A., Mavlyutov R.R. *Soprotivlenie materialov. Uchebnoe posobie* [Strength of Materials. Tutorial]. M., Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit. Publ., 1986, 560 p. (In Russian).

Подана в журнал: 17.02.2017
УДК 620.178.152.341.4:620.178.156
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.024-035

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, УПРОЧНЕННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

С. В. Смирнов¹, Е. О. Смирнова¹, И. А. Веретенникова^{1*}, В. М. Фомин²,
А. А. Филиппов², Т. А. Брусенцева²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Российская Федерация

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: igincha@imach.uran.ru;
адрес для переписки: 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация;
тел.: +7 (343) 375-35-96; факс: +7 (343) 374-53-30

Методом микроиндентирования исследована эпоксидная смола Праймер 204 с содержанием наполнителя (1,2, 2 и 3,5 об. %) из наночастиц диоксида кремния Таркосил Т-20. Изучено влияние продолжительности нагрузки и времени выдержки под нагрузкой на твердость по Мартенсу и ползучесть при микроиндентировании в зависимости от содержания наполнителя. Показано, что вязкоупругая трехзвенная модель Фойгта достаточно точно описывает деформацию ползучести исследованных материалов на стадии выдержки под нагрузкой. Получены эмпирические коэффициенты модели для образцов эпоксидной смолы с разным содержанием наполнителя.

Ключевые слова: эпоксидная смола, наночастицы диоксида кремния, ползучесть, микроиндентирование

1. Введение

Эпоксидная смола является одной из разновидностей синтетических смол. В чистом виде она не применяется, а приобретает все свои качества при смешивании с отвердителем и завершении реакции полимеризации. Эпоксидные смолы обладают устойчивостью к воздействию кислот, галогенов, щелочей, растворяются в ацетоне и сложных эфирах без образования пленки. Кроме того, они характеризуются высокой прочностью клеевого соединения, минимальной усадкой, незначительной влагопроницаемостью в отвержденном виде, высокой устойчивостью к абразивному износу. Все эти особенности способствовали широкому распространению эпоксидных материалов в качестве основы для адгезивов при изготовлении композитных материалов, покрытий, герметиков, материалов для внутренней и наружной отделки зданий, пропитки для повышения прочности и гидроизоляции пористых материалов и др. Перспективным направлением повышения эксплуатационных характеристик **эпоксидных смол** является использование добавок-модификаторов различной природы. В результате получается гетерогенный материал, представляющий собой сочетание разнородных компонентов, один из которых образует матрицу (связующее), а другой (наполнитель) обладает высокой прочностью и определенными функциональными свойствами.

При определении возможности применения эпоксидной смолы при изготовлении конкретных изделий необходимо знать ее механические свойства. Теоретические исследования на микро- и макромасштабных уровнях прочностных и упругих свойств полимерных мате-

риалов при наличии добавок проводятся с использованием методов механики сплошных сред, позволяющих описывать как поведение микрообъемов, так и элементов конструкций. Свойства модифицированных полимеров на макромасштабном уровне обычно определяются разработчиками этих материалов в стандартных образцах, подвергаемых испытаниям на растяжение, сжатие, кручение и изгиб [1–4]. Подобный подход технически сложно применить для определения механического поведения материала на микромасштабном уровне, поэтому перспективным является использование метода индентирования [5–6]. Экспериментальные данные обрабатывают с помощью различных методик и получают информацию, пригодную для проведения прочностных расчетов [7, 8 и др.]. В настоящей работе показана возможность применения метода индентирования для изучения локальных механических свойств модифицированной эпоксидной смолы с различным содержанием упрочняющих наночастиц диоксида кремния.

2. Материал и оборудование

Исследовали эпоксидную смолу Праймер 204 с объемным содержанием 1,2, 2 и 3,5 % добавки диоксида кремния – Таркосил Т-20. Образцы были изготовлены в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН и Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. В работе [9] были получены исходные данные о влиянии технологии изготовления образцов на их механические свойства. В образцах связующей является эпоксидная смола Праймер-204, характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики эпоксидной смолы Праймер-204

Название связующего	Праймер-204
Вязкость при 20 °С, МПа·с	610
Отвердитель	Полиаминный отвердитель
Плотность кг/м ³	1100
Соотношение компонентов смеси	1:2
Время высыхания при t = 20°, ч	15
Цвет	Белый

В качестве наполнителя для гетерогенного материала был использован нанопорошок диоксида кремния SiO₂ марки Таркосил Т-20 (табл. 2). На рис. 1, полученном на электронном сканирующем микроскопе, видно, что перед изготовлением смеси наполнитель имеет вид агломератов преимущественно в форме неправильных глобулей.

Таблица 2 – Характеристики нанопорошка диоксида кремния Таркосил Т-20

Тип наполнителя	Удельная площадь поверхности, 10 ³ м ² /кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Размер агломератов, мкм	Цвет
Таркосил Т-20	135	60–70	5–7	Белый

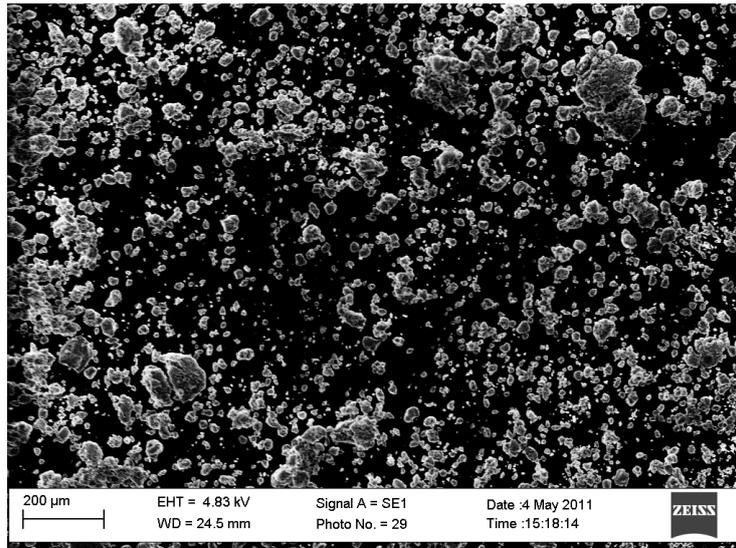


Рис. 1. Частицы Таркосила Т-20

Определение микротвердости проводили с использованием автоматизированной системы для измерения микротвердости FISCHERSCOPE HM2000 XYm (рис. 2). Согласно паспорту прибора, диапазон измерения твердости составляет 0,001–120000 Н/мм², точность задания нагрузки составляет 4 мг, перемещения измеряются с точностью 0,1 нм. Погрешность определения микротвердости составляет 2 % от измеряемой величины. Скорость подвода индентора 2 мкм/с. Диапазон нагрузок при испытании 1–2000 мН. Первичную обработку результатов испытаний осуществляли с помощью программного обеспечения прибора WIN-HCU. В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду Виккерса с ужесточенными требованиями к геометрии.

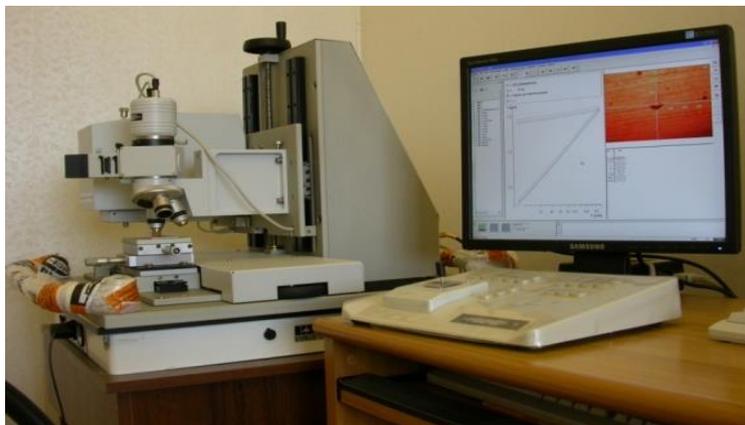


Рис. 2. Система для измерения микротвердости FISCHERSCOPE HM2000 XYm

В качестве характеризующего параметра была выбрана твердость *HM* по шкале Мартенса. При измерении *HM* учитывают пластическую и упругую деформации, так что данное значение твердости можно вычислить для широкого круга материалов. Твердость по Мартенсу [10] определяется как отношение текущей величины испытательной нагрузки *F* к площади поперечного сечения *A_s* индентора на расстоянии *h* (глубина внедрения индентора) от вершины и рассчитывается по формуле

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} = \frac{F}{26,43h^2} \quad (1)$$

3. Экспериментальные исследования и их результаты

Индентирование проводили после отвердевания, на поверхности образца, не подвергнутой механическим воздействиям, что обеспечило отсутствие влияния дополнительной обработки на механические свойства исследуемых материалов. Испытания проводились при температуре 297 ± 2 К.

Для осуществления индентирования использовали два режима нагружения – треугольный и трапецидальный (рис. 3). При треугольном режиме нагружения (рис. 3, а) происходит линейный рост нагрузки и разгрузки с заданным постоянным временем. Трапецидальный режим нагружения (рис. 3, б) характеризуется различным временем выдержки t_b под нагрузкой в сочетании с постоянным временем нагружки t_n и разгрузки t_p .

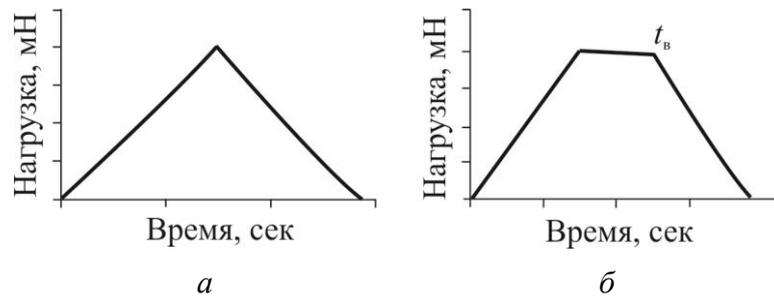


Рис. 3. Режимы нагружения: а – треугольный, б – трапецидальный

Существенной технической проблемой при изготовлении полимерных композитов, модифицированных различными частицами, является равномерное распределение наполнителя. В первой серии экспериментов провели оценку степени равномерности распределения твердости на поверхности образца. Для этого проводили многократное индентирование по треугольному режиму нагружения (рис. 3, а) в случайно выбранных местах поверхностей при максимальном усилии 500 мН и времени $t_n = t_p = 20$ с для всех исследуемых материалов. На рис. 4 в качестве примера полученных результатов приведены диаграммы нагружения для образца с содержанием упрочняющей добавки 1,2 об. %. Видно, что разные диаграммы нагружения совпадают без значительных смещений. Аналогичная картина наблюдается и для образцов с другим содержанием SiO_2 . В табл. 3 приведены значения полученных твердостей по Мартенсу для 5 отдельных измерений. На основании проведенных тестов установлено, что разброс в значениях твердости материала для каждого образца остается в пределах 2 %, что свидетельствует о достаточно равномерном распределении частиц в полимерной матрице.

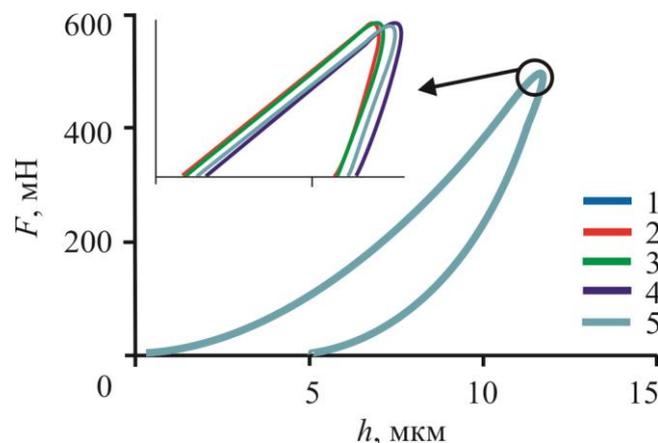


Рис. 4. Диаграммы индентирования при одинаковых условиях для образца с содержанием наночастиц диоксида кремния 1,2 %, полученные в 5 испытаниях

Таблица 3 – Значения твердости *HM* для образцов с разным содержанием SiO₂

Содержание SiO ₂ , об. %	Номер испытания					Среднее значение <i>HM</i> , Н/мм ²
	1	2	3	4	5	
1,2	138,69	139,75	139,59	137,97	138,62	138,92
2,0	136,27	135,54	136,86	136,58	136,35	136,32
3,5	136,84	135,36	135,93	134,76	133,81	135,34

Во второй серии экспериментов исследовали влияние продолжительности цикла нагрузки на твердость. Испытания проводили с использованием треугольного режима нагружения (рис. 3, *a*). Максимальная нагрузка при всех испытаниях составляла 500 мН, а время нагрузки составляло 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, и 100 с. На рис. 5 (*a–в*) приведены значения твердости *HM* в зависимости от времени нагрузки t_n для образцов с разным содержанием наполнителя. В диапазоне t_n от 1 до 50 с материал проявляет вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки со 152 до 129 Н/мм², со 155 до 133 Н/мм² и со 158 до 135 Н/мм² для образцов с содержанием 1,2, 2,0 и 3,5 об. % наполнителя, соответственно. Дальнейшее увеличение времени t_n оказывает незначительное влияние на величину твердости.

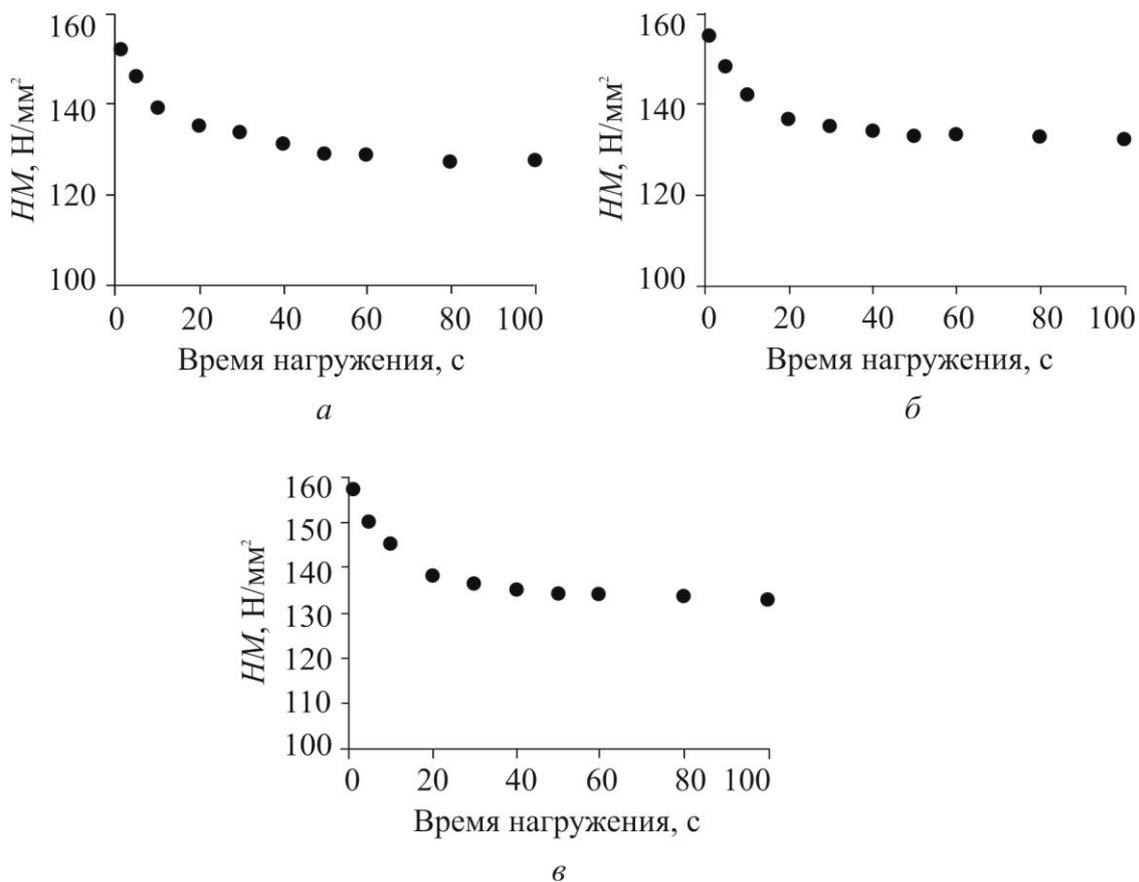


Рис. 5. Влияние времени нагружения на твердость *HM* по Мартенсу для образцов с содержанием наночастиц диоксида кремния, об. %: *a* – 1,2; *б* – 2; *в* – 3,5

Важным свойством, отвечающим за искажение геометрических размеров и снижение способности сопротивляться нагрузкам с течением времени, является ползучесть. Для исследования ползучести проводили индентирование по трапецеидальному режиму нагружения Smirnov S.V. et al. / Studying epoxy resin reinforced with silica dioxide nanoparticles by microindentation

(рис. 3, б), фиксируя при этом изменение глубины вдавливания индентора в процессе выдержки. В соответствии с ранее проведенными исследованиями в качестве параметров нагружения были выбраны максимальная нагрузка $F = 500$ мН, время нагружения 50 с, время выдержки t_b под нагрузкой 0, 5; 30 и 60 с. На рис. 6 приведен пример диаграмм индентирования для образца с содержанием наполнителя 2 об. %, а на рис. 7 – средние значения HM для каждого образца при разных t_b . Из полученных данных следует, что с увеличением времени выдержки уменьшаются значения твердости и увеличивается глубина внедрения в результате ползучести материала. При выдержке 30 с и выше наблюдается замедление скорости ползучести материала и можно говорить об установившихся значениях HM (релаксированная твердость). Соотношение между релаксированной и начальной твердостью зависит от содержания наполнителя: для образцов с 1,2 об. % SiC оно равно 0,996; с 2 об. % – 0,980; с 3,5 об. % – 0,976. Этому может быть предложено следующее объяснение. В деформированной в результате вдавливания индентора области материала помимо поля внутренних упругих напряжений, вызванных общей неравномерностью деформации, около твердых частиц наполнителя возникают локальные внутренние напряжения. Чем больше частиц наполнителя содержится в материале, тем больший вклад они вносят в результирующее поле внутренних напряжений. Релаксационные процессы, происходящие во время выдержки под нагрузкой, приводят к уменьшению локальных напряжений, что проявляется в более интенсивном снижении твердости для материала с более высоким содержанием наполнителя относительно его начального значения.

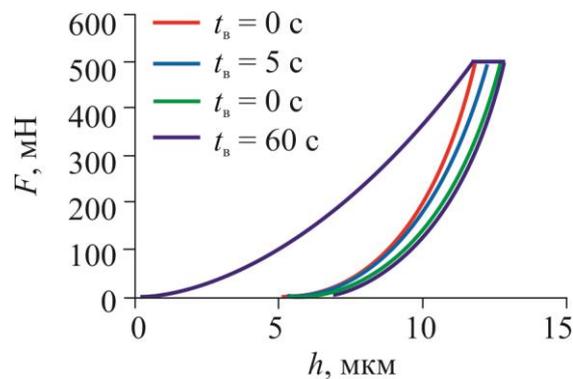


Рис. 6. Диаграммы индентирования для образцов с концентрацией 2 об. % наполнителя при разном времени выдержки под нагрузкой

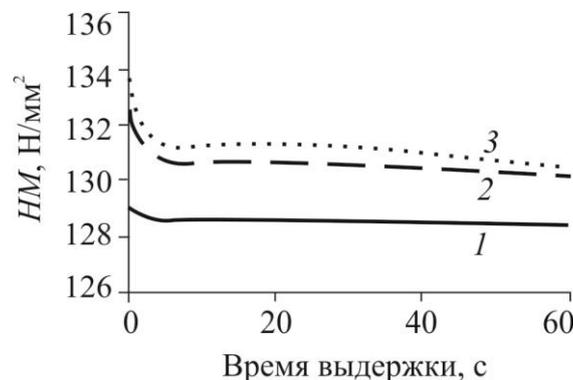


Рис. 7. Изменение твердости HM в зависимости от времени выдержки для образцов с разным содержанием наночастиц SiO_2 , об. %: 1 – 1,2; 2 – 2; 3 – 3,5

Для описания ползучести полимеров под действием внешних нагрузок часто используют схематизированные механические модели, представляющие собой различные сочетания элементов в виде идеальных пружин, характеризующих упругие свойства полимера, и демпферов (амортизаторов), характеризующих его вязкие свойства. В научной литературе описан ряд моделей, в которых указанные выше элементы сочетались в различных комбинациях [11, 12]. В работах [13, 14] показана возможность использования механических моделей для описания поведения вязкоупругих материалов в условиях локализованной ползучести при вдавливании жестких инденторов и установлено, что для разных материалов наилучшим образом подходят разные модели. Была оценена возможность описания ползучести исследуемого материала при индентировании с помощью, наиболее часто используемой вязкоупругой трехзвенной модели Фойгта (рис. 8) [15], представляющей последовательное соединение элемента упругости (E_2) и параллельное соединение элементов упругости (E_1) и вязкости (η).

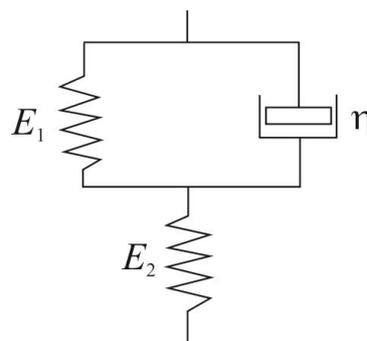


Рис. 8. Механическая вязкоупругая трехзвенная модель Фойгта [15]

Изменение глубины h вдавливания индентора Виккерса под действием силы F в материал, описываемый вязкоупругой трехзвенной моделью Фойгта, определяется следующим уравнением [13]:

$$h^2 = F \frac{\pi}{2} \operatorname{ctg} \alpha \left[\frac{1}{E_1^*} + \frac{1}{E_2^*} \left(1 - \exp\left(-t \frac{E_2^*}{\eta}\right) \right) \right], \quad (2)$$

где $E_1^* = \frac{E_1}{1-\mu_1^2}$, $E_2^* = \frac{E_2}{1-\mu_2^2}$ – приведенные нормальные модули упругости для упругих элементов на рис. 8; E_1 , μ_1 , E_2 , μ_2 – нормальные модули упругости и коэффициенты Пуассона материала упругих элементов; η – коэффициент вязкости; $\alpha = 70,3^\circ$ – эквивалентный полуугол конусности для инденторов Виккерса и Берковича.

Несмотря на ясный физический смысл модели (2) использование ее для расчетов вызывает затруднения из-за присутствия неизвестных значений характеристик упругих свойств и вязкости, которые должны быть определены из экспериментов. Можно сократить количество подлежащих определению параметров, объединив часть из них комплексы следующим образом:

$$h^2(t) = P(A_0 - A_1 \exp(-t/\tau)), \quad (3)$$

где $A_0 = \frac{\pi}{2} \operatorname{ctg} \alpha \left(\frac{1}{E_1^*} + \frac{1}{E_2^*} \right)$; $A_1 = \frac{\pi}{2} \operatorname{ctg} \alpha \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$; $\tau = \frac{\eta}{E_2^*}$.

По мнению авторов работы [14], в таком виде уравнение (3) будет формально представлять интерпретацию процесса ползучести полимера, которая базируется на предположении о протекании в нем конформационного молекулярного процесса с временем релаксации τ .

Полученные экспериментальные данные по изменению глубины проникновения индентора на стадии ползучести для образцов с разным содержанием наполнителя были подвергнуты нелинейному регрессионному анализу с целью их описания уравнением (3). Полученные значения A_0 , A_1 , τ приведены в табл. 4. Усредненные экспериментальные зависимости по изменению глубины проникновения индентора на стадии ползучести и полученные аппроксимирующие зависимости изображены на рис. 9.

Таблица 4 – Коэффициенты аппроксимации в модели (3)

Содержание наночастиц SiO ₂ , об. %	A_0 , мкм ² /мН	A_1 , мкм ² /мН	τ
1,2	0,34	1,12	15,91
2,0	0,33	1,16	15,62
3,5	0,32	1,11	15,54

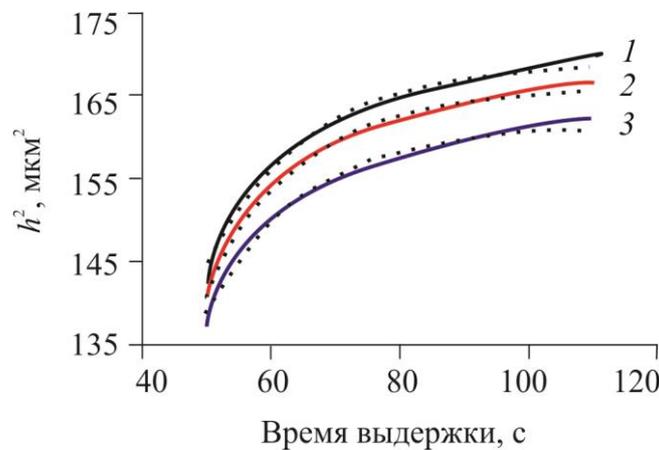


Рис. 9. Усредненные экспериментальные данные (сплошные линии) и аппроксимирующие зависимости (пунктирные линии), полученные для вязкоупругой трехзвенной модели Фойгта. Содержание наполнителя, об. %: 1 – 1,2; 2 – 2; 3 – 3,5

Полученные результаты показали достаточно хорошую сходимость расчетов по вязкоупругой трехзвенной моделью Фойгта с экспериментальными данными (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 > 0,98$).

Выводы

Исследования, выполненные методом микроиндентирования на образцах из эпоксидной смолы Праймер 204 с наполнителем из наночастиц диоксида кремния SiO₂ марки Таркосил Т-20 при содержании наполнителя 1,2, 2,0 и 3,5 об. % показали, что:

- разброс значений твердости на поверхности образцов не превышает величины приборной погрешности, что косвенно свидетельствует о равномерном распределении наполнителя в виде агломерированных наночастиц SiO₂ в эпоксидной смоле;
- в диапазоне изменения времени нагрузки от 1 до 50 с материал проявляет вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки со 152 до 129 Н/мм², со 155 до 133 Н/мм² и со 158 до 135 Н/мм² для образцов с содержанием 1,2, 2,0 и 3,5 об. % наполнителя соответственно; дальнейшее увеличение времени t_n оказывает незначительное влияние на величину твердость;

- с увеличением времени выдержки уменьшаются значения твердости и увеличивается глубина внедрения индентора в результате ползучести материала; стабилизация величины твердости наблюдается при выдержке под нагрузкой свыше 30 с, при этом эффект снижения твердости тем больше, чем выше содержание наполнителя в образце;
- вязкоупругая трехзвенная модель Фойгта достаточно точно описывает деформацию ползучести исследованных материалов на стадии выдержки под нагрузкой; получены эмпирические коэффициенты модели для образцов эпоксидной смолы с разным содержанием наполнителя.

Благодарность

Работа выполнена в части разработке технологии изготовления образцов при поддержке гранта РФФИ № 16-31-00135_мол_а, в части исследования ползучести – при поддержке гранта РФФИ № 16-08-01154_а.

Литература

1. Tensile properties of nanosilica/epoxy nanocomposites / A. Jumahata, C. Soutisb, S. A. Abdullaha, S. Kasolanga // International Symposium on Robotics and Intelligent Sensors 2012 (IRIS 2012) «Procedia Engineering» : Proceedings. – 2012. – Vol. 41. – P. 1634–1640.
2. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites / O. Starkova, S. T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich // Composites: Part A. – 2012. – Vol. 43. – P. 1212–1218. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015.
3. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites / Yu Jia, Ke Peng, Xing-long Gong, Zhong Zhang // International Journal of Plasticity. – 2011. – Vol. 27. – P. 1239–1251. – DOI: 10.1016/j.ijplas.2011.02.004
4. Sherif H. Aboubakr, Usama F. Kandil, Mahmoud Reda Taha. Creep of epoxy–clay nanocomposite adhesive at the FRPinterface: A multi-scale investigation // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2014. – Vol. 54. – P. 1–12. – DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.04.003.
5. Nanoindentation in polymer nanocomposites / Ana M. Díez-Pascual, Marián A. Gómez-Fatou, Fernando Ania, Araceli Flores // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol. 67. – P. 1–94. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.
6. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) / G. L. Oliveira, C. A. Costa, S. C. S. Teixeira, M. F. Costa // Polymer Testing. – 2014. – Vol. 34. – P. 10–16. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.006.
7. Fascea L. A., Seltzer R., Frontini P. M. Depth sensing indentation of organic–inorganic hybrid coatings deposited onto a polymeric substrate // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 210. – P. 62–70. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.064.
8. Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation / A. H. W. Ngan, H. T. Wang, B. Tang, K. Y. Sze // International Journal of Solids and Structures. – 2005. – Vol. 42, nos. 5–6. – P. 1831–1846. – DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2004.07.018.
9. Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them / T. A. Brusentseva, A. D. Filippov, V. D. Fomin, S. V. Smirnov, I. A. Veretennikova // Mechanics of Composite Materials. – 2015. – Vol. 51, no. 4. – P. 531–538. – DOI: 10.1007/s11029-015-9523-6.
10. ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577–1:2002). Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. – Часть 1 : метод испытаний. Введ. 2013-05-01. – М. : Стандартинформ. – 2013. – С. 24.
11. Работнов Ю. Н. Ползучесть элементов конструкций. – М. : Наука, 1966. – 752 с.

12. Малинин Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. – М. : Машиностроение, 1975. – 400 с.
13. Fischer-Cripps A. C. A simple phenomenological approach to nanoindentation creep // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 385, iss. 1–2. – P. 74–82. – DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.070.
14. Natsik V. D., Fomenko L. S., Lubenets S. V. Investigation of the creep and glass transition of elastomers by the microindentation method: Epoxy resin and related nanocomposites // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55, no. 5. – P. 1020–1033. – DOI: 10.1134/S1063783413050260.
15. Биргер И. А., Мавлютов Р. Р. Сопротивление материалов : учебное пособие. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 560 с.

A METHOD OF CALCULATING CREEP LIMITS

V. V. Nazarov^{1*}, A. R. Lepeshkin²

¹*Institute of Mechanics Lomonosov Moscow State University*

²*Central Institute of Aviation Motors (CIAM)*

*Corresponding author. E-mail: inmec130@mail.ru;
address for correspondence: Michurinsky prospekt, 1, 119192, Moscow, Russian Federation;
tel.: +7 (977) 353 46 97

The paper reports a method for calculating creep limits. It presents results of the processing of experimental data obtained by different scientists on creep rupture under uniaxial tension. As a time approximation at the moment of fracture, a fractional power-law dependence with four material parameters is used, two of the parameters having a physical meaning of creep limits. The material parameters of the materials are computed from the condition of the minimum total discrepancies of the approximating values relative to the corresponding experimental data.

Keywords: creep rupture, uniaxial tension, creep limit, ultimate short-term strength.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.036-042

References

1. Nazarov V.V. The creep rupture criterion for tube samples under tension and torsion. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2014, no. 12, pp. 57–59. (In Russian).
2. Shesterikov S.A., Yumasheva M.A. Specification of the equation of state in the theory of creep. *Mech. Solids*, 1984, no. 1, pp. 86–92. (In Russian).
3. Dyson B.F., McLean D. Creep of Nimonic 80A in torsion and tension. *Met. Sci.*, 1977, vol. 11, no. 2, pp. 37–45. DOI: 10.1179/msc.1977.11.2.37.
4. Brown R.J., Lonsdale D., Flewitt P.E.J. The role of stress state on the creep rupture of 1%Cr1/2%Mo and 12%Cr1%MoVW tube steels. In: *Proc. of International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (CFEMS1)*, Swansea, 24–27 March 1981, Pineridge Press, Swansea U.K., pp. 545–558.
5. Cane B.J. Creep damage accumulation and fracture under multiaxial stresses. In: *Advances in Fracture Research: Proceedings of International Conference on Fracture (ICF5)*, Cannes, 1981, Pergamon Press, Oxford, United Kingdom, 1982, vol. 3, pp. 1285–1293.
6. Mozharovskaya T.N. Stress-rupture strength and creep criteria for metallic materials with a complex stressed state. *Strength of Materials*, 1988, vol. 20, iss. 2, pp. 201–205. DOI: 10.1007/BF01522924.
7. Nazarov V.V. Short-term creep of the VT5 and VT6 titanium alloys at high temperature. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2015, no. 6, pp. 57–60. (In Russian).

Подана в журнал: 06.02.2017
УДК 620.172.2:620.162.3:539.376
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.036-042

МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ПОЛЗУЧЕСТИ

В. В. Назаров^{1*}, А. Р. Лепешкин²

¹*Научно-исследовательский институт механики
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»
Мичуринский проспект, 1, Москва, Российская Федерация*

²*Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»,
ул. Авиамоторная, 2, Москва, Российская Федерация*

*Ответственный автор. Электронная почта: inmec130@mail.ru;
адрес для переписки: 119192, Мичуринский проспект, 1, Москва, Российская Федерация;
тел.: +7 (977) 353-46-97

Изложена методика вычисления пределов ползучести. Приведены результаты обработки экспериментальных данных длительной прочности при одноосном растяжении, которые получены разными учеными. В качестве аппроксимации времени в момент разрушения использована дробно-степенная зависимость с четырьмя материальными параметрами, два из которых имеют физический смысл пределов ползучести. Материальные параметры исследуемых материалов вычислены из условия минимума суммарного расхождения аппроксимирующих значений относительно соответствующих опытных данных.

Ключевые слова: длительная прочность, одноосное растяжение, предел ползучести, предел кратковременной прочности.

1. Введение

Свойство ползучести металлических материалов известно с первой половины XIX в. Первые результаты испытаний на ползучесть получены при нормальной температуре растянутых полос железа, меди, свинца, а также полых шаров, раздуваемых стационарным внутренним давлением (Л. Навье, 1826), однако измерение зависимостей перемещений от времени не производилось. В 1829 г. инженер Луи Жозефу Вика инспектировал восемь висячих мостов через р. Рона. При оценке деформаций, возникающих при стационарном нагружении, подвергли испытанию четыре отрезка железной проволоки длиной 1 м при различных стационарных усилиях, равных 1/4, 1/3, 1/2 и 3/4 от разрушающей кратковременной силы. Анализ опытных данных (Л. Вика, 1834) показал, что за 2 года эксперимента при усилении 3/4 от разрушающей кратковременной силы, относительное удлинение оказалось равным 30 % (т.е. за время эксперимента накопилась существенная деформация). Следует обратить внимание, что первые испытания на ползучесть металлических материалов проводились при нормальной температуре. Первые кривые ползучести при температуре выше нормальной получены при растяжении свинцовых образцов, нагретых до 165 °С, при постоянной силе и постоянном напряжении (Э.Н. да Коста Эндрейда, 1910). Эти опыты показали, что кривая ползучести при постоянной силе, описывающая процесс необратимого деформирования при непрерывном увеличении растягивающего напряжения за счет уменьшения площади поперечного сечения, располагается выше кривой при постоянном напряжении, разрушение при постоянной силе происходит раньше, чем при постоянном напряжении. В первой половине XX в. с развитием двигателей внутреннего сгорания опубликованы научные статьи, в которых изложены результаты экспериментальных исследований ползучести и длительной проч-

ности при одноосном растяжении. В это же время были предложены различные зависимости аппроксимации скорости деформации удлинения и времени в момент разрушения (одна из механических характеристик процесса ползучести) от растягивающего номинального напряжения, из числа которых нужно отметить степенную зависимость (Р. Бейли, 1935):

$$t_{**} = C_1 \sigma_{\max}^{-n_1}, \quad (1)$$

где t_{**} – время в момент разрушения; σ_{\max} – максимальное нормальное напряжение (при одноосном растяжении вместо максимального нормального напряжения используют номинальное напряжение $\sigma = \sigma_{\max}$). Обратим внимание, что зависимость (1) не имеет ограничений по напряжению σ_{\max} . Из анализа [1] опытных данных при растяжении и кручении трубчатых образцов следует, что при описании длительной прочности в качестве характеристики тензора напряжений следует использовать сумму инвариантов $\tau_{\max} + \beta \sigma_{\max}$ (τ_{\max} – максимальное касательное напряжение; β – материальный параметр, $0 \leq \beta \leq 1$). При одноосном растяжении сумма максимальных напряжений становится величиной $[0,5 + \beta] \sigma_{\max}$, при этом

$$t_{**} = C_2 [0,5 + \beta]^{-n_2} \sigma_{\max}^{-n_2}, \quad (2)$$

а также материальные параметры $n_2 = n_1$, $C_2 = C_1 [0,5 + \beta]^{n_1}$. Это показывает, что при одноосном растяжении зависимости (1) и (2) приводят к одному и тому же значению погрешности $\Delta = \sum \left| \lg(t_{**}^{\text{approx}} / t_{**}^{\text{exper}}) \right| \rightarrow \min$ суммарного расхождения опытных данных относительно отрезка аппроксимирующей прямой в логарифмических осях $\lg(t_{**}) - \lg(\sigma_{\max})$.

2. Учет пределов ползучести материала в зависимости времени в момент разрушения от номинального растягивающего напряжения

При оценке ресурса эксплуатации элемента конструкции при повышенных температурах требуется знать пределы ползучести материала. С этой целью проводят соответствующие эксперименты на цилиндрических образцах, в которых пределу ползучести соответствует нормальное напряжение при определенной скорости деформации удлинения, а пределу кратковременной прочности – предельное растягивающее напряжение на диаграмме механического состояния материала. Этот способ определения пределов ползучести не является точным, так как при определении предела ползучести происходит незначительное деформирование, а при определении предела кратковременной прочности разрушение цилиндрического образца с шейкой происходит в условиях неоднородного напряженно-деформированного состояния. В качестве альтернативы рассмотрим другой способ определения предела ползучести и предела кратковременной прочности. С этой целью используем дробно-степенную зависимость [2]:

$$t_{**} = C_3 \left[\frac{\sigma_b - \sigma_{\max}}{\sigma_{\max} - \sigma_c} \right]^{n_3}, \quad (3)$$

где σ_c – предел ползучести ($t_{**}(\sigma_c) \rightarrow +\infty$); σ_b – предел кратковременной прочности ($t_{**}(\sigma_b) \rightarrow 0$) материала при температуре T .

3. Результаты и обсуждение

В расчетах использовались опытные данные (табл. 1 и 2), полученные при одноосном растяжении цилиндрических (трубчатых) образцов. Результаты испытаний [7] получены на цилиндрических образцах (опыты проводились на одноосное растяжение).

Таблица 1 – Условия испытаний используемых в работе опытных данных

Источник опытных данных	Металлический материал	$T, ^\circ\text{C}$
Dyson [3]	Никелевый сплав nimonic 80A	750
Brown [4]	Сталь 1CM	575
Cane [5]	Сталь 2,25Cr1Mo	565
Можаровская [6]	Сталь 15X2MФА	550
Можаровская [6]	Сталь 08X18H9	600
Назаров [7]	Титановый сплав BT6	650

Таблица 2 – Опытные данные (за исключением [7])

Материал, температура испытания	$\sigma_{\max}, \text{МПа}$	$t_{**}, \text{ч}$	Материал	$\sigma_{\max}, \text{МПа}$	$t_{**}, \text{ч}$	
nimonic 80A 750 °C	155	2100	2,25Cr1Mo 565 °C	79	11110	
	155	1800		92	6110	
	175	800		109	3890	
	185	710		123	2640	
	205	440		146	1110	
	305	55		179	306	
	375	13		15X2MФА 550 °C	340	290
	470	5			360	140
1CM 575 °C	66	7902	15X2MФА 550 °C	380	74	
	70	6009		400	35	
	130	802		420	21	
	150	436	08X18H9 600 °C	200	150	
	160	341		220	80	
	170	262		240	46	
			260	26		
			280	14		

Таблица 3 – Параметры и погрешности зависимостей (1) и (3)

Материал, температура испытания	Степенная зависимость (1)			Дробно-степенная зависимость (3)				
	$\lg C_1$	n_1	Δ	C_3	n_3	σ_c , МПа	σ_b , МПа	Δ
nimonic 80A 750 °C	15,1	5,4	0,35	0,04	4,4	10	1884	0,32
1CM 575 °C	10,4	3,6	0,13	970	0,9	55	191	0,12
2,25Cr1Mo 565 °C	10,7	3,5	0,48	1899	1,1	55	202	0,15
15X2MФА 550 °C	33,9	12,4	0,06	54	1,4	300	480	0,08
08X18H9 600 °C	17,2	6,5	0,09	44	1,3	150	332	0,004
BT6 650 °C	6,2	2,9	1,46	3	1,1	21	175	1,36

Результаты экспериментальных исследований авторов [3–6] получены на трубчатых образцах: одна часть образцов испытана на одноосное растяжение, другая – на сложное напряженное состояние под действием растягивающей силы и крутящего момента. Расчетные параметры (табл. 3) получены для аппроксимаций (1) и (3) (рисунк) и вычислены итерационным методом последовательных приближений (Microsoft Excel, меню «поиск решения»). Анализ полученных погрешностей Δ показывает, что аппроксимация опытных данных (табл. 2) наилучшим образом достигается дробно-степенной зависимостью (3) (исключение составляют опытные данные [6], полученные для стали 15X2MФА), при этом точность полученных значений σ_c и σ_b определяется не предложенной методикой, а опытными данными, полученными в диапазоне $\sigma_1 \leq \sigma \leq \sigma_u$, при этом наилучшая точность предложенного метода реализуется для опытных данных при $\sigma_1 \rightarrow \sigma_c$ и $\sigma_u \rightarrow \sigma_b$.

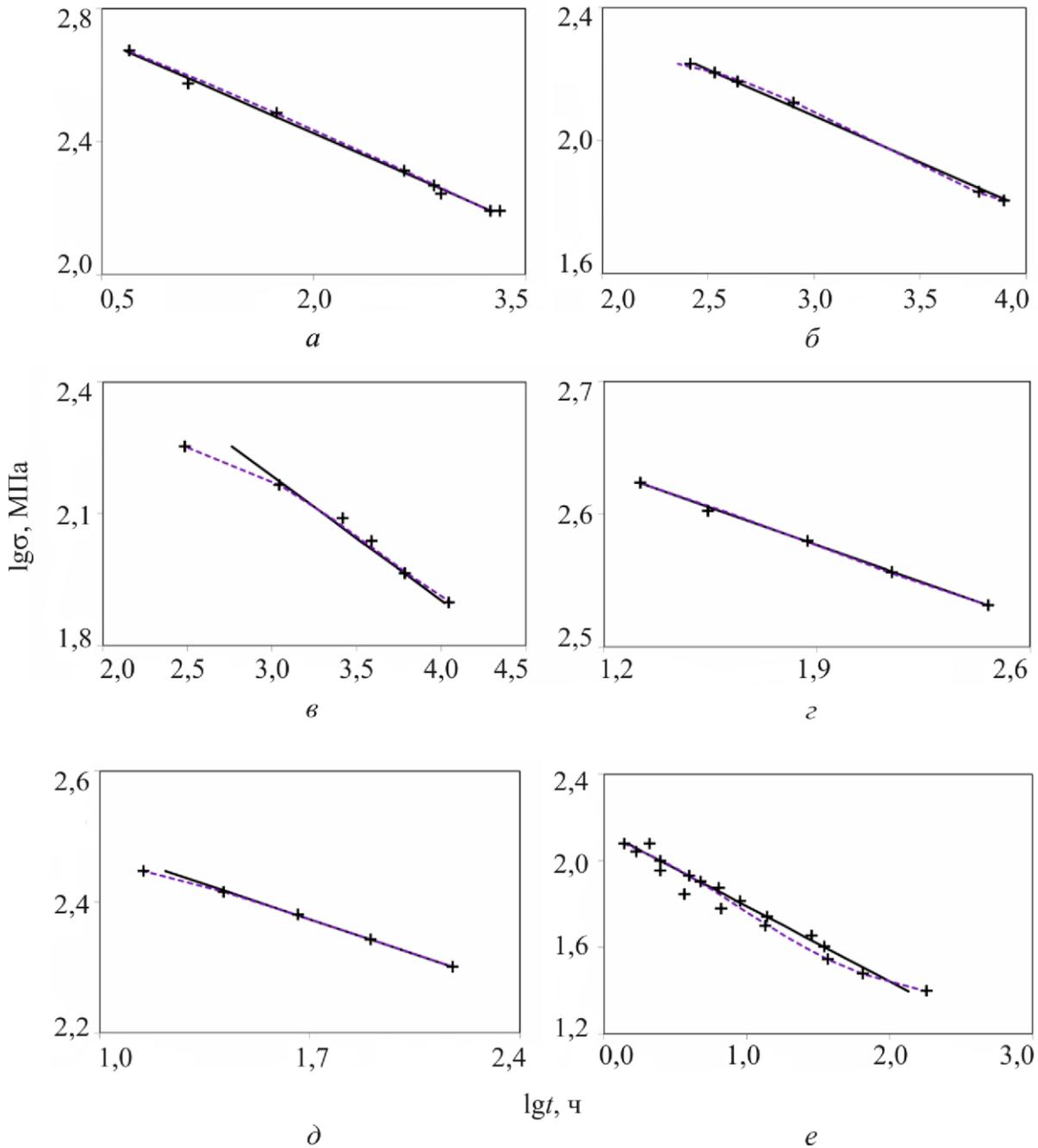


Рисунок. Опытные данные (значки) и аппроксимации (линии) длительной прочности:
a – ni-monic 80A при 750 °C; *б* – 1СМ при 575 °C; *в* – 2,25Cr1Mo при 565 °C;
г – 15X2МФА при 550 °C; *д* – 08X18Н9 при 600 °C; *е* – ВТ6 при 650 °C.

Сплошная линия – $\lg t_{**} = \lg C_1 - n_1 \lg \sigma$, пунктирная линия – $\lg t_{**} = \lg C_3 + n_3 \lg \left(\frac{\sigma_b - \sigma}{\sigma - \sigma_c} \right)$

4. Заключение

Предложена методика, позволяющая определить пределы ползучести материала при заданной температуре. Точность вычисления этих механических характеристик зависит от количества (минимальное количество опытов равно четырем) и частоты по напряжению опытов на длительную прочность. Для точного вычисления пределов ползучести потребуется диаграмма механического состояния материала при заданной температуре T , из которой следует определить текучести σ_y и предел прочности σ_s , после этого провести 4 опыта на длительную прочность при номинальном напряжении $\sigma = \frac{k[\sigma_s - \sigma_y]}{4} + \sigma_y$, где k – номер опыта.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты: № 16–08–00014, № 17–08–00210).

Литература

1. Назаров В. В. Критерий длительной прочности при растяжении и кручении трубчатых образцов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – № 12. – С. 57–59.
2. Shesterikov S. A., Yumasheva M. A. Specification of the equation of state in the theory of creep // Mech. Solids. – 1984. – No.1. – P. 86–92.
3. Dyson B. F., McLean D. Creep of Nimonic 80A in torsion and tension // Met. Sci. – 1977. – No.2. – P. 37–45. – DOI: 10.1179/msc.1977.11.2.37.
4. Brown R. J., Lonsdale D., Flewitt P. E. J. The role of stress state on the creep rupture of 1%Cr1/2%Mo and 12%Cr1%MoVW tube steels // International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (CFEMS1), Swansea, 24–27 March 1981 : Proceedings. – Swansea, U.K. : Pineridge Press, 1981. – P. 545–558.
5. Cane B. J. Creep damage accumulation and fracture under multiaxial stresses. // International Conference on Fracture “Advances in Fracture Research” (ICF5), Cannes, 1981 : Proceedings. – Oxford : Pergamon Press, 1982. – Vol. 3. – P. 1285–1293.
6. Mozharovskaya T. N. Stress-rupture strength and creep criteria for metallic materials with a complex stressed state // Strength of Materials. – 1988. – Vol. 20, iss. 2. – P. 201–205. – DOI: 10.1007/BF01522924.
7. Назаров В. В. Кратковременная ползучесть титановых сплавов ВТ5 и ВТ6 при высокой температуре // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – № 6. – С. 57–60.

**CONTROLLING THE STRUCTURE OF WEAR-RESISTANT STEELS 150KhNML
 AND Kh12MFL BY HIGH-TEMPERATURE QUENCHING
 AND COLD TREATMENT**

M. A. Filippov^{1*}, M. A. Gervasiev¹, S. M. Nikiforova¹, Yu. V. Khudorozhkova²,
 G. N. Plotnikov³, S. Kh. Estemirova⁴, V. V. Legchilo¹

¹*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, 19 Mira st.,
 Ekaterinburg, Russian Federation*

²*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation*

³*PromTekhnoTsentr Industrial Technological Center, Ekaterinburg, Russian Federation*

⁴*Institute of Metallurgy, Ural branch of Russian Academy of Sciences,
 101 Amundsena st., Ekaterinburg, Russian Federation*

*Corresponding autor. E-mail: filma1936@mail.ru;
 address for correspondence: 34, ul. Komsomolskaya, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation.
 Tel.: +7 (343) 374 50 51; fax: +7 (343) 374 53 30

The paper studies the effect of quenching in a wide range of temperatures on the quantity of metastable residual austenite, its stability, hardening and wear resistance in the process of abrasive wear of high-carbon tool steels of the pearlitic and ledeburitic classes – 150KhNML and Kh12MFL. Despite decreasing initial hardness with increasing quenching temperature, the abrasive wear resistance of the steels increases, this being due to a change in the quantity, composition and deformation stability of residual austenite. The increase in the relative wear resistance of both steels with increasing quenching temperature correlates with hardenability determined by measuring the microhardness of the gauge surface after wear. The cold treatment of the Kh12MFL steel after high-temperature quenching additionally enhances its abrasive wear resistance by 25 % due to the formation of 15 % of high-carbon-chromium cryogenic martensite and increases the initial hardness to 60 HRC with the preservation of 20 % of residual metastable austenite and carbides.

Keywords: abrasive wear, hardening, wear resistance, martensite, residual metastable austenite, carbides.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.043-054

References

1. Shabashov V.A., Korshunov L.G., Mukoseev A.G., Sagaradze V.V., Makarov A.V., Pilyugin V.P., Novikov S.I., Vildanova N.F. Deformation-induced phase transitions in a high-carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 246, pp.196–207. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00549-X.
2. Filippov M.A., Gervasiev M.A., Khudorozhkova Yu.V., Legchilo V.V. Effect of quenching temperature on the phase composition, structure and wear resistance of the 150KhNM steel. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*, 2013, no. 11, pp. 14–16. (In Russian).
3. Gulyaev A.P. *Metallovedenie* [Metal Science]. M., Metallurgiya Publ., 1986, 544 p. (In Russian).
4. Firouzdor V., Nejati E., Khomamizadeh F. Effect of deep cryogenic treatment on wear resistance and tool life of M2 HSS drill. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, vol. 206, pp. 467–472. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.072.

5. Khrushchev M.M., Babichev M.A. *Abrazivnoe iznashivanie* [Abrasive Wear]. M., Nauka Publ., 1979, 252 p. (In Russian).
6. Korshunov L.G. *Iznashivanie metallov pri trenii*. V. 1, book 2 [Frictional Wear of Metals]. M., Metallurgiya Publ., 1991, pp. 387–413. (In Russian).
7. Filippov M.A., Litvinov V.S., Nemirovsky Yu. R. *Stali s metastabilnym austenitom* [Steels with Metastable Austenite]. M., Metallurgiya Publ., 1988, 257 p. (In Russian).
8. Ivanova V.S. Synergetics in metal science. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2005, no. 2, pp. 12–19.
9. Bernshtein M.L. *Struktura deformirovannykh metallov* [Structure of Deformed Metals]. M., Metallurgiya Publ., 1977, pp. 490.

Подана в журнал: 25.02.2017
УДК 669.15:620.1:621.78
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.043-054

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗНОСОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ 150ХНМЛ И Х12МФЛ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАКАЛКОЙ И ОБРАБОТКОЙ ХОЛОДОМ

М. А. Филиппов^{1*}, М. А. Гервасьев¹, С. М. Никифорова¹, Ю. В. Худорожкова²,
Г. Н. Плотников³, С. Х. Эстемирова⁴, В. В. Легчило¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34,
Екатеринбург, Российская Федерация

³«ПромТехноЦентр», г. Екатеринбург, Российская Федерация

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Амундсена, д. 101,
Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: filma1936@mail.ru;
адрес для переписки ул. Комсомольская, 34, 620049, Екатеринбург, Российская Федерация.
Телефон: +7 (343) 374-50-51; факс: +7 (343) 374-53-30

Изучено влияние закалки в широком диапазоне температур на количество метастабильного остаточного аустенита, его стабильность, упрочнение и износостойкость в процессе абразивного изнашивания высокоуглеродистых инструментальных сталей перлитного и ледебуритного классов – 150ХНМЛ и Х12МФЛ. Несмотря на снижение исходной твёрдости при повышении температуры закалки абразивная износостойкость сталей возрастает, что связано с изменением количества, состава остаточного аустенита и его деформационной стабильности. Увеличение относительной износостойкости обеих сталей с повышением температуры закалки коррелирует со способностью к упрочнению, определяемой посредством измерения микротвёрдости рабочей поверхности после изнашивания. Обработка холодом стали Х12МФЛ после высокотемпературной закалки позволяет дополнительно повысить абразивную износостойкость на 25 % за счёт образования 15 % высокоуглеродисто-хромистого мартенсита охлаждения и повышения начальной твёрдости до 60 HRC с сохранением 20 % остаточного метастабильного аустенита и карбидов.

Ключевые слова: абразивное изнашивание, закалка, износостойкость, мартенсит, остаточный метастабильный аустенит, карбиды.

1. Введение

Одна из основных проблем материаловедения – повышение сопротивления абразивному изнашиванию узлов и деталей машин, поскольку этот вид изнашивания является наиболее распространённой причиной преждевременного выхода из строя многих машин и агрегатов горно-металлургического, строительного-дорожного оборудования, промышленности строительных материалов, буровой техники. Проблема борьбы с этим видом изнашивания решается в большинстве случаев с помощью использования высокоуглеродистых штамповых или валковых сталей, например 150ХНМЛ, Х12МФЛ, а иногда белых износостойких чугунов и наплавочных сплавов. Эффективными материалами в этих условиях служат сплавы с карбидным упрочнением и металлической основой, состоящей из мартенсита с некоторым ко-

личеством метастабильного остаточного аустенита [1, 2]. К деталям, испытывающим в эксплуатации циклические нагрузки при повышенном переменном давлении в сочетании с интенсивным абразивным воздействием промывочной жидкости, содержащей твёрдые частицы, относятся, например цилиндрические втулки буровых насосов. Срок службы втулок не превышает 100–200 ч вследствие гидроабразивного изнашивания и появления недопустимо больших зазоров в узле трения втулка–поршень.

В связи с необходимостью разработки технологии производства цилиндрических втулок буровых насосов и аналогичных по условиям работы деталей из износостойких сталей цель работы состояла в изучении влияния температуры нагрева образцов из сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ под закалку на достижение максимальной износостойкости в сочетании с конструктивной прочностью. Варьирование температуры закалки и последующего отпуска стали Х12МФЛ позволяет также получить минимальные изменения размеров изделий из этой стали при термообработке [3]. Дополнительные возможности повышения абразивной износостойкости состоят в обработке холодом высокоуглеродистых сталей вследствие прироста количества мартенсита охлаждения [3, 4].

2. Методика проведения исследований

Из литых трубных заготовок сталей перлитного (150ХНМЛ) и ледебуритного (Х12МФЛ) классов после нормализации и отпуска были изготовлены образцы размером 10x10x25 мм для изучения микроструктуры и испытаний на абразивное изнашивание.

Температуру нагрева образцов под закалку изменяли в широком диапазоне (850÷1170 °С). Выдержка при температуре нагрева составляла 30 мин, охлаждение в масле.

Оценка износостойкости образцов производилась с помощью методики изнашивания по закреплённому абразиву, близкой к методике, описанной в работах [2, 5]. Образцы с площадью рабочей части 10x10 мм совершали возвратно–поступательное движение по шлифовальной бумаге 14А32МН481 (ГОСТ 6456-82) на корундовой основе. Нагрузка на образец составляла 10 кг (удельная нагрузка 1 МПа).

Абразивная износостойкость определялась по результатам двух параллельных испытаний, сравнение результатов производили через относительные единицы:

$$\varepsilon = \Delta M_3 / \Delta M_0,$$

где ε – относительная износостойкость; ΔM_3 – потеря массы образца-эталоны – валковой стали 9Х5МФС после закалки от 900 °С и низкого отпуска (0,4100 г) [1]; ΔM_0 – потеря массы испытуемого образца, которая составляла менее 1 % на пути трения 30 м [2].

Фазовый анализ поверхности образцов после изнашивания определяли методом рентгеноструктурного анализа, упрочнение рабочей поверхности оценивали по приросту микротвёрдости при нагрузке 0,49 Н.

3. Результаты испытаний и их обсуждение

Исходная структура образцов стали 150ХНМЛ с твёрдостью 300 НV состоит из небольшого количества неравномерно распределённых участков карбидной эвтектики (ледебурита) (в среднем около 5 %), вторичного цементита по границам и внутри зёрен и продуктов диффузионного распада аустенита (рис. 1 а). Образцы стали Х12МФЛ имеют ячеисто-дендритную структуру, состоящую из аустенитно-карбидной эвтектики в количестве около 25 %, образовавшейся по границам первичных кристаллов аустенита, продуктов диффузионного распада аустенита и вторичных карбидов внутри ячеек (рис. 2).

Повышение температуры закалки оказывает существенное влияние на структуру стали 150ХНМЛ. При температуре нагрева под закалку 850 °С в структуре образцов стали 150ХНМЛ наряду с мартенситом сохраняется избыточный цементит в виде сетки

по границам и пластин внутри зёрен (рис. 1 б). В результате повышения температуры нагрева до 1000 °С структура стали 150ХНМЛ представлена мелкоигльчатым мартенситом с равномерно распределенными карбидами и раздробленной карбидной сеткой, при температуре выше 1000 °С заметно увеличивается размер кристаллов мартенсита; мартенсит становится крупноигльчатым (рис. 1 в). Известно, что при увеличении температуры нагрева под закалку также изменяется субструктура валковой стали 9Х5МФС. При температуре аустенитизации выше 1000 °С речный мартенсит постепенно переходит в двойникованный [2]. Видно также, что с увеличением температуры аустенитизации наблюдается закономерное увеличение размера зерна (рис. 1 г), особенно заметное после нагрева стали 150ХНМЛ при температурах выше 1000 °С в связи с тем, что при этих температурах происходит интенсивное растворение сетки вторичного цементита. По данным [2], температура нагрева 1050 °С превышает точку A_{cm} стали 150ХНМЛ.

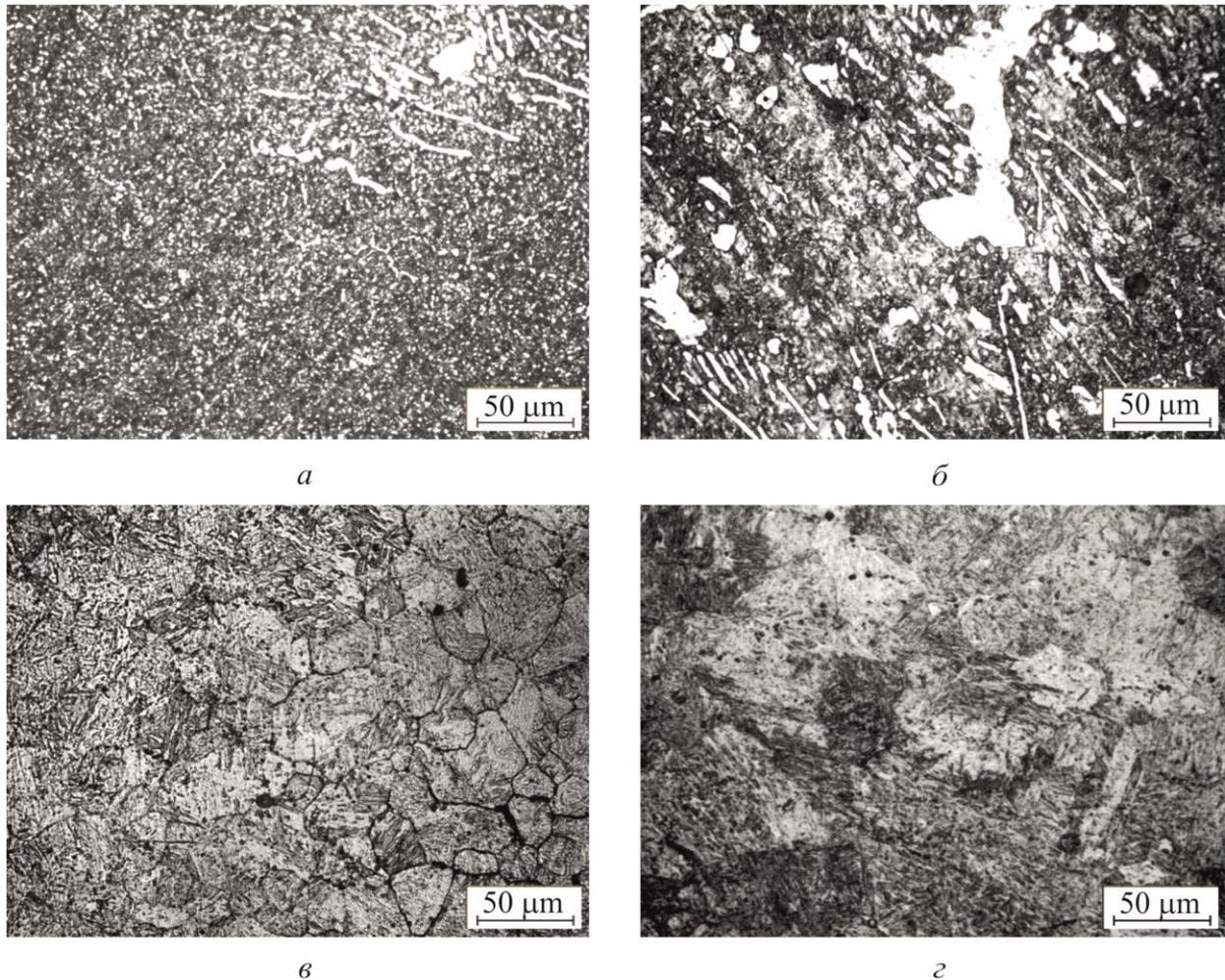


Рис. 1. Микроструктура стали 150ХНМЛ после закалки от различных температур:
а – исходная структура; б – 850 °С; в – 1000 °С; г – 1170 °С

Повышение температуры нагрева под закалку вызывает постепенное растворение вторичных карбидов M_3C – в стали 150ХНМЛ и M_7C_3 в стали Х12МФЛ, и это приводит к увеличению количества остаточного аустенита в стали 150ХНМЛ от 0 до 25 % при $t_{зак} = 900$ °С и 1170 °С соответственно и в стали Х12МФЛ – от 0 до 60 % при тех же температурах аустенитизации (рис. 3 и 4).

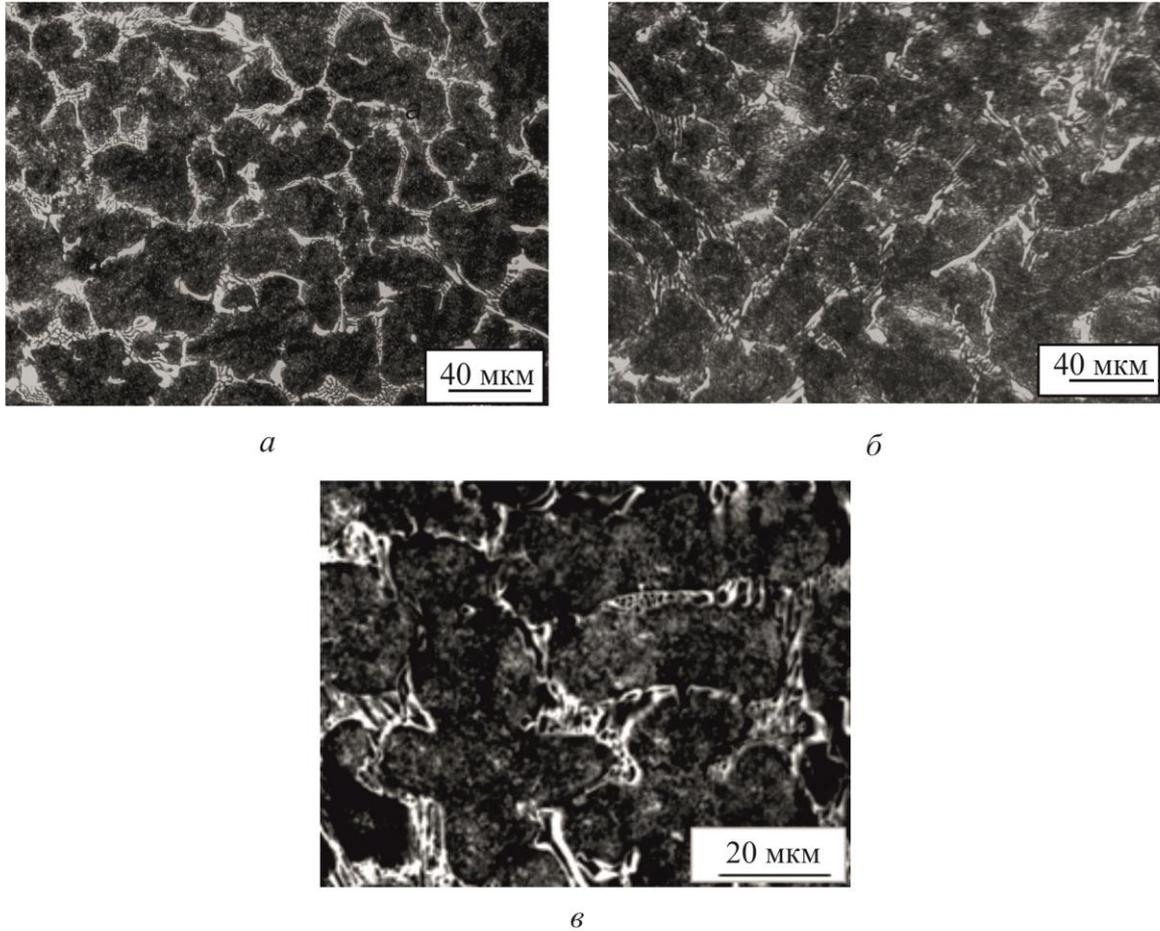


Рис. 2. Микроструктура стали X12MФЛ после закалки от различных температур:
а – 1000 °С; б – 1100 °С; в – 1170 °С

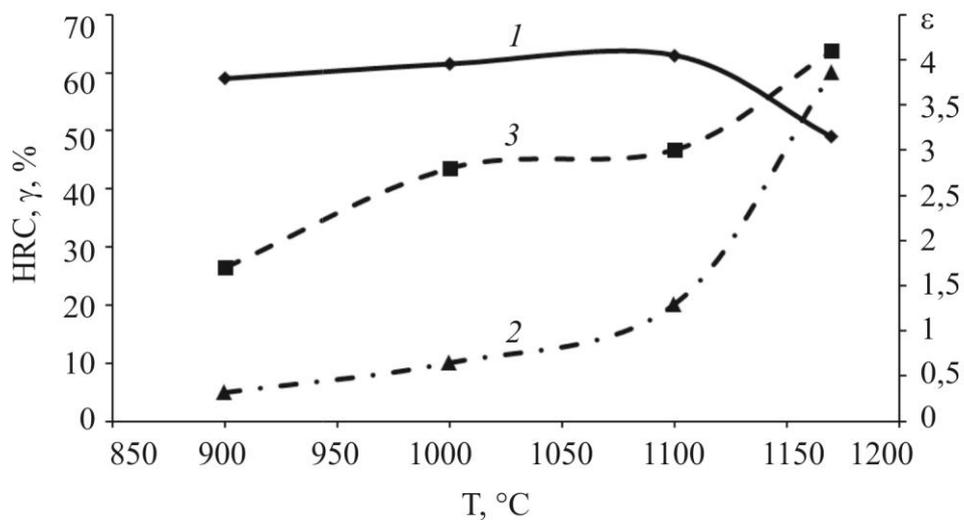


Рис. 3. Зависимость количества остаточного аустенита, твёрдости и относительной абразивной износостойкости от температуры нагрева под закалку стали X12MФЛ:
1 – твердость (HRC); 2 – количество остаточного аустенита ($\gamma_{ост}$, %);
3 – относительная износостойкость (ϵ)

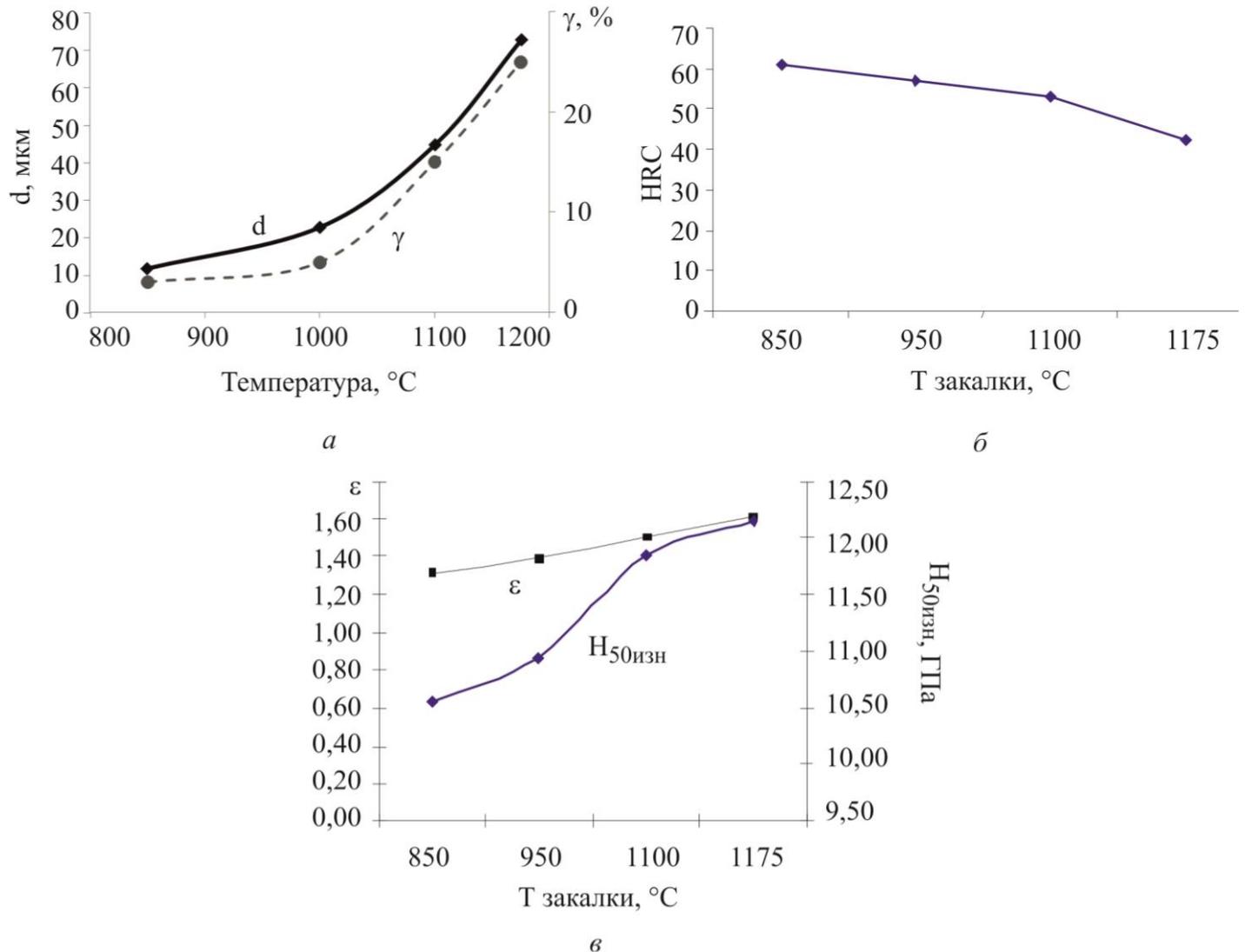


Рис. 4. Влияние температуры нагрева под закалку стали 150XHM на размер зерна (d) и количество остаточного аустенита (γ) – а; твёрдость (HRC) – б; относительную износостойкость при абразивном изнашивании (ε) и микротвёрдость на поверхности изнашивания (H_{50изн}) – в

Прогрессирующее по мере повышения $t_{\text{зак}}$ растворение вторичных карбидов и насыщение твёрдого раствора углеродом и хромом стали 150XHM обуславливает снижение твёрдости HRC, сначала незначительное а вследствие увеличения количества остаточного аустенита после нагрева выше 1100 °C – уменьшение твёрдости от 53 HRC (при $t_{\text{зак}} = 1100$ °C) до 42 HRC (при $t_{\text{зак}} = 1170$ °C) (рис. 4). Величина твёрдости зависит от соотношения двух основных, противоположно действующих факторов: увеличения количества остаточного аустенита, снижающего твёрдость, с одной стороны, и рост концентрации углерода в мартенсите – с другой. Начиная с температур аустенитизации 1000 °C для стали 150XHM первый фактор превалирует, что вызывает снижение твёрдости сталей после закалки. Качественно аналогичное изменение фазового состава по мере повышения температуры нагрева под закалку обнаружила и сталь X12MФЛ, уменьшение твёрдости в которой составило от 59 HRC (при $t_{\text{зак}} = 1100$ °C) до 49 HRC при температуре нагрева под закалку 1170 °C (рис. 3). Однако металлографическая картина изменения структуры в этой стали значительно отличается от стали 150XHM, так как все структурные изменения происходят внутри ячеек – видно уменьшение количества вторичных карбидов и появление участков остаточного аустени-

та, в то время как размер ячеек, окружённых эвтектикой, остаётся неизменным, составляя 20–30 мкм.

Насыщение аустенита углеродом и легирующими элементами приводит к повышению устойчивости переохлажденного аустенита, снижению критической скорости закалки и, как следствие, увеличению прокаливаемости.

Результаты испытаний образцов сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ на абразивное изнашивание после закалки от различных температур представлены в табл. 1 и на рис. 3 и 4.

В противоположность твёрдости, износостойкость сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ возрастает при повышении температуры нагрева под закалку, особенно заметное – начиная с 1100 °С.

Отмеченные особенности влияния $t_{\text{зак}}$ на износостойкость сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ подтверждают литературные данные о положительной роли метастабильного остаточного аустенита определённого состава по отношению к деформационному мартенситному превращению в обеспечении высокой абразивной износостойкости [1]. Рост износостойкости обусловлен увеличением количества деформационного α -мартенсита с высоким содержанием углерода на поверхности износа по мере повышения $t_{\text{зак}}$ и повышением способности остаточного аустенита к фрикционному упрочнению (табл. 1; рис. 4). Более значительное увеличение износостойкости с повышением температуры аустенитизации происходит у стали Х12МФЛ, в которой превращается в мартенсит до 50 % остаточного аустенита.

Наибольшая износостойкость сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ обеспечивается после закалки от 1170 °С. Данные рис. 3 и 4 и табл. 1 указывают на корреляцию между максимальными значениями относительной износостойкости и микротвёрдости рабочей поверхности обеих сталей после изнашивания. В связи с этим для оценки сопротивления изнашиванию целесообразно использовать величину эффективной микротвёрдости ($HV_{\text{эфф}}$), которая складывается из исходной микротвёрдости (HV_0) и прироста микротвёрдости (ΔHV) на поверхности изнашивания [6]. Эффективная микротвёрдость служит комплексной характеристикой прочности поверхностного слоя материала, учитывающей, наряду с исходной твёрдостью, упрочнение, вносимое фазовыми превращениями в процессе изнашивания, и деформационное упрочнение присутствующих и вновь образующихся фаз, в частности, упрочнение от образования мартенсита деформации.

Роль $HV_{\text{эфф}}$ в обеспечении износостойкости видна на примере закалённых сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ: после закалки от 1170 °С они имеют минимальную исходную твёрдость, однако обладают наибольшим сопротивлением абразивному изнашиванию (табл. 1). Это связано с высокой способностью метастабильного остаточного аустенита к деформационному упрочнению, которое определяется по приросту микротвёрдости рабочей поверхности образцов, соответствующему $\sim 500 HV_{50}$ (табл. 1).

В сталях со структурой мартенсита энергия внешнего воздействия от вдавливания и движения абразивных частиц расходуется на упруго-пластическую деформацию кристаллов, повышение плотности дислокаций до критической величины и образование микротрещин с последующим их развитием и разрушение по механизмам царапания и микрорезания. В сталях со структурой метастабильного аустенита часть энергии внешнего воздействия от внедрения абразивных частиц рассеивается в результате фазового перехода – развития процесса деформационного мартенситного превращения. Образование дисперсных кристаллов мартенсита деформации по сдвиговому механизму сопровождается релаксацией микронапряжений в момент превращения (микро-ТРИП-эффект), а в результате $\gamma \rightarrow \alpha_m$ перехода обеспечивается высокая прочность рабочей поверхности сталей и работоспособность их в условиях абразивного изнашивания [7].

С позиций синергетического подхода метастабильный аустенит в наибольшей степени среди других структурных составляющих обладает свойствами динамических структур: адаптации, самовоспроизведения, изменчивости, отбора наиболее устойчивой структуры, способности к упрочнению [8].

Таблица 1 – Результаты испытаний образцов сталей 150ХНМЛ и Х12МФЛ на абразивное изнашивание после закалки в масло от разных температур

Режим термообработки	Потери массы, ΔМ, г	HRC	ε	H _{пов.} , ГПа
Сталь 150ХНМЛ				
Закалка с 850 С	0,2733	61	1,5	10,2
Закалка с 1000 С	0,2215	57	1,8	10,9
Закалка с 1100 С	0,1997	53	2,0	11,8
Закалка с 1170 С	0,1820	42	2,2	12,1
Сталь Х12МФЛ				
Закалка с 900 С	0,2355	59	1,7	10,5
Закалка с 1000 С	0,1424	61,5	2,8	11,1
Закалка с 1100 С	0,1366	63	3,0	12,0
Закалка с 1170 С	0,0978	49	4,1	12,2

Альтернативным методом регулирования соотношения мартенсита охлаждения и остаточного аустенита, начальной твёрдости и износостойкости сталей служит обработка холодом после высокотемпературной закалки, в результате применения которой можно получить дополнительное количество высокоуглеродистого мартенсита охлаждения и повысить начальную твёрдость, сохранив некоторое количество метастабильного остаточного аустенита.

Обработка холодом образцов стали Х12МФЛ с большим количеством остаточного аустенита проводилась в 2 этапа:

- 1) закалка после нагрева при температуре 1170 °С в течение 20 мин, охлаждение в масле;
- 2) охлаждение в охлаждающей среде камеры криостата с выдержкой при заданной температуре в течение 20 мин, отогрев до комнатной температуры, низкий отпуск при температуре 200 °С в течение 2 ч.

По изменению твердости в зависимости от температуры охлаждения можно утверждать, что мартенситное превращение заканчивается в основном при охлаждении до –70 °С (при понижении температуры от комнатной до –70 °С твердость стремительно растет, а при дальнейшем охлаждении до температуры жидкого азота значения твердости остаются практически неизменными (табл. 2) с получением мартенсита с повышенной концентрацией углерода и хрома. Медленный отогрев до комнатной температуры не изменяет твёрдости и количества мартенсита.

Таблица 2 – Изменение твердости стали Х12МФЛ в зависимости от температуры охлаждения, HRC

№	Марка	Режим ТО*	Твердость после ТО	Твердость после ТО + ОХ** (–70 °С)	Твердость после ТО + ОХ (–196 °С)
1	Х12МФЛ	Закалка 1170 °С	42	62	63
2	Х12МФЛ	Закалка 1100 °С	56	58	58

* ТО – термическая обработка;

** ОХ – обработка холодом.

Соотношение мартенсита охлаждения, обогащенного углеродом и хромом, и остаточного аустенита определяли рентгеновским методом. Из рентгеновских дифрактограмм (рис. 5) видно, что увеличивается содержание мартенсита охлаждения до 80 % с сохранением доли остаточного аустенита до 20 %. Брэгговские пики мартенсита более широкие, чем пики аустенита. Одной из причин уширения пиков является рост микродеформаций в материале. В исследованных полифазных образцах обработка холодом приводит к неравноценному росту микродеформаций в различных фазах. В мартенсите микродеформации нарастают более интенсивно, чем в аустените.

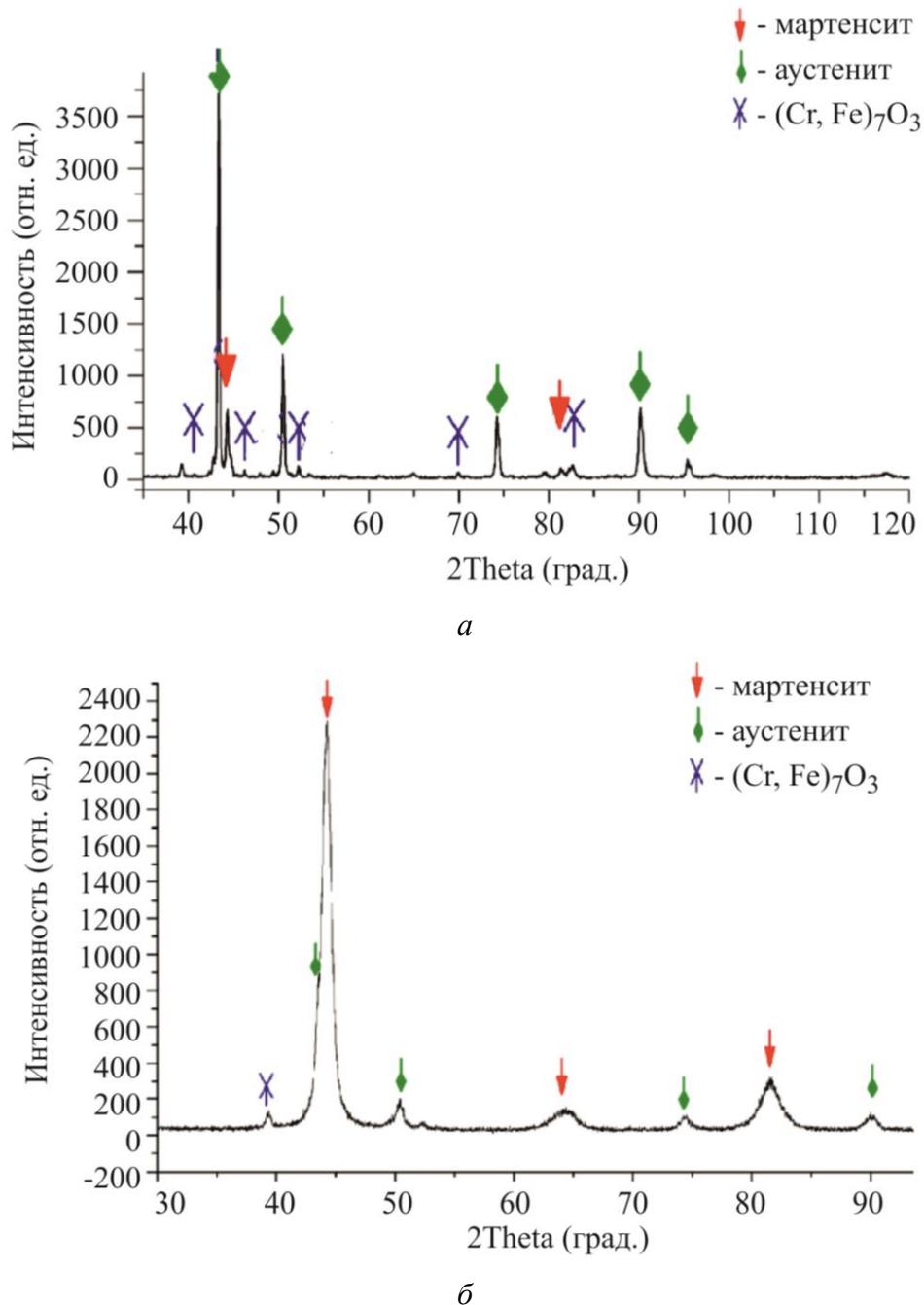


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов стали X12MФЛ после закалки от 1170 °С (а) и обработки холодом –70 °С (б)

Такой фазовый состав обеспечивает дополнительное повышение абразивной износостойкости на 25 % по сравнению с аналогичной закалкой без обработки холодом, так как дополнительные порции высокоуглеродистого мартенсита охлаждения, во-первых, создают повышенную начальную твёрдость и сжимающие напряжения на рабочей поверхности и, во-вторых, стимулируют полное $\gamma \rightarrow \alpha_m$ превращение, что подтверждает рентгеноструктурный анализ. Сохранение в матрице стали X12МФЛ остаточного аустенита, по-видимому, положительно влияет на вязкость стали [9].

4. Выводы

1. Мартенситная структура сталей 150ХНМЛ и X12МФЛ, полученная при закалке от нормальных температур (850–1000 °С), обеспечивает высокую твёрдость (61–64 HRC), однако при этом не достигается максимальная износостойкость в условиях абразивного изнашивания.

2. Повышение температуры закалки сталей 150ХНМЛ и X12МЛ до 1170 °С вызывает прогрессирующее снижение исходной твёрдости – до 42 и 49 HRC соответственно в связи с растворением части карбидов и соответствующим увеличением количества остаточного аустенита (до 25 и 60 % соответственно), однако это сопровождается ростом износостойкости при абразивном изнашивании, особенно большим в стали X12МФЛ. Это обусловлено сохранением в этой стали после закалки от высоких температур эвтектических карбидов и значительным количеством образующегося в процессе абразивного изнашивания мартенсита деформации.

3. Остаточный аустенит, получаемый в результате высокотемпературной закалки (от 1100–1170 °С), в сталях 150ХНМЛ и X12МФЛ метастабилен и превращается в мартенсит деформации в процессе изнашивания, что придаёт сталям максимальную износостойкость вследствие обеспечения высокой способности к фрикционному упрочнению рабочей поверхности.

4. Определён оптимальный интервал температуры нагрева под закалку с точки зрения достижения высокой износостойкости, который составляет для обеих сталей 1050÷1150 °С. Дальнейшее повышение температуры закалки выше 1150 °С нецелесообразно ввиду чрезмерного роста величины зерна.

5. Обработка холодом стали X12МФЛ после высокотемпературной закалки с охлаждением до –70 °С в течение 20 мин и низкого отпуска при температуре 200 °С в течение 2 ч позволяет дополнительно повысить абразивную износостойкость на 25 % за счёт образования 15 % высокоуглеродисто-хромистого мартенсита охлаждения и повышения начальной твёрдости до 60 HRC с сохранением 20 % остаточного метастабильного аустенита и карбидов.

Литература

1. Deformation-induced phase transitions in a high-carbon steel / V. A. Shabashov, L. G. Korshunov, A. G. Mukoseev, V. V. Sagaradze, A. V. Makarov, V. P. Pilyugin, S. I. Novikov, N. F. Vildanova // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Vol. 246. – P. 196–207. – DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00549-X.
2. Влияние температуры закалки на фазовый состав, структуру и износостойкость стали 150ХНМ / М. А. Филиппов, М. А. Гервасьев, Ю. В. Худорожкова, В. В. Легчило // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2013. – № 11. – С. 14–16.
3. Гуляев А. П. *Металловедение*. – М. : Металлургия, 1986. – 544 с.
4. Firouzdor V., Nejati E., Khomamizadeh F. Effect of deep cryogenic treatment on wear resistance and tool life of M2 HSS drill // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – Vol. 206. – P. 467–472. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.072.
5. Хрущев М. М., Бабичев М. А. *Абразивное изнашивание*. – М. : Наука, 1970. – 252 с.

6. Коршунов Л. Г. Изнашивание металлов при трении / под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. – М. : Metallurgiya, 1991. – Т. 1, кн. 2 : Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka stali. – С. 387–413.
7. Филиппов М. А., Литвинов В. С., Немировский Ю. Р. Стали с метастабильным аустенитом. – М. : Metallurgiya, 1988. – 257 с.
8. Иванова В. С. Синергетика в металловедении // МиТОМ. – 2005. – № 2. – С. 12–19.
9. Бернштейн М. Л. Структура деформированных металлов. – М. : Metallurgiya, 1977. – 490 с.