

Структурний стан і механічні властивості пластично деформованого заліза

О. І. Юркова, доктор технічних наук
А. В. Косянчук, М. Г. Гриценко

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Методом наноіндентування досліджено вплив нано- і субмікрокристалічного стану на механічні характеристики (твердість H_n , пластичність δ_A і модуль Юнга) заліза після інтенсивної пластичної деформації тертям в аргоні та аміаку. Показано, що розчинений азот збільшує твердість в мікро- та субмікрокристалічних ділянках градієнтного шару в порівнянні з інтенсивною пластичною деформацією тертям в аргоні за рахунок твердорозчинного зміцнення. Високий вміст азоту в α -Fe[N]-твердому розчині практично не впливає на механічні характеристики нанокристалічного заліза з розміром зерен менше 50 нм, де деформація контролюється механізмом зернограничного проковзування.

Подрібнення зеренної структури методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД) є одним зі способів поліпшення механічних характеристик конструкційних матеріалів. Експериментальні дані свідчать, що метали при переході в нанокристалічний стан можуть змінювати свої властивості, в т.ч. і властивості міцності та пластичності [1 – 3]. Основна кількість робіт з дослідження механічних характеристик металевих нанокристалічних матеріалів присвячена ГЦК металам. У літературі [2, 3] наводяться дані по впливу розмірного чинника на твердість ОЦК металів (вольфрам, молибден, хром, залізо) з розміром зерен не менше 50 – 80 нм, для яких співвідношення Холла-Петча виконується. Дані щодо впливу менших розмірів зерен на механічні властивості ОЦК металів, одержаних методами ІПД, і зокрема заліза та його сплавів, авторам не відомі. Ймовірно, це пов'язано із труднощами диспергування зерен нижче вказаних розмірів. Методи ІПД, які використовують для отримання об'ємних ультрадрібнозернистих матеріалів, мають обмеження у диспергуванні зерен до розмірів 120 – 200 нм. Публікації, щодо методів поверхневої деформації, які забезпечують диспергування структури до 10 – 20 нм, в основному присвячені структурним аспектам. Дані про систематичні дослідження механічних властивостей та особливо пластичності нанокристалічних ОЦК-металів в них вкрай обмежені. Можливо це пов'язано з труднощами вивчення механічних властивостей в градієнтних нано- і субмікрокристалічних шарах з малою товщиною. Крім того, автори цих робіт не використовували методіку визначення пластичності методом індентування. Разом з тим, характеристика пластичності, що визначається методом індентування, дозволяє кількісно оцінити пластичність покриттів, поверхневих шарів та матеріалів, які поведуть себе крихко в умовах стандартних механічних випробувань на розтягування та згин.

Публікації останніх років [2, 4 – 6] показують особливий інтерес до створення методами ІПД метастабільних станів матеріалів для досягнення високих фізико-механічних властивостей не тільки за рахунок подрібнення структури, але і за рахунок зміни фазового складу, якій може бути обумовлений утворенням пересичених твердих розчинів, зокрема під час ІПД в активних газових середовищах.

Метою роботи є вивчення впливу субмікро- та нанокристалічного стану заліза, отриманого ІПД тертям з одночасним насиченням азотом, на його механічні характеристики: твердість, пластичність та модуль Юнга.

В якості об'єктів для дослідження було використано зразки армко-заліза (до 0,03 % (мас. частка) С) з градієнтним поверхневим шаром, які одержували інтенсивною пластичною деформацією тертям (ІПДТ) в аргоні [7] та аміаку [8], зеренна структура якого змінюється від мікро- до субмікро- і нанорозмірного рівня. Метод ІПДТ дозволяє подрібнювати структуру до розміру зерен 10 – 20 нм. Більш докладно методика одержання та особливості формування структури диспергованого та насиченого азотом заліза наведено в роботах [7 – 9].

Дослідженнями структурних перетворень в залізі при ІПДТ в аргоні [7] та ІПДТ з одночасним насиченням азотом [8, 9] доведено, що розчинення домішкових атомів проникнення під час деформації сприяє зменшенню розміру остаточно стабілізованого нанозерна або межі деформаційного диспергування в 2 рази, суттєвому збільшенню товщини шару подрібненої структури у порівнянні з ІПДТ в аргоні та значному підвищенню (на 2 порядки) вмісту азоту в залізі у порівнянні з насиченням азотом без деформації.

У зв'язку з градієнтною будовою поверхневого шару та його високою дисперсністю особливості механічних характеристик (модуль Юнга E , твердість H_h і характеристику пластичності δ_A) заліза досліджували методом безперервного вдавлення при наноіндентуванні пірамідою Берковича на приладі "Nano Indenter II". Для порівняння отриманих результатів випробування проводили також на зразках, насичених азотом без деформації, тобто після звичайного пічного азотування.

Модуль Юнга E та твердість H_h за глибиною відбитку розраховували за кривими навантаження індентора в координатах «навантаження на індентор F – переміщення індентора h », у відповідності з теорією Олівера та Фарра [10], яка є загальноприйнятою для знаходження вказаних характеристик матеріалів у відповідності зі стандартом ISO [11]. При цьому визначали твердість за Мейером, яка є середнім контактним тиском на контактній поверхні індентор – зразок та добре корелює з напруженням

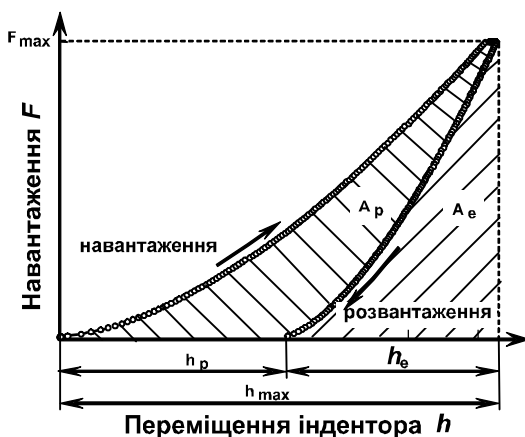


Рис. 1. Діаграма навантаження індентора Берковича в координатах «навантаження F – переміщення індентора h ». h_{max} – загальне переміщення індентора при максимальному навантаженні F_{max} ; h_e та h_p – пружна та пластична компоненти переміщення індентора (h_e – пружний прогин поверхні зразка, h_p – глибина відбитка). A_e та A_p – пружна та пластична компоненти роботи деформації при індентуванні.

течії [12]. Під час випробувань реєстрували переміщення індентора як при зростанні навантаження, так і при його зниженні (рис. 1). Для кожного структурного стану (нано-, субмікро-, мікрокристалічного) обробляли не менше 3 кривих навантаження – розвантаження індентора та усереднювали отримані результати.

В якості характеристики пластичності використовували безрозмірний параметр який дорівнює частці пластичної деформації в загальній пружно-пластичній деформації під індентором:

$$\delta = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_t} = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_p + \epsilon_e} = 1 - \frac{\epsilon_e}{\epsilon_t},$$

де ϵ_p , ϵ_e , ϵ_t – відповідно пластична, пружна та загальна деформація під індентором.

Структура і фізико-механічні властивості

Таке визначення пластичності відповідає широкому розумінню терміну пластичність, як здібності матеріалу до зміни його форми в процесі деформації [13]. У відповідності зі стандартом ISO [11], при безперервному вдавлюванні індентора в матеріал по кривих навантаження та розвантаження (рис. 1) може бути визначена загальна робота деформації A_t (за площею під кривою навантаження), робота A_e , що витрачена на пружну деформацію (за площею під кривою розвантаження) та робота $A_p = A_t - A_e$, що витрачена на пластичну деформацію (за площею між кривими «навантаження – розвантаження»). Тому характеристику пластичності δ_A розраховували за відношенням площ на діаграмі безперервного вдавлювання за формулою:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t}.$$

На рис. 2 наведено діаграми безперервного вдавлювання, які отримані при наноіндентуванні ділянок однакового фазового складу в зразках заліза після ІПДТ з одночасним насиченням азотом (діаграми 1 – 4), а також недеформованої крупнокристалічної основи (діаграма 5) і крупнокристалічного заліза після звичайного пічного азотування (діаграма 6). На рис. 3 – 5 наведено механічні властивості, які отримані після обробки цих кривих. В таблиці наведено механічні властивості заліза у вихідному стані та після пічного азотування. Розглянемо вплив структурних факторів на модуль Юнга E , нанотвердість H_h та характеристику пластичності δ_A заліза.

Для ділянок поверхневого шару з розмірами зерен більше 30 – 50 нм модуль Юнга E заліза, збагаченого азотом, практично не відрізняється від значень E , які визначені після ІПДТ в нейтральному середовищі (рис. 3), та

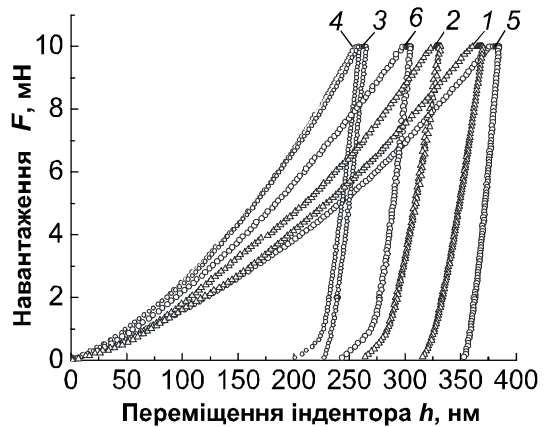


Рис. 2. Діаграми «навантаження на індентор F – переміщення індентора h » при наноіндентуванні заліза після ІПДТ з одночасним насиченням азотом (1 – 4), основи (5) та після пічного азотування (6). 1 – $d = 10$ нм ($E = 130$ ГПа, $H_h = 3,5$ ГПа), 2 – $d = 20$ нм ($E = 168$ ГПа, $H_h = 3,9$ ГПа), 3 – $d = 50$ нм ($E = 208$ ГПа, $H_h = 6,0$ ГПа), 4 – $d = 200$ нм ($E = 209$ ГПа, $H_h = 6,1$ ГПа), 5 – $d = 80$ мкм ($E = 210$ ГПа, $H_h = 2,9$ ГПа), 6 – $d = 50 - 80$ мкм ($E = 212$ ГПа, $H_h = 4,4$ ГПа).

Механічні характеристики заліза у вихідному стані та після пічного азотування

| Зразок | Розмір зерна, мкм | Модуль Юнга E , ГПа | Твердість H_h , ГПа | Характеристика пластичності δ_A |
|---|-------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| Вихідний стан до обробки α -Fe | 80 | 210 ± 10 | $3,0 \pm 0,1$ | 0,92 |
| Стан після пічного азотування α -Fe[N] | 80 | 213 ± 14 | $4,2 \pm 0,6$ | 0,83 |
| Fe_4N (γ') | – | 170 ± 8 | $9,3 \pm 0,6$ | 0,62 |
| $Fe_{2,3}N$ (ϵ) | – | 123 ± 15 | $6,7 \pm 1,2$ | 0,67 |

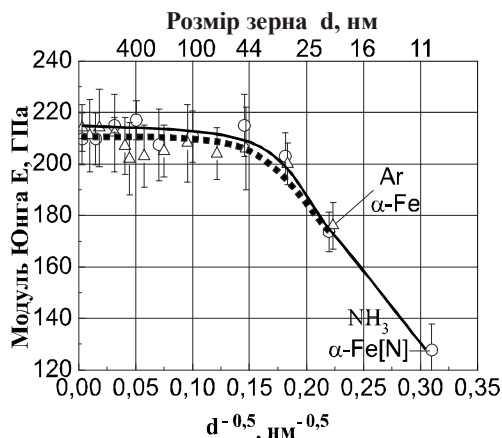


Рис. 3. Вплив розміру зерна заліза після ІПДТ в аргоні (---) та аміаку (—) на модуль Юнга E .

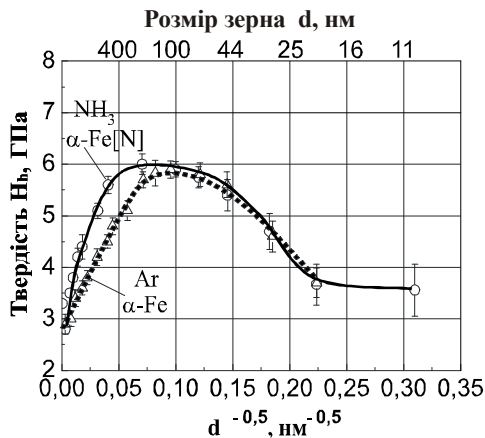


Рис. 4. Вплив розміру зерна заліза після ІПДТ в аргоні (---) та аміаку (—) на твердість H_b .

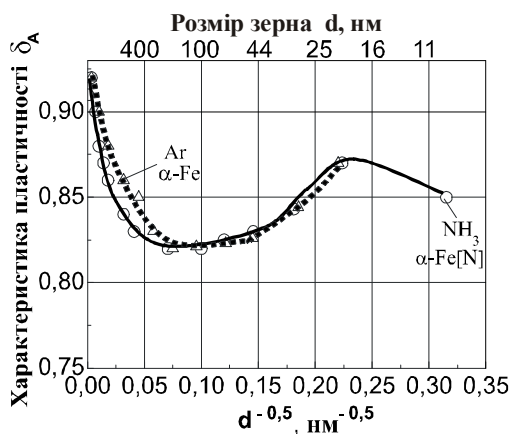


Рис. 5. Вплив розміру зерна заліза після ІПДТ в аргоні (---) та аміаку (—) на характеристику пластичності δ_A

співпадає зі значенням E для крупнокристалічного заліза [14]. Проте, при подальшому зменшенні розміру зерна спостерігається істотне зниження модуля E , так що його значення знижуються приблизно на 10 % для $d = 20$ нм і на 30 % для $d = 10$ нм у порівнянні зі звичайним полікристалічним станом. При цьому значення модуля E для $d = 20$ нм після ІПДТ в нейтральному середовищі і в середовищі аміаку практично співпадають, як і при більших розмірах зерен. Пічне азотування не змінює модуль Юнга α -заліза (таблиця). В таблиці наведено також значення модуля Юнга E для ϵ ($Fe_{2.3}N$) та γ' (Fe_4N) фаз.

Зменшення модуля Юнга E зі зниженням розміру зерна виявляється практично однаковим для ІПДТ в аміаку та ІПДТ в нейтральному середовищі, тоді як в крупнокристалічному залізі після звичайного пічного азотування модуль E не зменшується. Тому, можна вважати, що зменшення модуля Юнга не пов'язане з наявністю азоту, а обумовлено структурним фактором. В нанокристалічному залізі значна частка атомів знаходиться в границях зерен та потрійних стиках зерен і ця частка збільшується зі зменшення розміру зерна. Вірогідно цей факт, а також мікропористість, яка виникає під час зернограничного проковзування (ЗГП) в процесі пластичної деформації нанокристалічного заліза, відповідають за суттєве (до 30 %) зниження модуля Юнга при формуванні нанокристалічної структури з $d = 10$ нм.

Результати випробувань заліза після ІПДТ, як в нейтральному аргоні, так і з одночасним насиченням азотом, показують, що зі зменшенням зерен від крупнокристалічних до мікро- і субмікроструктурних із розміром $d \approx 200$ нм твердість поверхневого шару збільшується від 2,9 до 6,0 ГПа (рис. 4) і це збільшення задовольняє співвідношенню Холла-Петча для твердості: $H = H_0 + k_y d^{0.5}$ (з урахуванням концепції Тейбора [12] твердість $H \approx 3\sigma_s$), де k_y – коефіцієнт, що характеризує напруження

для передачі ковзання через границю зерна. При подальшому зменшенні розміру зерен від 200 до 50 нм твердість не змінюється, а зменшення зерен до розмірів менше 50 нм викликає суттєве зниження твердості H_v . Для ділянки шару α -Fe[N]-твердого розчину з розмірами зерен 20 – 50 нм значення твердості практично співпадають з твердістю α -Fe після ІПДТ в аргоні для однакового розміру зерен. При цьому зі зменшенням розміру зерен до 10 нм твердість нанокристалічного α -Fe[N]-твердого розчину практично не змінюється і залишається на рівні $3,6 \pm 0,5$ ГПа.

Як впливає з результатів, що представлені на рис. 4, відхилення від виконання співвідношення Холла–Петча для α -заліза з ОЦК решіткою, як насиченого азотом під час ІПДТ, так і після ІПДТ в аргоні, спостерігається при більших розмірах зерен ($d \leq 200$ нм) у порівнянні з ГЦК-металами, для яких деяке зменшення твердості відбувається при розмірах зерен менше 20 нм [2, 3, 15]. За існуючими уявленнями [1 – 3, 15] відхилення від закону Холла–Петча прийнято пов'язувати зі зміною механізму деформації. Для ОЦК металів коефіцієнт k_y в рівнянні Холла–Петча значно вищий у порівнянні з ГЦК металами і при різкому підвищенні міцності зі зменшенням розміру зерен передача ковзання від зерна до зерна вимагає великих напружень. Тому вже при розмірі зерен ~ 200 нм (проти 20 нм для ГЦК металів) виявляється енергетично вигідним підключення до дислокаційного механізму деформації механізму зернограничного проковзування, який починає відігравати значну роль при розмірі зерна менше 50 нм.

Заслужує на увагу той факт, що, незважаючи на більш високий вміст азоту в зразках після насичення азотом під час ІПДТ у порівнянні зі зразками після пічного азотування [8, 9], їх твердість в нанокристалічній ділянці α -Fe[N]-твердого розчину з розмірами зерен менше 50 нм виявляється менше твердості заліза після пічного азотування поблизу границі розділу з γ' -фазою. Так як твердість фериту, що містить азот (α -Fe[N]-фаза), повинна визначатися двома параметрами: розміром зерна і вмістом в ньому азоту, то зрозуміло, що після ІПДТ з одночасним насиченням азотом твердорозчинне зміцнення пригнічується впливом розмірного фактора.

Результати даного дослідження показують, що насичення заліза азотом в процесі ІПДТ збільшує твердість в мікро- та субмікророзчинних ділянках шару у порівнянні з ІПДТ в нейтральному аргоні за рахунок твердорозчинного зміцнення. В цих ділянках працює дислокаційний механізм деформації.

Розподіл значень характеристики пластичності δ_A (рис. 5) в залежності від розміру зерна відображає характер розподілу твердості: параметр δ_A зменшується зі збільшенням твердості (рис. 4). Зі зменшенням розміру зерна до 200 нм характеристика пластичності δ_A α -Fe та α -Fe[N] фаз знижується, потім її значення стабілізуються, а зі зменшенням розміру зерна нижче 50 нм параметр пластичності δ_A зростає. Характеристика пластичності δ_A нанокристалічного α -Fe та α -Fe[N] з розміром зерен менше 50 нм має підвищені значення (0,86 – 0,87) у порівнянні з параметром $\delta_A = 0,83$ для крупнокристалічної α -Fe[N]-фази після пічного азотування та суттєво перевищує значення параметра δ_A для шару нітриду Fe_4N (таблиця).

Зниження твердості зі зменшенням розміру зерен до розмірів менше 50 нм, незважаючи на деяке зменшення модуля Юнга (рис. 3), призводить до підвищення значень характеристики пластичності δ_A до 0,87 для нанокристалічного заліза після ІПДТ в аргоні або аміаку. Це обумовлено тим, що твердість зменшується швидше за модуль Юнга, а характеристика пластичності δ_A в основному визначається співвідношенням HM/E [16].

Таким чином, встановлено, що високий вміст азоту в α -Fe[N]-твердому розчині не впливає на механічні властивості (модуль Юнга, твердість, характеристику

пластичності δ_A) нанокристалічного заліза з розміром зерен менше 50 нм, тому що деформація контролюється механізмом зернограничного проковзування. Вплив азоту проявляється в збільшенні товщини шару подрібненої структури з підвищеними значеннями характеристики пластичності δ_A . При цьому значення модуля Юнга, твердості та пластичності для однакового розміру зерен не змінюються і зберігають значення, що характерні для α -Fe після ІПДТ в нейтральному аргоні. Пластичність ОЦК заліза можна підвищити за рахунок подрібнення зеренної структури до розмірів менше 50 нм в процесі ІПД, тоді як в ГЦК металах пластичність може бути підвищена лише при подрібненні зерен до розмірів менше 20 нм, що дуже складно, особливо в інженерній практиці.

Література

1. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Могут ли наноматериалы использоваться в экстремальных условиях. // Композиты и наноструктуры. – 2009. – № 14. – С. 35 – 41.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. – Москва: Академкнига, 2007. – 267 с.
3. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
4. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials processed by severe plastic deformation. // Progr. Mater. Sci. – 2000. – 45. – P. 103 – 109.
5. Столяров В.В., Валиев Р.З. Получение метастабильных ультрамелкозернистых сплавов равноканальным угловым прессованием. // Металлы. – 2004. – № 2. – С. 5 – 11.
6. Stolyarov V.V., Lapovok R., Brodova I.G. Ultrafine-grained Al-5 wt. % Fe alloy processed by ECAP with backpressure. // Mater. Sci. Eng. – 2003. – A 357. – P. 159 – 167.
7. Юркова О.И., Карпов Р.В., Клягин Е.О. Особенности формирования нанокристаллической структуры в α -железе под час интенсивной пластичной деформации тертям. // Металлознавство та обробка металів. – 2010. – № 1. – С. 12 – 16.
8. Юркова О.И. Структурні зміни в залізі під впливом інтенсивної пластичної деформації тертям з одночасною дифузиею азоту. // “Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2006. – № 3. – С. 83 – 90.
9. Юркова А.И., Белоцкий А.В., Бякова А.В. Механизм диспергирования железа при интенсивной пластической деформации трением с одновременной диффузией азота. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – 5, № 2. – С. 555 – 578.
10. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – 7, No 6. – P. 1564 – 1583.
11. International Standard ISO 14577-1-2002(E). – 26 p.
12. Tabor D. The Hardness of Metals. – Oxford: Clarendon Press, 2000. – 130 p.
13. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I.. Plasticity characteristics obtained through hardness measurement. // Acta Metall. Mater. –1993. – 41, No 9. – P. 2523 – 2532.
14. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справ. – Киев: Наук. думка, 1982. – 285 с.
15. Swygenhoven H. Van, Weertman J. R. Deformation in nanocrystalline metals. // Materialstoday. – 2006. – 9, No 5. – P. 24 – 31.
16. Milman Yu.V. Plasticity characteristic obtained by indentation. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – 41. – P. 1 – 9.

Одержано 24.01.11

Структура і фізико-механічні властивості

А. И. Юркова, А. В. Косянчук, М. Г. Грищенко

Структурное состояние и механические свойства пластически деформированного железа

Резюме

Методом наноиндентирования исследовано влияние нано- и субмикроструктурного состояния на механические характеристики (твердость H_n , пластичность δ_A и модуль Юнга E) железа после интенсивной пластической деформацией трением в аргоне и аммиаке. Показано, что растворенный азот увеличивает твердость в микро- и субмикроструктурном участках градиентного слоя по сравнению с интенсивной пластической деформацией трением в аргоне за счет твердорастворного упрочнения. Высокое содержание азота в α -Fe[N]-твердом растворе практически не влияет на механические свойства нанокристаллического железа с размерами зерен менее 50 нм, в котором деформация контролируется механизмом зернограницного проскальзывания.

O. I. Yurkova, A. V. Kosyanchuk, M. G. Gricenko

Structure and mechanical properties of iron after severe plastic deformation

Summary

By using nanoindentation technique correlation of the mechanical parameters such as nanohardness H_n , plasticity characteristic δ_A , Young's modulus E and grain size of iron subjected to severe plastic deformation by friction under argon and ammonia atmosphere was examined. It was found that such deformation combined with directional mass transfer of nitrogen results in increasing the nanohardness of sections consisted of submicro- and micrometer sized grains due to the solid solution hardening. High concentration of nitrogen in α -Fe[N]-solid solution does not influence on the mechanical properties of nanocrystalline iron with grain sizes smaller than 50 nm because the deformation is predominantly controlled by grain boundary sliding.

УДК 620.181.5

Сорбційні властивості евтектичних сплавів системи Ti – Fe – Mn

В. Г. Іванченко, доктор технічних наук, професор

В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, Т. О. Косорукова

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Методом електронної скануючої мікроскопії та рентгенівським фазовим аналізом вивчено мікроструктуру та фазовий склад евтектичних сплавів системи Ti–Fe–Mn в литому стані, а також фазовий склад продуктів гідрування. Досліджено вплив структури на кінетичні параметри наводнення. Показано, що суттєве збільшення швидкості поглинання водню зумовлене наявністю на поверхні первинних кристалів інтерметаліду.

За даними літератури [1, 2] у сплавах типу AB_2 (фаза Лавеса) різні сорбційні властивості контролюються шляхом заміщення А чи В компоненту. При вивченні процесів гідрування фази Лавеса в системі Ti – Mn, було показано, що сплави з