

УДК 531.7 : 621.762

Рево С. Л.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Мельниченко М. М.¹, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Силенко П. М.², к.т.н.,
Іваненко К.О.¹, к.ф.-м.н.,
Андрущенко В.О.¹, пров. інж.,
Шевченко І. П.¹, пров. інж.

Визначення напруження початку пластичної течії нанокмпозиційних матеріалів методом мікроіндентування

¹ Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т.
Глушкова, 4д,
e-mail: revo@univ.kiev.ua

² Інститут проблем матеріалознавства імені
І.М.Францевича, 03142, м. Київ, вул.
Кржижанівського, 3.

S. L. Revo¹, Dr. Sci. (Phys.-Math.),
M. M. Melnichenko¹, Ph.D. (Phys.-Math.),
P. M. Sylenko², Ph.D.,
K. O. Ivanenko¹, Ph.D. (Phys.-Math.),
V.O. Andruschenko¹,
I. P. Shevchenko¹.

Determination of the stress of the beginning of the plastic flow of nanocomposite materials by microindentation

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv,
03680, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: revo@univ.kiev.ua

² Frantsevich Institute for Problems of Materials
Science NAS of Ukraine, 03142, Kyiv,
Krzhyzhanivskogo st., 3.

Розглянуто структуру оброблених у кульковому планетарному млині сумішей порошків (компонент) нанокмпозицій з заліза та багатостінних вуглецевих нанотрубок (10, 20 і 30 об. %) та визначена мікротвердість одержаних з них нанокмпозицій. Показано, що в залежності від складу та часу обробки в нанокмпозиціях можуть утворюватись карбіди Fe_3C , Fe_7C_3 , Fe_5C_2 , а одержаний з сумішей матеріал має підвищені фізико-механічні характеристики. Крім того, показано, що для одержаних скмпонованих зразків за допомогою метода кінетичної твердості можна визначати конкретні значення початку пластичної деформації і оцінювати границю міцності зразків при розтягуванні.

Ключові слова: залізо, вуглецеві нанотрубки, механо-хімічна активізація, мікротвердість, пружність.

The structure of powders mixtures of iron and multi-walled carbon nanotubes (10, 20 and 30 vol.%) after their mixing in a ball planetary mill was studied and the microhardness of such nanocomposites obtained from this components was determined. The structure and morphology of the samples of obtained nanocomposite material were investigated using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffractometry. It was shown that depending on content and processing time of the composition the Fe_3C , Fe_7C_3 and Fe_5C_2 carbides have been formed and the mechanical characteristics of the obtained materials have been increased. The analysis of the obtained data shows that the process of mechanochemical treatment of the iron and multi-walled carbon nanotubes mixture in a planetary mill is likely to occur in three stages. Practically important physical-mechanical characteristics of nanocomposite material, in particular microhardness, are obtained. When measuring PMT-3 micro-meter (Vickers method), the value of microhardness for all samples is higher than the values obtained on the Micron-gamma device (kinetic hardness method). It was also shown that the kinetic hardness method can be used for both the determination the specific values of the plastic deformation and the estimation of the tensile strength of the samples. Based on the obtained results, the dependences of the values of strength limit on the microhardness for the armko-iron and Fe_3C samples were calculated and constructed. In particular, for armko-iron opp, when the applied load is changed from 300 g to 80 g, the boundary of proportionality varies from 0,34 to 0,59 GPa, and for samples Fe_3C - from 0,65 to 2,2 GPa.

Key Words: iron, carbon nanotubes, mechano-chemical activation, microhardness, elasticity.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Жук Я.О.

Використання механо-хімічної активації порошків металів, а також їх сумішей у планетарних млинах відкриває широкі перспективи для створення нових наноконпозиційних матеріалів (НКМ). Характерним для такої активації є те, що після її використання для обробки сумішей змінюються морфологія частинок, їх розмір та фазовий склад. При цьому, властивості одержаних із сумішей наноконпозицій залежать як від природи взаємодії між фазами, так і від будови міжфазних областей, об'ємна доля яких у кінцевому продукті виявляється досить значною. Важливими, при цьому, є й процеси взаємного легування компонент НКМ у межах, які в рівноважних умовах є неможливими. Таке спостерігали, наприклад, для порошків заліза та міді, де практично нерозчинні у рівноважних умовах компоненти могли повністю розчинитися один в одному у процесі механо-хімічної активації [1]. З практичної точки зору цікавим є використання механо-хімічної активації для обробки композицій з карбідоутворюючих металів і графіту. Добре відомо, що серед таких композицій особливе місце займає система Fe-C, що є основою для виробництва чавуну і сталі. Автори роботи [2] успішно використали метод механо-хімічної активації (механічного легування) для одержання нанокристалічних сталевих порошків із суміші заліза і графіту. Твердість по Віккерсу НКМ, одержаних з цих порошків, сягає значень більше 10 ГПа. Встановлено, що твердість по Віккерсу, виготовленого із суміші заліза і графіту і скомпонованого після цього гарячим ізостатичним пресуванням НКМ, максимальна при концентрації вуглецю 6–7 об.% і залежить від кількості в ньому фази Fe₃C і інших графітових фаз [3]. В той же час в науковій літературі немає інформації про механічне легування заліза вуглецем у вигляді вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Це, напевно, має місце через те, що перші спроби використання наповнювача у вигляді ВНТ виявилися невдалими: не було суттєвих покращень механічних властивостей спечених матеріалів [4].

Метою даної роботи було дослідження структури, фазового складу та мікротвердості наноконпозиційного матеріалу з заліза та багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) та визначення напруження початку пластичної течії отриманого наноконпозиційного матеріалу.

Зразки і методи вимірів

БВНТ були синтезовані методом каталітичного хімічного осадження (CVD-метод) в реакторі,

що обертається. Параметри використаних нанотрубок наступні: середній діаметр – 10–20 нм, площа питомої поверхні (визначена за методом десорбції аргону) – до 400 м²/г, їх насипна густина – 20–40 г/дм³. Порошок заліза марки ПЖРЗ був отриманий методом розпилення розплаву водою високого тиску. Середній розмір поперечного перерізу частинок металу становив до 200 мкм. Суміші вихідних порошків Fe та БВНТ протягом різного часу – від 60 до 200 хв циклічно (час циклу 5 хв) обробляли в планетарному високоенергетичному кульковому млині. Температура робочої області у стаканах млина під час обробки не перевищувала 100°C. Швидкість обертання стаканів складає 1480 об/хв., прискорення – 50 g, а тиск на частинки речовини у стаканах ≈ 5 ГПа. Механо-активовані суміші порошків формували у прес-формі під тиском 30 ГПа, після чого відпалювали в середовищі аргону при температурі $T \leq 950^\circ\text{C}$ на протязі 30 хв. Для дослідження структури зразків було використано, як електронний мікроскоп JAMP-9500F виробництва фірми JEOL, так і трансмісійний електронний мікроскоп ПЕМ-125K. Для фазового аналізу та визначення кристалічної структури використовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-4 (випромінювання CoK α) з оригінальним програмним пакетом.

Тестування на мікротвердість проводили для зразків у вигляді таблеток діаметром 6 мм і товщиною 5 мм, як статичним методом Віккерса (ПМТ-3), так і методом неперервного вдавлювання індентора (методом кінетичної твердості), який дозволяє одночасно реєструвати глибину проникнення індентора і навантаження (Мікрон-гамма). Випробування проводили мікроіндентометром Мікрон-гамма при навантаженнях в діапазоні від 20 до 300 г за схемою «навантаження - розвантаження» індентора (без витримки між циклами). Кожна серія уколів складалася з 15 послідовних вдавлювань індентора з кроком по площині поверхні зразків – 100 мкм. Визначення напруження початку пластичної течії виконувалося згідно розрахунків отриманих в [5].

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 зображено зовнішній вигляд БВНТ (рис. 1а) та частинок порошку заліза (рис. 1б). Якщо в початковому стані розмір поперечного перерізу (S) частинок Fe не перевищує 200 мкм, то вже після обробки у млині на протязі 60 хв середня величина S зменшується майже удвічі, а подальша обробка поряд з подрібненням

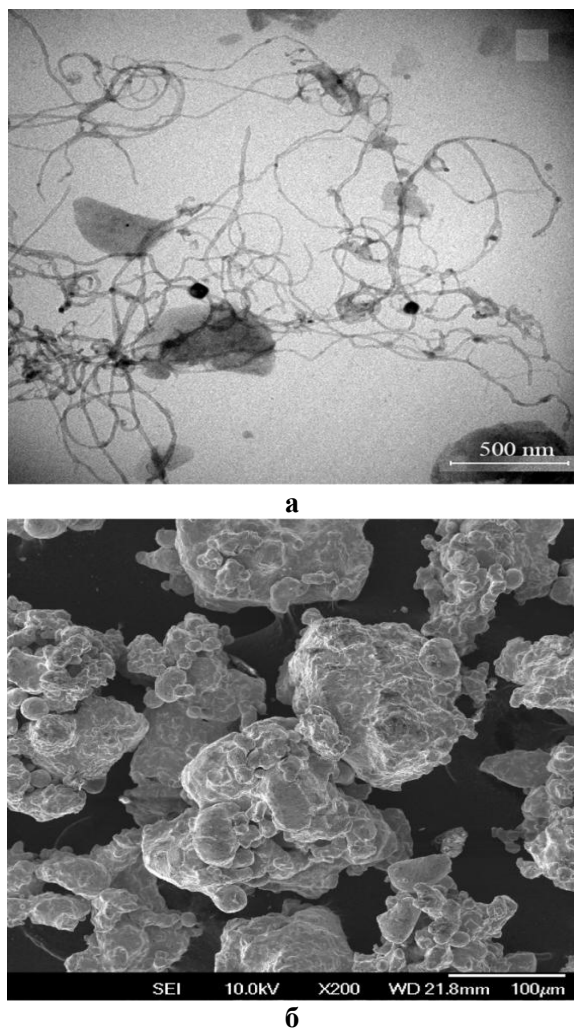


Рис. 1. Структура багатостінних вуглецевих нанотрубок (а) та вихідного порошку заліза (б)

частинок викликає і їх агломерацію за рахунок активації поверхні порошків. Для з'ясування впливу концентрації БВНТ на структуру і мікротвердість НКМ Fe-БВНТ були виготовлені композиції, у склад яких входило 10, 20 та 30 об % трубок. В цілому, аналіз одержаних даних показує, що процес механо-хімічної обробки суміші Fe-БВНТ у планетарному млині, скоріш за все, відбувається в три етапи. На першому етапі (до 60 хв. обробки) енергетичні затрати спрямовані, в основному, на руйнування частинок заліза вздовж границь зерен та їх подрібнення, що призводить до збільшення кількості дрібних частинок (зерен заліза) з великою реакційно-активною поверхнею. На другому етапі (тривалість механо-хімічної активації до 250 хв) відбувається конгломерація частинок і, внаслідок дифузії атомів з вуглецевих нанотрубок, поверхня заліза поступово насичується вуглецем, результатом чого є

утворення твердого розчину занурення. Пересичення цього твердого розчину сприяє зародженню в ньому карбідної фази за реакцією $\alpha\text{-(Fe, C)} + \text{БВНТ} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$. В результаті цього кількість карбіду Fe_3C збільшується, а кількість $\alpha\text{-(Fe, C)}$ навпаки – зменшується. Третя стадія процесу полягає в тому, що процес карбідоутворення посилюється, але при певній

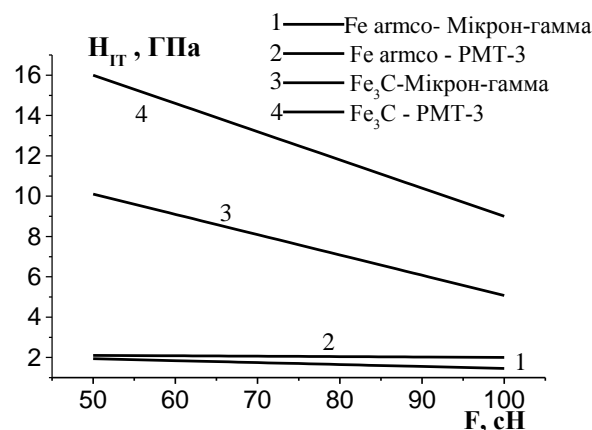


Рис. 2. Залежність мікротвердості від навантаження на індентор отриманої за допомогою приладу Мікрон-гамма та мікротвердоміра ПМТ-3

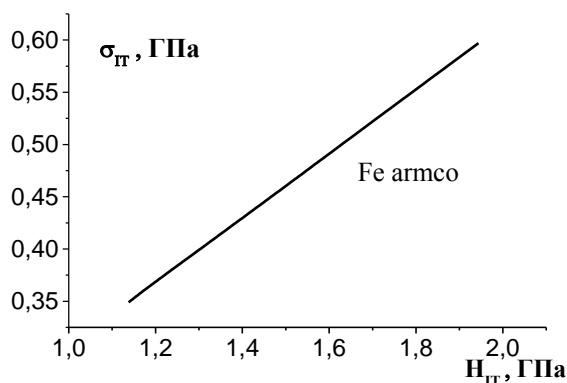


Рис. 3. Залежність границі міцності від мікротвердості для зразків армко-заліза

товщині півки Fe_3C , яка утворюється на поверхні заліза, починається її відлущення з розмежуванням продуктів реакції та островів залізних зерен.

Як склад розроблених НКМ, так і умови обробки компонент сумішей визначають у кінцевому випадку практично важливі фізико-механічні характеристики одержаних на їх основі НКМ, зокрема, мікротвердість.

Характерним є те, що отримані при вимірюваннях мікротвердоміром ПМТ-3 (метод

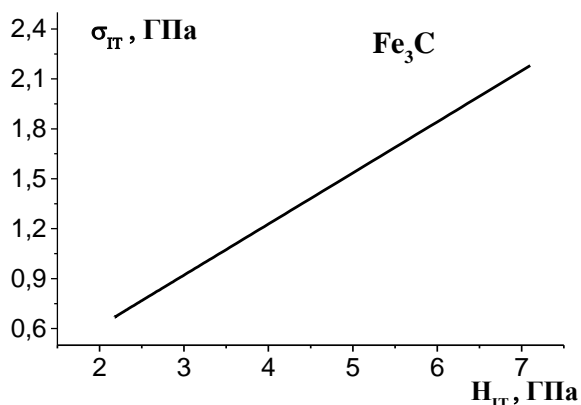


Рис. 4. Залежність границі міцності від мікротвердості для зразків Fe₃C

Віккерса) значення мікротвердості майже для всіх скомпонованих та спечених сумішей більші, ніж значення, отримані на приладі Мікрон-гамма (метод кінетичної твердості) рис. 2. За даними, отриманими на мікротвердомірі Мікрон-гамма при навантаженнях від 100 до 50 г мікротвердість

змінюється від 5 до 10 ГПа, а для ПМТ-3 мікротвердість змінюється від 10 до 16 ГПа. За отриманими результатами були обчислені і побудовані залежності значень границі міцності від мікротвердості для зразків армко-заліза і Fe₃C. Зокрема, для армко-заліза (рис. 3) σ_Г при зміні прикладеного навантаження від 300 г до 80 г границя пропорційності змінюється від 0,34 до 0,59 ГПа, а для зразків Fe₃C (рис. 4) – від 0,65 до 2,2 ГПа.

Таким чином, отримані результати дозволяють при кімнатній температурі без руйнування досліджуваного зразка визначити конкретні значення напруження початку пластичної деформації і відповідного напруження для крихких матеріалів і надтвердих покриттів, що недоступно для інших відомих методів випробування.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом № Ф76/79-2017.

Список використаних джерел

1. Boshko O.O. Effect of the carbon nanotubes on structure and magnetic properties of the Fe–Cu (4:1) composites / O.O Boshko, O. Nakonechna, M. Dashevskiy, K. Ivanenko, N. Belyavina, S. Revo // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – 27 (4). – p.1101-1108.
2. Suryanarayana C. Mechanically Alloyed Nanocomposites / C. Suryanarayana, Nasser Al-Aqeeli // *Progress in Materials Science*. – 2013. – 58. – p.383-502.
3. Nowosielski R. Structure and properties of Fe-6,67 % C alloy obtained by mechanical alloying / R. Nowosielski, W. Pilarczyk // in: *Materials of 13th Int. Sci. Conf. of Achievements in Mechanical and Materials Engineering*. – 2005. – Gliwice, Poland, – 2005. – p.481-486.
4. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // *Progress in Materials Science*. – 2001. – 46. – p.1-184.
5. Фирстов С.А. Определение величин деформации и напряжения начала пластического течения в материалах методом инструментального индентирования / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский // *Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр.* — К.: ИПМ НАН України, 2012. — Вип. 18. — с. 75-84.

References

1. BOSHKO, O. O., NAKONECHNA, O., DASHEVSKYI, M., IVANENKO, K., BELYAVIN, A. N. and REVO, S. (2016) Effect of the carbon nanotubes on structure and magnetic properties of the Fe–Cu (4:1) composites. *Advanced Powder Technology*. 27 (4). p.1101–1108.
2. SURYANARAYANA, C. and NASSER, AL-AQEELI (2013) Mechanically Alloyed Nanocomposites. *Progress in Materials Science*. 58. p.383–502.
3. NOWOSIELSKI, R. and PILARCZYK, W. (2005) Structure and properties of Fe-6,67 % C alloy obtained by mechanical alloying. in: *Materials of 13th Int. Sci. Conf. of Achievements in Mechanical and Materials Engineering*. Gliwice. Poland. pp. 481-486.
4. SURYANARAYANA, C. (2001) Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 46. p.1–184.
5. FIRSTOV, S.F., GORBAN', V.F. and PECHKOVSKI, A.P. (2012) Opredelenie velichin deformatsii i napryasheniya nachala plasticheskogo techeniya v materialah metodom instrumental'nogo indentirovaniya. *Elektronnaja mikroskopiya i prochnost' materialov*: Kiev: IPM NAN Ukrainy. 18. p. 75-84.

Надійшла до редколегії 20.09.17