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

# Структурное состояние и механические свойства пластически деформированного железа

#### Резюме

Методом наноиндентирования исследовано влияние нано- и субмикрокристаллического состояния на механические характеристики (твердость  $H_h$ , пластичность  $\delta_A$  и модуль Юнга E) железа после интенсивной пластической деформацией трением в аргоне и аммиаке. Показано, что растворенный азот увеличивает твердость в микро- и субмикрокристаллическом участках градиентного слоя по сравнению с интенсивной пластической деформацией трением в аргоне за счет твердорастворного упрочнения. Высокое содержание азота в  $\alpha$  -Fe[N]-твердом растворе практически не влияет на механические свойства нанокристаллического железа с размерами зерен менее 50 нм, в котором деформация контролируется механизмом зернограничного 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  $H_h$ , plasticity characteristic  $\delta_A$ , 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  $\alpha$ -Fe[N]-solid solution does not influence on the mechanical properties of nanocrystalline iron with grain sizes smaller then 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 Ті–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 АВ<sub>2</sub> (фаза Лавеса) різні сорбційні Властивості контролюються шляхом заміщення А чи В компоненту. При вивченні процесів гідрування фази Лавеса в системі Ті – Мп, було показано, що сплави з максимальними сорбційними властивостями – це сплави компромісного складу, які мають максимальну об'ємну долю фази  $\mathrm{TiMn}_2$ і, в той же час, найменший у ній вміст марганцю [3]. Часткова заміна марганцю на залізо могла б дозволити змінювати параметри тиску водню при дисоціації гідриду на основі інтерметаліду. Використання сплавів системи Ті – Fe – Mn, які поєднують у собі такі відомі сорбенти як твердий розчин на основі β-Ті, фазу Лавеса Ті(Fe,Mn)<sub>2-х</sub> та інтерметалід ТіFe, може бути переспективним.

Мета роботи полягає у розробці фізичних основ створення матеріалів з високою водневою ємністю на основі сплавів титану з гетерофазними структурами та з високою площею міжфазної поверхні. Виходячи з діаграми стану Ті – Fe – Mn, наведеної у роботі [4], обрано склад сплавів, що відповідають евтектиці Е  $\beta$  (Ti, Fe, Mn) +  $\rho$ -TiMn + TiFe (сплав Ti – 16 ат. % Fe – 18 ат. % Mn) та U-реакції L + Ti(Fe, Mn)<sub>2-x</sub>  $\rightleftarrows$  TiFe +  $\rho$ -TiMn – Ti – 17 ат. % Fe – 23 ат. % Mn (далі склад усіх фаз також буде приведено в ат. %, а кількість поглинутого водню у %, мас. частка).

Мікроструктуру і фазовий склад цих литих сплавів було досліджено методами скануючої електронної мікроскопії, локального енергодисперсійного аналізу на електронному мікроскопі JSM – 6490 LA та рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М. Особливості взаємодії цих сплавів із воднем вивчали методом Сівертса на установці ИВГМ-2М [5] при абсолютному тиску водню 0,6 МПа під час нагріву та в ізобарно-ізотермічних умовах на зразках, що мали форму дисків діаметром 11,6 мм висотою 2,5 мм.

Локальний рентгеноспектральний аналіз показав, що склад евтектичного сплаву відповідає вмісту Ті – 15,26 % Fe – 17,65 % Мп, що майже співпадає з літературними даними (Ті – 16 % Fe – 18 % Мп). Мікроструктура сплаву (рис. 1 а) характеризується наявністю лише евтектичної складової.



а

б

Рис. 1. Мікроструктури литих сплавів. а – Ті–16 % Fe–18 % Mn, б – Ті–17 % Fe–23 % Mn.

Склад сплаву, що відповідає U-реакції, за даними локального рентгеноспектрального аналізу такий: Ті – 15,16 % Fe – 23,50 % Mn (номінальний склад Ті – 17 % Fe – 23 % Mn). Мікроструктура цього сплаву (рис. 1 б) характеризується наявністю евтектичної складової складу Ті – 13,21 % Fe – 19,53 % Mn, що має темносірий колір, кристалів ограненої форми фази  $\rho$ -ТіМп складу Ті – 15,06 % Fe – 27,88 % Mn, що мають сірий колір та кристалів ТіFe складу Ті – 21,2 % Fe – 21,63 % Mn, що мають світло-сірий колір.

За даними рентгенівського фазового аналізу (рис. 2) сплав Ті – 16 % Fe – 18 % М<br/>п в литому стані є трифазним, а сплав Ті – 17 % Fe – 23 % М<br/>п є чотирифазним.

#### Структура і фізико-механічні властивості

В обох сплавах присутні:

• твердий розчин  $\beta$  (Ті, Fe, Mn), який має кубічну гратку просторової групи 1*m*-3*m* (символ Пірсона *cI2*, прототип W) з параметрами кристалічних граток *a* = 0,3141 ± 0,0008 нм і *a* = 0,3138 ± 0,0008 нм, відповідно;

• інтерметалід ТіFe, який має кубічну гратку просторової групи P6/mmm (символ Пірсона cP2, прототип CsCl) з параметрами кристалічних граток  $a = 0,3017 \pm 0,0009$  нм і  $a = 0,3020 \pm 0,0009$  нм, відповідно;

• фаза р-ТіМп, що була проіндексована, виходячи із [6, 7].



Рис. 2. Дифрактограми литих сплавів. a – Ti –16 % Fe –18 % Mn, б – Ti – 17 % Fe – 23 % Mn.  $\circ$  – TiFe,  $\triangle$  –  $\beta$  (Ti, Fe, Mn),  $\blacklozenge$  –  $\rho$  -TiMn,  $\square$  – Ti(Fe, Mn)<sub>2-x</sub>.

В сплаві Ті – 17 % Fe – 23 % Мп окрім вказаних фаз присутня ще фаза Лавеса Ті(Fe, Mn)<sub>2-х</sub>, яка має гексагональну гратку просторової групи *P63/mmc* (символ Пірсона *hP12*, прототип MgZn<sub>2</sub>) з параметрами кристалічної гратки  $a = 0,4910 \pm 0,001$  нм,  $c = 0,8056 \pm 0,001$  нм.

Дослідження можливості гідрування сплавів Ті – 16 % Fe – 18 % Мп та Ті – 17 % Fe – 23 % Мп при кімнатній температурі і абсолютному тиску водню 0,6 МПа проводили впродовж 70 та 89 годин, відповідно. Такі умови гідрування до активації поверхні зразків не привели. Поглинання водню було зафіксовано у процесі нагріву та впродовж ізобарно-ізотермічної витримки сплавів при температурах 500 – 520 °C і тому ж тиску водню. Залежності зміни температури і тиску у реакторі апарату Сівертса з часом представлено на рис. З а, б.



Рис. 3. Залежність зміни тиску та температури від часу при гідруванні сплаву. а – Ti – 16 % Fe – 18 % Mn, б – Ti – 17 % Fe – 23 % Mn.

Металознавство та обробка металів 1'2011

# Структура і фізико-механічні властивості

Виходячи із цих експериментальних залежностей визначено, що температура початку поглинання водню для досліджуваних сплавів становить  $450 \pm 15$  °C, а сам процес гідрування відбувається у два етапи. Перший етап протікає з приблизно постійною швидкістю, яка для сплаву Ti – 16 % Fe – 18 % Mn становить ~ 0,0065 %/хв, а для сплаву Ti – 17 % Fe – 23 % Mn ~ 0,001 %/хв. При досягненні концентрації водню 0,56 % у сплаві Ti – 16 % Fe – 18 % Mn та 0,18 % у сплаві Ti – 17 % Fe – 23 % Mn має місце стрибкоподібний перехід до поглинання із значно вищими швидкостями – 0,044 %/хв та 0,158 %/хв, за рахунок чого сорбційна ємність сплавів зростає за лічені хвилини до 0,82 % і 0,96 %, відповідно, що відповідає складам (Ti<sub>0,66</sub>Fe<sub>0,16</sub>Mn<sub>0,18</sub>)H<sub>0,41</sub> та (Ti<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,17</sub>Mn<sub>0,23</sub>)H<sub>0,49</sub>. Подальша годинна витримка при температурі 500 ± 15 °C до збільшення кількості поглинутого водню даними сплавами не призвела. Однак процес поглинання водню поновлюється під час охолодження нижче 250 °C і при кімнатній температурі має місце збільшення водневої ємності до 2 % для сплаву Ti – 16 % Fe – 18 % Mn i 2,02 % для сплаву Ti – 17 % Fe – 23 % Mn, що відповідає складам (Ti<sub>0,66</sub>Fe<sub>0,16</sub>Mn<sub>0,18</sub>)H<sub>1,02</sub> і (Ti<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,17</sub>Mn<sub>0,23</sub>)H<sub>1,04</sub>.

За даними рентгенофазового аналізу продуктів гідрування сплавів Ті – 16 % Fe – 18 % Mn та Ti – 17 % Fe – 23 % Mn (рис. 4) встановлено, що в них присутні:

•  $\delta$ -гідрид на основі твердого розчину (Ті, Fe, Mn)H<sub>2-х</sub> з ОЦК структурою та параметрами кристалічних граток  $a=0,4448\pm0,0008$  нм і  $a=0,4441\pm0,0008$  нм, відповідно;

• гідрид ТіFeH<sub>2-х</sub> з кубічною граткою та параметрами кристалічних граток  $a = 0,6618 \pm 0,0009$  нм,  $a = 0,6659 \pm 0,0009$  нм, відповідно;

• гідрид на основі фази ρ-ТіМп.

В сплаві Ті – 17 % Fe – 23 % М<br/>п четвертою фазою є гідрид на основі фази Лавеса Ті<br/>(Fe, Mn)<sub>2-х</sub> з параметрами кристалічної гратки <br/>  $a = 0.5251 \pm 0.0009$  нм і  $c = 0.8616 \pm 0.0009$  нм. Ці результати дають право стверджувати, що в процесі гідрування розпаду фаз, притаманним вихідним зразкам, не відбувається.



Рис. 4. Дифрактограми гідрованих сплавів. a – Ti –16 % Fe –18 % Mn, б – Ti –17 % Fe –23 % Mn.  $\triangle - \delta$  (Ti, Fe, Mn)H<sub>2-x</sub>,  $\blacklozenge - \rho$ -TiMnH, O – TiFeH<sub>2-x</sub>,  $\Box$  – Ti(Fe, Mn)<sub>2-x</sub>H.

Відмінності у кінетиці поглинання водню дослідженими сплавами добре корелюють з їх структурою. Так перший етап поглинання водню, який характеризується малою швидкістю, є характерним для евтектики. Поява первинних кристалів інтерметаліду в сплаві Ті – 17 % Fe – 23 % Мп скорочення першого етапу наводнення,

приводить до зменшення концентрації водню у зразку, при якій відбувається перехід до другого етапу гідрування, а швидкість у цьому випадку майже у 4 рази перевищує відповідну швидкість для евтектичного сплаву. Вказаний ефект обумовлений наявністю у сплаві Ті – 17 % Fe – 23 % Мп первинних кристалів інтерметаліду, площа поверхні яких значно перевищує площу поверхні пластин і волокон інтерметаліду у евтектиці, яка фактично являє собою композит. У цьому випадку релаксація напружень, що виникають у первинних кристалах інтерметаліду при розчиненні водню, відбувається не за рахунок деформації більш пластичної матриці, а шляхом руйнування інтерметаліду з утворенням поверхні, вільної від бар'єрного шару оксидної плівки вже на початковому етапі процесу гідрування, що і супроводжується різким пілвишенням швилкості насичення.

Висновки Кінетика процесу поглинання водню евтектичними сплавами системи Ti – Fe – Mn у значній мірі залежить від фазового складу вихідних матеріалів. Суттєве підвищення швидкості поглинання водню обумовлене наявністю на поверхні зразка первинних кристалів інтерметаліду, їх миттєвим руйнуванням під час гідрування та утворенням поверхні, вільної від бар'єрного шару оксидної плівки.

# Література

- 1. Bobet J.L., Chevalier B., Darrie T. B. Crystallographic and Hydrogen Sorption Properties of TiMn<sub>2</sub> Based Alloys // Intermettallics. - 2000. - 8. - C. 359 - 363.
- 2. Taizhong H., Zhu W., Xuebin Y. Hydrogen Absorption-Desorption Behavior of Zirconium-Substituting Ti – Mn Based Hydrogen Storage Alloys // Intermetallics. – 2004. – 12. – C. 91 - 96.
- 3. Samboshi S., Masahashi N., Hanada S. Effect of composition on hydrogen absorbing preperties in binary TiMn, based alloys // J. Alloys and compounds. - 2003. - 352. -C. 210 - 217.
- 4. Raynor G.V., Rivlin V.G. Fe Mn Ti // Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. -1988. - 4. - C. 378 - 388.
- 5. Кобзенко Г.Ф., Школа А.А. Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения // Завод. лаб. – 1990. – № 7. – С. 41 – 45.
- 6. Waterstrat R.M., Das B.N., Beck P.A. Phase Relationships in the Titanium Manganese
- System // Trans. Metall. Soc. AIME. 1962. 3. С. 512 518. 7. Іванченко В.Г., Гавриленко І.С., Погоріла В.В. Дослідження фазових рівноваг у сплавах системи Ti – Mn // Металознавство та обробка металів. – 2004. – 4. – С. 16 – 20.

Одержано 25.01.11

# В. Г. Иванченко В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, Т. А. Косорукова

## Сорбционные свойства эвтектических сплавов системы Ті – Fe – Мп

#### Резюме

Методом электронной сканирующей микроскопии и рентгеновским фазовым анализом изучена микроструктура и фазовый состав эвтектических сплавов системы Ti - Fe - Mn в литом состоянии, а также фазовый состав продуктов гидрирования. Исследовано влияние структуры на кинетические параметры наводороживания. Показано, что существенное увеличение скорости поглощения водорода обусловлено наличием на поверхности первичных кристаллов интерметаллида.

# V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, T. A. Kosorukova Sorption properties of eutectic alloys of the Ti – Fe – Mn system Summary

Microstructure and phase composition of cast eutectic alloys of the Ti - Fe - Mn system as well as the products of their hydrogenation were studied by means of scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. The effect of microstructure on the kinetic parameters of hydrogenation has been studied. It was shown that essential acceleration of the hydrogen sorption rate is concerned with existence of the primary crystals of intermetallic compound on the surface of specimens.

УДК 669.112.227:669.14.

# Вплив структури нержавіючих сталей з метастабільним аустенітом на стійкість до кавітаційного зношування

- I. Ф. Кірчу, кандидат технічних наук
- С. Я. Шипицин, доктор технічних наук
- С. М. Чернега\*, доктор технічних наук
- Т. В. Степанова

# Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ \*Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Експериментальними та металографічними дослідженнями впливу мікроударного навантаження при кавітаційній дії на мікроструктуру Cr - Mn - N сталей встановлено, що максимальна стійкість до кавітаційного зношування досягається, коли енергія мікроударної дії витрачається на  $\gamma \to \varepsilon \to \alpha$  перетворення, дислокаційне зміцнення матриці та утворених фаз.

Підвищення довговічності металовиробів, які працюють в умовах поверхневого мікроударного навантаження при кавітації в пароводяному середовищі з температурою рідини понад 280 °C та тиску 420 атм. є актуальною проблемою, наприклад, для TEC та AEC. Вирішення проблеми досягається, як правило, застосуванням мартенситно-старіючих сталей, легованих нікелем, кобальтом, молібденом та хромонікелевих сталей, додатково легованих молібденом. Недоліком мартенситно-старіючих сталей, додатково легованих молібденом. Недоліком мартенситно-старіючих сталей є їх висока вартість і низька технологічність при механічній обробці, а хромонікелевих – недостатня кавітаційна стійкість, що потребує застосування різноманітних способів зміцнення робочої поверхні шляхом наплавлення більш стійкого до кавітації матеріалу [1], або нанесення захисних покриттів [2], що суттєво ускладнює технологічний процес виготовлення металовиробів і підвищує їх вартість.