

Влияние газовой среды в процессе прокатки на микротвердость алюминия и железа

© О.В. Клявин, Н.Н. Аруев, Л.И. Деркаченко, В.Ю. Федоров, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: klyavin@mail.ioffe.ru, shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 2015 г.)

Исследована зависимость микротвердости от нагрузки для образцов поликристаллического алюминия и железа, полученных прокаткой в среде азота, гелия и воздуха. Обнаружено различное влияние азота и гелия на величину микротвердости этих металлов в области малых нагрузок. Оно обусловлено особенностями интенсивности динамического проникновения азота и гелия в поверхностный слой алюминия и железа, которая зависит от исходной дефектной и кристаллической структуры металлов, а также от типа сил связи атомов гелия и молекул азота с атомами металла. Показано, что влияние среды прокатки на микротвердость проявляется только в очень тонком поверхностном слое металлических образцов, в котором наблюдается размерный эффект микротвердости, и при увеличении глубины отпечатка микротвердость не изменяется с ростом нагрузки и не зависит от среды предварительной прокатки образцов.

1. Введение

Интерес к исследованию прочностных свойств поверхностных слоев твердых тел, деформированных в газовых и жидких средах, связан с открытием явления механодинамической диффузии [1,2]. Его закономерности были изучены для ряда металлов и ионных кристаллов при их деформировании в различных типах газовых (воздух, азот, гелий) и жидких (гелий, азот, вода) сред [3–11]. Предложена качественная микроскопическая модель переноса атомов и молекул среды в ОЦК-решетке [12–14]. Наличие больших амплитуд колебаний атомов в ядрах зарождающихся и движущихся дислокаций в процессе пластической деформации кристаллических материалов при различных способах нагружения приводит к динамическому понижению потенциальных барьеров в ядрах дислокаций. Этот процесс обеспечивает динамический захват частиц внешней среды движущимися дислокациями в поверхностный слой деформируемых материалов. В зависимости от вида частиц среды (их размеров и химического средства), параметров атомной структуры материалов и типа дислокаций поверхностный слой деформируемого материала может под действием среды либо упрочняться, либо разупрочняться [15]. Целью настоящей работы является исследование влияния деформации металлов в различных типах газовых сред (воздух, азот, гелий) на прочность их поверхностных слоев, которая оценивалась по микротвердости образцов в области малых нагрузок.

2. Образцы и методика эксперимента

Для исследования были выбраны образцы поликристаллического алюминия (99.3 wt.% Al) и железа (99.9 wt.% Fe). Заготовки для образцов имели форму

цилиндра с диаметром 5 mm и высотой 12 mm. Они прокатывались в фольгу толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$ в среде азота, воздуха или гелия. После этого на приборе ПМТ-3 в воздушной среде измерялись зависимости микротвердости по Викерсу H от нагрузки P в диапазоне $P = 2\text{--}200 \text{ g}$ для средней части полученных тонких полос из алюминия и железа. Ошибка измерений величины H составляла $\pm 5\%$. При анализе результатов использовалось среднее значение, определенное по десяти однотипным измерениям.

Преимуществами тонких образцов для исследования влияния проникновения атомов и молекул среды на свойства материала являются их большая поверхность и возможность достигать больших предварительных деформаций. В [7] подобные образцы из нанокристаллического железа были использованы для измерения количества молекул азота в деформированных в жидком азоте образцах и скорости выделения азота при нагреве в области температур $T = 300\text{--}1070 \text{ K}$, который проводили в масс-спектрометре типа МСХ-6 путем ионизации молекул азота электронным ударом с энергией 75 eV при скорости нагревания 150 K/min. Прокатку в [7] производили в воздушной среде после деформации цилиндрических образцов в жидком азоте. Использование тонких образцов давало возможность обеспечить их равномерный контролируемый нагрев в камере масс-спектрометра и достигать за короткое время требуемых высоких температур. Несмотря на то что величина деформации в жидком азоте значительно уступала последующей деформации при прокатке в одинаковой для всех образцов воздушной среде, была обнаружена существенная разница в количестве выделившегося при нагревании азота и в характеристических температурах спектра его выделения для деформированных и не деформированных в жидком азоте образцов.

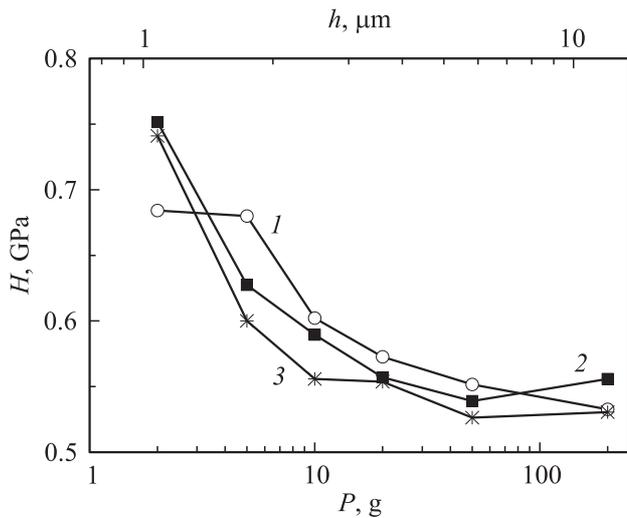


Рис. 1. Зависимости микротвердости от нагрузки $H(P)$ для средней части тонких пластин поликристаллического алюминия, полученных прокаткой в среде гелия (1), азота (2) и воздуха (3). Верхняя ось — приближенная шкала глубины отпечатка.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Поликристаллический алюминий. На рис. 1 приведены зависимости микротвердости от нагрузки для алюминия после прокатки в указанных выше газовых средах. Чтобы подчеркнуть различие в ходе кривых в области малых нагрузок, выбрана логарифмическая шкала оси абсцисс. На верхней оси рисунка показана условная расчетная шкала глубины отпечатка h . Поскольку микротвердости для образцов, прокатка которых проводилась в разных средах при $P = \text{const}$, различаются, для каждой среды должна быть своя шкала глубины отпечатка. Однако различия в микротвердости для разных сред прокатки невелики, и рассчитанная по ее средней величине шкала может служить ориентиром для оценки глубины поверхностного слоя, на который оказывает влияние среда в процессе деформации.

Из данных, показанных на рис. 1, следует, что при малых нагрузках микротвердость уменьшается с ростом нагрузки до $P \sim 10$ г, что соответствует $h \sim 2.5 \mu\text{m}$, после этого поверхностный слой практически перестает влиять на ее величину. При нагрузках $P \geq 10$ г индентруется фактически объем алюминиевой пластины, при этом микротвердость перестает зависеть от глубины отпечатка для всех трех использованных сред. Исследования глубины механодинамического проникновения гелия различными методами масс-спектрометрии были проведены в [4]. На основе сопоставления результатов, полученных методом вторично-ионной масс-спектрометрии и с помощью оригинальной высокоразрешающей методики с порогом чувствительности по $\text{He}^4 \sim 10^9$ атомов, была проведена оценка глубины проникновения гелия

в пористую медь для деформированного в жидком гелии и недеформированного образца, находившегося в жидком гелии в качестве „свидетеля“. Проведенные в [4] расчеты показали, что для деформации при $T = 4.2$ К до величины $\varepsilon \sim 40\%$ глубина проникновения гелия составляет $\sim 7 \mu\text{m}$, тогда как для недеформированных образцов содержание гелия, превышающее естественный фон по „воздушному“ гелию [16], наблюдалось до глубины $\sim 1 \mu\text{m}$, причем полное количество выделившегося гелия, приходящееся на единицу поверхности образца, составило $2.1 \cdot 10^{16}$ и $4 \cdot 10^{11}$ atom/cm² соответственно.

Учитывая, что газообразная среда проникает в материал в меньшем количестве, чем жидкая [3], и то, что в пористом материале, который служил объектом исследований в [4], поры являются дополнительными ловушками для гелия, можно полагать, что сделанная выше оценка границы между микротвердостью поверхности и объема материала близка к глубине проникновения атомов или молекул среды по движущимся или зарождающимся в процессе деформации прокаткой дислокациям.¹

Из рис. 1 видно также, что для образцов, прокатка которых проходила в гелии, при $P = 2-5$ г ($h = 1-1.7 \mu\text{m}$) микротвердость практически не зависит от нагрузки, чего не наблюдается для образцов, прокатка которых производилась в азоте или на воздухе. Размеры молекул азота (0.32 nm) много больше, чем атомов гелия (0.21 nm). Поэтому проникнуть молекулам азота в ядра зарождающихся и движущихся дислокаций при формировании розеток укола труднее, чем атомам гелия. Однако они могут химически взаимодействовать с электрически заряженным слоем Дебая-Хюккеля² и образовывать азотсодержащие соединения на поверхности образцов в процессе их прокатки. Этот процесс затрудняет образование розетки укола и приводит к повышению микротвердости поверхностного слоя пластин. При $P > 5$ г влияние химически связанного азота в поверхностном слое на величину микротвердости значительно ослабляется. При этом глубина отпечатка повышается и начинает проявляться объемная атомная дефектная структура образца, прочность которой ниже прочности поверхностного слоя. В [9] показано, что атомы гелия проникают в алюминий в значительном количестве при его деформации в среде жидкого гелия. При прокатке образцов в гелии получают тонкие пластины с очень высокой плотностью дислокаций. Поэтому при их индентировании нагрузкой $P = 2-5$ г, когда глубина отпечатка составляет всего $1-1.7 \mu\text{m}$, атомы гелия проникают в дислокационную структуру розетки укола также на малую глубину, меньшую глубины

¹ Заметим, что обычная окисная пленка, которая легко образуется на поверхности алюминия, имеет толщину всего $0.02-0.04 \mu\text{m}$ [17] и не может влиять на величину микротвердости при обсуждаемых глубинах отпечатка.

² Этот слой возникает при появлении участков ювенильной электрически заряженной поверхности кристаллических материалов в процессах их локальной пластической деформации или при образовании микротрещин.

розетки укола (по разным оценкам она может составлять 10–15 μm и более). Это означает, что атомы гелия проникают в розетки укола в зарождающиеся и движущиеся дислокации без их дополнительного размножения, которое привело бы к повышению микротвердости поверхностного слоя. Другой причиной отсутствия изменения микротвердости образцов, прокатанных в гелии, при $P = 2\text{--}5\text{ г}$ может быть то, что в этом случае количество вошедшего в поверхностный слой гелия достигло предела, определяемого концентрацией ловушек гелия, возникших в процессе прокатки образцов. Отсутствие зависимости микротвердости от нагрузки при $P = 2\text{--}5\text{ г}$ для образцов, прокатанных в гелии, является причиной ее меньшего значения по сравнению с микротвердостью образцов, прокатанных в азоте и на воздухе.

Для воздушной среды прокатки кривая зависимости $H(P)$ идет несколько ниже, чем в случае среды азота. Небольшое различие этих кривых связано с тем, что в воздухе, кроме азота (78%) содержатся другие компоненты (O_2 , CO_2 , H_2O), которые оказывают дополнительное слабое влияние на кинетику динамического химического взаимодействия азота с поверхностным слоем образцов при их прокатке. Они ослабляют влияние молекул азота на образование дислокационной структуры розеток укола и приводят к небольшому понижению микротвердости поверхностного слоя пластин по сравнению с наблюдаемой для среды азота в области нагрузок $P \leq 10\text{ г}$, что соответствует глубине внедрения индентора $h \leq 2.5\ \mu\text{m}$ для алюминия.

Снижение микротвердости с ростом глубины отпечатка до некоторой ее величины h_0 и последующее постоянство микротвердости при $h > h_0$ называют размерным эффектом и связывают с характерными размерами структуры материала (размером зерен или субзерен, фрагментов дислокационной структуры в фрагментированных кристаллах и пр.). Подробные результаты для различных металлов и предлагаемые механизмы, объясняющие размерный эффект в микро- и нанотвердости, приведены в [18,19]. Для $h \leq h_0$ зависимость $H(h)$ можно описать степенной функцией вида

$$H = H_0(h_0/h)^n,$$

где H_0 — микротвердость объема материала, не зависящая от глубины отпечатка, h_0 — граница зоны влияния поверхности на микротвердость, а n характеризует наклон зависимости $H(h)$, построенной в двойных логарифмических координатах, при $h < h_0$. Сравнивая данные рис. 1 с приведенными в [18,19] для алюминия, можно отметить близкие значения n (0.25 у нас и 0.17 в [18] или 0.25 в [19]) и различие других характеристик: $h_0 \approx 2.5\ \mu\text{m}$ в наших опытах и $\sim 40\ \mu\text{m}$ [19] и более $90\ \mu\text{m}$ [18]; $H_0 \approx 0.55\ \text{GPa}$ у нас и $\sim 0.1\ \text{GPa}$ в [18,19]. Указанное различие объясняется структурными особенностями: в [18] испытывался крупнозернистый алюминий (размер зерна более 1 mm), в [19] — монокристалл, а у нас — мелкозернистый (после холодной прокатки). Это вызывает очевидное различие в

уровне микротвердости и расстоянии от поверхности, на котором наблюдается размерный эффект. Последнее, возможно, определяется меньшей длиной пробега и большей плотностью дислокаций в наших образцах. Обнаруженное в настоящей работе влияние среды прокатки на микротвердость в области проявления размерного эффекта может быть связано с влиянием динамического проникновения атомов среды на формирование приповерхностной структуры в процессе прокатки.

3.2. Поликристаллическое железо. На рис. 2 приведены зависимости микротвердости от нагрузки для средней части тонких полос поликристаллического железа, полученных прокаткой цилиндрических заготовок в среде азота или гелия при нагрузке на индентор $P = 2\text{--}200\text{ г}$. Там же показана ориентировочная шкала глубины отпечатка (см. выше). Как видно, эти зависимости отличаются от показанных на рис. 1 для алюминия меньшей глубиной отпечатка, где наблюдается размерный эффект в микротвердости, и отсутствием горизонтального участка для образцов, прокатанных в среде гелия. Приближенная оценка коэффициента n дает величину 0.33 для средних значений микротвердости образцов, прокатанных в гелии и азоте при $P = 2\text{--}5\text{ г}$, что близко к приведенному в [19] значению $n = 0.28$. При этом граница участка, для которого наблюдается размерный эффект микротвердости, $h_0 \approx 0.8\ \mu\text{m}$, а микротвердость объема образца H_0 близка к 2.7 GPa , причем микротвердость образцов, прокатанных в азоте, несколько выше микротвердости образцов, прокатанных в гелии. Таким образом, влияние среды гелия и азота на микротвердость алюминия и железа при малых нагрузках имеет разный знак. В [11] было обнаружено, что количество азота для образцов нанокристаллического железа, деформированных в жидком азоте, на несколько

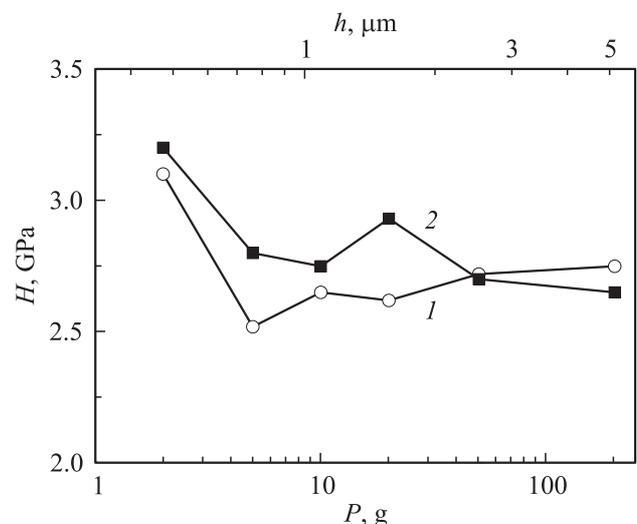


Рис. 2. Зависимости микротвердости от нагрузки $H(P)$ для средней части тонких пластин поликристаллического железа, полученных прокаткой в среде гелия (1) и азота (2). Верхняя ось — приближенная шкала глубины отпечатка.

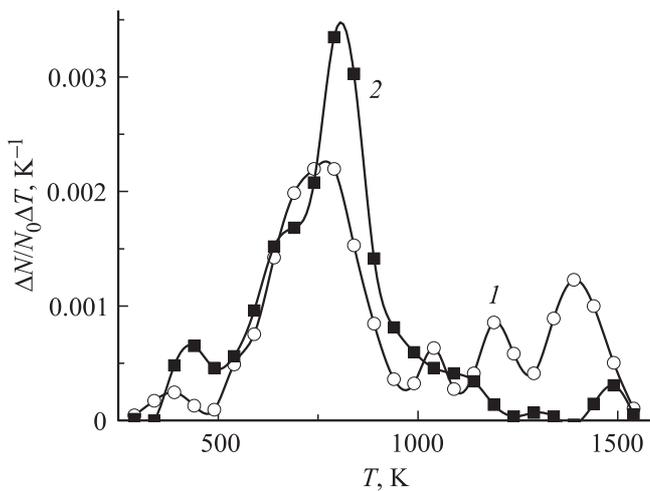


Рис. 3. Зависимости относительной скорости выделения гелия от температуры при нагревании с постоянной скоростью образцов железа, прокатанных в гелии (1) и на воздухе (2).

порядков больше, чем количество атомов гелия при деформации аналогичных образцов в жидком гелии [10]. Это указывает на наличие облегченного захвата молекул азота движущимися дислокациями (по сравнению с атомами гелия). Такое различие может быть связано с более сильным химическим характером энергетического взаимодействия атомов гелия с движущимися дислокациями [5], чем в случае молекул азота как солитонов Френкеля–Конторовой [14], что облегчает процесс захвата молекул азота и увлечения их движущимися дислокациями. Возможно, это является причиной небольшого увеличения микротвердости образцов, прокатка которых проводилась в азоте, по сравнению с микротвердостью образцов, прокатанных в гелии.

Влияние среды прокатки на количество проникшего в образцы гелия и на характер кривых его экстракции при последующем нагреве было обнаружено с помощью масс-спектрометрической методики. Измерялась зависимость числа выделившихся атомов гелия, приходящихся на единицу поверхности образца, от температуры нагрева для образцов, прокатка которых проводилась в гелии и на воздухе (рис. 3). Поскольку в воздухе содержание выделившегося гелия N_0 существенно различалось: $6 \cdot 10^{11}$ и $45 \cdot 10^{11}$ atom/cm² для образцов, прокатанных на воздухе и в гелии соответственно. Если сравнить температурные зависимости доли выделившегося гелия $\Delta N/N_0$ для этих образцов, то видно, что у образцов, прокатанных в гелии, доля гелия, выходящего при низких температурах ($T < 600$ К), меньше, а гелия, выходящего при высоких температурах ($T > 1150$ К) больше, чем у образцов, прокатанных на воздухе. Это означает, что в образцах, прокатанных в гелии, активируются более глубокие ловушки гелия, которые освобождаются от него при нагреве до более высоких температур. Основная часть выделения гелия приходится на область

температур 600–1000 К, где наблюдается широкий пик, который, очевидно, состоит из двух пиков с максимумами при ~ 660 и 800 К и примерно одинаковыми амплитудами для прокатки в гелиевой среде и заметно различающимися для „воздушного“ гелия. Сложная форма спектров выделения гелия свидетельствует о большом наборе его ловушек, которые определяются характером дефектной структуры материала.

В заключение следует отметить, что прокатка алюминия и железа в среде азота, воздуха или гелия, при которой получают тонкие пластины, хотя и позволяет насыщать только очень малый поверхностный слой атомами среды, тем не менее позволяет обнаружить влияние типа среды при прокатке на микротвердость, измеренную при малых нагрузках.

Список литературы

- [1] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. *Progr. Surf. Sci.* **33**, 259 (1990).
- [2] О.В. Клявин. *ФТТ* **35**, 513 (1993).
- [3] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. *ФТТ* **24**, 2001 (1982).
- [4] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **52**, 1758 (2010).
- [5] Г.И. Швец, О.В. Клявин, И.С. Попов. *ФТТ* **25**, 1054 (1983).
- [6] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **49**, 1590 (2007).
- [7] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **52**, 2336 (2010).
- [8] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. *ФТТ* **47**, 837 (2005).
- [9] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Л.В. Хабарин, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **51**, 473 (2009).
- [10] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **50**, 1402 (2008).
- [11] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 1513, (2009).
- [12] А.Н. Орлов. *ФТТ* **22**, 3580 (1980).
- [13] Е.В. Калашников, И.Н. Толстихин, Б.З. Певзнер. *ФТТ* **52**, 1283 (2010).
- [14] Е.В. Калашников, О.В. Клявин, И.Г. Титаренко. *ЖТФ* **83**, 81 (2013).
- [15] О.В. Клявин, В.Ю. Федоров, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **57**, 1755 (2015).
- [16] О.В. Клявин, Н.Н. Аруев, Б.С. Болтенков, А.О. Поздняков, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **56**, 326 (2014).
- [17] Н.П. Федотьев. *Прикладная электрохимия. Химия*, Л. (1967) 601 с.
- [18] Ю.И. Головин, В.М. Васюков, В.В. Коренков, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов, Л.Е. Поляков. *ЖТФ* **81**, 5, 55 (2011).
- [19] I. Manika, J. Manics. *Acta Mater.* **54**, 2049 (2006).