

En español

## Estudio de la relación Hall-Petch en aceros (0,6% C) submicrométricos

Rodolfo Rodríguez Baracaldo<sup>1</sup>, José María Cabrera Marrero<sup>2</sup>, Jose Antonio Benito Páramo<sup>3</sup>

### RESUMEN

Este trabajo describe la obtención y caracterización mecánica de una aleación de acero 0,6% C con estructura de tamaño de grano inferior a 1  $\mu\text{m}$ . El proceso para la obtención de piezas masivas se inicia sometiendo el polvo a severa deformación plástica en un molino planetario de bolas y a continuación se realiza la consolidación a alta presión y temperaturas entre 350 y 500 °C. El estudio de la evolución del tamaño de grano muestra que los consolidados sin tratamiento térmico posterior conservan su estructura en el rango nanométrico. En muestras con tratamiento térmico se observa un crecimiento controlado debido a los numerosos puntos de nucleación y la presencia de precipitados de cementita. Los resultados de dureza y tamaño de grano obtenidos cumplen la relación de Hall-Petch. Finalmente se analiza la influencia de las técnicas de obtención y de caracterización mecánica empleadas en este trabajo frente a diferentes fuentes bibliográficas.

**Palabras clave:** aleación de acero, tratamiento térmico, relación de Hall-Petch

Recibido: marzo 5 de 2010  
Aceptado: noviembre 24 de 2010

### Introducción

El tamaño de grano tiene un significativo efecto en las propiedades mecánicas de los materiales cristalinos; la reducción del tamaño de grano incrementa la resistencia del material, favoreciendo el desempeño en aplicaciones de alta exigencia mecánica (Courtney, 2000). Cuando se habla de propiedades mecánicas en materiales con tamaño de grano inferior al micrómetro, denominados ultrafinos UFG (*Ultra Fine Grain*) y materiales con tamaño de grano inferior a 100 nm denominados nanocristalinos (NC), necesariamente se debe referir a los trabajos hechos a mediados del siglo anterior por Hall (1951) y Petch (1953), quienes de manera separada establecieron una relación entre límite elástico,  $\sigma_y$ , y el tamaño de grano (ecuación 1):

$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot D^{-1/2} \quad (1)$$

La ecuación 1 es denominada relación de Hall-Petch, donde  $\sigma_0$  se interpreta como el esfuerzo de fricción necesario para mover una dislocación no bloqueada a lo largo de un plano de desliza-

In English

## Studying the Hall-Petch effect regarding sub-micrometer steel (0.6% C)

Rodolfo Rodríguez Baracaldo<sup>4</sup>, José María Cabrera Marrero<sup>5</sup>, Jose Antonio Benito Páramo<sup>6</sup>

### ABSTRACT

This paper study the synthesis and mechanical characterization of steel (0.6% C) having lower than 1 micron grain size. There was severe plastic deformation in high pressure planetary ball milling and consolidation for obtaining bulk samples at temperatures between 350°C and 500°C. Studying grain size evolution showed that samples without subsequent heat treatment retained their nanocrystalline structure. Grain growth was controlled in heat-treated samples due to many nucleation points and the presence of cementite precipitates. The results obtained regarding hardness and grain size satisfactory agreed with the Hall-Petch ratio. The influence of the synthesis and mechanical characterisation techniques used in this work were compared to results mentioned in several references.

**Keywords:** alloy steel, heat treatment, Hall-Petch relationship

Received: March 5th 2010  
Accepted: November 24th 2010

### Introduction

Reduced grain size has a strong effect on crystalline materials' mechanical properties. Small grain size increases the strength of a material, thereby promoting performance regarding high mechanical requirements. Hall (1951) and Petch (1953) studied mechanical properties in materials having less than one micrometer grain size, called ultra fine grain (UFG), and materials having less than 100 nm grain size, called nanocrystalline (NC) during the middle of the last century; they separately established a relationship between yield strength  $\sigma_y$  and grain size  $D$ :

$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot D^{-1/2} \quad (1)$$

This expression is known as the Hall-Petch relationship where  $\sigma_0$  refers to the frictional stress required to move unlocked dislocations along a glide plane;  $\sigma_0$  depends on temperature, strain and

<sup>1</sup> Doctor en Ingeniería de Materiales, Universidad Politécnica de Cataluña. Profesor, Universidad Nacional de Colombia. rodriguezba@unal.edu.co

<sup>2</sup> Doctor Ingeniero Industrial, Universidad Politécnica de Cataluña. Profesor catedrático, Universidad Politécnica de Cataluña. Jose.maria.cabrera@upc.edu

<sup>3</sup> Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Barcelona. Profesor, Universidad Politécnica de Cataluña. Josep.a.benito@upc.edu

<sup>4</sup> Ph.D in Materials Engineering, Universidad Politécnica de Cataluña. Professor, Universidad Nacional de Colombia. rodriguezba@unal.edu.co

<sup>5</sup> Ph.D in Industrial Engineering, Universidad Politécnica de Cataluña. Profesor, Universidad Politécnica de Cataluña. Jose.maria.cabrera@upc.edu

<sup>6</sup> Ph.D. in Chemistry, Universidad de Barcelona. Professor, Universidad Politécnica de Cataluña. Josep.a.benito@upc.edu

En español

miento dependiendo en gran medida de la temperatura, deformación y el nivel de aleación o impurezas del material. Este esfuerzo se ve incrementado en función de una constante K que, si bien depende del material, es independiente de la temperatura y el diámetro medio del grano (D) (Dieter, 1988). Adicionalmente, teniendo en cuenta la relación entre dureza y resistencia a la tracción,  $H = (2,5 \text{ a } 3) \sigma_0$  (Courtney, 2000). La relación Hall-Petch puede expresarse en términos de dureza como:

$$H_y = H_0 + K \cdot D^{-1/2} \quad (2)$$

Aunque la ecuación 2 es ampliamente aceptada en materiales cristalinos con tamaños de grano superiores al micrómetro, desde el relevante trabajo de Chokshi *et al.* (1989) varios resultados experimentales muestran que esta relación no es tan evidente para materiales UFG y NC. El concepto de apilamiento de dislocaciones ha sido la explicación de la relación Hall-Petch. Sin embargo, al considerar un nivel fijo de esfuerzo, cuando el tamaño de grano disminuye el número posible de dislocaciones apiladas decrece, ya que este número es función del esfuerzo aplicado y de la distancia a la fuente (Dieter, 1988). Para un tamaño de grano crítico no es posible referirse al concepto de apilamiento de dislocaciones para explicar el flujo plástico, de tal forma que la relación Hall-Petch no explicaría el comportamiento mecánico del material (Meyers *et al.*, 2006; Pande y Cooper, 2009).

Este trabajo describe la obtención y caracterización mecánica de una aleación de hierro 0,6% C con estructura de tamaño de grano UFG y NC. Se hace un estudio de sus propiedades mecánicas mediante ensayos de dureza y su relación con el tamaño de grano, siempre desde la perspectiva de la relación de Hall-Petch. El trabajo compara los resultados obtenidos con los hallados en diferentes fuentes bibliográficas y se analizan las posibles razones de desacuerdo entre autores cuando se habla del comportamiento mecánico del hierro y el acero con tamaños de grano en el rango UFG y NC.

## Materiales y métodos

El material utilizado para los ensayos fue un polvo de acero de morfología irregular y tamaño de partícula entre 75-160  $\mu\text{m}$ . El polvo inicial, con un tamaño de grano de 10  $\mu\text{m}$  y una dureza de  $1,2 \pm 0,1$  GPa, fue sometido a un proceso de severa deformación plástica en molino planetario de bolas durante 60 horas de molienda. Se utilizaron recipiente de acero inoxidable y bolas de acero al cromo con una relación bolas-polvo de 27:1. Para controlar la oxidación la molienda se llevó a cabo en una atmósfera estacionaria de argón. La composición final (porcentaje en peso) del polvo molido fue de 0,58% C; 0,33% O; 0,27% Cr; 0,03% Si; 0,2% Mn y base Fe, con una dureza final de 9,3 GPa y un tamaño de grano de  $12 \pm 4$  nm determinado por difracción de rayos X. El polvo molido de estructura NC fue sometido a un proceso de consolidación en tibio para obtener piezas masivas. Este proceso se efectuó por medio de una compresión en tibio a temperaturas entre 350 y 500  $^{\circ}\text{C}$  y presión de 850 MPa durante una hora. Para mayores detalles sobre el proceso de obtención del polvo NC y del proceso de consolidación, puede consultarse a Rodríguez-Baracaldo (2006). Finalmente, con la finalidad de obtener un espectro más amplio de tamaños de grano se realizaron tratamientos térmicos en las piezas consolidadas entre 650 y

In English

impurity level in material. Such frictional stress becomes increased as a function of constant K which depends on the material but is independent of temperature and average grain size D (Dieter 1988), taking into account the relationship between hardness and yield strength  $H = (2.5 \text{ to } 3) \sigma_0$  (Courtney 2000). The Hall-Petch relationship can be expressed in terms of hardness as:

$$H_y = H_0 + K \cdot D^{-1/2} \quad (2)$$

Although equation 2 is widely accepted in crystalline materials having grain sizes greater than one micron, the important work of Chokshi *et al.*, (1989) has shown that this relationship is not so evident regarding UFG and NC materials. The idea of pile-up dislocation has been the physical explanation of the Hall-Petch relationship. However, the number of dislocations piled-up decreases as grain size decreases with a fixed level of stress, such number is thus a function of applied stress and the distance to source (Dieter 1988). Regarding critical grain size, it is not feasible to refer to piled-up dislocations to explain plastic strain; therefore, the Hall-Petch relationship does not explain the mechanical behaviour of ultrafine and nanocrystalline material (Meyers *et al.*, 2006; Pande and Cooper, 2009).

This paper analyses the synthesis and mechanical characterisation of an iron alloy having 0.6% C NC/UFG grain size structure. Mechanical properties were studied through hardness testing and their relationship to grain size from the perspective of the Hall-Petch ratio. This paper compares the results of this work with work reported in the pertinent literature, analysing possible reasons for disagreement between authors when the mechanical behaviour of iron and steel having grain sizes in the UFG and NC range was analysed.

## Materials and methods

Irregular shaped 75 to 160 micron particle size steel powder was used for this work. The initial powder, having 10 micron grain size and  $1.2 \pm 0.1$  GPa hardness, was treated by severe plastic deformation during planetary ball milling for 60 hours. Stainless steel containers and balls having a 27:1 ball-powder ratio were used. A stationary argon atmosphere was used to control oxidation during milling. The powder's final composition (% wt.) was 0.58% C, 0.33% O, 0.27% Cr, 0.03% Si, 0.2% Mn and Fe base, with 9.3 GPa final hardness and  $12 \pm 4$  nm grain size. The milled NC structure powder was consolidated by warm consolidation to obtain bulk material; warm compression took place at 350 $^{\circ}\text{C}$  to 500 $^{\circ}\text{C}$  and 850 MPa pressure for one hour. For further details regarding obtaining the NC powder and consolidation please refer to Rodríguez-Baracaldo (2006). The specimen's wide grain size range was obtained by 650 $^{\circ}\text{C}$  to 900 $^{\circ}\text{C}$  heat treatment for 30 minutes.

900 °C y el tiempo de permanencia de la probeta en el horno fue de 30 minutos.

El tamaño de grano fue identificado mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Las probetas MET fueron desbastadas mecánicamente hasta 80 µm y pulidas en un adelgazador iónico Gatan Duo-Mill Model 600. El tamaño de grano se determinó combinando imágenes de campo oscuro y campo claro, permitiendo identificar mejor el contorno de los granos al evitar el solapamiento de estos. La dureza del polvo molido y de las piezas consolidadas fueron evaluadas por medio de indentaciones Vickers efectuadas con el equipo Akashi MVA-HO empleando cargas de 200 g (1,96 N) en las caras superior e inferior de las probetas. Los valores presentados son un promedio de al menos quince medidas hechas en cada espécimen. El estudio de los precipitados de cementita de tamaño nanométrico se realizó combinando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y espectros de difracción de rayos X.

## Resultados y discusión

### Análisis microestructural

El análisis de la evolución del tamaño de grano de los consolidados de acero puede ser dividido en tres conjuntos: 1) muestras sin tratamiento térmico posterior; 2) muestras con tratamiento térmico inferior a la temperatura de transformación austenítica; 3) muestras con tratamiento térmico superior a la temperatura de transformación austenítica. La figura 1 ofrece imágenes MET de los tres casos. En primer lugar, en los consolidados sin tratamiento térmico posterior, el tamaño de grano ferrítico se incrementa a medida que se incrementa la temperatura de compactación; sin embargo, a las temperaturas de compactación empleadas el grano se conserva en el rango nanométrico o bajo ultrafino (v. figura 1a). En muestras con tratamiento térmico se observa cómo a temperatura inferior a la de transformación austenítica (760 °C aprox.) el crecimiento es controlado debido a dos factores: inicialmente, al partir de una estructura nanocrystalina se crean numerosos puntos de nucleación al comenzar la recristalización, creando una competencia entre ellos que da como resultado el limitado crecimiento del grano. Por otra parte, la presencia de precipitados de cementita actúa como obstáculo, controlando el crecimiento en el rango ferrítico y permitiendo un crecimiento controlado del grano, como se puede apreciar en las figuras 1b y 1c. El tratamiento térmico por encima de la temperatura de transformación total ferrita-austenita tiene el efecto de perder toda la estructura nanocrystalina previa, presentando un crecimiento que aumenta exponencialmente con el mayor grado temperatura (figura 1d).

### Análisis mecánico

El tamaño de grano ferrítico promedio de las piezas obtenidas a diferentes condiciones de consolidación son resumidas en la tabla 1 junto con el valor de microdureza. La disminución de la microdureza en función del incremento de la temperatura de tratamiento hasta los 760 °C se atribuye a la recristalización y el crecimiento normal del grano. Aunque a temperaturas superiores a los 760 °C sucede la transformación total ferrita-austenita, la dureza no cae dramáticamente probablemente debido al efecto de los precipitados del acero. Kimura *et al.* (1996) presentan un comportamiento similar en polvo de hierro severamente deformado por molienda mecánica, al tratar térmicamente por

The grain size was identified by transmission electron microscopy (TEM). The specimens were mechanically buffed to 80 microns and then polished (Gatan Duo Ion Mill model 600). Grain size was determined by bright and dark field images to better identify grain boundaries, avoiding overlapping grains. Milled powder and bulk samples' hardness was evaluated by Vickers indentations using MVA-HO Akashi equipment with a 200g load (1.96 N) on the specimens' upper and lower surfaces. The values were obtained by averaging at least 15 measurements on each specimen. Nanometer sized cementite precipitates were studied by combining TEM and X-ray diffraction techniques.

## Results and Discussion

### Microstructural analysis

Grain size evolution analysis can be divided into three groups: samples without subsequent heat treatment, samples with heat treatment at lower than austenitic transformation temperature and samples with heat treatment higher than the austenitic transformation temperature. Figure 1 shows TEM images for the three scenarios. Ferrite grain size increased as compaction temperature increased in consolidated samples without subsequent heat treatment; however, average grain size was conserved in the nanocrystalline or low ultrafine range (see Figure 1a). Grain growth in samples having heat treatment at temperatures lower than austenitic transformation temperature (c 760°C) was controlled by two factors: nanocrystalline structure has many nucleation points, meaning a lot of points for recrystallisation to start. This scenario created competition between them, resulting in limited grain growth. Moreover, the presence of cementite precipitates operated as obstacles controlling ferrite grain growth, as shown in Figure 1b and 1c. Heat treatment higher than total ferrite-austenite transformation temperature lost all previous nanocrystalline structure, which increased exponentially with increasing temperature (Fig. 1d).

### Mechanical analysis

Table 1 summarises the samples' average ferrite grain size obtained in different conditions, along with micro-hardness values. Decreased micro-hardness value due to increasing treatment temperature to 760°C was attributed to recrystallisation and normal grain growth. Although temperatures above 760°C (total transformation ferrite-austenite) were applied, hardness values did not become dramatically reduced, probably due to precipitates effect on the steel. Kimura *et al.*, (1996) have shown similar behaviour in iron powder deformed by mechanical milling; heat treatment above 500°C produced continuous softening of the powder. It should be noted that Kimura *et al.*, pointed out the

En español

In English

encima de 500 °C se presenta un continuo ablandamiento en el polvo. Cabe anotar que Kimura *et al.* reconocen la presencia de elementos de contaminación introducidos durante la molienda que limitan el crecimiento del tamaño de grano ferrítico; no obstante, esto no es cuantificado en su investigación. En general la respuesta del presente acero (0,6% C) producido por compactación en tibia de polvo NC tiene una dureza dependiente del tamaño de grano ferrítico. En el rango de tamaños de grano estudiados se presenta inicialmente alta dureza combinada con un comportamiento frágil; al incrementarse el tamaño de grano, la dureza disminuye.

presence of contamination elements obtained during milling which restricted ferrite grain growth; however, this was not quantified in their research. The response of this NC steel (0.6% C) produced by warm compaction of powder had a ferrite grain size-dependent hardness values. The range of grain sizes studied initially presented high hardness which decreased as grain size increased.

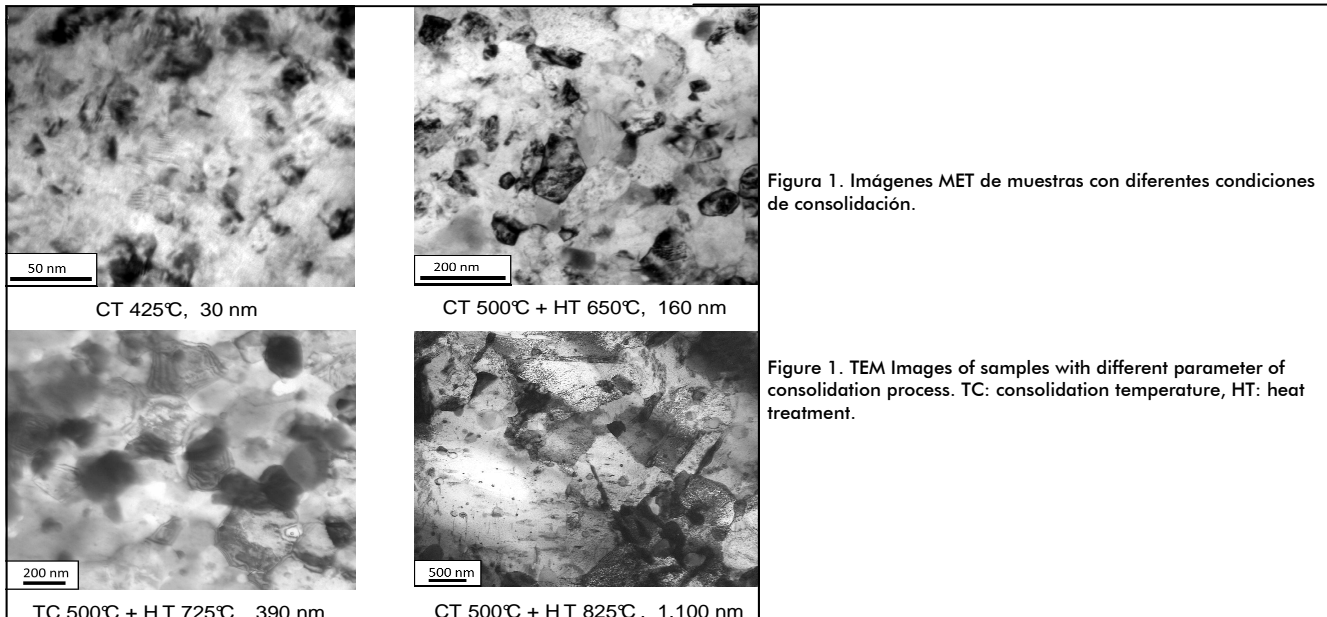


Tabla 1. Condiciones de consolidación y caracterización microestructural.

Procedimiento de consolidación	Tamaño de grano promedio	Dureza HV <sub>0,2</sub> (GPa)
CT 350 °C	15 ± 6 nm	7,4 ± 0,3
CT 425 °C	30 ± 19 nm	7,4 ± 0,3
CT 460 °C	46 ± 21 nm	7,3 ± 0,4
CT 500 °C	115 ± 45 nm	5,3 ± 0,4
CT 500 °C + TT 650 °C	160 ± 40 nm	4,1 ± 0,5
CT 500 °C + TT 700 °C	340 ± 220 nm	3,6 ± 0,2
CT 500 °C + TT 725 °C	390 ± 180 nm	3,5 ± 0,2
CT 500 °C + TT 775 °C	900 ± 230 nm	2,9 ± 0,2
CT 500 °C + TT 825 °C	1.100 ± 320 nm	2,9 ± 0,2
CT 500 °C + TT 875 °C	2.800 ± 560 nm	2,3 ± 0,2

Ahora se analizará este comportamiento y su relación con el tamaño de grano de los consolidados de acero NC y UFG, es decir, desde el punto de vista de la relación de Hall-Petch explicada en la introducción. La figura 2 muestra la disminución de la dureza con el incremento del tamaño de grano, presentando valores desde 7,4 ± 0,3 GPa en consolidados con tamaño de grano de 15 nm hasta 2,3 ± 0,2 GPa cuando el tamaño de grano promedio es de 2.800 nm. Considerando que la relación Hall-Petch habitualmente se expresa en términos de dureza y el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano, la figura 3 muestra esta relación acompañada de un eje superior adicional

Table 1. Consolidation parameters and microstructural characterisation. CT: consolidation temperature, HT: heat treatment

Consolidation parameter	Average grain size	Hardness HV <sub>0,2</sub> (GPa)
TC 350°C	15 ± 6 nm	7.4 ± 0.3
CT 425°C	30 ± 19 nm	7.4 ± 0.3
CT 460°C	46 ± 21 nm	7.3 ± 0.4
CT 500°C	115 ± 45 nm	5.3 ± 0.4
CT 500°C + HT 650°C	160 ± 40 nm	4.1 ± 0.5
CT 500°C + HT 700°C	340 ± 220 nm	3.6 ± 0.2
CT 500°C + HT 725°C	390 ± 180 nm	3.5 ± 0.2
CT 500°C + HT 775°C	900 ± 230 nm	2.9 ± 0.2
CT 500°C + HT 825°C	1,100 ± 320 nm	2.9 ± 0.2
CT 500°C + HT 875°C	2,800 ± 560 nm	2.3 ± 0.2

The following will analyse this pattern and its relation to grain size in NC and UFG steel samples (i.e. regarding the Hall-Petch ratio). Figure 2 shows decreasing hardness when grain size increased, having 7.4 ± 0.3 GPa values in 15 nm to 2.3 ± 0.2 GPa grain size samples where average grain size was 2,800 nm. Considering that the Hall-Petch effect is usually expressed in terms of hardness and the inverse of the square root of grain size, Figure 3 shows this ratio accompanied by an additional upper axis for grain size.

En español

In English

correspondiente al tamaño de grano.

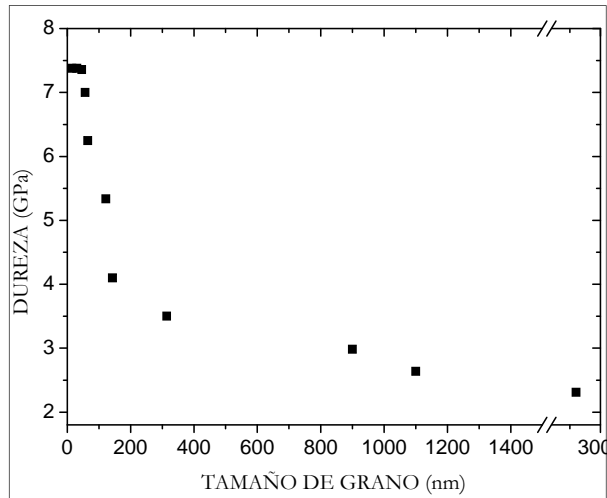


Figura 2. Evolución de la dureza en función del tamaño del grano.

La figura 3 ilustra cómo para consolidados con tamaño de grano promedio superior a los 30 nm (consolidados a 425 °C), la dureza guarda una aceptable linealidad en concordancia con el ajuste de la relación Hall-Petch, pero en consolidados con tamaño de grano de 15 nm (obtenidos mediante un proceso de consolidación a 350 °C) es evidente el desvío de la linealidad obtenida en los demás consolidados. Es probable que la dureza obtenida en consolidados con tamaño inferior a 30 nm sea producto del efecto de la porosidad superior al 6% como resultado de la baja temperatura de consolidación empleada. Sanders *et al.* (1997) señalan la marcada influencia de la porosidad como la responsable de que metales FCC y BCC con estructura nanocrystalina no cumplan satisfactoriamente la relación Hall-Petch; por lo anterior, no se considerará el resultado del consolidado con tamaño de grano de 15 nm para el análisis de la relación Hall-Petch.

La ecuación de ajuste obtenida (v. figura 3) presenta un intercepto con el eje de la ordenada de  $H_0 = 1.413$  GPa y una pendiente  $K = 1.257$  GPa $\cdot\mu\text{m}^{0.5}$ . El valor de la resistencia de fricción para el acero estudiado  $H_0 = 1.413$  GPa es muy alto si se considera el  $H_0 = 0.096$  GPa determinado por Petch (1953) sobre hierro puro libre de intersticiales cubriendo tamaños de grano desde 20  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . El alto valor obtenido significa que se requiere un alto esfuerzo para mover una dislocación libre en un plano de deslizamiento del acero de estudio. Esto puede deberse fundamentalmente a dos factores: por un lado, la presencia de precipitados de cementita que actúan como barreras adicionales al movimiento de las dislocaciones, y por otro, la existencia de una gran deformación interna que se traduce en gran densidad de dislocaciones. Adicionalmente, el valor del coeficiente K varía de acuerdo con las características estructurales de los aceros analizados. El hierro puro analizado por Petch (1953) muestra el valor de 0,663 GPa  $\mu\text{m}^{0.5}$ , valor que se va incrementando según la naturaleza y cantidad de los límites de grano. El valor de  $K = 1.257$  GPa  $\mu\text{m}^{0.5}$  del acero de esta investigación sugiere que los límites de grano de este acero constituyen una barrera más eficaz al movimiento de dislocaciones que los límites de grano en el hierro puro y en aceros de bajo carbono.

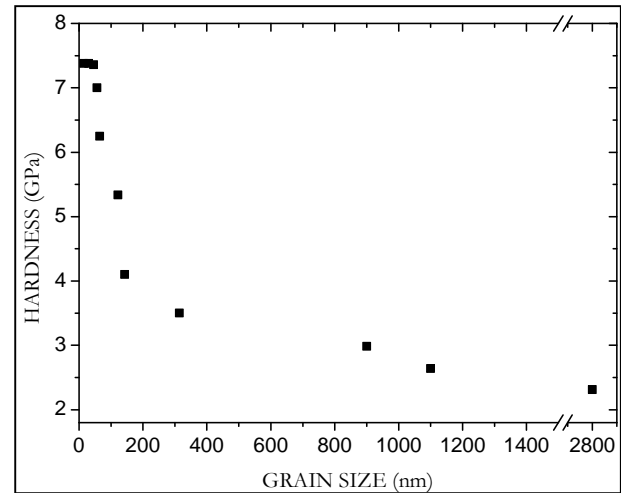


Figure 2. Evolution of hardness regarding grain size.

Figure 3 shows the samples' hardness (greater than 30 nm average grain size, obtained by consolidation at 425°C) maintained acceptable linearity according to the Hall-Petch ratio setting, whereas consolidated samples having 15 nm grain size (obtained by consolidation at 350°C) showed a clear deviation from the linearity obtained in the other results. It is likely that the unusual hardness values obtained in samples having less than 30 nm grain size were affected by a greater than 6% porosity level as a result of the low consolidation temperature used. Sanders *et al.*, (1997) have pointed out that FCC and BCC metals having nanocrystalline structure do not satisfactorily agree with the Hall-Petch effect due to the strong influence of porosity. Therefore, the results for samples having 15 nm grain size were not considered when analysing the Hall-Petch ratio.

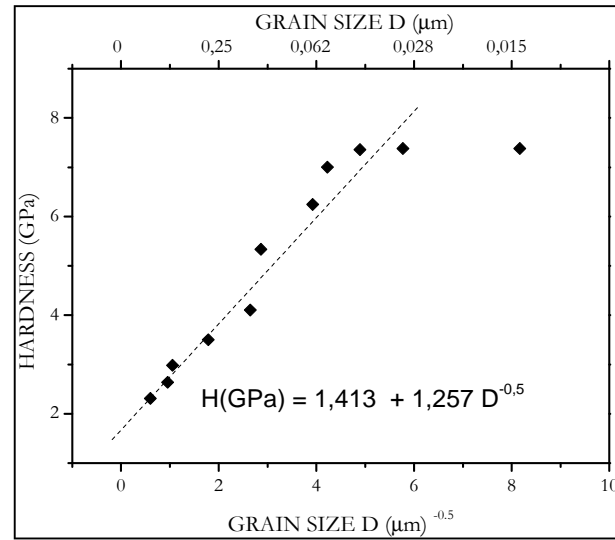
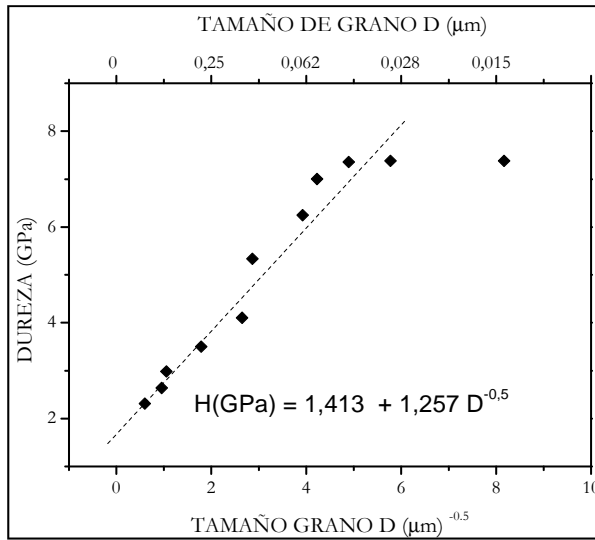
The fit equation obtained (see Figure 3) intercepted with the vertical axis giving  $H_0 = 1.413$  GPa and  $K = 1.257$  GPa $\cdot\mu\text{m}^{0.5}$  slope. The frictional stress value for the steel being studied was very high,  $H_0 = 1.413$  GPa, considering the  $H_0 = 0.096$  GPa determined by Petch (1953) on interstitial free pure iron studying having grain sizes from 20 to 100 microns. The high value obtained meant that high stress was required to move a free dislocation on the slip plane of the steel being studied. This behaviour may have been mainly due to two factors: the presence of cementite precipitates working as additional barriers to dislocation movement and large internal strain resulting in high dislocation density. The K coefficient varied according to the structural characteristics of the steels being studied. Pure iron analysed by Petch (1953) had 0.663 GPa  $\mu\text{m}^{0.5}$ , such value becoming increased according to grain boundary nature and quantity.  $K = 1.257$  GPa  $\mu\text{m}^{0.5}$  for the steel being studied suggested that this steel's grain boundary was a more effective barrier to dislocation movement than grain boundaries in pure iron and low carbon steel.

En español

In English

Figura 3. Relación de Hall-Petch en acero 0,6% C.

Figure 3. Hall-Petch ratio for 0.6%C steel



La figura 4 compara los resultados de esta investigación con los resultados más representativos de hierro y aceros NC y UFG obtenidos exclusivamente por procesos de severa deformación plástica, principalmente logrados con molienda mecánica. Algunos resultados de resistencia publicados en las fuentes bibliográficas consultadas fueron convertidos a dureza empleando la aproximación para materiales metálicos  $H = 3 \sigma_y$  (Dieter, 1988). En la figura se ilustran dos clases de valores de dureza: el primer grupo guarda linealidad y concordancia con la relación HP y dentro de este grupo están los trabajos de Jang y Koch (1990), Malow y Koch (1998), Kimura *et al.* (1995), Yin *et al.* (2001), Sakai *et al.* (2000), Belyakov *et al.* (2001-03), Takaki *et al.* (2001), Jia *et al.* (2003), Khan *et al.* (2000); en el segundo grupo los resultados ofrecen un comportamiento independiente de su tamaño de grano, situación especialmente marcada en los aceros NC obtenidos por “métodos dinámicos de deformación”, como impacto dinámico (Korznirov *et al.*, 1995), molienda mecánica (Xu *et al.*, 2002) e impacto de bola (Todoka *et al.* 2002; Umemoto *et al.*, 2003).

Figure 4 compares this work's results with the most representative results for UFG/NC iron and steel exclusively obtained by severe plastic deformation, especially results obtained by mechanical milling. Some results regarding strength published in the references referred to metal material hardness using  $\sigma_y H = 3$  (Dieter, 1988). The Figure illustrates two kinds of hardness values; the first group maintained linearity and agreement with the HP relationship. This group includes work by Jang and Koch (1990), Malow and Koch (1998), Kimura *et al.* (1995), Yin *et al.* (2001), Sakai *et al.*, 2000, Belyakov *et al.*, (2001-03), Takaki *et al.*, (2001), Jia *et al.*, (2003) and Khan *et al.*, (2000). A second group of results had a pattern which was completely independent of grain size; this was particularly noticeable in NC steels obtained by dynamic deformation methods, such as dynamic impact (Korznirov *et al.*, 1995), mechanical grinding (Xu *et al.*, 2002) and ball impact (Todoke *et al.*, 2002; Umemoto *et al.*, 2003).

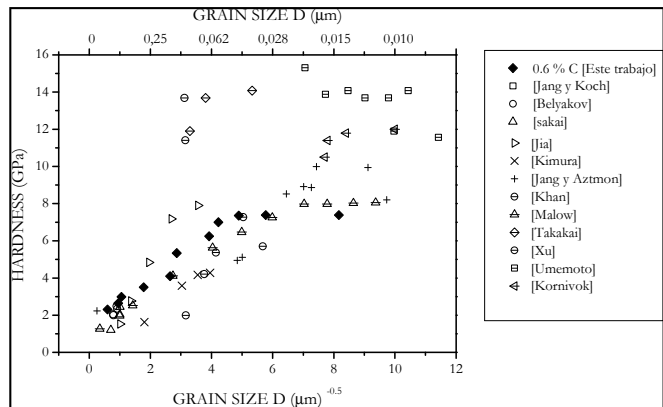
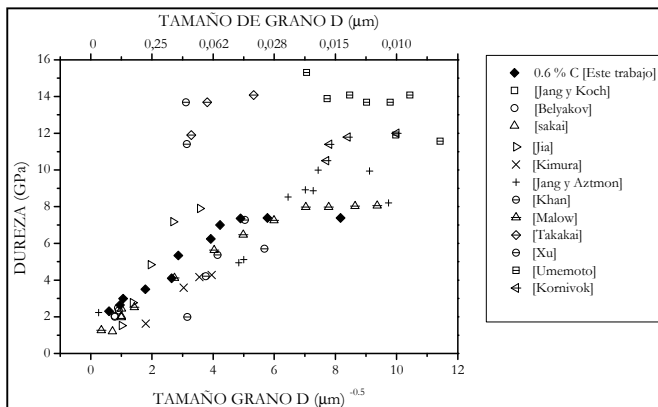


Figura 4. Relación de Hall-Petch en hierro y acero.

Figure 4. Hall-Petch ratio in iron and steel

Es necesario aclarar que la alta dispersión de resultados puede deberse posiblemente a las marcadas diferencias en el procesamiento y la caracterización mecánica, importante de nombrar en este momento porque influyen en la determinación de los parámetros.

It should be made clear that the high dispersion of results could have been due to marked differences in processing and mechanical characterisation, which must be noted here because they affect studying Hall-Petch ratio parameters. One of the

metros de la relación Hall-Petch. Una de las principales limitaciones de la obtención de hierros y aceros NC por molienda mecánica es la presencia de segundas fases producto de la contaminación durante la molienda. Los trabajos de Jang y Koch (1990) y Malow y Koch (1998) evalúan la variación de la microdureza sobre polvo de hierro únicamente; estos autores identifican la presencia de oxígeno y nitrógeno pero no es cuantificada ni determinada su influencia en las propiedades del material. Cabe recordar que los resultados obtenidos por Jang y Koch muestran claramente alta dureza con pequeños tamaños de grano no alcanzados en esta investigación. Adicionalmente, otros trabajos de la caracterización mecánica sobre polvo sin consolidar fueron realizados por Kimura *et al.* (1995) y Yin *et al.* (2001), en los cuales, aunque estos autores reconocen la presencia de elementos de impureza como el oxígeno, no la cuantifican.

Los restantes trabajos consignados en la figura 4 se basaron en las pruebas mecánicas sobre consolidados obtenidos a partir de polvo de Fe-NC. Sakai *et al.* (2000), Belyakov *et al.* (2001-03) y Takaki *et al.* (2001) obtuvieron los consolidados vía laminación en tibio (600 a 800 °C) de polvo encapsulado en tubos de acero, mientras que Jia *et al.* (2003) y Khan *et al.* (2000) obtuvieron los consolidados por compresión uniaxial. A pesar de la gran dispersión de valores desde la perspectiva de la relación Hall-Petch, se puede mencionar que para materiales NC y UFG producidos por molienda mecánica el valor de la dureza por fricción  $H_0$  es superior al valor de referencia de 0,096 MPa determinado por Armstrong *et al.* (1962) para hierro puro. El valor  $H_0$  para hierro producido por molienda mecánica es equiparable al encontrado en el acero de esta investigación, situación que muestra la marcada influencia de los elementos introducidos durante la molienda. Un comportamiento diferente parece tener el hierro con óxidos. Sakai *et al.* (2000) y Belyakov *et al.* (2001, 2002, 2003) estudiaron polvo NC con oxígeno deliberadamente introducido en la molienda mecánica, en porcentajes del 0,2 al 0,6% en masa. Estos materiales con una importante cantidad de óxidos precipitados en la matriz ferrítica presentan un elevado aumento de dureza a tamaños de grano en el rango bajo UFG. Es posible que los óxidos ubicados en los límites de grano estén aumentando el efecto de bloqueo al movimiento de dislocaciones, tal y como fue indicado por Srinivasarao *et al.* (2008) y Oh-shi *et al.* (2007).

En la literatura los aceros NC que presentaron un comportamiento independiente de su tamaño de grano fueron obtenidos por métodos de alta energía de deformación, como el impacto dinámico, la molienda mecánica de alta energía y el impacto de bolas. Estos métodos permitieron una reducción sustancial de tamaño de grano que aumenta la dificultad en la determinación del tamaño de este, al igual que aumenta el nivel de error en la determinación de los valores de dureza. Las anteriores dificultades podrían explicar parcialmente la independencia del tamaño de grano. Una explicación alternativa a la variación de la relación Hall-Petch para los aceros fue planteada por Takaki *et al.* (2001) e Hidaka *et al.* (2001), quienes proponen que existe algún mecanismo de relajación de esfuerzos en los límites de grano que llega a ser efectivo cuando el tamaño de grano ferrítico está por debajo de 100 nm. Este mecanismo permitiría una relajación de la estructura cristalina, cambiando marcadamente el efecto del tamaño de grano sobre la dureza global del material. Tejedor *et al.* (2008) y Rodríguez *et al.* (2010) analizaron mediante la determinación de la sensibilidad a la velocidad de deformación por técnicas de nanoindentación la posible presen-

main limitations of NC iron and steel obtained by mechanical milling is the presence of second phases due to contamination during milling. The work of Jang and Koch (1990) and Malow and Koch (1998) studied microhardness value variation regarding iron powder. They pointed out the presence of oxygen and nitrogen but did not quantify them and did not analyse their influence on material properties. It should be remembered that the results obtained in Jang and Koch's work clearly showed that high hardness was related to small grain size, which was not obtained in the steel used in this research. Other characterisation studies on unbounded powder have been made by Kimura *et al.*, (1995) and Yin *et al.*, (2001); they even identified the presence of foreign elements like oxygen in their work (but did not quantify them).

The remaining work shown in Figure 4 carried out mechanical tests on consolidated samples obtained from NC iron powder. Sakai *et al.*, (2000), Belyakov *et al.*, (2001-03) and Takaki *et al.*, (2001) obtained samples via warm roll bonding (600°C to 800°C) of powder encapsulated in steel tubes whilst Jia *et al.*, (2003) and Khan *et al.*, (2000) obtained the samples by uniaxial compression. Despite the wide variation in results from a Hall-Petch ratio perspective, it can be concluded that NC and UFG materials produced by mechanical milling had  $H_0$  friction stress values higher than the 0.096 MPa reference value determined by Armstrong *et al.*, (1962) for pure iron. The  $H_0$  value for iron produced by mechanical milling was analogous to that found in the steel used in this research, showing the strong influence of elements becoming incorporated during milling. A different pattern appeared concerning iron with oxides; the work of Sakai *et al.*, (2000) and Belyakov *et al.*, (2001-03) studied samples with oxygen (0.2% to 0.6% wt.) deliberately incorporated into NC powder during mechanical milling. These samples having a significant amount of oxide precipitates in the ferrite matrix had high hardness values for samples having grain sizes in the low UFG range. It is possible that oxides located in grain boundaries increased the dislocation movement blocking effect, as indicated by Srinivasarao *et al.*, (2008) and Oh-shi *et al.*, (2007).

NC steel samples obtained by high-energy deformation methods, such as dynamic impact, high-energy mechanical milling and ball impact, have revealed an independent grain size pattern. These methods led to considerable reduction in grain size, increasing the difficulty in determining their size and increased the error level when studying hardness values. The above difficulties partly explained grain size independence. An alternative explanation for variations in Hall-Petch ratio for steel has been proposed by Takaki *et al.*, (2001) and Hidaka *et al.*, (2001) who have proposed that there is some stress relaxation mechanism in the grain boundaries which becomes effective when ferrite grain size is less than 100 nm. This mechanism would allow a relaxation of the crystal structure, markedly changing the grain size effect on the material's hardness. Tejedor *et al.*, (2008) and Rodríguez *et al.*, (2010) have used nanoindentation techniques for studying strain rate sensitivity to find the possible presence of deformation mechanisms different to the classical dislocation pile-up model for explaining the Hall-Petch ratio. The authors of this work have pointed out that the classical dislocation movement mechanisms (which are not sensitive to strain rate) become blocked by car-

cia de mecanismos de deformación diferentes al clásico modelo de apilamiento de dislocaciones que explica la relación Hall-Petch. Estos autores concluyen en su trabajo que en el rango nanométrico el carbono del acero analizado posiblemente limita los mecanismos clásicos de movimiento de dislocaciones no sensibles a la velocidad de deformación, obligando al material a presentar procesos alternativos no explicables por medio de la relación de Hall-Petch. La investigación está abierta a la espera de resultados experimentales que determinen los mecanismos de deformación de los aceros con estructura nanométrica.

## Conclusiones

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, puede concluirse: El análisis de la evolución del tamaño de grano muestra que los consolidados sin tratamiento térmico posterior conservan su estructura en el rango nanométrico o bajo ultrafino. En muestras con tratamiento térmico se observa cómo a temperatura inferior a la de transformación austenítica el crecimiento es controlado debido a los numerosos puntos de nucleación y la presencia de precipitados de cementita. El tratamiento térmico por encima de la temperatura de transformación austenítica genera un importante crecimiento de grano, perdiendo toda la estructura nanocrystalina previa.

Los resultados de dureza y tamaño de grano obtenidos cumplen la relación de Hall-Petch, ajustándose a la expresión  $H(\text{GPa}) = 1.413 + 1.257 D^{-0.5}$ . En los consolidados con tamaño de grano inferior a 30 nm es evidente el desvío de la linealidad. Este comportamiento no ajustado al clásico modelo de apilamiento de dislocaciones que explica la relación Hall-Petch puede deberse posiblemente al efecto del nivel de porosidad o la existencia de algún mecanismo de deformación diferente al clásico modelo de apilamiento de dislocaciones que explica la relación Hall-Petch.

## Referencias / Referencias

- Belyakov, A., Sakai, Y., Hara, T., Kimura, Y., Tsuzaki, K., Evolution of grain boundary assemblies in Fe-0.6%O under mechanical milling followed by consolidating rolling., *Scripta Materialia*, Vol. 48, 2003, pp 1111-1116.
- Belyakov, A., Sakai, Y., Hara, T., Kimura, Y., Tsuzaki, K., Thermal stability of ultra fine-grained steel contained dispersed oxides., *Scripta materialia*, Vol. 45, 2001, pp 1213-1219.
- Chokshi, Ah; Rosen, A; Karch, J., On the validity of the hall-etch relationship in nanocrystalline materials., *Scripta Metallurgica*, Vol. 23. No. 10, 1989, pp 1679-1683.
- Courtney, T. H., *Mechanical behavior of materials.*, 2da Ed. McGraw-Hill, Boston, USA. 2000.
- Dieter, G. E., *Mechanical metallurgy SI Metric.*, ed. McGraw-Hill Book Company cop., London, UK. 1988.
- Hall, E.O., The deformation and Ageing of Mild Steel., *Proceeding Physical Society*, Vol. B64, 1951, pp 747-753.
- Hidaka, H., Tsuchiyama, T., Takaki, S., Relation between microstructure and hardness in Fe-C alloys with ultra fine grained structure., *Scripta materialia*, Vol. 44, 2001, pp 1503-1506.
- Jang, J.S.C., Koch, C.C., Mechanical Properties, Ductility, and Grain Size of Nanocrystalline Iron Produced by Mechanical Attrition., *Scripta Metallurgical Materials*, Vol. 24, 1990, pp 1599.

bon atoms in the nanometer range for the steel being studied. This situation generates alternative processes not explained by the Hall-Petch ratio. The research is expected to provide experimental results for determining deformation mechanisms for steel having a nanocrystalline structure.

## Conclusions

According to the experimental results obtained in this work, it can be concluded that analysis of grain size evolution has shown that the samples without subsequent heat treatment did retain their structure in the nanometer or low ultrafine range. In heat-treated samples where lower than total austenitic-transformation temperature was analysed, controlled grain growth was due to the numerous nucleation points and cementite precipitation. Heat treatment above total austenitic transformation temperature produced significant grain growth with loss of all previous nanocrystalline structure.

The results obtained regarding hardness and grain size agreed with the Hall-Petch ratio according to the lineal expression  $H(\text{GPa}) = 1.413 + 1.257 D^{-0.5}$ . Deviation from linearity was clear in samples having less than 30 nm grain size. This pattern was not adjusted to the classic dislocation pile-up model explaining the Hall-Petch effect; such singularity could be explained by the effect of porosity or the presence of a different deformation mechanism to that of the classic dislocation pile-up model explaining the Hall-Petch ratio.

- Jia, D., Ramesh, K.T., Ma, E., Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron., *Acta Materialia*, Vol. 51, 2003, pp 3495-3509.
- Khan, A. S., Zhang, H., Takacs, L., Mechanical response and modeling of fully compacted nanocrystalline iron and copper., *International Journal of Plasticity*, Vol. 16, 2000, pp 1459-1476.
- Kimura, Y., Hidaka, H., Takaki, S., Work hardening mechanism during super-heavy plastic deformation in mechanically milled iron powder., *Materials Transactions*, Vol. 40, No. 10, 1999, pp 1149-1157.
- Kimura, Y., Takaki, S., Microstructural changes during annealing of work hardened mechanically milled metallic powders (overview)., *Materials Transactions*, Vol. 36, No. 2, 1995, pp. 289-296.
- Korznikov, A. V., Ivanisenko, Y. V., Safarov, L. M., Valiev, R. Z., Influence of severe plastic deformation on structure and phase compositions of carbon steel., *NanoStructured Materials*, Vol. 4.No 2, 1994, pp 159-167.
- Malow, T. R., Koch C.C., Mechanical Properties, Ductility, and Grain Size of Nanocrystalline Iron Produced by Mechanical Attrition., *Metallurgical And Metallurgical and Materials Transactions A.*, Vol. 9A, 1998, pp 2285.



## En español

- Meyers, M. A., Mishra, A., Benson, D. J., Mechanical properties of nanocrystalline materials., *Progress in Materials Science*, Vol. 51, 2006, pp 427-556.
- Oh-ishi, K., Zhang, H. W., Ohkubo, T., Hono, K., Microstructure characterization of bulk nanocrystalline Fe-0.8C alloy produced by mechanical milling and spark plasma sintering., *Materials Science and Engineering A*, Vol. 456, 2007, pp 20-27.
- Pande C.S., Cooper K.P., Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials., *Progress in Materials Science*, Vol. 54, No. 6, Ago 2009, pp 689-706.
- Petch, N.J., The cleavage strength of polycrystals., *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1953, pp 25-30.
- Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J.A., Cabrera, J.M., Prado, J.M., Consolidation of Nanocrystalline Iron and Coppers by Warm Static Pressing., *Proceedings of the 2006 European Powder Metallurgy Congress*, Edited by EPMA, Vol 2, 2006, pp 131-136.
- Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J.A., Cabrera, J.M., Tensile and Compressive Test In Nanocrystalline and Ultrafine Carbon Steel., *Journal of Materials Science*, Vol 45, n° 17, Sept 2010, pp 4796-4804.
- Sakai, Y., Ohtaguchi, M., Kimura, Y. Effect of dispersed oxide particles on the strength and ductility of ultrafine-grain steels., *Symposium on Ultrafine Grained Materials at the 2000 TMS Annual*, 2000, pp 361-370.
- Sanders, P. G., Youngdahl, C. J., Weertman, J. R., The strength of nanocrystalline metals with and without flaws., *Materials*

## In English

- Science and Engineering A*, Vol. 234-236, 1997, pp 77-82.
- Srinivasarao, B., Oh-ishi, K., Ohkubo, T., Hono, K., Synthesis of high-strength bimodally grained iron by mechanical alloying powder and spark plasma sintering., *Scripta Materialia*, Vol. 58, 2008, pp 759-762.
- Takaki, S., Kawasaki, K., Kimura, Y., Mechanical properties of ultra fine grained steels., *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 117, 2001, pp 359-363.
- Tejedor, R, Rodríguez Baracaldo, R, Benito, JA, Cabrera, JM., Influence of the carbon content on the strain rate sensitivity of nanocrystalline steel., *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, pp 631-634.
- Todaka, Y., Umemoto, M., Yin, J., Liu, Z., Tsuchiya, K., Role of strain gradient on grain refinement by severe plastic deformation., *Materials Science and Engineering A*, Vol. 462, 2007, pp 264-268.
- Umemoto, M., Nanocrystallization of the steels by severe plastic deformation., *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 10, 2003, pp 1900-1911.
- Xu, Y., Umemoto, M., Tsuchiya, K., Formation and Annealing Behavior of nanocrystalline ferrite in Fe-0.89C steels produced by ball milling., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33A, 2002, pp. 2195-2203.
- Yin, J., Umemoto, M., Liu, Z. G., Tsuchiya, K., Formation Mechanism and Annealing Behavior of Nanocrystalline Ferrite in Pure Fe Fabricated by Ball Milling., *ISIJ International*, Vol. 41, 2001, pp 1389-1396.