

# О влиянии контактной разности потенциалов и электрического потенциала на микротвердость металлов

© Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, С.В. Коновалов\*, Р.А. Филиппьев\*, В.Е. Громов\*

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

\* Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

E-mail: lbz@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 1 сентября 2008 г.)

Экспериментально исследовано влияние электрического потенциала на микротвердость образцов из алюминия, циркония и кремнистого железа. Сравняется влияние собственно электрического потенциала, подаваемого на образец, и потенциала возникающего из-за контактной разности потенциалов при присоединении металлов с иной работой выхода электрона. Обнаружена качественная эквивалентность этих двух типов электрического воздействия. Установлена возможность заметного (до 15%) изменения микротвердости металлов за счет указанных воздействий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-02-90808-моб\_ст и 07-02-90813-моб\_ст).

PACS: 62.20.Hg, 68.35.Dy, 73.20.-г

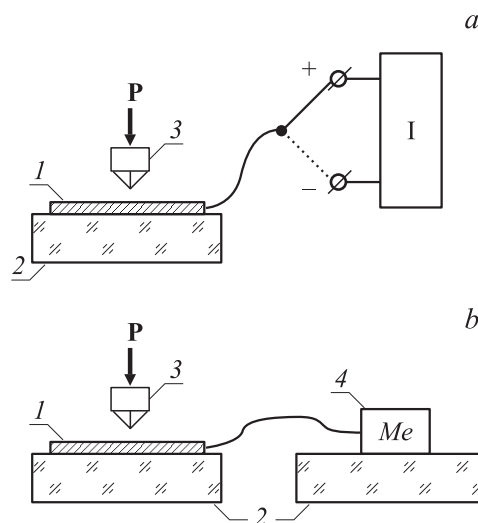
## 1. Введение

В нашей работе [1] было исследовано влияние электрического потенциала на скорость ползучести алюминиевых образцов. Впервые такой эффект был описан авторами [2,3], которые установили заметное влияние контактной разности потенциалов, возникающей при электрическом соединении разнородных металлов, на их механические свойства. В качестве возможной причины влияния потенциала на скорость ползучести в [1] было высказано предположение об изменении плотности поверхностной энергии испытываемого металла за счет электрического заряжения двойного слоя на его поверхности в таких условиях, т.е. за счет электрокапиллярного эффекта [4,5].

Поскольку механические свойства материалов чувствительны к состоянию тонких приповерхностных слоев [5,6], можно ожидать, что изменение плотности поверхностной энергии, вызванное электрическим потенциалом, может существенно сказаться на такой характеристике металла, как его микротвердость. Ранее подобный эффект наблюдался авторами [7] при измерениях микротвердости металлов (Ti, Pb, Zn, Te) в растворах электролитов (NaCl, KBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). По этой причине целью настоящей работы стало изучение возможных проявлений эффекта [1–3] при измерении микротвердости металлов  $H_\mu$  [8]. Эта характеристика измерялась стандартным способом с помощью микротвердомеров ПМТ-3М или AFFRI DM-8. Величина нагрузки на индентор  $0.1 \leq P \leq 1$  N выбиралась различной для разных материалов и указывается далее при предоставлении результатов. Существенной зависимости величины микротвердости от нагрузки для одного материала [8] в проверочных экспериментах не

отмечено. Как и в [1], на исследуемые образцы при измерении воздействовали: а) электрическим потенциалом, непосредственно подаваемым на образцы от источника постоянного тока Б5-43А (рис. 1, а); б) электрическим потенциалом, возникающим из-за контактной разности потенциалов при присоединении металлов с отличной от исследуемого электронной плотностью (рис. 1, б) [9].

Электрический контакт с образцом во всех экспериментах осуществлялся медным проводом диаметром 0.1 mm. Во время измерений исследуемый образец изолировался от измерительного устройства (микротвер-



**Рис. 1.** Схема подачи электрического потенциала на образец при измерении микротвердости. а — от источника постоянного тока, б — при подключении металла. I — образец, 2 — изоляционный слой, 3 — индентор, 4 — подключаемый металл, P — нагрузка на индентор. I — источник постоянного тока Б5-43А.

домера) и Земли. При использовании варианта б могла также варьироваться масса присоединяемого металла  $m_{Me}$ . Подобная постановка задачи интересна для установления величины критической минимальной массы подсоединяемого металла, приводящей к существенному изменению микротвердости.

Наблюдаемый эффект, состоящий в изменении микротвердости при указанных выше воздействиях, удобно оценивать безразмерным отношением  $Q = \frac{\bar{H}_{\mu E} - \bar{H}_{\mu 0}}{\bar{H}_{\mu 0}}$ , где  $\bar{H}_{\mu E}$  и  $\bar{H}_{\mu 0}$  — средние значения микротвердости образца при заданном воздействии на него и без воздействия соответственно. Поскольку ожидаемый эффект может быть невелик, для обработки данных использовались стандартные методы математической статистики [10]. Каждая точка на представленных далее зависимостях получена по результатам усреднения и статистической обработки не менее 30 измерений микротвердости в одной серии; во всех случаях вычислялась и далее представлялась на рисунках средняя квадратичная ошибка  $s_n = \pm \sqrt{\sigma_n^2/n}$  среднего значения микротвердости  $\bar{H}_{\mu}$ , где

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum (\bar{H}_{\mu} - H_{\mu i})^2}{n - 1}$$

— дисперсия измеренных значений  $H_{\mu i}$  при  $n \geq 30$ . При сравнении средних значений микротвердости  $\bar{H}_{\mu 0}$  и  $\bar{H}_{\mu E}$  вычислялась статистическая значимость принимаемой гипотезы об их различии по критерию Стьюдента [10]

$$\hat{t} = \frac{\bar{H}_{\mu E} - \bar{H}_{\mu 0}}{\sigma_{n_E+n_0}} \sqrt{\frac{n_E n_0}{n_E + n_0}}$$

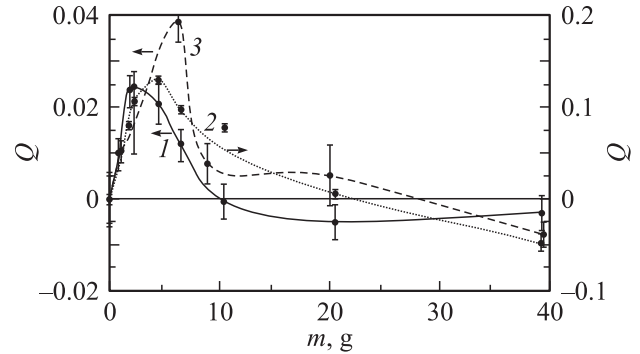
## 2. Результаты измерений микротвердости

Существование эффекта и возможность его экспериментального наблюдения иллюстрируются таблицей результатов измерений микротвердости металлов при присоединении к ним пластин из других металлов (указаны в скобках) по схеме, показанной на рис. 1, а, б, в разных сочетаниях.

Эти данные показывают, что относительное изменение микротвердости для разных пар металлов составляет  $0.025 \leq Q \leq 0.16$ . Статистическая оценка этих полу-

Изменение микротвердости металлов при возникновении контактной разности потенциалов

Металл	$\bar{H}_{\mu 0}$	$\bar{H}_{\mu E}$	$Q$	Значения $\hat{t}$ -критерия для пар $\bar{H}_{\mu 0}$ и $\bar{H}_{\mu E}$
Al(Sn)	319	368	0.16	6.4
Al(Cu)	248	286	0.15	21.0
Al(Zr)	202	228	0.13	21.1
Zr(Al)	1668	1831	0.1	17.8
Fe-3 wt.% Si	1922	1969	0.025	3.6

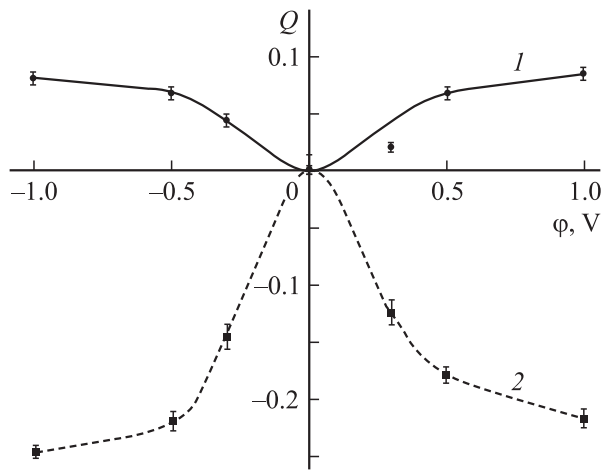


**Рис. 2.** Зависимости относительного изменения микротвердости образцов Fe-3%Si (1), Al (2) от массы подключаемых к ним пластин из Zr и микротвердости образца Zr (3) от массы подключаемых к нему пластин из Al. Нагрузка на индентор 1 (1, 3) и 0.2 N (2).

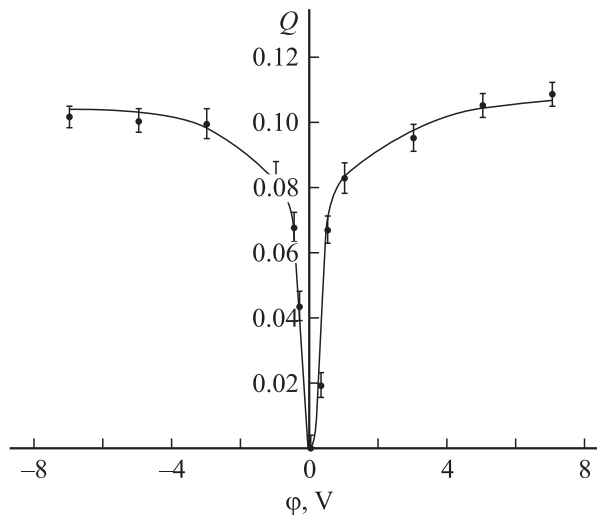
ченных величин по  $\hat{t}$ -критерию Стьюдента показывает, что при числе степеней свободы  $n = n_E + n_0 - 2 = 30 + 30 - 2 = 58$  с более чем 95% уровнем вероятности должна быть принята гипотеза о том, что взаимно соответствующие значения  $\bar{H}_{\mu 0}$  и  $\bar{H}_{\mu E}$  в каждой паре принадлежат к выборкам из различных генеральных совокупностей, т. е. различаются значимо.

В свете полученных результатов большой интерес могут представить данные о возможном влиянии величины массы присоединенного металла  $m_{Me}$  на микротвердость. Оказалось, что зависимость микротвердости от этой величины действительно существует, причем функция  $Q(m_{Me})$  имеет экстремальный характер. Частные случаи зависимостей  $Q(m_{Me})$  представлены на рис. 2, из данных которого следует, что: 1) для Al  $Q(m_{Zr})$  имеет экстремум  $Q_{\max} \approx 0.14$  при  $m_{Zr} \approx 4 \cdot 10^{-3}$  kg; 2) для Zr  $Q(m_{Al})$  имеет экстремум  $Q_{\max} \approx 0.04$  при  $m_{Al} \approx 6 \cdot 10^{-3}$  kg; 3) для пары сплав Fe-3 wt.% Si-Zr  $Q_{\max} \approx 0.025$  при  $m_{Zr} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  kg. Как можно видеть, все полученные эффекты указывают на рост микротвердости исследуемого металла.

Как и в [1], данные о влиянии присоединенной массы на микротвердость сравнивались с результатами непосредственного действия электрического потенциала  $\varphi$  на эту величину (схема на рис. 1, а). Зависимости  $Q(\varphi)$  образцов из Zr (кривая 1) и Al (кривая 2) показаны на рис. 3. Как и при испытаниях на ползучесть [1], графики зависимостей  $Q(\varphi)$  симметричны относительно оси ординат (оси  $Q$ ). Симметричность сохраняется и при расширении диапазона электрического воздействия, как это показано на рис. 4 на примере образца из циркония. Ясно, что более эффективны малые значения потенциала, так как уже при  $\varphi > 1$  V скорость прироста микротвердости существенно замедляется. Существенно, что знак эффекта для Zr и Al, как показано на рис. 3, различен: увеличение абсолютного значения потенциала образца вызывает падение микротвердости алюминия и рост микротвердости циркония.



**Рис. 3.** Зависимости относительного изменения микротвердости от электрического потенциала в образцах из Zr (нагрузка на индентор 1 N) (1) и из Al (нагрузка на индентор 0.1 N) (2).



**Рис. 4.** Зависимость относительного изменения микротвердости от электрического потенциала при микроиндентировании образца из Zr (нагрузка на индентор 1 N).

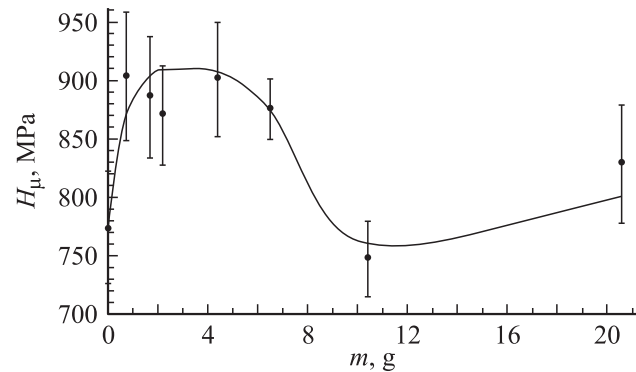
В заключение отметим, что во всех случаях, представленных в таблице и на рис. 2–4, величина наблюдаемых эффектов превышает среднюю квадратичную ошибку  $s_n$ , а систематический характер зависимостей  $Q(m_{Me})$  и  $Q(\varphi)$  свидетельствует в пользу их достоверности.

### 3. Обсуждение результатов

При электрическом контакте разнородных металлов между ними возникает контактная разность потенциалов, что вызывает перезарядку имеющихся на их поверхности двойных электрических слоев [9]. Это в свою очередь приводит к изменению плотности поверхностной энергии исследуемого материала [4,5], что,

естественно, вызывает соответствующее изменение механических свойств, в частности микротвердости и скорости ползучести [1]. Именно эта идея была положена в основу объяснения результатов [1]. В этой работе отмечено, что существует качественная эквивалентность электрического воздействия на исследуемый металл и воздействия металлов с отличающейся работой выхода. Далее обсуждение полученных в настоящей работе результатов будет касаться двух установленных закономерностей: 1) связи эффекта с поверхностным состоянием; 2) различия знака эффекта для образцов из алюминия и циркония, как это показано на рис. 3.

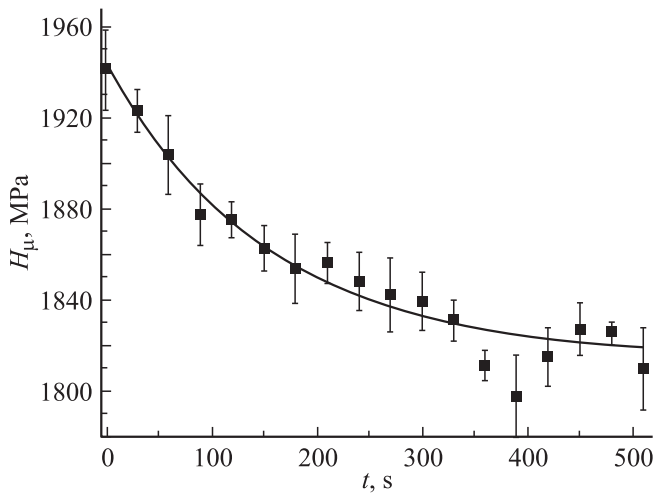
Если изменение твердости при электрическом воздействии связано с изменением состояния двойного электрического слоя на поверхности металла, то можно ожидать, что при измерении нанотвердости эффект будет более значительным. Действительно, результаты исследования зависимости нанотвердости<sup>1</sup> алюминия от величины присоединенной к нему массы циркония на приборе Nanohardness Tester фирмы CSEM, представленные на рис. 5, показали, что форма зависимости сохраняется, но максимальное относительное увеличение нанотвердости составляет  $Q_{\max} \approx 0.2$ . Эта цифра действительно выше, чем приведенная в таблице и на рис. 2 (кривая 2) для аналогичных условий величина  $\sim 0.13$ . При этом положение максимума на шкале присоединенных масс, как и при измерении микротвердости, соответствует  $m_{Zr} \approx 3$  g.



**Рис. 5.** Изменение нанотвердости алюминия при подключении к нему образцов из циркония разной массы.

Смысл второй важной особенности наблюдавшихся зависимостей твердости от приложенного электрического потенциала становится ясным из рис. 3. Эта особенность выражается в противоположном знаке эффекта для алюминия и циркония, причем форма зависимости для этих металлов остается одинаковой. Указанное различие может быть связано с тем обстоятельством, что механизмы проводимости в этих металлах различны. На это указывает, в частности,

<sup>1</sup> Измерения были выполнены в НИИЯФ Томского политехнического университета.



**Рис. 6.** Релаксация изменения микротвердости образца из Fe-3%Si во времени после отключения от образцов из Zr массой 4.4 г при нагрузке на индентор 1 N.

разный знак постоянной Холла  $R$  для алюминия и циркония (см., например, [11]) в выражении для эдс Холла  $E_H = RjH$ , где  $H$  — напряженность магнитного поля, а  $j$  — плотность тока в образце. Величины постоянных Холла составляют  $R_{Al} = -3.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$  и  $R_{Zr} = 15.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$  [11], причем различие их знаков показывает, что в алюминии ( $R_{Al} < 0$ ) преобладает электронная, а в цирконии ( $R_{Zr} > 0$ ) — дырочная проводимость [9,12]. В этом случае при испытании по схеме, показанной на рис. 1, б, знак изменения микротвердости должен зависеть от сочетания знаков постоянных Холла (знаков заряда носителей) для основного и присоединяемого металлов.<sup>2</sup>

Отметим, наконец, что при отключении от образца электрического потенциала и контактирующего с ним металла его микротвердость релаксирует, как показано на рис. 6, до исходных значений этой величины согласно уравнению  $H_\mu \sim \exp(-t/\tau)$ , где постоянная времени  $\tau \approx 5 \cdot 10^3 \text{ с}$ . Поскольку емкость поверхностного слоя металла  $C_c = \epsilon_0 \epsilon S/d \geq 10^{-5} \text{ Ф}$  при  $S \approx 10^{-4} \text{ м}^2$  и  $d \approx 10^{-10} \text{ м}$ , при любых разумных значениях его сопротивления  $R$   $\tau \gg RC_c$ . Это показывает, что вариации микротвердости металлов в указанных условиях, видимо, связаны с более долгоживущими изменениями состояния поверхностного слоя, определяемыми, например, химическими взаимодействиями в поверхностном электролите [7,13] и инициированными событиями в двойном электрическом слое на поверхности.

Наблюдаемые изменения микротвердости, по-видимому, обусловлены в первую очередь тем, что подключение электрического потенциала и металлов с иной электронной плотностью к исследуемому материалу изменяет поверхностную энергию металла, способствуя

зарождению пластических сдвигов и развитию разнообразных дефектов.

## 4. Заключение

Установленные в настоящей работе эффекты непосредственно указывают на существование связи между электронной структурой и механическими свойствами металлов и на возможность ее наблюдения с помощью простых экспериментальных методов. Ранее одно из проявлений такой связи, например, наблюдалось при измерении характеристик макролокализации пластического течения, вызванном изменением числа электронов, приходящихся на элементарную ячейку металла [14]. В то же время ясно, что природа таких эффектов весьма сложна [15–17] и требует тщательного изучения. Очевидно, что учет эффектов, связанных с поверхностью металла, необходим, например, при объяснении движения дислокаций в металлах при действии электрического поля [18,19].

## Список литературы

- [1] С.В. Коновалов, В.И. Данилов, Л.Б. Зуев, Р.А. Филиппьев, В.Е. Громов. ФТТ **49**, 1389 (2007).
- [2] С.Т. Кишкин, А.А. Клыпин. ДАН СССР **211**, 325 (1973).
- [3] С.Т. Кишкин, А.А. Клыпин. ДАН СССР **216**, 771 (1974).
- [4] А.Я. Гохштейн. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. Наука, М. (1976). 400 с.
- [5] В.И. Лихтман, Е.Д. Шукин, П.А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. Изд-во АН СССР, М. (1962). 303 с.
- [6] В.П. Алехин. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. Наука, М. (1983). 280 с.
- [7] Е.К. Венстрем, П.А. Ребиндер. ДАН СССР **68**, 329 (1949).
- [8] Б.В. Мотт. Испытания на твердость микровдавливанием. Металлургиздат, М. (1960). 338 с.
- [9] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Мир, М. (1979). Т. 1. 399 с.
- [10] А.К. Митропольский. Техника статистических вычислений. ГИФМЛ, М. (1961). 479 с.
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьевича, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [12] Ф. Блатт. Физика электронной проводимости в твердых телах. Мир, М. (1971). 470 с.
- [13] А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. Мир, М. (1979). 568 с.
- [14] L.B. Zuev. Int. J. Solids Struct. **42**, 943 (2005).
- [15] A.F. Sprecher, S.L. Mannan, H. Conrad. Acta. Met. **34**, 1145 (1986).
- [16] M. Molotskii, V. Flerov. Phys. Rev. Lett. **78**, 2779 (1997).
- [17] M. Molotskii. Mater. Sci. Eng. A **287**, 248 (2000).
- [18] Л.Б. Зуев, В.Е. Громов, В.Ф. Курилов. ДАН СССР **239**, 84 (1978).
- [19] Ю.И. Бойко, Я.Е. Гегузин, Ю.И. Клиничук. Письма в ЖЭТФ **30**, 168 (1979).

<sup>2</sup> Авторы благодарны Б.С. Семухину, обратившему их внимание на это обстоятельство.