

01,07

Влияние малых электрических потенциалов на микротвердость металлических материалов

© Д.В. Орлова^{1,2}, В.И. Данилов^{1,2}, Л.Б. Зуев^{1,3}, О.С. Стаскевич³

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: dvo@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 8 июня 2015 г.)

В окончательной редакции 23 июня 2015 г.)

Экспериментально исследовано влияние малых (< 5 В) электрических потенциалов на микротвердость металлических материалов. Эффект не зависит от знака потенциала электрического поля. Обнаружено, что у алюминия, кобальта и цинка наблюдается снижение микротвердости при наложении электрического потенциала. У циркония и железа при наложении электрического потенциала происходит возрастание микротвердости. Констатируется, что степень изменения микротвердости под действием электрического поля зависит от абсолютной величины приложенного потенциала, абсолютного значения константы Холла металла и его физико-химических свойств.

1. Введение

В настоящее время установлено, что внешние энергетические воздействия на твердые тела способны изменять их прочностные и пластические характеристики. Поскольку механические свойства материалов чувствительны к состоянию тонких приповерхностных слоев, можно ожидать, что изменение плотности поверхностной энергии, вызванное электрическим потенциалом, может существенно сказаться на такой характеристике металла, как его микротвердость. Данный эффект (изменение прочности при заряджении поверхностей металла) авторы [1–3] связывают с образованием двойного электрического слоя, которое изменяет удельную поверхностную энергию. В работах [2,3] было сделано предположение, что интенсивность и знак изменения микротвердости определяются величиной и знаком константы Холла, т.е. типом проводимости металла. До сих пор на широком круге материалов это предположение не протестировано.

Целью настоящей работы является исследование изменения микротвердости металлов с различным значением константы Холла при воздействии малых (≤ 5 В) электрических потенциалов.

2. Материал и методика проведения эксперимента

Для достижения поставленной цели исследования проводились на образцах технически чистого алюминия марки А85, цирконий-ниобиевого сплава Э110, кремнистого железа Fe — 3%Si, химически чистого электролитического кобальта и химически чистого цинка. Алюминий, цирконий, кремнистое железо и кобальт были

представлены однофазными¹ поликристаллическими агрегатами с размерами зерен от 8 до 50 μm . Что касается цинка, то, как и в работе [4], измерения проводились на плоскости (0001) монокристалла. Микротвердость измерялась стандартным способом с помощью микротвердомера ПМТ-3М [5]. Величина нагрузки на индентор выбиралась оптимальной для исследуемого металла.

Для подачи электрического потенциала образцы подключались к одному из полюсов регулируемого стабилизированного источника напряжения. Второй полюс источника заземлялся. Схема подключения аналогична использованной в работе [4], для создания электрического контакта образец приклеивался проводящим клеем „Контактол“ к медной подложке, которая в свою очередь была соединена с источником медным экранированным проводом. Во время измерений микротвердости образец был изолирован от заземленного микротвердомера. Емкость образующего конденсатора Земля–образец составляла ~ 50 пФ.

Ранее в работах [2,3] было установлено, что наблюдаемый эффект не зависит от знака электрического потенциала, поэтому в настоящей работе измерения микротвердости проводились только при положительных значениях в интервале от 0 до 5 В (рис. 1) и более подробно в интервале от 0 до 0.1 В (рис. 2). Авторами [3] было установлено, что равновесное значение микротвердости при заданном значении потенциала устанавливается не мгновенно, а с запаздыванием до 10–20 мин. Учитывая такое запаздывание, в настоящей работе отсчеты микротвердости начинали через 30 мин после подключения образца к источнику.

¹ В структуре сплава Э110 помимо зерен α -Zr присутствуют частицы β -Nb с объемной долей не более 5%. Этот факт в настоящей работе не учитывается.

Константы Холла и изменения микротвердости под действием электрического потенциала

| Металл | $R \cdot 10^{11}, \text{m}^3/\text{A} \cdot \text{s}$ | $Q_{0.04}$ |
|--------|---|------------|
| Al | -3.3 | -0.05 |
| Co | -8.4 | -0.12 |
| Fe | 2.0 | 0.056 |
| Zn | -4.0 | -0.07 |
| Zr | 15.0 | 0.03 |

3. Результаты и обсуждение

Исходные значения микротвердости исследуемых материалов различаются более чем на порядок. Поэтому для адекватного сравнения результатов, полученных на разных металлах, удобно использовать безразмерное соотношение

$$Q = \frac{\bar{H}_E - \bar{H}_0}{\bar{H}_0}, \quad (1)$$

где \bar{H}_0 — среднее значение микротвердости образца без электрического воздействия (начальное), а \bar{H}_E — среднее значение микротвердости при заданном значении наложенного на образец электрического потенциала.

Из рис. 1 и 2 видно, что наложение электрического потенциала может приводить как к возрастанию, так и к снижению микротвердости. Ранее в работах [3,6] было высказано предположение, что разный знак наблюдаемого эффекта коррелирует с типом проводимости соответствующего металла, т.е. со знаком константы R в выражении для эдс Холла

$$E_H = RjB, \quad (2)$$

где B — индукция магнитного поля, а j — плотность тока. В таблице приведены значения констант Холла для исследованных металлов² [7] и относительные изменения микротвердости, соответствующие $\Delta\varphi = 0.04$ V. Хорошо видно, что знак изменения микротвердости и знак константы Холла совпадают. Заметна и корреляция между абсолютными значениями констант Холла и абсолютной величиной эффекта изменения микротвердости. Так, среди металлов с отрицательным эффектом максимальное воздействие электрический потенциал оказывает на микротвердость кобальта, который имеет наибольшую константу Холла. Данные, полученные на железе и цирконии, на первый взгляд тоже не противоречат такой закономерности. Но следует отметить, что связь между величиной эффекта изменения микротвердости и значением константы Холла явно нелинейная. По-видимому, важную роль играет то, насколько быстро (по величине потенциала) эффект изменения микротвердости выходит на насыщение. Как можно судить по данным рис. 1 и 2, быстрее всего на насыщение выходит эффект в

² Для ферромагнетиков кобальта и железа использованы значения нормального коэффициента Холла R_0 , потому что у остальных металлов аномальный коэффициент Холла R_s не существует.

алюминии и цинке. У кобальта и железа это происходит только при $\Delta\varphi \approx 1.0$ V, а у циркония возрастание микротвердости фиксируется вплоть до $\Delta\varphi = 5.0$ V. Этот факт, по-видимому, связан с растворимостью в воде исследуемых металлов и их способностью адсорбировать воду. Цирконий является наиболее химически инертным из них. При комнатной температуре цирконий обладает высокой коррозионной устойчивостью благодаря образованию на воздухе тонкой оксидной пленки [8]. В отличие от других металлов катионы циркония при контакте с трудом переходят в воду. Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Zr} \rightarrow 4e \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$ $\varphi_0 = -1.5$ V стоит в ряду электрохимических потенциалов металлов, не вступающих в реакцию с водой. Если эффект изменения микротвердости связан с изменением плотности поверхностной энергии, которая обусловлена поляризацией слоев адсорбированной на поверхности материала влаги, то „нерастворимость“ циркония в воде может сказаться следующим образом. В работе [4] нами приведена оценка изменения плотности поверхностной энергии при приложении электрического поля вследствие поляризации слоя воды на поверхности цинка. Там, в частности,

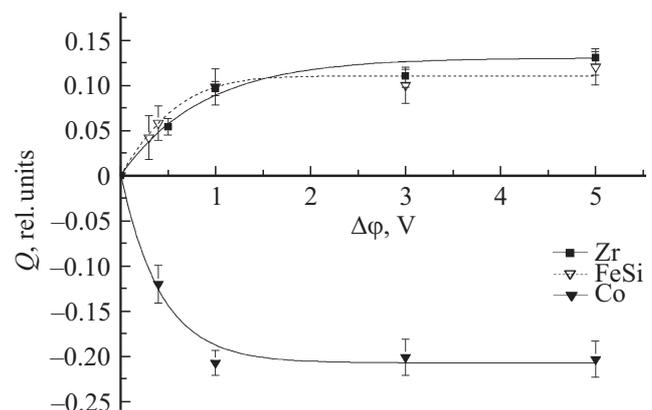


Рис. 1. Зависимость относительного изменения микротвердости Co, Fe-3%Si и Zr от электрического потенциала. Интервал изменения потенциала 0–5 V.

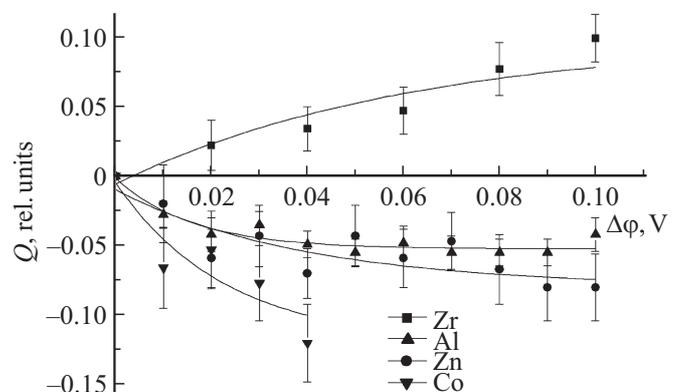


Рис. 2. Зависимость относительного изменения микротвердости от электрического потенциала в образцах Co, Al, Zn, Zr. Интервал изменения потенциала 0–0.1 V.

отмечено, что насыщение эффекта происходит, когда электрическая напряженность в адсорбированном слое достигает значения электрической прочности. Поскольку ионы циркония в адсорбированном слое растворяться не могут, данный порог будет достигаться при более высоких значениях приложенного потенциала.

4. Заключение

На основании представленных экспериментальных результатов установлено, что знак изменений микротвердости определяется знаком константы Холла, т. е. типом проводимости металла. У алюминия, кобальта и цинка, для которых константа Холла отрицательна (электронный тип проводимости), наблюдается снижение микротвердости при наложении электрического потенциала. У циркония и железа, имеющих положительные константы Холла (дырочный тип проводимости), при наложении электрического потенциала происходит возрастание микротвердости. Степень изменения микротвердости под воздействием электрического поля зависит, на наш взгляд, от абсолютной величины приложенного потенциала, абсолютного значения константы Холла металла и его физико-химических свойств.

Список литературы

- [1] Е.К. Венстрем, П.А. Ребиндер. ЖФХ **26**, 12, 1847 (1952).
- [2] С.В. Коновалов, В.И. Данилов, Л.Б. Зуев, Р.А. Филиппьев, В.Е. Громов. ФТТ **49**, 8, 1389 (2007).
- [3] Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, Р.А. Филиппьев, Н.В. Котова. Металлы **4**, 39 (2010).
- [4] Д.В. Орлова, В.И. Данилов, Л.Б. Зуев. ФТТ **55**, 2, 313 (2013).
- [5] Ю.С. Боярская. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Штиинца, Кишинев (1972). 235 с.
- [6] В.И. Данилов, Л.Б. Зуев, С.В. Коновалов, Р.А. Филиппьев, Б.С. Семухин. Поверхность **2**, 85 (2010).
- [7] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [8] Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. Руда и металлы, М. (2003). Кн. 2. 456 с.