Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. В. Спивак, Н. Е. Скрыбина, Механическая неустойчивость в концентрационно-неоднородных средах металл-водород, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 192–195

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu302>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.81.137.203

26 апреля 2023 г., 15:16:05

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. *Laird C. Fatigue In: Physical Metallurgy. Eds. R.W. Cahn and P. Haasen. 1966. P. 2294-2397.*
2. *Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. М.: Металлургия. 1975. 456 с.*
3. *Laird C., Charsley P., Mughrabi H. Low energy dislocation structure produced by cyclic deformation. // Mat. Sci. and Eng. 1986. 81. P. 433-450.*
4. *Kuhlmann – Wilsdorf D. Energy minimization of dislocation in low – energy dislocation structures. // Phys. stat. sol. (a). 1987. V. 104. P. 121-144.*
5. *Коцаньда С. Усталостное растрескивание металлов. М.: Металлургия. 1990. 622 с.*
6. *Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации. // Изв. ВУЗов. Физика. 1990. № 2. С. 89-108*
7. *Конева Н.А., Козлов Э.В., Тришкина Л.И. Классификация дислокационных субструктур. // Металлофизика. 1991. Т. 13. N 10. С. 49-58*
8. *Конева Н.А., Соснин О.В., Теплякова Л.А. и др. Эволюция дислокационных субструктур при усталости. Новокузнецк: Изд. СибГИУ. 2001. 96с.*
9. *Winter A.T. Etching studies of dislocation microstructures in crystals of copper fatigued at low constant plastic strain amplitude. // Phil. Mag. 1973. V. 28. N 1. P. 57-64.*
10. *Antonopoulos J.G., Winter A.T. Weak-beam study of dislocations structures in fatigued copper. // Phil. Mag. 1976. V. 33. N 1. P. 87-95.*
11. *Woods P.J. Low-amplitude fatigue of copper and copper – 5 at % Al single crystals.// Phil. Mag. 1973. V. 28. P. 155-191.*
12. *Ackermann F., Kubin L.P., Lepinoux J., Mugrabi H. The dependence of dislocation microstructure on plastic strain amplitude in cyclically strained copper single crystals. // Acta met. 1984. V. 32. N 5. P. 715-725.*
13. *Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир. 1967. 643 с.*
14. *Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат. 1972. 599 с.*
15. *Эндрюс К, Дайсон Д., Клоун С. Электрограммы и их интерпретация. М.: Мир. 1971. 256с.*
16. *Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 280с.*
17. *Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584с.*
18. *Соснин О.В., Громов В.Е., Козлов Э.В., и др. Электростимулированная малоцикловая усталость. М.: Недра, 2000. 207с.*
19. *Лихачев В.А. Физико-механические модели разрушения// Модели механики сплошной среды. Новосибирск: СО АН СССР, ИТПМ, 1983. С.255-277.*
20. *Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.*
21. *Козлов Э.В., Теплякова Л.А., Тришкина Л.И. и др. Субструктура и закономерности развития микротрещин// Прочность и разрушение гетерогенных материалов. Ленинград: ФТИ, 1990. С. 3-23.*
22. *Конева Н.А., Тришкина Л.И., Козлов Э.В. Эволюция структуры и зарождение разрушения// Современные вопросы физики и механики материалов. С.-Петербург: СПбГУ, 1997. С. 322-332.*

УДК 539.24

Л.В. Спивак, Н.Е. Скрыбина

МЕХАНИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В КОНЦЕНТРАЦИОННО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

Исследован деформационный отклик в неоднородном силовом поле в сплавах Pd-H, Nb-H и V-H с 30-40 ат. % водорода при нагреве в интервале температур, превышающих область существования кристаллографически упорядоченной гидридной фазы. Существенный вклад в деформационный отклик обусловлен дисторсиями, возникающими при переориентировке обогащенных водородом кластеров в градиентных силовых полях. Дополнительную механическую неустойчивость создает диффузионное перераспределение водорода по сечению материала и уменьшение концентрационной неоднородности материала по его объему.

Введение. Ранее сообщалось (см.[1]) о необычном деформационном поведении сплавов V-H при нагреве в условиях действия неоднородного внешнего поля напряжений выше температуры завершения $\alpha+\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Это необычное поведение, если судить по диаграмме состояния V-H, заключалось в заметных микродеформациях в области существования однородного α - твердого раствора. Данные исследования носили поисковый характер и были продолжены на других сплавах, имеющих, в отличие от сплавов V-H, четко выраженную область существования спинодального распада. Естественно, что такому исследованию в первую оче

редь подверглись системы Nb-H и Pd-H, тем более, в [2] было показано, что при электролитическом насыщении палладия водородом или дейтерием, при его термоциклировании в районе температур 20 – 200 °С изотопы водорода сохраняются в сплаве в заметном количестве.

Методика исследования. Объектом исследования служила проволока из поликристаллического палладия, ванадия и ниобия (чистота по сумме примесей не хуже 0,01 ат%) диаметром 0,5 мм. Измерение деформации сдвига при кручении определяли на обратном крутильном маятнике с точностью $1 \cdot 10^{-6}$. Водород в образцы вводили из кислого электролита на базе 1N H₂SO₄ с активаторами наводороживания при плотности катодного тока $i_c = 250 \div 1000 \text{ A/m}^2$. Образец служил катодом, анодом – две платиновые проволоки диаметром 0,5 мм, расположенные параллельно образцу.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Система Pd-H. Типичная зависимость деформационного отклика предварительно насыщенного водородом палладия при его термоциклировании под нагрузкой показана на рис.1. Существенно, что при нагреве выше критической температуры T_c (~ 170 °С) для данного сплава, материал деформируется в направлении приложенной нагрузки. При охлаждении под нагрузкой той же величины и направления деформации продолжают.

Повторный нагрев и охлаждение не блокируют полностью такую деформацию, хотя интенсивность ее развития заметно уменьшается.

Было проведено изотермическое нагружение содержащих водород образцов палладия (см.рис.2). Анализ полученных данных показал, что экспериментальные результаты можно достаточно уверенно аппроксимировать в координатах $\varepsilon - \ln t$ прямыми линиями, т. е. представить функциональную связь между ними в виде уже неоднократно приводимой зависимости (см.[3]):

$$\varepsilon = \alpha \ln(1+t/t_0),$$

где $\alpha = \frac{kT}{\theta V^*}$. Здесь k – постоянная Больцмана; T – температура, K; θ – коэффициент деформаци-

онного упрочнения; V^* – кажущийся активационный объем; t_0 – характеристическое время. Поскольку приложенная нагрузка во всех случаях была меньше макроскопического предела текучести, то можно считать θ равной модулю сдвига сплава, G . Таким образом, из представленных на рис.2 данных можно получить значения кажущегося активационного объема процессов, контролирующих развитие деформации при изотермическом нагружении. При этом оказалось, что V^* уменьшается с увеличением температуры изотермической выдержки. При 20 °С величина V^* имеет значение порядка $32 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$, при 125 °С – $V^* = (11 \div 15) \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$, при 185 °С – $V^* = 6,5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$.

Первое, что необходимо отметить, состоит в том, что V^* в данном случае на несколько порядков меньше активационного объема процессов, контролируемых движением дислокаций (см., например [4]). Однако он остается на порядок больше, чем активационный объем, в котором совершается элементарный акт диффузии – $0,64 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$. На этом основании можно полагать, что мы имеем дело с некоторым кооперативным процессом, который охватывает более чем $10 \div 100$ элементарных ячеек. Скорее всего эти образования представляют собой обогащенные водородом области сплава – водородные кластеры.

Определение энергии активации процессов изотермического деформационного отклика дает значения, лежащие для всего временного интервала в диапазоне $0,12 \div 0,14 \text{ эВ}$. Такой разброс вполне отвечает погрешностям в определении самой деформации. Однако во всех случаях величина эффективной энергии активации оказалась много меньше энергии активации диффузии водорода в этом температурном интервале – $0,23 \text{ эВ}$ [5]. По-видимому, это является следствием того, что поле внешних напряжений снижает величину энергии активации переориентировки водородных кластеров, несмотря на то, что такая переориентировка предполагает диффузионные потоки водорода в области локальной перестройки структуры сплава.

Полученные результаты позволяют считать, что деформационный отклик в системе Pd-H в области спинодального распада связан с дисторсиями при возникновении обогащенных водородом кластеров, направления роста которых определяется величиной и ориентацией поля внешних напряжений.

С повышением температуры, судя по всему, размер таких образований уменьшается и при температуре выше спинодального распада имеет место механическая неустойчивость, обусловленная диффузионным перераспределением водорода по объему материала.

Система Nb-H. Здесь возможны три ситуации. Одна из них заключается в насыщении водородом ниобия в отсутствии поля напряжений. В этом случае, как при введении водорода, так и при последующем нагреве сплава, самопроизвольная деформация образца не превышала величины $1 \cdot 10^{-5}$.

Другая ситуация связана с насыщением ниобия водородом в поле напряжений с последующим нагревом в отсутствии действия внешних полей напряжений. В этом случае часть деформации, накопленной в период введения водорода, возвращается (см.[6]). Это явление хорошо изучено и является следствием своеобразного проявления эффекта памяти формы.

Наконец, после насыщения ниобия водородом (без или под нагрузкой), проводится его нагрев в поле напряжений. Если образец насыщали водородом под нагрузкой, то направление внешней нагрузки должно совпадать при нагреве с направлением действующего на образец поля напряжений при насыщении материала водородом.

Р и с. 1. Влияние термоциклирования под нагрузкой $\tau = 32$ МПа на деформацию предварительно насыщенного водородом ($i_c = 1000$ А/м², 3 часа) палладия

Р и с. 2. Деформация предварительно насыщенного водородом ($i_c = 1000$ А/м², 3 часа) палладия при изотермической выдержке под нагрузкой $\tau = 25,5$ МПа. 1 – 20 °C, 2 – 120 °C, 3 – 185 °C

Р и с. 3. Влияние термоциклирования под нагрузкой $\tau = 74$ МПа на деформацию предварительно насыщенного водородом ($i_c = 250$ А/м², 30 мин) ниобия

Причем, в том случае, когда нагрузка при нагреве больше нагрузки при насыщении водородом, направление деформации при нагреве совпадает с направлением действующего поля напряжений. В общем случае получают качественно подобные зависимости, одна из которых изображена на рис.3. Из представленных на рис.3 данных видно, что при нагреве содержащего водород ниобия переход через тройную точку T_f (80 °C) не влияет на развитие деформационного процесса. Он практически тормозится лишь при переходе через точку начала спиноподобного распада T_c . Следовательно, в области температур сосуществования $\alpha + \beta$ фаз, при исчезновении β -фазы при нагреве сплава, наблюдается заметная деформация, о природе которой пока мало что известно.

Можно предположить, что в местах исчезновения гидридных кристаллов возникает обогащенная водородом область материала - водородный кластер, который относительно легко переориентируется в поле внешних напряжений. Однако с приближением к температуре тройной точки, T_f , их число должно было бы уменьшаться. Это должно было бы приводить к замедлению деформации. Однако в действительности деформация нарастает (см.рис.3).

С другой стороны, есть основания считать, что последовательность фазовых переходов при нагреве обратна их последовательности при охлаждении, т. е. реализуется следующая схема трансформации: $\alpha \Leftrightarrow \alpha' + \alpha'' \Leftrightarrow \beta + \alpha''$, где α' и α'' , соответственно, обогащенные и обедненные водородом области ранее однородного α твердого раствора. В этом случае α' -фаза сохраняется при нагреве до тройной точки и выше, в зоне температур спиноподобного распада. Действительно, именно в этой температурной области $T_f \div T_c$ при нагреве отмечается уменьшение скорости деформации сплава при нагреве из-за уменьшения, как мы полагаем, объемной доли α' -фазы.

Прямыми измерениями показано, что изменение модуля сдвига в исследуемом интервале температур практически отсутствует и составляет

величину менее 0,01%. Таким образом, наблюдаемые деформации не связаны с изменением упругих констант сплава.

При охлаждении активный деформационный процесс возобновляется несколько ниже температуры начала спинодального распада (см. также [7]). Кривые охлаждения имеют хорошо выраженные и воспроизводимые перегибы в тройной точке и точке активизации деформации. Деформации на участке $T_c - T_f$ есть, как мы полагаем, следствие дисторсии, обусловленных переориентировкой обогащенных водородом кластеров при спинодальном распаде $\alpha \rightarrow \alpha' + \alpha''$. Деформации ниже T_f есть обычные деформации эффекта пластичности превращения при возникновении ориентированных по полю напряжений выделений гидридной β -фазы при диффузионно-кооперативной фазовой трансформации $\alpha \rightarrow \alpha' + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha''$.

Система V-H. Подобные эксперименты на содержащих водород образцах ванадия выявили картину (см. рис. 4), во многом схожую с поведением в этих условиях сплава Nb-H: практически монотонное развитие деформации при нагреве и появление двух характерных стадий при охлаждении с четко выраженными и хорошо воспроизводимыми точками перегибов T_1 и T_2 . Обращает на себя внимание существенно большие, чем в экспериментах на образцах Pd-H и Nb-H, деформации, хотя во всех случаях приложенная нагрузка составляла $0,8 \tau_T$, где τ_T – предел текучести.

Если перегиб на кривых охлаждения при T_2 , согласно диаграмме состояния V-H, можно связать с выделением β -фазы при реакции $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$, то перегиб при T_1 не находит объяснения в рамках существующих представлений о последовательности фазовых трансформаций сплава V-H с 35 ат. % H. Однако, если считать, что для сплавов водорода с металлами Va группы образованию β -фазы в этом концентрационном интервале должен предшествовать спинодальный распад α -твердого раствора, то в этом случае перегиб при T_2 можно связать с началом распада однородного твердого раствора α на два твердых раствора α' и α'' соответственно обогащенных и обедненных водородом. Тот факт, что область спинодального распада не зафиксирована на диаграмме состояния V-H, может говорить лишь о недостаточной чувствительности используемых при построении диаграмм состояния методик для регистрации таких тонких изменений в структуре сплавов.

Выводы. Таким образом, деформационный отклик при нагреве содержащих водород сплавов системы Pd-H, Nb-H, V-H выше температуры завершения растворения гидридной β -фазы есть следствие дисторсий, возникающих при переориентировке обогащенных водородом кластеров в градиентных силовых полях. Дополнительную механическую неустойчивость создает диффузионное перераспределение водорода по сечению материала и уменьшение концентрационной неоднородности материала по его объему.

Р и с. 4. Влияние термоциклирования под нагрузкой $\tau = 170$ МПа на деформацию предварительно насыщенного водородом ($i_c = 250$ А/м², 20 мин) ванадия

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пещеренко М.П., Спивак Л.В. Ориентационно-упругие эффекты в системах металл-водород // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. В.5. 1999. С.24-29.
2. Спивак Л.В., Скрябина Н.Е. Термовременная стабильность сплавов системы палладий – водород // ФММ. 2001. Т.91. №4. С.1-6.
2. Спивак Л.В. Деформационный отклик металлов и сплавов в высокоградиентных концентрационных и силовых полях. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1993. № 8. С.52-55.
3. Биленко И.А., Митрофанов Б.П., Охрименко О.А. Релаксация упругих деформаций в металлах при малых напряжениях // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1989. Т.30. № 5. С.90-91.
4. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир. 1981. Т.1. 475 с.
5. Спивак Л.В., Скрябина Н.Е. Микродеформации обратного механического последдействия при фазовых превращениях в металлах и сплавах // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 60. Вып.5. С. 1037-1040.
6. Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Кац М.Я. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. Пермь: ПермГУ. 1993. 344 с.

Работа поддержана грантом РФФИ 01-02-96478-р2001 Урал.