

05

## Влияние водорода на модуль сдвига поликристаллического алюминия

© Л.В. Спивак, Е.А. Лунарска

Пермский государственный университет, Россия

E-mail: levspivak@permonline.ru

Институт физической химии АН, Варшава, Польша

E-mail: ellina@ichf.edu.pl

Поступило в Редакцию 24 августа 2005 г.

Сообщается об обнаружении существенного, до 30%, снижения модуля сдвига при электролитическом насыщении поликристаллического алюминия водородом. Такое заметное изменение модуля сдвига не сопровождается потерей пластичности (водородная хрупкость) и изменением электросопротивления, как это имеет место при взаимодействии водорода с типичными гидридообразующими металлами и сплавами, в том числе и находящимися в аморфном состоянии.

PACS: 62.20.-x

**Введение.** Изучение изменения модуля сдвига непосредственно при насыщении водородом металлов Va группы, палладия и циркония, показало [1–7], что конкретный характер зависимости  $\Delta G/G(t)$  в области существования  $\alpha$ -твердого раствора зависит от природы металла. Обычно фиксируется, за исключением ниобия, уменьшение модуля сдвига. Однако при достижении в процессе насыщения водородом концентрации, достаточной для возникновения гидридной фазы, происходит заметное возрастание значения модуля сдвига для всех металлов Va группы и циркония.

Изучение влияния водорода на упругие константы других металлов, в частности алюминия, не производилось из-за, как считается, их весьма низкой способности окклюдировать водород при 300 К и на несколько порядков меньшего, рассчитанного экстраполяцией высокотемпературных измерений, коэффициента диффузии водорода при этих температурах по сравнению с металлами Va группы, палладием или железом. Однако неоднозначность такой экстраполяционной процедуры была уже показана в экспериментах на цирконии [4], поэтому вопрос о поведении алюминия непосредственно при его насыщении водородом

до сих пор оставался открытым. В связи с этим с использованием уже апробированных методических подходов была осуществлена в настоящей работе серия экспериментов по изучению влияния насыщения водородом алюминия на изменение его модуля сдвига, тем более что образование гидридов алюминия не сопровождается заметным объемным эффектом. Последнее позволяет избежать маскирующего влияния фазового наклепа на результаты измерения.

**Методика измерений.** В работе использовали проволочные образцы, полученные из высокочистого алюминия (Al 99.999%), в двух состояниях: деформированные волочением и отожженные (отжиг при 250°C в вакууме, 20 min). Размер образцов: длина  $L = 60$  mm, диаметр  $d = 0.81$  mm. Водород вводился из щелочного электролита (0.1 N раствор NaOH) при плотности катодного тока  $i_c = 1000$  A/m<sup>2</sup>. Образец — катод. Анод — платиновая проволока. Длительность насыщения водородом 4 ÷ 8 h.

Как известно, зависимость между частотой свободных колебаний крутильного маятника ( $f$ ) и модулем сдвига ( $G$ ) дается соотношением

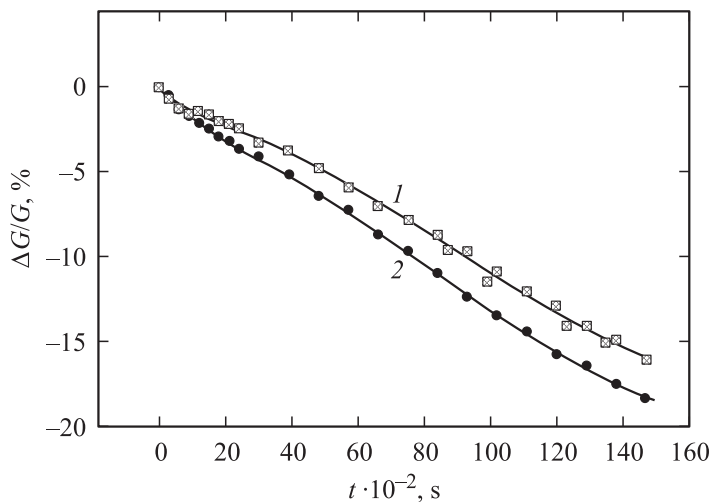
$$G = \frac{128L\pi I}{d^4} f^2, \quad (1)$$

где  $L$  и  $d$  — длина и диаметр образца соответственно,  $I$  — момент инерции колебательной системы.

Исследования проводились на установке, собранной по принципу обратного крутильного маятника на частотах порядка 1 Hz с электронно-оптической схемой регистрации периода колебания, секунды, с точностью четыре знака после запятой. На графиках представлены результаты, полученные как среднее для четырех—пяти идентично обработанных образцов.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показано влияние продолжительности ( $t$ ) насыщения водородом образцов алюминия на уменьшение модуля сдвига. Обращает на себя внимание достаточно хорошая воспроизводимость экспериментальных данных и практически близкий к линейному характер зависимости  $\Delta G/G(t)$ . Он сохраняется и при увеличении продолжительности насыщения водородом до 8 h. При этом уменьшение модуля сдвига превышает 30%.

Это весьма необычно, поскольку до сих пор зависимость  $\Delta G/G(t)$  для других исследованных по этой методике металлов имела явно немонотонный характер, а для типичных гидридообразующих металлов,

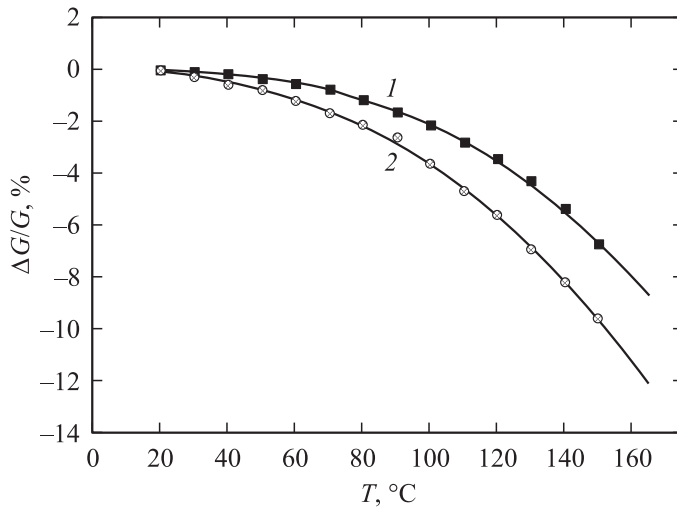


**Рис. 1.** Влияние продолжительности насыщения водородом на изменение модуля сдвига в алюминии: 1 — образцы после отжига; 2 — образцы после деформации волочением.

таких как ванадий, ниобий, тантал, цирконий и палладий (см. [1–7]), просматривается тенденция к выходу кривой  $\Delta G/G(t)$  на насыщение в области существования  $\alpha$ -твердого раствора или появление аномалий, связанных с процессами упорядочения в расположении атомов водорода в кристаллической решетке матрицы (гидридообразование по диффузионно-кооперативному механизму). Причем, как показали дополнительные исследования, подобного рода эффекты имеют место и при насыщении алюминия водородом из кислых электролитов на основе  $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ .

Динамика изменения модуля сдвига свидетельствует о том, что эффективный коэффициент диффузии водорода в алюминии при 300 К является близким к таковому в цирконии и существенно больше тех значений, которые получаются при экстраполяции в эту область температур данных высокотемпературных измерений.

Примечательно (рис. 1), что исходное состояние металла перед его насыщением водородом мало влияет на характер изменения его модуля сдвига при введении водорода. Однако в случае исходного деформиро-



**Рис. 2.** Влияние температуры нагрева на изменение модуля сдвига: 1 — образцы после отжига и насыщения водородом в течение 4 h; 2 — образцы после отжига. Скорость нагрева —  $5^\circ/\text{min}$ .

ванного состояния изменение модуля при сравнимых временах введения водорода несколько больше, чем в исходном отожженном состоянии.

Еще одной отличительной особенностью полученных результатов является то, что столь существенное уменьшение модуля сдвига не сопровождается потерей пластичности материала, как это имеет место в других металлах и сплавах, за исключением палладия, или заметным изменением электросопротивления.

В рамках проведенного исследования было также рассмотрено влияние вылеживания на стабильность вызванных водородом в алюминии изменений. Оказалось, что выдержка в течение нескольких дней не устраняет вызванных водородом изменений, ответственных за столь существенное изменение модуля сдвига в алюминии. Более того, как следует из рис. 2, на котором показано изменение модуля сдвига при нагреве образцов алюминия, в предварительно насыщенном водородом металле этот процесс идет с меньшей скоростью, что совершенно необъяснимо в рамках существующих представлений о влиянии водорода на стабильность кристаллической решетки металлов,

поскольку водород рассматривается как один из самых эффективных аморфизаторов.

Тривиальной причиной наблюдаемого эффекта могло бы быть изменение размеров (длины, диаметра) образца при его насыщении водородом. Для данного случая, исходя из (1) и считая в первом приближении изотропным изменение размеров образца при насыщении образцов водородом, можно записать

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta G}{G} + 3 \frac{\Delta d}{d} \right). \quad (2)$$

Отсюда следует, что увеличение объема алюминия при его насыщении водородом должно сопровождаться кажущимся увеличением модуля сдвига, а не его уменьшением, как это наблюдается фактически.

Если же предположить, что в процессе введения водорода происходит уменьшение диаметра образца из-за эрозионных процессов на его поверхности (анодное растворение исключено по определению, поскольку образец является катодом и режим насыщения определялся по предварительно полученным поляризационным кривым для алюминия в данном электролите), то в этом случае, действительно, можно было бы наблюдать кажущееся уменьшение модуля сдвига. Однако измерения с точностью до нескольких  $\mu\text{m}$  не зафиксировали какого-либо изменения диаметра образца даже после 8 h насыщения водородом. Расчеты показывают, для того чтобы за счет изменения диаметра (его уменьшения) наблюдать уменьшение модуля сдвига на  $20 \div 30\%$ , необходимо уменьшение его диаметра на  $80 \div 100 \mu\text{m}$ , что, несомненно, было бы замечено даже самым простым инструментарием. Поэтому имеются все основания отмеченные особенности поведения алюминия отнести за счет специфического влияния водорода на структуру этого материала.

Таким образом, мы имеем дело с необычной ситуацией, объяснение которой в рамках существующих представлений пока представляется достаточно неоднозначно. По крайней мере, существенное снижение модуля сдвига обычно предшествует у всех исследованных до сих пор металлов зарождению в них по мартенситному механизму гидридных или гидридоподобных фаз. Поэтому можно высказать предположение, что обнаруженный эффект обусловлен возникновением при насыщении водородом алюминия особого предпереходного состояния, предшествующего возникновению стабильной гидридной фазы или ее аналогов.

**Выводы.** В результате проведенного исследования обнаружено существенное (более 30%) снижение модуля сдвига при электролитическом насыщении алюминия водородом.

Не обнаружено аномалий на кривых  $\Delta G/G(t, T)$ , свидетельствующих о протекании в материале гидридных или иных превращений, как это имеет место при насыщении водородом гидридообразующих металлов.

Высказано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен тем, что при насыщении алюминия водородом возникает особое переходное состояние, предшествующее возникновению стабильной гидридной фазы.

## Список литературы

- [1] Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Кац М.Я. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. Пермь: Изд-во ПермГУ, 1993. 344 с.
- [2] Гельд П.В., Кац М.Я., Спивак Л.В. // ФММ. 1987. Т. 64. № 2. С. 406–407.
- [3] Спивак Л.В., Кац М.Я., Скрябина Н.Е. // ФММ. 1991. Т. 68. № 6. С. 142–150.
- [4] Спивак Л.В., Скрябина Н.Е. // ФММ. 1996. Т. 81. № 5. С. 167–171.
- [5] Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Хачин В.Н. // ФММ. 1995. Т. 70. № 4. С. 138–147.
- [6] Скрябина Н.Е., Спивак Л.В., Шеляков А.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 7. С. 26–30.
- [7] Скрябина Н.Е., Спивак Л.В. // Journal of the Technical University at Plovdiv „Technical Sciences“. 2001. V. 7. P. 71–83.