

05.1
©1994

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ДЕФОРМАЦИОННОМ ОТКЛИКЕ ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ И ДЕЙТЕРИРОВАНИИ ВАНАДИЯ И ПАЛЛАДИЯ В ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ

Л.В.Спивак, Н.Е.Скрябина

Цель настоящей работы состояла в изучении возможных особенностей деформационного отклика термодинамически открытых систем V-H, Pd-H, V-D, Pd-D на совместное действие поля напряжений и диффузионного потока атомов водорода или дейтерия.

В ванадии хорошо выражен изотопический эффект в коэффициентах диффузии, растворимости, диаграммах состояния и т.п., тогда как в палладии, согласно литературным данным [1], изотопические эффекты в растворимости и диффузионной подвижности атомов водорода и дейтерия выражены слабее.

Неоднородное деформационное поле создавали упругим закручиванием проволочных, диаметром 0.5 мм, образцов в установке типа обратного крутильного маятника. Происходящая при наводороживании (дейтерировании) деформация γ регистрировалась методом оптического рычага с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$. Введение водорода (дейтерия) осуществляли электролитически. В термостатируемой электролитической ячейке анодом служили 2 платиновые проволочки, расположенные параллельно по обе стороны от образца — катода. Плотность катодного тока $i_c = 250-1000 \text{ А/м}^2$. Для введения водорода использовали электролит на основе 1N раствора H_2SO_4 в воде (H_2O). Электролит для введения дейтерия представлял 1N раствор D_2SO_4 в тяжелой воде (D_2O). В качестве активатора наводороживания (дейтерирования) использовали соединение As_2O_3 . Достоверность результатов обеспечивалась проведением идентичных измерений на трех и более образцах.

Деформация ванадия при наводороживании в режиме ползучести начинается (см. [2-4]) через некоторое время t^* , в общем случае зависящее от величины приложенной нагрузки и интенсивности наводороживания (величины i_c). Наличие такого инкубационного периода связывается с необходимостью достижения в поверхностных слоях образ-

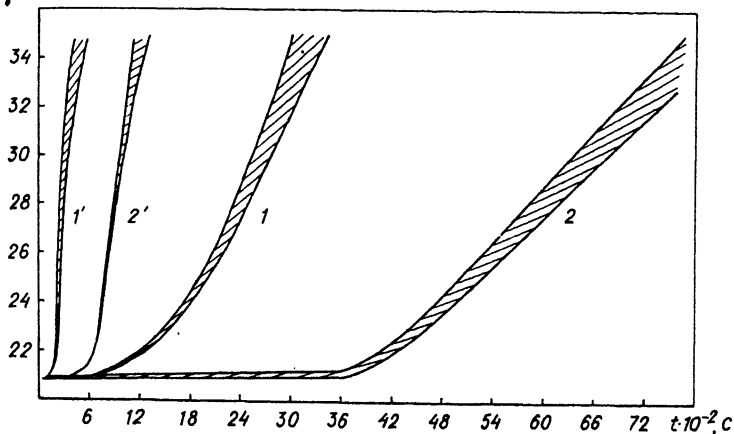
$\gamma \cdot 10^4$ 

Рис. 1. Влияние продолжительности наводороживания (1, 1') и дейтерирования (2, 2') в электролитах с добавкой 100 мг/л As_2O_3 (1', 2') и без добавки As_2O_3 (1, 2) на деформацию ползучести.

$i_c = 250 \text{ A/m}^2$; $\tau = 98.4 \text{ МПа}$.

да концентраций водорода, достаточных для возникновения водородного кластера или гидридной фазы. Скорость развивающейся на последующих этапах деформации ползучести также в значительной мере определяется интенсивностью поступления водорода в объем металла.

На рис. 1 показаны зависимости деформации ползучести от продолжительности наводороживания и дейтерирования γ_H и γ_D . Приведенные данные однозначно указывают на существование изотопического эффекта водорода в деформационном отклике ванадия: при дейтерировании t^* увеличивается, а скорость деформации уменьшается по сравнению с наводороживанием при тех же плотностях катодного тока. С увеличением i_c наблюдается (см. рис. 2) сближение t_D^* с t_H^* , что, по-видимому, связано с созданием при больших i_c сверхравновесной концентрации водорода (дейтерия) в приповерхностных слоях образцов.

Коэффициент диффузии водорода в ванадии и дейтерия в ванадии дается соотношениями (см. [1]): $D_D = 3.8 \cdot 10^{-4} \times \exp\left(-\frac{0.073 \text{ эВ}}{kT}\right)$, $D_H = 3.1 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{0.045 \text{ эВ}}{kT}\right)$. Для 300 К рассчитанные значения коэффициентов диффузии соответственно равны: $D_H = 5.21 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}^{-1}$, $D_D = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}^{-1}$.

Если считать, что различия в деформационном поведении ванадия при наводороживании и дейтерировании обусловлено только различием в коэффициентах диффузии D_H и D_D , то должно было бы соблюдаться соотношение

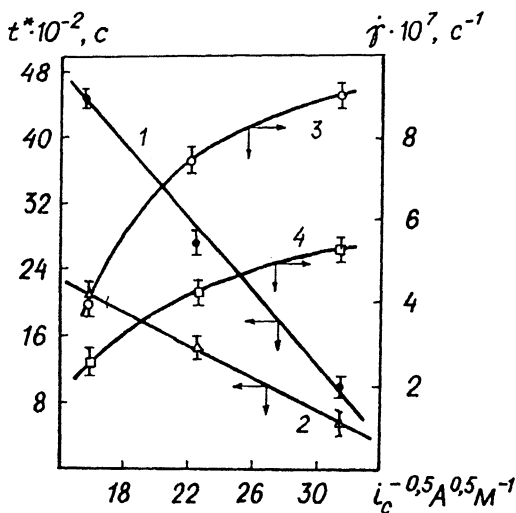


Рис. 2. Влияние плотности катодного тока $\sqrt{i_c}$ на время начала деформации (1, 2) и скорость деформации $\dot{\gamma}$ (3, 4) при наводороживании (1, 3) и дейтерировании (2, 4) ванадия.

$\sqrt{D_H/D_D} \approx \sqrt{t_D^*/t_H^*}$, где t_H^* и t_D^* — времена начала активной деформации при наводороживании и дейтерировании. Для 300 K $\sqrt{D_H/D_D} = 1.57$. При работе без активатора As_2O_3 отношение $\sqrt{t_D^*/t_H^*}$ оказалось равным: а) для $i_c = 250 A/cm^2$ — 1.43; б) для $i_c = 500 A/cm^2$ — 1.38; в) для $i_c = 1000 A/cm^2$ — 1.26.

Таким образом, отличия значений $\sqrt{t_D^*/t_H^*}$ от $\sqrt{D_H/D_D}$ нарастают с увеличением i_c . Последнее указывает на отклонение от квазиравновесных условий наводороживания или дейтерирования с ростом интенсивности введения изотопов водорода в металл.

Наводороживание или дейтерирование с добавками As_2O_3 (см. рис. 1) не вносит качественно новых элементов в наблюдаемые зависимости $\gamma_D(t_H)$ и $\gamma_D(t_D)$. При этом, естественно, абсолютные значения t_H^* и t_D^* снижаются. Само же отношение $\sqrt{t_D^*/t_H^*}$ равно 1.73, т.е. всего на 10% отличается от $\sqrt{D_H/D_D}$.

Согласно [5], при прочих равных условиях растворимость водорода в металлах пропорциональна $\sqrt{i_c}$. С этой точки зрения, чем больше i_c , тем раньше должна достигаться в микрообъемах металла концентрация водорода, достаточная для запуска по тому или иному механизму микропластической деформации. Следовательно, $\sqrt{i_{c,1}/i_{c,2}} \approx t_1^*/t_2^*$. Для наводороживания с $i_c = 250 A/m^2$ и $i_c = 500 A/m^2$ отно-

шение соответствующих времен должно быть равным 1.41, в действительности оно равно 1.36 ± 0.03 , что удивительно близко к теоретическому. Аналогичная картина имеет место и для дейтерирования.

Рассчитанные значения кажущихся активационных объемов ползучести при наводороживании (V_H^*) и дейтерировании (V_D^*) оказались равными соответственно $(47 \pm 1) \cdot 10^{-24}$ и $(40 \pm 5) \cdot 10^{-24}$ см³. С учетом фактических погрешностей при определении деформационных характеристик в однотипных экспериментах они являются практически одинаковыми. Столь малые значения V_H^* и V_D^* , близкие к объему элементарной кристаллической решетки ванадия, позволяют считать, что в рассматриваемом случае процессом, контролирующим скорость ползучести, является скорость диффузионного поступления изотопов водорода в области возникновения и роста гидридных или дейтеридных кристаллов.

Ориентационный, согласованный со схемой напряженно-го состояния, рост водород- или дейтерийсодержащих фаз при насыщении металлов изотопами водорода доказывается зарегистрированным возвратом значительной части накоплений при наводороживании или дейтерировании деформации при нагреве. В данном случае наблюдается своеобразное проявление эффекта памяти формы, впервые установленное в данной работе для дейтерированных в поле напряжений образцов ванадия.

Аналогичная ванадию ситуация наблюдается и в палладии при одновременном действии диффузионных потоков изотопов водорода и поля напряжений. При дейтерировании явно прослеживается тенденция к более низкой активизации деформации, чем при наводороживании с такой же плотностью катодного тока. Отношение $\sqrt{t_D^*/t_H^*} = 1.47 \pm 0.05$.

Точно так же, как и у ванадия, в палладии зафиксирован изотопический деформационный эффект при нагреве.

Таким образом, обнаружен изотопический эффект водорода в деформационном отклике ванадия и палладия как непосредственно при наводороживании и дейтерировании (прямое и обратное механическое последствие), так и при последующем нагреве содержащих гидриды и дейтериды сплавов (изотопический эффект памяти формы). Определяющим фактором в таких изотопических эффектах является в диффузионной подвижности изотопов водород при 300 К и особенности диаграмм состояния металл-водород и металл-дейтерий.

Авторы выражают признательность Российскому Фонду фундаментальных исследований и НИС Пермского госуниверситета за поддержку исследований.

Список литературы

- [1] *Водород в металлах* / Под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля. М., 1981. Т. 1,2.
- [2] *Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Курмаева Л.Д., Смирнов Л.В.* // ФММ. 1988. Т. 66. В. 6. С. 1177-1183.
- [3] *Кац М.Я., Спивак Л.В.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 2. С. 196-198.
- [4] *Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Кац М.Я.* Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. Пермь, 1993. 343 с.
- [5] *Закрочимски Т.* // Защита металлов. 1983. Т. 19. В. 5. С. 733-739.

Пермский государственный
университет

Поступило в Редакцию
13 мая 1994 г.