

MECHANICAL UNSTABILITY IN METAL- HYDROGEN SYSTEMS AT PHASE CONVERSIONS

L. V. SPIVAK

The mechanical instability in metal-hydrogen systems under structural-phase transformation is discussed. The existence of concentrational, stipulated by isothermal changing only hydrogen concentration, effect plasticity transformation, shape memory effect and deformation of orientational conversion was introduced in a physics of metals.

Обсуждена механическая неустойчивость металлов, обусловленная структурно-фазовыми превращениями в системах металл-водород. Введены представления о существовании концентрационных, вызванных только изотермическим изменением концентрации водорода эффектов пластичности превращения, памяти формы и деформации ориентированного превращения.

МЕХАНИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

Л. В. СПИВАК

Пермский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

В 1924 году А. Совер (A. Souver, Англия) при прохождении интервала температур полиморфного $\gamma \longleftrightarrow \alpha$ превращения железа (910°C) под действием внешней силы наблюдал быстрое увеличение деформации, направление которой совпадало с направлением действующих на образец напряжений. Как часто бывает в науке, на долгие годы об этих экспериментах забыли, пока в начале 50-х годов не появились металлические сплавы с особыми свойствами — с эффектом памяти формы. С того момента начинается активное развитие одного из научных направлений в физике твердого тела, связанного с изучением поведения металлов и сплавов при фазовых превращениях в однородных или градиентных полях напряжений. Один из аспектов этого направления связан с изучением механической неустойчивости металлов при структурно-фазовых трансформациях.

Под механической неустойчивостью понимают потерю, частичную или полную, способности материала противостоять приложенным нагрузкам. Одним из тривиальных видов такой механической неустойчивости являются обычная пластическая деформация и разрушение металлических материалов.

Остановимся на важном для дальнейшего изложения понятии фазы. Будем понимать под фазой однородную часть неоднородной системы, отделенную от других частей системы поверхностью раздела, переход через которую сопровождается скачкообразным изменением физических, механических и других свойств. (Механические свойства, такие, например, как прочность, пластичность, являясь в принципе физическими свойствами, тем не менее зависят от способа их измерения, размеров, формы образцов и т.п., тогда как такие физические свойства, как электросопротивление, плотность, магнитные характеристики и т.п., определяются только природой материала и обычно не зависят от технологии определения этих характеристик материалов. Поэтому в соответствующих справочниках по механическим свойствам металлов всегда указывают стандарты, по которым проводилось определение таких свойств, тогда как в соответствующих справочниках

по физическим свойствам способ их определения не оговаривается.) В далеких от равновесия состояниях говорят о существовании метастабильных фаз. В твердых сплавах фазы различаются в первую очередь кристаллической структурой и как следствие — физическими и механическими свойствами. Фазовый переход в широком смысле слова — это качественные изменения вообще, происходящие в системе при изменении внешних условий, например температуры, давления, состава.

Отметим два специфических фактора фазовых превращений в кристаллической (твердой) среде.

1. Фактор упругой энергии. Изменение свободной энергии ΔF при образовании новой фазы в кристаллической среде, кроме изменения объемной энергии $(\varphi_2 - \varphi_1)V$ и энергии межфазных границ $F_{\text{поверх}}$, должно обязательно включать энергию поля упругих напряжений $F_{\text{упр}}$, характеризующую упругое сопротивление среды росту новой фазы:

$$\Delta F = (\varphi_2 - \varphi_1)V + F_{\text{поверх}} + F_{\text{упр}}.$$

Здесь φ_2 и φ_1 — свободная энергия старой и новой фаз, V — объем новой фазы. Фактор упругой энергии вместе с граничной энергией определяет морфологию, ориентацию и взаимное расположение частиц новой фазы в ходе их образования и роста.

2. Фактор ограниченной диффузионной подвижности атомов в кристалле. Ограниченная диффузионная подвижность атомов позволяет получать метастабильные (неустойчивые, но имеющие возможность существования в течение достаточного больших отрезков времени) или лабильные (абсолютно неустойчивые) состояния и определяет возможность кооперативного движения совокупности атомов. Это принципиально отличает данную ситуацию от процессов, протекающих в условиях высокой диффузионной подвижности участвующего в фазовом превращении атомного ансамбля. В последнем случае движение каждого атома индивидуально и слабо связано с направленным движением его ближайших соседей при структурно-фазовых переходах. При этом величина скачка атома из одного положения равновесия в другое соизмерима с расстояниями между атомами в кристаллической решетке сплава.

При ограничении диффузионной подвижности атомов, что обычно имеет место при понижении температуры, диффузионный характер фазового превращения постепенно сменяется на бездиффузионный, кооперативный. Кооперативный характер движения атомов при отсутствии (или слабом развитии) релаксационных процессов при низких температурах дает особый механизм превращения кристаллической решетки — мартенситный. При этом смещение каждого атома относительно первоначального положения заметно меньше расстояния между атомами кристаллической решетки. Однако набор таких согласованных, направленных смещений на макроскопических расстояниях приводит к

макроскопическим сдвигам новой фазы по отношению к исходной.

Таким образом, второй фактор — фактор ограниченной диффузионной подвижности атомов в кристалле — определяет кинетику фазового перехода, два его типа: диффузионный, когда в процессе фазового превращения происходит перемещение атомов на расстояния, существенно превышающие межатомные, при этом отдельные акты перехода атомов через поверхности раздела новой и старой фаз никак не связаны друг с другом; мартенситный, где абсолютное смещение каждого атома относительно своего первоначального положения заметно меньше межатомных расстояний, но кооперативный характер процесса приводит к макроскопическим смещениям одной части кристалла матрицы относительно другой.

МЕХАНИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Теперь можно вернуться к рассмотрению эффекта, который обнаружил А. Совер. Прохождение температурного интервала фазового превращения (рис. 1) при наложении полей напряжений (меньших предела упругости сплава) сопровождается пластической (остаточной, сохраняющейся после удаления нагрузки) деформацией недислокационного происхождения. Под этим понимают, что деформация происходит в основном не за счет движения и размножения специфических дефектов кристаллической решетки — дислокаций (см. [1]), а с участием иных механизмов, обусловленных спецификой фазового превращения и условиями его реализации. Это явление получило название “пластичность,

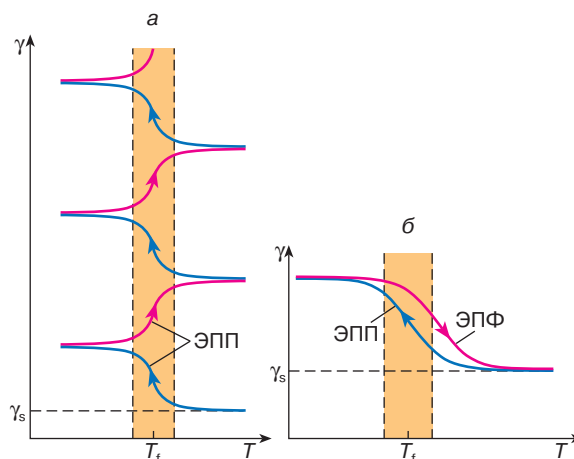


Рис. 1. Деформации при прохождении температурного интервала фазового превращения (T_t) под нагрузкой: а — диффузионный механизм фазового превращения, б — мартенситный (термоупругий) механизм фазового превращения. ЭПП — эффект пластичности превращения, ЭПФ — эффект памяти формы

наведенная превращением” или “эффект пластичности превращения” (ЭПП).

Предполагается, что в кристаллических телах при превращениях диффузионного типа как при нагреве, так и при охлаждении переход атомов из одного пространственного расположения (конфигурации) к другой сопровождается разрывом старых атомных связей без немедленного или синхронного с таким разрывом возникновения новых связей, отвечающих иному пространственному расположению атомов, так называемому новому топологическому порядку. При этом теряется, естественно частично, несущая способность находящегося в поле действия внешних сил металла и он претерпевает некоторую пластическую деформацию. Многократное прохождение под нагрузкой интервала температур фазовой перестройки сопровождается накоплением деформации при каждом акте механической неустойчивости. Деформация образца продолжается вплоть до его разрушения. Причем происходящая при этом относительная деформация металла оказывается много больше той, которая может быть получена при деформациях, контролируемых движением и размножением дислокаций (сверхпластичность, наведенная фазовым превращением). Таким образом, при фазовых превращениях материал спонтанно деформируется при действии нагрузок, меньших предела упругости. Материал теряет свою механическую устойчивость — механическую стабильность.

Принципиально иные механизмы механической неустойчивости (спонтанной деформации) реализуются при мартенситном типе фазовых превращений в поле напряжений.

Микроскопические сдвиги, происходящие при возникновении и росте мартенситного кристалла, дают в макроскопическом объеме макроскопический сдвиг, деформацию, которая проявляется в появлении рельефа на полированной поверхности образца. Такая подготовка поверхности является необходимым условием наблюдения вызванного сдвиговым превращением искажения полированной поверхности, поскольку амплитуда волны искажения относительно невелика, с одной стороны, а с другой — принцип работы металлографического микроскопа предполагает формирование изображения в отраженном свете, падающем под некоторым углом к полированной поверхности. В общем случае при таком возникновении мартенситных кристаллов возможны 24 ориентировки их роста и при большом числе возникающих кристаллов суммарный сдвиг (дисторсия) должен быть равен нулю.

Наложение внешнего поля напряжений ориентирует мартенситные кристаллы при их возникновении и росте. Это создает некоторые предпочтительные направления сдвига и в конечном итоге макроскопическую деформацию, направление которой обусловлено схемой нагружения материала,

градиентом поля напряжений. Поскольку мартенситные превращения осуществляются направленным смещением атомов, легко представить, что прикладываемые упругие напряжения способствуют такому превращению.

Существуют сплавы, мартенситные превращения в которых характеризуются следующими особенностями. Межатомные расстояния в сопрягающихся плоскостях старой и новой фаз очень близки друг к другу. Это обеспечивает плавный переход от кристаллической решетки одной фазы к кристаллической решетке другой фазы. Такие границы раздела между фазами называются когерентными. Когерентные границы под действием напряжений легко смещаются от одного положения к другому. При снятии нагрузки они возвращаются в первоначальное положение. Мартенситные превращения такого типа называют термоупругими.

Термоупругие мартенситные превращения в поле напряжений сопровождаются помимо ЭПП и другими необычными механическими эффектами, в частности эффектом памяти формы (ЭПФ) (см. рис. 1, б). Более детально рассмотрению этого вопроса посвящена статья светлой памяти В.А. Лихачева [2]. Здесь же ограничимся лишь кратким описанием этого явления. Его суть заключается в том, что при нагреве некоторых сплавов, прошедших при охлаждении интервал фазового превращения под нагрузкой, то есть в сплавах, в которых был реализован ЭПП, наблюдается при нагреве деформация, противоположная по знаку деформации при ЭПП. Обычно обратимая деформация при цикле нагрузка—разгрузка не превышает 0,1%. В сплавах с ЭПФ она достигает 10–13%. Природа этого явления основана на движении атомов сплава при обратном мартенситном превращении по траектории “точно назад”. Элементами, запоминающими движение атомов по своим траекториям в процессе реализации ЭПП, являются микроскопические поля внутренних напряжений.

В некоторых сплавах, например интерметаллида TiNi с Fe, меди с марганцем, наблюдается еще один тип деформационной неустойчивости — деформация ориентированного превращения. Ниже температуры начала фазового превращения после удаления приложенной нагрузки при дальнейшем охлаждении происходит деформация, направление которой совпадает с направлением первоначальной деформации при ЭПП.

МЕХАНИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ–ВОДОРОД

Общими для рассмотренных выше вариантов прохождения интервала фазового превращения являются сохранение постоянства соответствующего состава сплава и реализация фазового перехода только за счет изменения температуры (рис. 2).

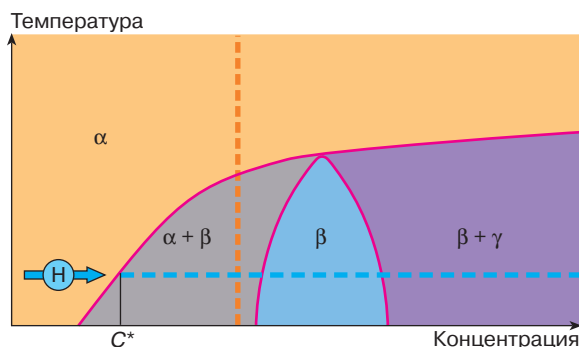


Рис. 2. Гипотетическая диаграмма состояния двухкомпонентного сплава. Штриховыми линиями показаны два способа реализации фазового превращения и связанных с ними эффекта пластичности превращения, традиционного за счет изменения температуры сплава постоянного состава (оранжевая линия) и теоретически возможного, но реализованного пока только в системах металл–водород за счет изотермического изменения состава сплава (голубая линия). α – неупорядоченный твердый раствор, β и γ – гидридные фазы, C^* – концентрация второго компонента, при которой начинается образование β -фазы при данной температуре

В принципе возможен и другой путь – изменение концентрации одного или нескольких компонентов сплава при постоянной температуре [3]. Необходимым условием реализации этого пути фазовой трансформации является высокий коэффициент диффузии второго компонента при температурах существования тех или иных фаз.

Элементами, обладающими уникально высоким коэффициентом диффузии в металлах Va-группы (V, Nb, Ta), Pd, Zr, Fe, являются водород и дейтерий. Величина коэффициента диффузии водорода в этих металлах при 300 К составляет $\sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это означает, что, например, за минуту атом водорода проходит расстояние $x \sim 2(Dt)^{0.5} \sim 0,5 \text{ мм}$ (D – коэффициент диффузии, t – время). Огромное расстояние с точки зрения атомных масштабов!

Ближайшие по размерам к атому водорода атомы N, C, O имеют при 300 К коэффициенты диффузии, на несколько порядков меньшие ($10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Поэтому диффузионной подвижностью этих атомов при 300 К в рамках рассматриваемой ситуации можно пренебречь. Вот эта уникально высокая диффузионная подвижность водорода в некоторых металлах и сплавах при 300 К была использована при постановке серии экспериментов по изучению механической неустойчивости при фазовых превращениях, инициируемых только изотермическим изменением концентрации второго элемента в сплаве – водорода.

Решению этой задачи во многом способствовала возможность введения водорода не из газовой фазы, для чего при 300 К требуется давление свыше 1000 атм, а из электролитов, в частности из кислых

электролитов на основе серной кислоты с добавками мышьяка как активатора наводороживания. При отсутствии таких активаторов резко снижается интенсивность насыщения металлов водородом.

На рис. 3 показано типичное поведение металла в таких специфических условиях нагружения. Кривая 1 характеризует деформацию металла при отсутствии диффузионного потока водорода. Деформация полностью упругая и крайне незначительная. Если насыщать образец водородом при отсутствии поля напряжений, то деформации металла практически нет. И только при совместном действии поля напряжений и диффузионного потока водорода наблюдаются существенные и необратимые деформации (кривая 2). Как только диффузионный поток останавливается, практически сразу же прекращается деформация образца (кривая 3). Такого рода эффекты получили название синергических (от лат. *sinergo* – совместно). В данном случае они протекают лишь при совместном действии диффузионного потока водорода и поля напряжений.

В общем случае наблюдаются следующие закономерности. Деформация металла начинается только после некоторого инкубационного периода t^* . Его продолжительность зависит от плотности катодного тока i_c при электролитическом процессе насыщения (интенсивности поступления водорода в объем сплава) и уровня приложенных напряжений τ . Согласно современным представлениям, растворимость водорода в металлах $\sim i_c^{0.5}$. С увеличением i_c и τ величина t^* уменьшается.

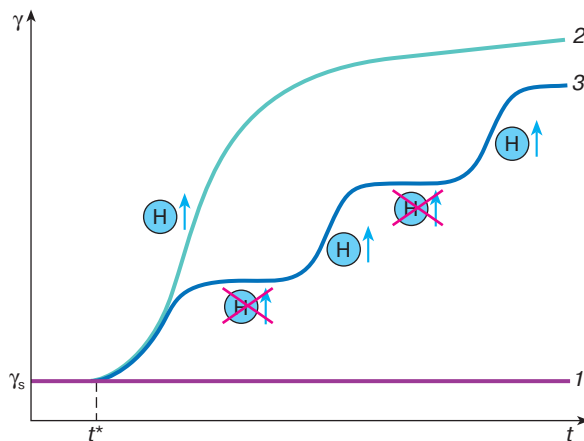


Рис. 3. Схема влияния продолжительности насыщения водородом t на деформацию γ под нагрузкой металлов и сплавов: 1 – поведение металла под нагрузкой τ ($\tau < \tau_s$, где τ_s – предел упругости) без насыщения водородом; 2 – поведение металла при одновременном действии нагрузки и диффузионного потока водорода; 3 – попеременная активизация и прекращение введения водорода в находящийся под нагрузкой образец, t^* – инкубационный период

Различными методами исследования было показано, что начало деформационной активности в синергических эффектах связано с возникновением и ростом в насыщаемом водородом металле гидридных или гидридоподобных фаз. Причем механизмом образования этих фаз должно быть упорядочение атомов водорода в кристаллической решетке матрицы. Эти гидридные фазовые превращения несут многие черты кооперативных, мартенситных переходов. Отсюда вытекает физический смысл величины инкубационного периода t^* : это время, необходимое для накопления в локальных микрообъемах сплава водорода концентрации C^* (см. рис. 2), достаточной для начала образования гидридных фаз (начала фазового, гидридного превращения).

В отличие от классических мартенситных превращений, реализации которых происходит в условиях резкого ограничения подвижности участвующих в этой реакции атомов сплавов, в данном случае, наоборот, высокая диффузионная подвижность атомов водорода является одной из необходимых предпосылок для наблюдения этих эффектов. Здесь реализуется еще один механизм фазового превращения — диффузионно-кооперативный. Механическая неустойчивость в данной схеме эксперимента есть не что иное, как концентрационный, обусловленный только изотермическим изменением концентрации водорода ЭПП.

К настоящему времени можно сформулировать условия, необходимые и достаточные для наблюдения следующих синергических эффектов: 1) высокая диффузионная подвижность атомов водорода в кристаллической решетке сплавов; 2) наличие на диаграмме состояния металл–водород структурно-фазовых переходов, связанных с изменением дальнего или ближнего порядка в расположении атомов водорода в металлической матрице — упорядочение по водороду.

В большинстве случаев функциональную связь между продолжительностью инкубационного периода, плотностью катодного тока и уровнем приложенных напряжений можно представить в виде

$$\ln t^* = A(i^*)^{-0.5} \tau^{-1} \left\{ \left(\frac{i^*}{i_c} \right)^{0.5} - 1 \right\},$$

где A и i^* — константы, зависящие от схемы эксперимента и типа металла, τ — приложенные касательные напряжения ($\tau < \tau_c$) на поверхности образца, i_c — плотность катодного тока. Из приведенного соотношения хорошо видно, что если $\tau > 0$, а $i_c = 0$ (насыщения водородом не происходит), то $t^* \rightarrow \infty$. Деформации нет. Если $\tau = 0$, а $i_c > 0$, то также $t^* \rightarrow \infty$. Деформации нет. И только когда $\tau > 0$ и $i_c > 0$, t^* принимают конечные значения и наблюдаются синергические эффекты механической неустойчивости в системах металл–водород.

Особые электрохимические свойства палладия (в анодном режиме он не растворяется в сернокислых электролитах, что дает возможность электрохимической экстракции водорода из палладия) позволили провести совершенно уникальные эксперименты (рис. 4). Приложение нагрузки вызывает, естественно, некоторую упругую деформацию. Если образец начать насыщать водородом (образец — катод), то развивается деформация концентрационного ЭПП. После выключения тока поляризации и разгрузки упругая часть общей деформации возвращается. Весьма существенна та деформация, которая носит необратимый характер. Она обусловлена ЭПП при насыщении палладия водородом.

При смене полярности электродов (образец становится анодом) начинается процесс дегазации, эвакуации водорода из объема сплава. Как видно из рис. 4, дегазация сопровождается деформацией, обратной по знаку той, которая имела место при насыщении образца водородом. Новая смена полярности электродов (образец становится катодом, идет насыщение металла водородом) вновь активизирует деформацию, противоположную по знаку той, которая была при эвакуации водорода из палладия. При обратном фазовом переходе, вызванном уменьшением концентрации водорода в палладии, происходит возврат деформации, накопленной на предыдущем этапе при протекании деформации концентрационного ЭПП. Поэтому деформацию при экстракции водорода следует считать деформацией концентрационного ЭПФ.

В системах металл–водород с высокой степенью когерентности между матричной и гидридной фазами, например в системах V–H, установлено еще одно редко наблюдаемое даже в классических сплавах с эффектом памяти формы явление. На рис. 5

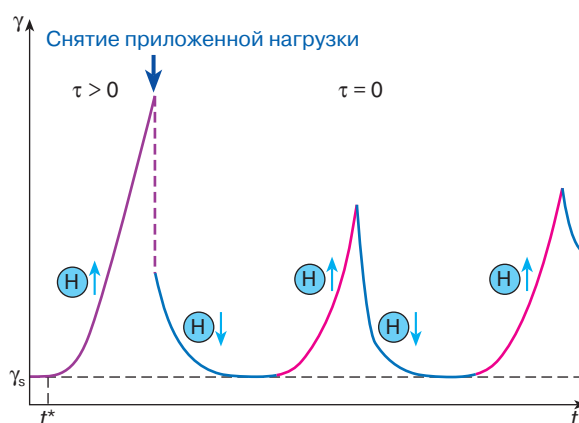


Рис. 4. Схема влияния процессов насыщения и эвакуации водорода из металла на его деформационное поведение. γ_s — упругая деформация при приложении нагрузки. Синие кривые — экстракция водорода из металла, красные кривые — насыщение металла водородом

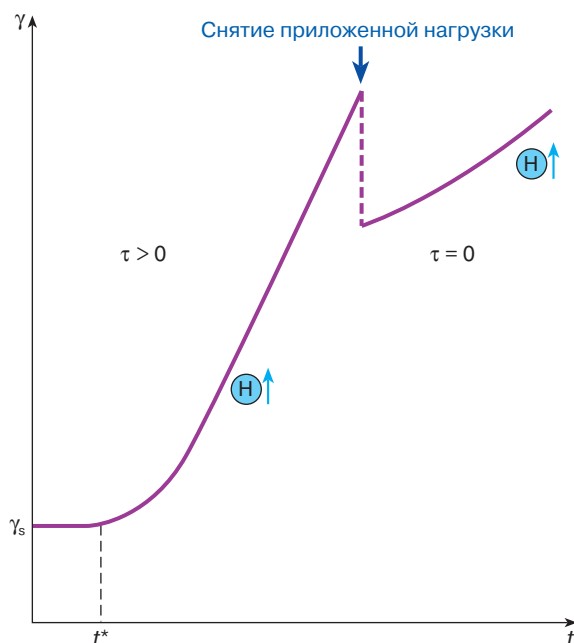


Рис. 5. Схема концентрационного эффекта деформации ориентированного превращения. γ_s – упругая деформация при приложении нагрузки, t – продолжительность насыщения металла водородом, t^* – инкубационный период

показано поведение ванадия при насыщении его водородом в поле напряжений. На каком-то этапе развития концентрационного ЭПП нагрузка снимается, но насыщение водородом продолжается. Отсутствие внешнего поля напряжений не приостанавливает деформацию. Естественно, что скорость деформационного процесса снижается. Само развитие деформации в этом случае обусловлено как подрастанием уже возникших на предыдущем этапе ориентированных по действующему на образец полю напряжений гидридных выделений, так и возникновением и ростом вновь зарождающихся гидридных образований. Эти кристаллы гидридной фазы ориентированы в том же направлении в соответствии с самосогласованным полем внутренних напряжений. Как уже отмечалось ранее, такое поведение сплавов при насыщении водородом имеет много общего с эффектом деформации ориентированного превращения в сплавах $TiNi + Fe$. Однако в данном случае температура остается постоянной, а изменяется только концентрация водорода в металле, то есть наблюдается концентрационный эффект деформации ориентированного превращения – еще одно проявление механической неустойчивости в термодинамически открытой системе металл–водород.

Итак, для кристаллографически упорядоченных фазовых превращений в определенных ситуациях можно наблюдать деформационные эффекты и при удалении поля напряжений.

Весьма нетривиальным является наблюдение деформации в условиях, когда в образце отсутствуют как внешние, так и внутренние поля напряжений, и единственным мотивом, вызывающим его деформацию, является так называемая механическая текстура. Под термином “механическая текстура” понимается макроскопическая особенность формы образца, не устраняемая термической обработкой. Такая механическая текстура может быть создана, например, пластической деформацией цилиндрического образца при кручении его вокруг оси: на поверхности возникает модулированная, спиралевидная текстура, устойчивая к термическому воздействию.

При насыщении водородом образцов с механической текстурой наблюдается существенная по величине ($\sim 10^{-2}$) деформация. Направление деформации таково, что происходящие при гидридном превращении дисторсии раскручивают образец, стремясь вернуть его форму к исходной, цилиндрической. Такой по знаку эффект представляет собой своеобразное проявление принципа Ле Шателье. Термин “текстургеометрический эффект” наиболее полно определяет все внешние признаки и макроскопические особенности рассматриваемого явления.

Волна поля напряжений при насыщении металла водородом распространяется от локального источника по всему объему и убывает по закону $1/r$. В образцах конечного размера происходит взаимодействие волны поля напряжений, отраженной от поверхности образца, с упругими полями, инициируемыми отдельными атомами водорода, их комплексами или упорядоченными образованиями (гидридами). В результате такого взаимодействия в образцах конечных размеров возникает самосогласованное поле внутренних напряжений, характеристики которого определяются природой металла, условиями насыщения водородом, размерами и формой образца. Условием минимизации такого самосогласованного поля внутренних напряжений является стремление к повышению степени симметрии образца при его насыщении водородом.

Деформация кручением снижает степень симметрии цилиндрического образца. Поэтому при его насыщении водородом возникающие гидридные фазы ориентируются таким образом, что происходящие при их росте дисторсии (деформации) направлены так, чтобы минимизировать асимметрию формы образца. И даже при отсутствии полей напряжений равнодействующая всех дисторсий при росте гидридных кристаллов (фазовый переход) имеет направление, противоположное направлению течения материала при возникновении механической текстуры. Поэтому при насыщении водородом изогнутой проволоки она выпрямляется, спираль разворачивается, деформированный кручением цилиндрический образец раскручивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, уникально высокая диффузионная подвижность атомов водорода при 300 К в некоторых переходных металлах приводит при совместном действии высокоградиентных силовых и концентрационных полей к механической неустойчивости, обусловленной диффузионно-кооперативными фазовыми превращениями, протекающими в далеких от термодинамического равновесия условиях. Известные же до последнего времени типы механической неустойчивости при фазовых превращениях реализовывались только в системах, близких к термодинамически равновесным.

Это относительно новая область физики прочности и пластичности. В рассмотренных механизмах механической неустойчивости дислокационная деформация не играет определяющей роли. Ведущими являются тип фазового перехода, морфология и ориентация возникающих в полях внешних или внутренних напряжений стабильных или метастабильных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Конев Н.А.* Физика прочности металлов и сплавов // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 7. С. 95–102.
2. *Лихачев В.А.* Эффект памяти формы // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 107–114.
3. *Спивак Л.В.* Деформационный отклик металлов и сплавов в высокоградиентных концентрационных и силовых полях // Изв. вузов. Черная металлургия. 1993. № 8. С. 52–55.

* * *

Лев Волькович Спивак, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Пермского государственного университета, член-корреспондент РАЕН и АЕН. Область научных интересов – физика взаимодействия водорода с кристаллическим и аморфными металлическими материалами. Автор 190 научных работ и одной монографии.