

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

Д.В. ОРЛОВА¹, м.н.с.

В.И. ДАНИЛОВ¹, доктор физ.-мат. наук, профессор

Л.Б. ЗУЕВ¹, доктор физ.-мат. наук, профессор

А.С. КОЛЕСНИК², студент

О. Н. ДУЛЬБЕЕВА², студент

(¹ ИФПН СО РАН, г. Томск,

² ТГУ, г. Томск)

Статья поступила 2 сентября 2012 года

Данилов В.И. – 634021, г. Томск, просп. Академический, 2/4
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
e-mail: dvo@ispms.tsc.ru

Представлены результаты исследования влияния электрического потенциала на микротвердость плоско-сти (0001) монокристалла цинка. Установлено, что микротвердость уменьшается экспоненциально увеличением абсолютного значения потенциала. Проведены количественные оценки, которые показывают, что снижение микротвердости может быть объяснено уменьшением удельной поверхностной энергии за счет электризации, которое изменяет условия зарождения и движения деформационных дефектов.

Ключевые слова: монокристалл, микротвердость.

К настоящему времени установлено, что электромагнитные поля могут оказывать существенное действие на показатели прочности и пластичности металлических материалов, изучено токовое воздействие на металлы и сплавы. Имеются данные о влиянии на пластичность металлических кристаллов электростатического поля [1–3]. Авторы указанных работ связывают понижение прочности при заряджении поверхностей металла с образованием двойного электрического слоя, которое изменяет удельную поверхностную энергию. Примечательно, что существенное изменение механических характеристик происходит при значении потенциала от 0 до 2 В по модулю.

Явления, связанные с поверхностью, должны наиболее ярко проявляться при измерениях микротвердости. Неслучайно микротвердость широко используется при физико-химическом анализе для оценки радиационного, фото- и электромеханического эффектов и др. Как показывают авторы работ [3–5], электрический потенциал на поверхности меди, циркония, кремнистого

железа и алюминия может изменить микротвердость на 10–15 %. Эти изменения происходят в интервале 0...0,2 В, а при дальнейшем увеличении потенциала микротвердость остается практически постоянной.

Видно, что эффект невелик по абсолютной величине и наиболее сильно проявляется при малых значениях электрического потенциала. Если он действительно связан с изменением удельной поверхностной энергии, то эксперименты целесообразно выполнить на монокристаллах, причем индентирование следует проводить на строго определенных кристаллографических плоскостях. Для оценки достоверности результатов необходимо провести тщательную статистическую обработку.

В качестве материала для исследования был выбран монокристаллический цинк чистотой 99,9 %. Измерения проводились общепринятым методом на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой на индентор $P = 0,1$ Н. Индентированию подвергалась базисная плоскость (0001), полученная при расколе монокристалла цинка

в жидком азоте. Последующей обработки поверхности образцов не требовалось. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $20 \times 5 \times 5$ мм.

Для подачи электрического потенциала образец цинка подключали к одному из полюсов регулируемого стабилизированного источника напряжения. Второй полюс источника заземлялся. Схема подключения аналогична использованной в работах [3–5], но для создания электрического контакта образец приклеивался проводящим клеем «Контактол» к медной подложке, которая, в свою очередь, медным экранированным проводом была соединена с источником. Во время измерений исследуемый образец изолировался от микротвердомера и Земли. Емкость образующегося конденсатора «Земля – образец» составляла ~ 50 пФ.

В настоящей работе измерение микротвердости производилось при значениях потенциала в интервале от 0 до + 0,2 В с шагом 0,01 В. В работе [4] утверждается, что равновесное значение микротвердости при заданном значении потенциала устанавливается не мгновенно, а с запаздыванием до 10...20 мин, поэтому отсчеты микротвердости начинали через полчаса после подключения образца к источнику.

На рис. 1, кривая 1, показана зависимость микротвердости плоскости (0001) цинка от величины поданного потенциала. Видно, что она уменьшается с ростом потенциала, как это наблюдалось ранее для алюминия [3]. При этом быстрое снижение происходит в интервале 0...0,05 В, а затем зависимость выходит на насыщение. Кривая $H_{\mu}(\varphi)$ интерполируется экспонентой

$$H_{\mu} = H_{\mu 0} - A(1 - e^{-B\varphi}), \quad (1)$$

где $H_{\mu 0}$ – значение микротвердости без электрического воздействия; A и B – константы. Снижение микротвердости в интервале значений 0...0,1 В составило 8 % от исходного.

Как и в работах [3–5], эффект электрического воздействия на микротвердость сравнительно невелик, поэтому необходимо доказать, что средние значения этой величины для разных значений приложенного потенциала действительно существенно отличаются друг от друга. С этой целью проверялась гипотеза

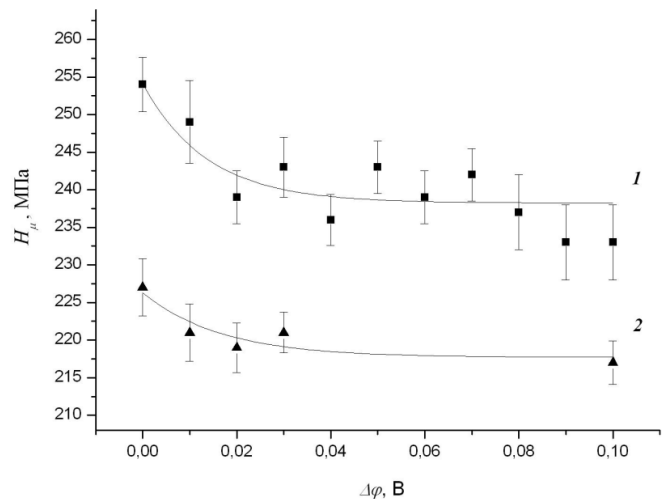


Рис. 1. Зависимость микротвердости плоскости (0001) монокристалла Zn от электрического потенциала

о различии значений средних из нормально распределенных генеральных совокупностей [6]. Для осуществления данной проверки на отдельном образце Zn провели измерения микротвердости для нескольких значений потенциала, но усреднение проводилось по 100 уколам, а не по 30, как в предыдущем случае. Усреднение по 100 уколам является достаточным для статистического анализа. Видно, что характер зависимости $H_{\mu}(\varphi)$ не изменился (рис. 1, кривая 2).

На рис. 2 представлена гистограмма результатов измерений микротвердости для приложенного потенциала $\varphi = 0,01$ В и его интерполяция по нормальному закону Гаусса. Аналогичные нормальные распределения имеют зависимости от каждого приложенно-

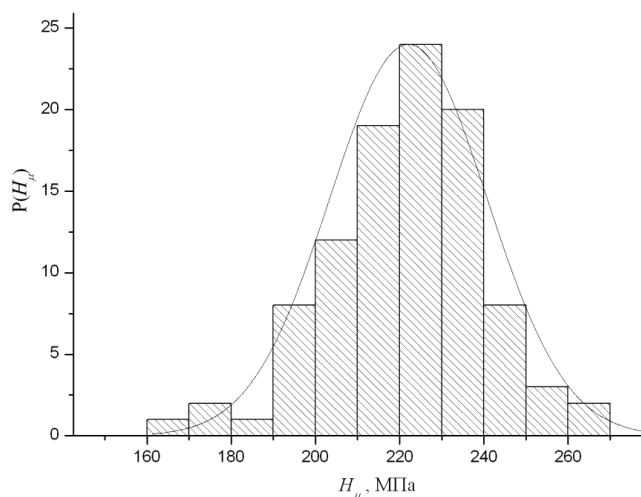


Рис. 2. Гистограмма результатов измерений микротвердости при $\varphi = 0,01$ В

го потенциала. Известно, что функция нормального распределения определяется двумя параметрами: M_n – математическим ожиданием и σ_n^2 – дисперсией. Из анализа графиков следует, что высота и ширина распределений микротвердости при изменении потенциала индентруемой поверхности существенно не меняются, т. е. дисперсия измеряемой величины σ_n^2 σ_n^2 остается постоянной. В то же время математическое ожидание M_n закономерно снижается (см. рис. 2).

При этом условием критерием гипотезы, что две выборки результатов измерений микротвердости ($H_{\mu 1}$) при потенциале φ_1 и ($H_{\mu 2}$) при потенциале φ_2 относятся к разным генеральным совокупностям и их средние значения существенно отличаются друг от друга, служит реализация выборочной функции

$$t = \frac{\langle H_{\mu} \rangle_1 - \langle H_{\mu} \rangle_2}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} \sqrt{n}, \quad (2)$$

где $\langle H_{\mu} \rangle_i$ – среднее значение микротвердости для заданного потенциала; σ_i – дисперсия этого значения, $t_{\alpha, f}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ и числа измерений f . При $|t| \geq t_{\alpha, f}$ гипотеза принимается, при $|t| < t_{\alpha, f}$ гипотеза отвергается.

Проверим гипотезу независимости измерений микротвердости H_{μ} при $\varphi = 0$ и $\varphi = 0,01$ В.

Получим $t = \frac{22,7 - 22,09}{\sqrt{3,93 + 3,49}} 10 = 2,26$. Для рассма-

триваемого случая коэффициент Стьюдента $t_{\alpha, f} = 1,98$ [6]. Значит, средние значения микротвердости принадлежат к разным генеральным совокупностям и существенно отличаются друг от друга. Аналогичным образом были проверены все средние значения полученной зависимости $H_{\mu}(\varphi)$. Таким образом, несмотря на малую величину (8 %) снижение микротвердости под действием приложенного потенциала является значимым.

Падение микротвердости при наложении электрического потенциала в цинке аналогично наблюдавшемуся ранее в алюминии [3, 4]. Важно, что это обнаружено для плоскости (0001), которая перпендикулярна оси 6 порядка в моно-

кристаллах цинка. Для этого направления, так же как в алюминии, константа Холла в цинке отрицательна [7].

Выше указывалось, что зависимость $H_{\mu}(\varphi)$ (рис. 1, кривая 1) интерполируется экспонентой с отрицательным показателем (1). Константа A в этой формуле может быть представлена как разность между $H_{\mu 0}$ – значением микротвердости без электрического воздействия и $H_{\mu \min}$ – значением микротвердости, которое устанавливается при бесконечном потенциале. По данным рис. 1, кривая 1 оно было принято равным 226 МПа. Константа B в этом случае может быть определена по наклону зависимости $H_{\mu}(\varphi)$, перестроенной в полулогарифмических координатах и оказалась равна 11 Кл/Дж.

Если использовать предположение о термически активируемом характере процесса индентирования, то зависимость (1) принимает вид

$$H_{\mu} = H_{\mu 0} - D \left[1 - \exp\left(\frac{U - q\varphi}{kT}\right) \right], \quad (3)$$

где U – энергия активации; D – константа, определяемая комбинацией A и U ; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; q – некоторый заряд, величина которого определяется константой B , как $q = BkT$. Это позволяет оценить заряд $q = 0,45 \cdot 10^{-19}$ Кл, что по порядку величины совпадает с модулем элементарного электрического заряда $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Авторы работ [2–5] влияние электрических потенциалов на пластичность и прочность металлов связывали с изменением условий зарождения деформационных дефектов на заряженной поверхности. Электризация поверхности изменяет плотность поверхностной энергии, как это указывается, например, в [1, 8, 9].

Оценим изменение поверхностной энергии через величину накапливаемого образцом заряда. Ранее указывалось, что емкость конденсатора «Земля – образец» в использованной установке составляет ~ 50 пФ. Тогда накопленный заряд $Q = C\varphi$ при $\varphi = 0,2$ В составит $\approx 10^{-11}$ Кл, а поверхностная плотность на исследуемом образце указанных в разделе 2 размеров $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Кл/м². Данная величина заряда соответствует плотности дополнительных электронов на поверхности образца $\Delta n_e \approx \sigma/e \approx 1,25 \cdot 10^{11}$ м⁻². В рамках естественного предположения, что энергия каждого



из этих электронов имеет порядок энергии Ферми E_F , оценим избыточную поверхностную энергию, полученную при зарядке поверхности образца цинка от внешнего источника, как $\Delta\gamma = E_F \Delta n_e$. Для цинка $E_F = 3,9 \cdot 10^{-19}$ Дж [10]. Отсюда $\Delta\gamma \approx 5 \cdot 10^{-8}$ Дж/м². Авторы [7] приводят значение удельной поверхностной энергии для цинка в температурном интервале 78...753 К от 0,41 до 0,83 Дж/м². Следовательно, относительное увеличение удельной поверхностной энергии $\Delta\gamma/\gamma \approx 10^{-7}$ пренебрежимо мало по сравнению с уровнем этой величины, характерным для металлов в обычном состоянии.

С другой стороны, известно (например, [11]), что на условия формирования деформационных дефектов и их дальнейшее движение оказывают сильное влияние слои адсорбированных атомов и молекул. Особенно важен слой адсорбированной воды. Автор [11] указывает, что «монослой» адсорбированных молекул H₂O образуется на ювенильной поверхности металла за время порядка 10⁻⁶ с, т. е. такой слой присутствует практически всегда. Вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью, которая при комнатной температуре составляет $\epsilon \approx 80$ [12]. Значит, нужно учитывать емкость этого адсорбированного слоя, а не образца в целом. Ее можно оценить как $C_s = \epsilon_0 \epsilon S/d$, где S – площадь поверхности образца = 4,25 · 10⁻⁴ м²; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электростатическая постоянная; d – толщина слоя, которая равна размеру молекулы воды $\approx 2 \cdot 10^{-10}$ м [12]. Отсюда $C_s \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ Ф, и при разности потенциалов $\Delta\phi = 0,02$ В, когда произошло насыщение зависимости $H_\mu(\phi)$, заряд слоя составил $q_s = 3 \cdot 10^{-5}$ Кл, а напряженность поля в нем $E_{\max} = 10^8$ В/м. Такая напряженность превышает электрическую прочность макроскопических слоев чистой воды, но известно, что с уменьшением толщины диэлектрического слоя при прочих равных условиях E_{\max} возрастает [7]. Поверхностная плотность зарядов на границе «монослоя» $\sigma_s = q/S = 0,075$ Кл/м². Именно этот слой контактирует с металлом (цинком), поэтому поверхностная плотность электронов на образце увеличится на $(\Delta n_e)_s = \sigma_s/e = 4,7 \cdot 10^{17}$ м⁻² (здесь $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, заряд электрона). Расчет, аналогичный приведенному выше, дает изменение удельной поверхностной энергии $\Delta\gamma = E_F(\Delta n_e) = 0,18$ Дж/м²,

что уже составляет более 20 % от удельной поверхностной энергии цинка. Это значит, если рассматривать не ювенильную поверхность металла, а поверхность с адсорбированным слоем воды, то наложение электрического потенциала действительно существенно изменяет условия деформирования поверхностного слоя и вполне может влиять на его механические свойства. Неслучайным представляется и значение характерного заряда, полученного по эмпирической зависимости (3), так как процесс изменения микротвердости под действием электрического потенциала связан с перемещением именно электронов – элементарных электрических зарядов.

Результаты выполненных исследований показывают, что электрический потенциал $\sim 0,02$ В, подаваемый на плоскость (0001) монокристалла цинка, понижает ее микротвердость на 8 %. Проведенная статистическая обработка позволяет утверждать, что наблюдаемый эффект является достоверным. Он может быть объяснен изменением удельной поверхностной энергии цинка за счет электризации адсорбированного «монослоя» молекул H₂O, которое более 20 % от уровня этой величины в цинке при комнатной температуре. Такое изменение способно повлиять на условия зарождения и движения деформационных дефектов, а следовательно, на механические характеристики металла.

Список литературы

1. Венстрем Е.К., Ребиндер П.А. Электрокапиллярный эффект облегчения деформаций растяжения металлов // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 26, № 12. – С. 1847–1852.
2. Кишкин С.Т., Клытин А.А. Эффект электрического и магнитного воздействия на ползучесть металлов и сплавов // ДАН СССР – 1973. – Т. 211, № 2. – С. 325–329.
3. Коновалов С.В., Филипьев Р.А., Котова Н.В., Столбоушкина, О.А., Зуев Л.Б. Управление пластичностью металлов слабыми электрическими воздействиями // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2008. – № 12. – С. 38–40.
4. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Коновалов С.В., Филипьев Р.А., Громов В.Е. О влиянии контактной разности потенциалов и электрического потенциала на микротвердость металлов // ФТТ. – 2009. – Том 51. – Вып. 6. – С. 1077 – 1080.

5. Зувев Л. Б., Данилов В.И., Филипьев Р.А., Котова Н.В. О вариациях механических характеристик металлов при действии электрического потенциала // *Металлы*. – 2010. – № 4. – С. 39-45.
6. Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат. – 1978. – 232 с.
7. *Физические величины*. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Бартковский и др.; под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 1232 с.
8. Гохштейн, А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. 400 с.
9. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 303 с.
10. Предводителев А.А., Троицкий О.А. Дислокации и точечные дефекты в гексагональных металлах. – М.: Атомиздат, 1973. – 200 с.
11. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Изд-во ГИФМЛ, 1963. – 472 с.
12. *Краткий справочник физико-химических величин* / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – М.: Изд-во «Химия», 1974. – 200 с.

Effect of electrostatic field on the microhardness of single crystals of zinc

D.V. Orlova, V.I. Danilov, L.B. Zuev, A.S. Kolesnik, O.N. Dulbeeva

The results of studies of the effect of the electric potential on the microhardness of the (0001) single crystal of zinc. Found that the microhardness decreases exponentially increase in the absolute value of the potential. A quantitative evaluation, which show that the decrease in microhardness can be attributed to a decrease of the specific surface energy due to electrification, which changes the conditions of nucleation and motion deformation defects.

Key words: monocrystal, the microhardness