

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛОВ****В. И. Лихтман****1. ВВЕДЕНИЕ**

Работами советских физико-химиков¹ установлено, что влияние окружающей среды на механические свойства металлов при их деформировании наблюдается не только в виде обычного химического (коррозионного) воздействия среды на металл. Адсорбция (даже обратимая) типичных поверхностно-активных веществ из окружающей среды также вызывает облегчение деформации и разрушения металлов и иногда в значительно большей степени, чем в случае прямого химического превращения.

Эффект адсорбционного облегчения деформации или адсорбционного понижения прочности обусловлен прежде всего тем, что поверхностно-активные вещества, понижая поверхностную энергию металла, тем самым способствуют зарождению пластических сдвигов и развитию разнообразных дефектов при меньших напряжениях. В этом состоит пергичное иницирующее действие адсорбции¹.

Адсорбционному воздействию прежде всего подвержены поверхностные дефекты структуры — слабые места, которые всегда присутствуют в любом твёрдом теле и даже в наиболее хорошо образованных кристаллах. Эти ультрамикроскопические дефекты, возникающие в твёрдом теле в процессе его образования, представляя собой, повидимому, столь же необходимое явление, как и сама правильность кристаллической решётки твёрдого тела.

В процессе упругой и пластической деформации указанные дефекты структуры непрерывно развиваются и, кроме того, образуется много новых дефектов, связанных с пластическими сдвигами по плоскостям скольжения в деформируемом металле. Характер этих дефектов, их топография, распределение в объёме и на поверхности изучены ещё далеко недостаточно. Чаще всего эти дефекты трактуются как микроскопические или даже как

ультрамикроскопические трещинки или щели клиновидного сечения, характеризующиеся в устьях вполне развитой поверхностью с нормальным значением удельной свободной поверхностной энергии $\sigma^{1,2}$. Свободная поверхностная энергия на развивающихся поверхностях таких клиновидных микрощелей $\sigma_h = f(h)$ возрастает от нуля в наиболее узкой части клина, где щели постепенно сходят на нет ($\tau = 0$ при $h = 0$), до наибольшего нормального значения σ с увеличением толщины микрощелей h до полного их раскрытия в устьях.

Наличие такого рода дефектов в структуре твёрдых тел, как известно, существенным образом сказывается на их механических свойствах. Влияние дефектов структуры, развивающихся в процессе деформации твёрдого тела, прежде всего проявляется в резком снижении его прочности по сравнению с наибольшим теоретическим значением прочности, вычисляемым, например, из теории кристаллической решётки.

Роль дефектов структуры выявляется также в так называемом масштабном факторе, т. е. в зависимости прочности образцов данного материала от их размеров. Так, например, стеклянная нить диаметром 16 μ имеет прочность 107 $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, нить в 8 μ — прочность 207 $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, нить в 2,5 μ — прочность 560 $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ ³.

Таким образом, дефекты структуры — клиновидные микротрещины, как изначально присутствующие в твёрдом теле, так и возникающие в процессе его деформирования, — снижают прочность тела, облегчают процесс деформации и разрушения. Вместе с тем эти дефекты играют большую роль во взаимодействии деформируемого твёрдого тела с окружающей средой, так как являются теми воротами, через которые окружающая среда и содержащиеся в ней поверхностно-активные вещества могут проникать внутрь тела.

Научная и практическая значимость физико-химических явлений при деформации и обработке твёрдых тел, и особенно металлов, определяет необходимость дальнейшего развития этой важной области, возникшей на границе между физикой твёрдого тела и физико-химией поверхностных явлений в условиях тесной связи теории и практики, характерной для советской науки.

2. ПОЛЗУЧЕСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Пластическое течение в металлических монокристаллах возникает при любом, сколь угодно малом напряжении. Это означает, что истинный предел текучести (предел упругости) в этих монокристаллах равен нулю и можно говорить лишь о некотором условном пределе текучести P_m , отвечающем тому напряжению, при котором наблюдается более или менее резкий переход в область значительных пластических деформаций. Исследование ползучести монокристаллов олова под действием малых постоян-

ных напряжений, лежащих ниже этого условного предела текучести^{4,5}, привело к установлению зависимости (рис. 1) между начальной скоростью течения и величиной напряжения: $P = \eta V_0$, которая оказалась тождественной с аналогичной зависимостью, найденной Ньютоном для вязкого течения жидкости.

Опыт показывает, что при любом виде испытания металлов (сдвиг, одноосное растяжение или сжатие, кручение) напряжение деформации P зависит от величины деформации ϵ , скорости деформации $\dot{\epsilon}$ и времени τ . Каждый из этих трёх параметров следует рассматривать как независимый от двух других в том смысле, что физическая природа изменения P с изменением каждого из этих трёх параметров существенно иная. Зависимость P от ϵ определяет упрочнение металла в процессе деформации, причём известно, что упрочнение, связанное с нарушением правильности расположения атомов вдоль плоскостей скольжения, развивается независимо от температуры T , времени τ и скорости деформации $\dot{\epsilon}$. Однако в большинстве случаев атермический характер упрочнения маскируется явлением отдыха или, что то же самое, изменением P со временем τ (при $T = \text{const}$) в результате перемещения атомов в кристаллической решётке, т. е. восстановления повреждённых мест со скоростью, заметной только при достаточно высоких температурах.

Зависимость P от $\dot{\epsilon}$ обусловлена явлением внутреннего трения в металле.

Таким образом,

$$P = P(\epsilon, \dot{\epsilon}, \tau). \quad (1)$$

Вид зависимости (1) в общем случае неизвестен. Предполагая, однако, для случая ползучести металлов, т. е. для малых напряжений, лежащих ниже условного предела текучести, что P является непрерывной и однозначной функцией ϵ , $\dot{\epsilon}$ и τ , допускающей разложение в степенной сходящийся ряд, можно разложить P по степеням ϵ , $\dot{\epsilon}$, τ и ограничиться первыми членами разложения:

$$P = P_0 + \lambda \epsilon + \eta \dot{\epsilon} - \kappa \tau. \quad (2)$$

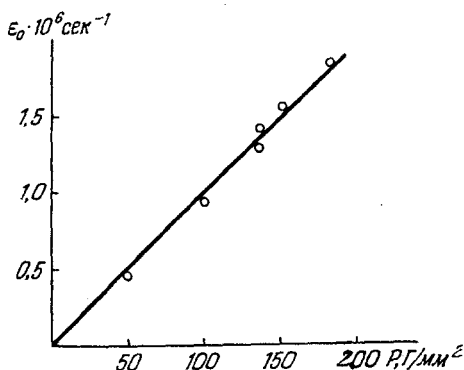


Рис. 1. Зависимость между начальной скоростью ползучести и величиной напряжения для монокристаллов олова. Напряжение ниже предела текучести.

Физический смысл постоянных коэффициентов λ , η и χ определяется из уравнения (2):

$$\lambda = \frac{\partial P}{\partial \varepsilon}, \quad \eta = \frac{\partial P}{\partial \dot{\varepsilon}} \quad \text{и} \quad \chi = - \frac{\partial P}{\partial \tau}.$$

Следовательно, λ — коэффициент упрочнения, η — коэффициент внутреннего трения (вязкость), χ — коэффициент отдыха и P_0 — предел истинной упругости (предел ползучести).

Из (2) следует, что при $(\varepsilon, \tau) \rightarrow 0$, т. е. в начальный момент нагружения, $P = P_0 + \eta \dot{\varepsilon}_0$. Для металлических монокристаллов $P_0 = 0$ и $P = \eta \dot{\varepsilon}_0$, что подтверждается опытом^{4,5}.

В общем случае, когда ε и τ отличны от нуля, из уравнения (2) получаем $P - (\lambda \varepsilon - \chi \tau) = \eta \dot{\varepsilon}$ (ввиду отсутствия P_0). Из этого уравнения следует, что напряжение P , приложенное к монокристаллу и вызывающее его ползучесть, не остаётся постоянным с ростом деформации и временем, а непрерывно уменьшается, будучи меньше P , на величину $\lambda \varepsilon - \chi \tau$. Эта последняя величина играет роль истинного предела упругости (предела ползучести), отсутствующего до деформации и возникшего в ходе пластического течения монокристалла. Возникновение предела ползучести при пластическом течении монокристалла связано с развивающимся упрочнением, которое в начальной стадии ползучести не полностью компенсируется отдыхом.

Таким образом, металлический монокристалл в исходном неупрочнённом состоянии по свойствам текучести под действием малых напряжений подобен идеальной ньютоновской жидкости, вязкость которой определяется отношением P/V_0 . Однако в дальнейшем, по мере роста пластической деформации, металлический монокристалл становится твёрдо-пластичным телом, обладающим вполне определённым пределом упругости (пределом ползучести), и всё более и более «твердеет» в том смысле, что его предел упругости непрерывно повышается вместе с ростом деформации вплоть до завершения первой стадии ползучести (до выхода в область стационарного течения), после чего предел упругости далее остаётся постоянным.

При переходе к поликристаллическим металлам необходимо считаться с наличием уже изначально имеющейся упругой области, характеризующейся определённым значением предела упругости P_0 . Однако этот предел упругости также не остаётся постоянным в ходе пластического течения металла, а растёт в результате упрочнения и в первом приближении может быть записан, как $P_0 + \lambda \varepsilon - \chi \tau$. Следовательно, вязкость поликристаллического металла, определяемая по аналогии с коллоидными структурированными системами как пластическая вязкость $\eta = \frac{P - P_0}{\dot{\varepsilon}}$, не

остаётся постоянной в процессе деформирования, а непрерывно изменяется в результате возрастания предела упругости (предела ползучести) P_0 .

Из уравнения (2) для dP , как полного дифференциала, получаем $dP = \lambda d\varepsilon + \eta d\dot{\varepsilon} - \chi d\tau$. Но так как при исследованиях ползучести металлов обычно $P = \text{const}$, то $dP = 0$ и, следовательно, $\lambda d\varepsilon + \eta d\dot{\varepsilon} - \chi d\tau = 0$.

Решая это дифференциальное уравнение при условии постоянства коэффициентов λ , η и χ , получим общее уравнение ползучести:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_m \cdot \tau + (\varepsilon_0 - \dot{\varepsilon}_m) \frac{\eta}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{\eta} \tau\right) \right], \quad (3)$$

где $\dot{\varepsilon}_m$ — скорость установившейся ползучести. Общий вид кривой ползучести, соответствующий уравнению (3), согласуется с опытными данными (за исключением последней стадии ползучести, связанной с образованием шейки).

Графически уравнение (3) представлено на рис. 2. Общую кривую $\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ можно разложить на две составляющие: установившуюся составляющую, выражаемую уравнением $\varepsilon_1 = \dot{\varepsilon}_m \cdot \tau$, и неуставившуюся составляющую

$$\varepsilon_2 = (\varepsilon_0 - \dot{\varepsilon}_m) \frac{\eta}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{\eta} \tau\right) \right],$$

влияние которой при больших τ незначительно. Такое представление о кривой ползучести находит подтверждение во многих опытах с различными металлами.

Следует отметить, что при изучении ползучести коллоидных структурированных систем П. А. Ребиндер⁶ из совершенно иных соображений, основанных на анализе простых механических моделей, пользуется уравнением, формально аналогичным уравнению (3). Различие этих уравнений, вытекающее из различия свойств коллоидных структурированных систем и металлов, заключается в том, что неуставившаяся составляющая деформации ползучести в первом случае обусловлена процессом упругого последствия, тогда как для металлов эта составляющая связана с пластическим течением.

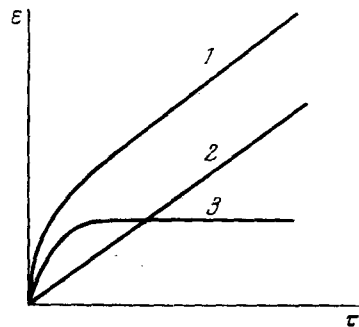


Рис. 2. Разложение общей кривой ползучести $\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ на две составляющие — стационарную $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\tau)$ и нестационарную $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\tau)$:

$$1: \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2; \quad 2: \varepsilon_1 = \dot{\varepsilon}_m \cdot \tau; \quad 3: \varepsilon_2 = (\varepsilon_0 - \dot{\varepsilon}_m) \frac{\eta}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{\eta} \tau\right) \right].$$

В таблице 1 приведены значения постоянных λ , η и κ для монокристаллов олова.

Таблица 1

Значения коэффициентов λ , η и κ для монокристаллов олова при различных напряжениях

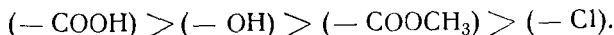
№ кристаллов	$P, \Gamma \cdot \text{мм}^{-2}$	$\lambda, \kappa \Gamma \cdot \text{мм}^{-2}$	$\eta \cdot 10^{-13}$ пуаз	$\kappa, \Gamma \cdot \text{мм}^{-2}$ час
1	60	50	3,5	4,0
2	160	47	3,6	3,4
3	120	45	3,1	3,2
4	150	47	3,2	3,5
5	180	52	3,3	4,2
6	60	51	3,6	4,2

Значения η хорошо согласуются с результатами опытов В. Д. Кузнецова³¹ по определению вязкости крупнозернистого олова. Значения λ на первый взгляд могут показаться слишком высокими, однако следует иметь в виду, что величина деформации, отвечающая пределу текучести $\varepsilon_m \approx 0,5\%$ и $\lambda = \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \approx \frac{P_m}{\varepsilon_m} \approx 250/0,005$, откуда $\lambda \approx 50 \kappa \Gamma \cdot \text{мм}^{-2}$, что хорошо согласуется с вычисленными значениями.

Исследование влияния растворов поверхностно-активных веществ различного состава и строения (гомологических рядов жирных кислот, спиртов, эфиров, хлоропроизводных и др.) на ползучесть монокристаллов олова, проведенное в нашей лаборатории Е. К. Венстром⁵, показало, что зависимость влияния (величины относительной деформации образца в активной среде по сравнению с деформацией в воздухе) от концентрации этих веществ в растворах углеводорода (октана) выражается кривыми с резко выраженным максимумом, после которого влияние постепенно уменьшается вплоть до концентрации, отвечающей 100% растворимого компонента (рис. 3).

Углеводородный растворитель при этом практически не влияет на ползучесть монокристаллов олова, являясь, таким образом, инактивной средой. В соответствии с этим действие поверхностно-активных добавок на олово определяется только природой поляр-

ных групп молекул, располагающихся по вызываемому ими эффекту (в максимуме кривых) в следующий ряд:



Из этого видно, что достаточно, например, блокировать карбоксильную группу, заменив в ней атом водорода на метильную группу, как эффективность добавки резко снижается. Поэтому же

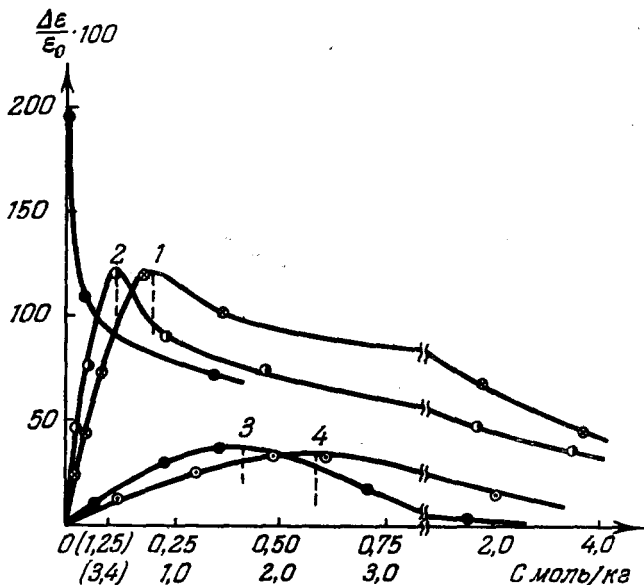


Рис. 3. Зависимость величины адсорбционного эффекта облегчения ползучести монокристаллов олова от концентрации различных поверхностно-активных сред в углеводороде (октане): 1 — лауринового спирта; 2 — каприловой кислоты; 3 — метилаурата; 4 — лаурилхлорида; 5 — олеиновой кислоты.

при введении в углеводородную цепь двойной (полярной) связи, например при переходе от стеариновой кислоты к олеиновой кислоте, величина эффекта возрастает от 125% до 190%.

Углеводородные цепи молекул, не влияя на величину эффекта, вместе с тем определяют концентрацию раствора, в котором достигается максимум кривой. Эти концентрации (C_m) в гомологических рядах по мере повышения молекулярного веса гомологов падают, обнаруживая зависимость, аналогичную правилу Траубе. Как видно из рис. 4, в ряду пропионовая-каприловая-стеариновая кислоты эти концентрации соответственно составляют 0,640; 0,118, 0,007 моль/л (4,7; 1,7 и 0,2%), уменьшаясь на каждое

CH_2 -звено в 1,3—1,4 раза. У стеариновой и олеиновой кислот концентрации, соответствующие максимумам, совпадают. У слабо поверхностно-активных веществ максимум действия достигается

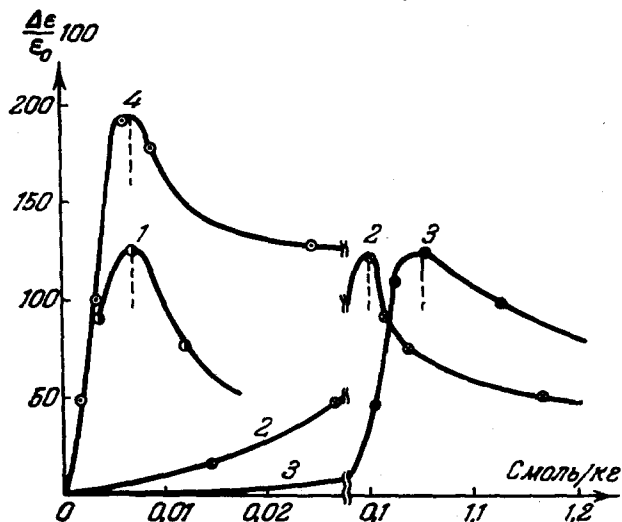


Рис. 4. Смещение максимума адсорбционного эффекта в зависимости от положения поверхностно-активного вещества в гомологическом ряду: 1 — стеариновая кислота; 2 — каприловая кислота; 3 — пропионовая кислота; 4 — олеиновая кислота.

при весьма больших концентрациях (у метиллаурата и лаурилхлорида при C_m 35% и 48% соответственно).

Не менее резко проявляется влияние природы растворителя, как это видно на рис. 5.

При замене октана бензолом (рис. 5) концентрация раствора, отвечающая максимуму действия добавки — пропионовой кислоты, смещается от $C_m = 0,64$ моль/л к $C_m = 2,8$ моль/л, т. е. увеличивается в 4,5 раза, причём величина эффекта не изменяется.

В водных растворах, например, пропилового спирта, в результате взаимодействия полярных групп происходит не только смещение соответствующей максимуму концентрации C_m с 1,62 моль/л до 4,10 моль/л, но одновременно резко падает и величина эффекта со 120% до 50%. При этом следует иметь в виду, что в этом случае эффект включает влияние также растворителя — воды, которая, являясь по отношению к олову активной средой, сама даёт эффект, составляющий 16%.

Все эти результаты находятся в полном соответствии с исследованиями А. Б. Таубмана⁷, выяснившего влияние природы рас-

творителя на поверхностную активность для жидких межфазных границ. Они указывают на то, что в основе эффекта облегчения

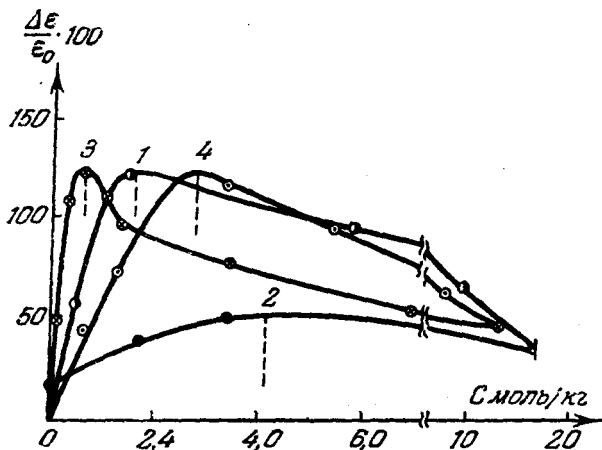


Рис. 5. Влияние природы растворителя на положение максимума адсорбционного эффекта облегчения ползучести монокристаллов олова: 1 — пропиловый спирт в октане; 2 — пропиловый спирт в воде; 3 — пропионовая кислота в октане; 4 — пропионовая кислота в бензоле.

деформаций металлов внешней средой лежит процесс адсорбции с характерными для него закономерностями.

Расчёт вязкости η и коэффициента упрочнения λ монокристаллов олова приведён в таблице II.

Таблица II

Значения вязкости и коэффициента упрочнения монокристаллов олова при $P = 150 \text{ Гмм}^{-2}$, $t = 20^\circ \text{C}$; $41^\circ \leq \chi_0 \leq 55^\circ$

Среда	$\eta \cdot 10^{-13}$ пуаз	$\lambda \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$
В воздухе и октане	3,5	55
В воде	1,5	34
В растворе каприловой кислоты в октане, $C = 0,11 \text{ моль/л}$. . .	1,4	25
В растворе диоктилсульфосукцината в воде, $C = 0,001 \text{ моль/л}$. . .	0,9	17

Как было указано выше, течение неупрочнённого металлического монокристалла в первый момент приложения нагрузки (ниже предела текучести) подчиняется уравнению Ньютона для вязкой жидкости: $P = \eta \cdot V_0$, где η — вязкость ползучести, а V_0 — начальная относительная скорость сдвига. Полагая в этом уравнении, в соответствии с известными представлениями о зависимости вязкости от температуры, $\eta = A \exp(U/kT)$, представим энергию активации в виде $U = U_0 + S_0\sigma$, где $S_0\sigma$ — доля энергии активации, связанная с образованием новой поверхности металла. Здесь σ — свободная поверхностная энергия вновь образующейся поверхности металла на границе с внешней средой, а S_0 — «характеристическая поверхность» металла (размерность $\text{см}^2/\text{атом}$). Следовательно,

$$\eta = A_0 \exp(S_0\sigma/kT), \quad \text{где} \quad A_0 = A \exp(U_0/kT).$$

Понижение поверхностного натяжения при адсорбции поверхностно-активных молекул, содержащихся в окружающей среде, повлечёт за собой понижение вязкости металла η , что, в свою очередь, вызовет повышение начальной скорости ползучести V_0 при данном напряжении P . Действительно, в отсутствие адсорбирующихся веществ имеем $P = A_0 U_0 \exp(S_0\sigma_0/kT)$, а в поверхностно-активной среде $P = A_0 \cdot U \exp(S_0\sigma/kT)$, откуда $U/U_0 = \exp[(S_0(\sigma_0 - \sigma)/kT)]$, что и определяет соотношение начальных скоростей ползучести в этих обоих случаях.

Простой расчёт показывает, что для возрастания начальной скорости ползучести в e раз необходимо снижение величины σ примерно на $200 \text{ эргов}/\text{см}^2$. Такое снижение при адсорбции на металлах, обладающих высоким значением σ , вполне возможно, так как уже на поверхности ртути ($\sigma \approx 470 \text{ эргов}/\text{см}^2$) адсорбция полярных молекул вызывает понижение поверхностной энергии до $200 \text{ эргов}/\text{см}^2$.

Приведённая схема расчёта адсорбционного эффекта показывает, что понижение свободной поверхностной энергии на внешней поверхности металла в результате адсорбции само по себе может вызвать значительный эффект, например, увеличения скорости ползучести.

Влияние окружающей среды и содержащихся в ней поверхностно-активных веществ на процесс деформации металлов всегда рассматривалось в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников как результат адсорбционного воздействия поверхностно-активных веществ на сам металл и не связывалось с наличием на поверхности металла окисных плёнок.

Ряд работ, выполненных за последние годы, убедительно говорит в пользу такой точки зрения^{8,9,10}. В недавно опубликованных работах Мазинга и его сотрудников^{11,12}, в которых весьма тщательно были воспроизведены основные адсорбционные

эффекты на моно- и поликристаллических металлах, также подчёркивается адсорбционный характер наблюдаемых явлений, имеющих место на поверхности металла в отсутствие окисных плёнок.

Вместе с тем, в работах Андраде и его сотрудников^{13,14} проводится иная точка зрения на природу адсорбционного эффекта. В этих работах адсорбционный эффект связывается не с поверхностью металла, а с окисными плёнками, покрывающими его поверхность. По Андраде, поверхностно-активные вещества разрыхляют окисную плёнку, облегчая пластическое течение металла.

Известно^{15,16}, что тонкие окисные плёнки на поверхности металлических монокристаллов значительно повышают их предел текучести и затрудняют дальнейшую деформацию в главной пластической области (при напряжениях выше предела текучести). Механизм этого явления остался не до конца выясненным. Высказывались предположения, что окисные плёнки тормозят зарождение дислокаций на поверхности кристаллов, залечивают имеющиеся дефекты и препятствуют образованию новых и, наконец, что окисные плёнки обладают высокой прочностью.

В работе В. С. Островского в нашей лаборатории было подробно изучено влияние окисных плёнок на течение монокристаллов кадмия¹⁷.

Окисная плёнка на исследованных монокристаллах создавалась при определённом режиме окисления. Образцы отжигались на воздухе при температуре 230° в течение 2 час. При этом режиме окисления образующаяся окисная плёнка имела толщину около 900 Å. Толщина плёнки определялась весовым методом с точностью взвешивания на микровесах $2 \cdot 10^{-4}$ г, что составляло около 5% измеряемой величины привеса. Плотность CdO бралась из таблиц (8,15 г/см³).

Механические свойства монокристаллов Cd исследовались в условиях постоянной скорости растяжения $V = 1,5\% \text{ мин}^{-1}$. Точность измерения напряжения составляла около 2% измеряемой величины у предела текучести.

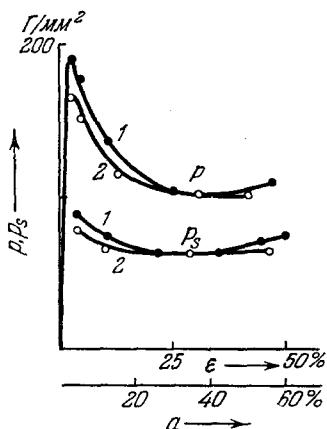


Рис. 6. Типичные диаграммы растяжения стандартно окисленной (толщина окисной плёнки ~ 900 Å; $P, 1$) и неокисленной (т. е. покрытой окисной плёнкой, естественно образовавшейся на воздухе при комнатной температуре; $P_s, 2$) проволоки монокристаллического кадмия диаметром 0,5 мм. Здесь же показан ход скалывающего напряжения P_s для окисленных ($P_s, 1$) и неокисленных ($P_s, 2$) образцов.

На рис. 6 представлены типичные диаграммы растяжения стандартно окисленной (кривая 1) и неокисленной (т. е. покрытой окисной плёнкой, естественно образовавшейся на воздухе при комнатной температуре — кривая 2) проволок монокристаллического кадмия диаметром 0,5 мм при $\chi_0 = 55^\circ$. Предел текучести окисленного образца оказался на 14% выше. Вместе с тем обращает на себя внимание изменение скалывающего напряжения, показанное на этом же рисунке. У окисленного образца скалывающее напряжение в процессе деформации довольно резко падает и лишь затем по мере роста упрочнения повышается. Такое уменьшение величины скалывающего напряжения в ходе пластической деформации, слабее выраженное у образцов с «нормальной» окисной плёнкой (возникающей при непродолжительном вылёживании при комнатной температуре), показывает, что предел текучести у окисленных монокристаллов выше, чем у самого металла, и прежде, чем началось усиленное сдвигообразование, характерное для монокристаллов гексагональной системы при достижении предела текучести, потребовался, повидимому, разрыв окисной плёнки.

В таблице III приведено изменение предела текучести P_m и критического скалывающего напряжения P_s в Г/мм² монокристаллов кадмия различной ориентации χ_0 и диаметра D в зависимости от окисления.

Таблица III

χ_0	Неокисленные образцы		Окисленные образцы; толщина окисной плёнки 900 Å		Диаметр образцов D в мм
	$(P_m)_0$	$(P_s)_0$	P_m	P_s	
32	170	76,5	195	87,7	0,5
55	167	78,5	191	89,8	0,5
36	291	136,0	364	171,0	0,3

Из таблицы видно, что эффективность действия окисной плёнки заданной толщины повышается с уменьшением диаметра образца. Возрастание P_s в результате окисления в среднем составляет для образцов с $D = 0,5$ мм 15%, а для образцов с $D = 0,3$ мм 25%. Для правильного понимания этой зависимости величины эффекта окисления от диаметра монокристалла следует иметь в виду, что площадь сечения кристалла S_0 при этом убывает от 0,2 до 0,07 мм². Следовательно, нагрузка $F = P_m \cdot S_0$, отвечающая пределу текучести P_m , меняется от 40 до 25 Г. Отношение нагрузок, соответствующих пределу текучести для окисленных образцов двух

исследованных диаметров, оказывается почти в точности равным отношению этих диаметров. Это, повидимому, связано с тем, что площадь сечения окисной плёнки также изменяется пропорционально диаметру. Действительно, площадь сечения плёнки толщиной h $S = \pi D h$, и при заданной толщине плёнки $S_1/S_2 = D_1/D_2$.

Площадь сечения плёнки для $D = 0,5$ мм равна $S_1 = 14 \cdot 10^{-5}$ мм², а для $D = 0,3$ мм $S_2 = 8,5 \cdot 10^{-5}$ мм². Отсюда можно получить верхний предел прочности окисной плёнки ($h = 900$ Å), если считать, что в момент разрыва плёнки к ней приложена вся нагрузка. Справедливость такого предположения обосновывается тем, что предел упругости металлического монокристалла равен нулю и, следовательно, металл под плёнкой вовлекается в пластическое течение и разгружается уже при самых малых нагрузках.

Прочность плёнки $\sigma_s = F/S = 40/1,4 \cdot 10^{-4} \approx 3 \cdot 10^5$ Г·мм⁻² = 300 кг·мм⁻². Тот же результат получается и для плёнок на образцах с $D = 0,3$ мм ($\sigma_s = 25/8,5 \cdot 10^{-5} \approx 3 \cdot 10^5$ Г/мм²).

На рис. 7 приведена зависимость эффекта действия окисной плёнки от диаметра монокристалла Cd при одной и той же начальной ориентации плоскости базиса. Данные для $D = 2,8$ мм взяты из работы Роско¹⁵. Снижение эффекта с увеличением диаметра и полное его исчезновение при $D = 2,8$ мм объясняются

ростом абсолютной величины нагрузки, прикладываемой к монокристаллу. Величина нагрузки, отвечающая пределу текучести для толстых образцов, значительно превосходит прочность окисной плёнки толщиной около 1000 Å, и поэтому собственные механические свойства плёнки не могут уже сказаться в процессе деформации.

Такой же результат получается при исследовании зависимости величины эффекта действия окисной плёнки от угла начальной ориентации монокристаллов кадмия определённого диаметра. На рис. 8 показана эта зависимость для $D = 0,5$ мм (кривая 1) и 0,3 мм (кривая 2). Как видно, окисная плёнка вызывает максимальный эффект при $\chi_0 = 45^\circ$, и величина эффекта уменьшается в обе стороны от этого значения. Объяснение этому можно видеть в зависимости самого предела текучести монокристалла от χ_0 . P_m минимально при $\chi_0 = 45^\circ$ и возрастает как при уменьшении, так и при увеличении этого угла. Следовательно, при $\chi_0 = 45^\circ$ нагрузка у предела текучести будет наименьшей и эффект действия плёнки в соответствии с этим будет наибольшим.

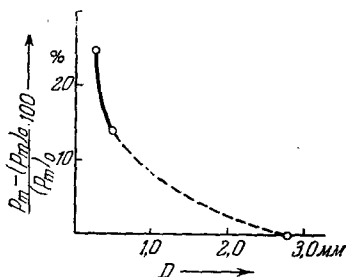


Рис. 7. Зависимость величины эффекта действия окисной плёнки данной толщины (~ 900 Å) на монокристаллах кадмия от диаметра монокристаллов.

Таким образом, в результате проведённого исследования можно утверждать, что влияние окисных плёнок на механические свойства металлических монокристаллов заключается в собственных прочностных свойствах окисных плёнок.

То обстоятельство, что эта прочность оказывается весьма значительной — около $300 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ (для CdO), не должно вызывать сомнений, так как известно, что с уменьшением толщины все тела значительно повышают свою прочность (масштабный фактор).

Так, например, тонкие стеклянные нити толщиной $3 - 5 \text{ м}$ обладают прочностью на разрыв до $300 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, что уже близко к теоретическому значению прочности³. Можно предполагать, что плёнка CdO толщиной около $0,1 \text{ м}$ также обладает прочностью, близкой к теоретической.

Эффект действия окисной плёнки проявляется, как было уже сказано, не только в повышении предела текучести, но и в затруднении дальнейшей деформации монокристалла в главной пластической области, что видно также из рис. 6. Это явление, повидимому, объясняется тем, что по мере развития пластической деформации окисленных образцов в строй вступают всё новые и новые пачки скольжения, для образования которых требуется вновь разорвать окисную плёнку. Подтверждение этому можно видеть в том, что окисленные монокристаллы кадмия образуют в начале скольжения довольно толстые

пачки, постепенно утончающиеся по мере развития деформации.

Исследование влияния поверхностно-активных веществ на процесс деформации монокристаллов кадмия как окисленных, так и лишенных (полностью или частично) окисных плёнок проводилось в растворах олеиновой кислоты в изооктане и н.-бутилового спирта в воде при оптимальных концентрациях⁵.

Адсорбционный эффект облегчения деформации монокристаллов, растягивающихся с заданной (постоянной в данном опыте) скоростью удлинения, оценивался по относительному снижению предела текучести P_m :

$$\Delta P_m = \frac{P_m - (P_m)_a}{P_m} \cdot 100\%.$$

Скорость деформации изменялась в пределах $0,5\% \text{ мин}^{-1} \leq V \leq \leq 400\% \text{ мин}^{-1}$.

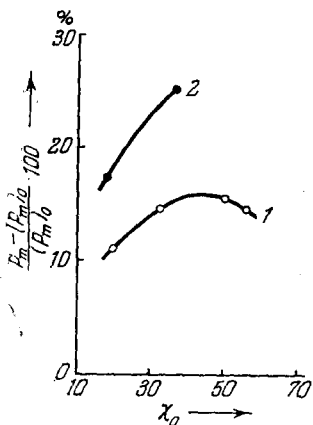


Рис. 8. Зависимость величины эффекта действия окисной плёнки данной толщины ($\sim 900 \text{ Å}$) от угла начальной ориентации плоскости базиса в монокристаллах кадмия диаметром $0,5 \text{ мм}$ (кривая 1) и диаметром $0,3 \text{ мм}$ (кривая 2).

На рис. 9 представлена зависимость величины адсорбционного эффекта при растяжении монокристаллов кадмия, с которых предварительно снималась окисная плёнка травлением в 4%-ном водном растворе HCl. Кривая 1 рис. 9 относится к эффекту в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в изооктане, а кривая 2 — к эффекту в 1%-ном растворе н.-бутилового спирта в воде. Следует указать, что травление не полностью удаляет окисную плёнку с поверхности образца. Тонкая гидроокисная плёнка толщиной

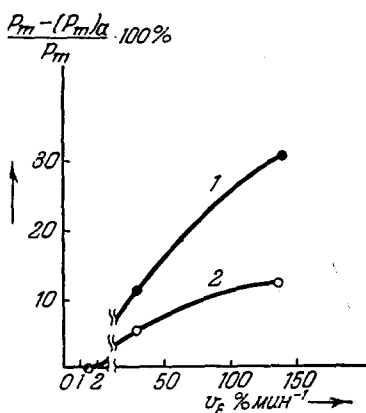


Рис. 9. Зависимость величины адсорбционного эффекта при растяжении монокристаллов кадмия, с которых предварительно снималась стандартно нанесённая окисная плёнка (толщиной $\sim 900 \text{ \AA}$) травлением в растворе HCl. Кривая 1 — в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в изооктане; кривая 2 — в 1,0%-ном растворе н.-бутилового спирта в воде.

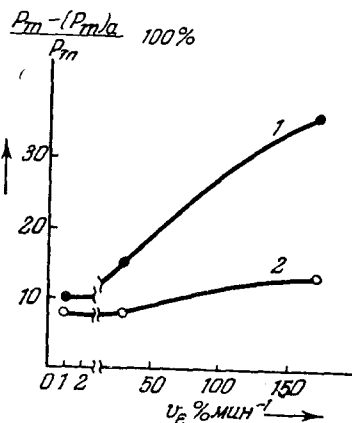


Рис. 10. Зависимость величины адсорбционного эффекта при растяжении монокристаллов кадмия, имеющих поверхностную окисную плёнку толщиной $\sim 900 \text{ \AA}$. Кривая 1 — в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в изооктане; кривая 2 — в 1,0%-ном растворе н.-бутилового спирта в воде.

до $100 \text{ \AA}$, остающаяся на монокристалле кадмия после травления, сама по себе, однако, не изменяет его механических свойств, как показали контрольные опыты.

Как видно из рис. 9, адсорбционный эффект растёт с ростом скорости деформации и достигает максимума при скоростях $100\text{--}200\% \text{ мин}^{-1}$. В области малых скоростей (около $1\% \text{ мин}^{-1}$) эффект практически отсутствует. Чистые растворители — изооктан и вода — как показали контрольные опыты, неактивны на монокристаллах кадмия.

На рис. 10 представлена зависимость величины адсорбционного эффекта от скорости деформации для окисленных образцов

(кривая 1 — в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в изооктане, кривая 2 — в 1,0%-ном растворе н.-бутилового спирта в воде). Существенной особенностью этой зависимости по сравнению с тем, что имеет место для травленных образцов, является наличие адсорбционного эффекта в области малых скоростей деформации.

Это обстоятельство приобретает особое значение в связи с тем, что в цитированных работах Андраде адсорбционный эффект на монокристаллах кадмия изучался при малых скоростях растяжения, что, повидимому, явилось одной из причин ошибочных выводов из этих работ. Следует указать также ещё на одну методическую ошибку, допущенную в опытах Андраде и заключающуюся в способе удаления окисной плёнки с поверхности монокристалла кадмия. Окисная плёнка в этих опытах удалялась прогревом окисленных образцов при 250° в вакууме. Однако есть указание на то, что в таких условиях диссоциации окиси кадмия освобождающийся кислород в заметном количестве проникает в решётку кадмия, образуя в поверхностном слое раствор внедрения¹⁸. Неизбежно возникающие при этом внутренние напряжения сжатия резко снижают величину адсорбционного эффекта облегчения деформации, как это было показано прямыми опытами Г. В. Карпенко¹⁹.

Таким образом, методические ошибки, допущенные Андраде как в подготовке испытательных образцов, так и в проведении опытов, привели к тому, что в этих опытах адсорбционный эффект был обнаружен лишь на окисленных образцах, тогда как неокисленные образцы, неправильно подготовленные и испытанные не в оптимальной области скоростей деформации, дали отрицательный результат.

Наличие довольно значительного адсорбционного эффекта при малых скоростях на монокристаллах кадмия, покрытых окисной плёнкой, следует объяснить влиянием самой окисной плёнки, но не в том смысле, как это понимается Андраде. Влияние окисной плёнки по В. Н. Рожанскому⁸ заключается в том, что её разрушение при деформировании монокристалла сопровождается образованием трещин, в тупиковых частях которых возникает концентрация напряжений. Ранее было установлено положительное влияние концентрации напряжений в поверхностном слое на величину адсорбционного эффекта²⁰.

Следовательно, поверхностно-активные вещества, проникая по образовавшимся в окисной плёнке трещинам к поверхности металла и адсорбируясь на этой поверхности, облегчают деформирование металла даже при малых скоростях растяжения в результате возникшего при растрескивании плёнки неоднородно-напряжённого состояния с концентрацией напряжений в тупиках трещин.

3. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ

В ряде работ, проведённых Е. К. Венстром в нашей лаборатории^{21, 22}, было показано, что при поляризации поверхности хрупких твёрдых тел, обладающих электронной проводимостью (пирит, графит), а также металлов (таллий, цинк, свинец, теллур) в водных растворах электролитов твёрдость H изменяется в зависимости от скачка потенциала φ на границе твёрдое тело — раствор аналогично поверхностному натяжению σ на поверхности ртути — раствор соответственно электрокапиллярным кривым $\sigma = \sigma(\varphi)$ (общее уравнение которых — $d\sigma/d\varphi = e_s$, где e_s — поверхностная плотность заряда) с характерным максимумом для незаряженной поверхности и спаданием H или σ при заряджении в обе стороны, независимо от знака заряда.

Влияние поверхностно-активных веществ на этот эффект также оказалось вполне подобным их влиянию на ход электрокапиллярной кривой. Это влияние состоит в понижении твёрдости, наиболее сильно выраженном в максимуме кривых $H = H(\varphi)$ и резко спадающем при заряджении поверхности.

Твёрдость в этих опытах измерялась видоизменённым методом Кузнецова по затуханию амплитуды колебаний маятника-диспергометра. Вследствие пластического характера деформаций металлов и их сравнительно малой твёрдости алмазные острия прибора были заменены стеклянными шариками диаметром 1—2 мм, опиравшимися на исследуемую твёрдую поверхность, смоченную раствором электролита. В качестве электролитов применялись 1,0 н.- и 0,1 н.-растворы NaCl, Na₂SO₄, NaCO₃ и KBr с подщелачиванием на катодной ветви кривой до 0,01 н. NaOH и с подкислением на анодной ветви до 0,01 н. H₂SO₄.

Результаты измерений на металлах представлены в сводной таблице IV.

Работы по исследованию электрокапиллярного эффекта на металлах были в дальнейшем продолжены В. К. Венстром на деформациях ползучести металлических монокристаллов⁵. Эти исследования представляют особый интерес в связи с появившимися в литературе работами, посвящёнными выяснению вопроса о роли окисных плёнок в адсорбционном эффекте облегчения деформаций.

Исследование влияния скачка потенциала и адсорбирующихся веществ на ползучесть монокристаллов олова и свинца проводилось путём снятия полных диаграмм растяжение — время $\epsilon = \epsilon(\tau)$ при постоянном напряжении $P = \text{const}$, лежащем ниже предела текучести. Электролитом служил 0,1 н.-раствор Na₂SO₄ (в случае олова с добавкой 0,01 н. H₂SO₄). Имевшиеся на поверхности металла свежие тонкие окисные плёнки восстанавливались сильной кратковременной катодной поляризацией ($\varphi = 3—5$ в) в ненапряжённом состоянии образца, после чего производилось его растяжение.

Потенциалы (в вольтах) электрокапиллярных максимумов твёрдости φ'_m (при $\partial H/\partial \varphi = 0$) и поверхностного натяжения относительно 1н. каломельного электрода

Вещество	φ'_m (по твёрдости) в растворах							φ_m (по поверхностному натяжению) 1н. Na ₂ SO ₄
	Na ₂ SO ₄		NaCl		NaCO ₃	NaOH	KBr	
	1н.	0,1н.	1н.	0,5н.	1н.	1н.	1н.	
Таллий	−0,96	−0,97	—	—	−0,97	—	−1,10	−1,03*) −0,93**)
Свинец	−0,84	—	−0,88	—	—	−0,83	—	−0,85*)
Цинк	−0,90	—	—	—	—	—	—	−0,93*)
Теллур	+0,28	—	+0,23	—	—	—	—	+0,22*)
Графит	—	—	—	−0,03	—	—	—	—

*) Значения φ_m перечислены по данным С. Карпачева и А. Стромберга²³ для поверхностного натяжения расплавленных металлов при температуре 420—450° (теллур при 550°) на границе с соляным расплавом, отнесённым к максимуму электрокапиллярной кривой ртути при 420°.

**) По А. Н. Фрумкину и А. Б. Городецкой²⁴ для $\sigma(\varphi)$ на границе амальгама 41,5% Тl/1н. Na₂SO₄.

Кислая среда ($pH=2,8$) исключала возможность повторного образования на олове фазовых окисных плёнок и устраняла воздействие на металл щёлочи, образующейся при поляризации; после снятия окисной плёнки среда практически не изменялась ($pH=2,85$). Специальные опыты показали, что в электролите величина деформации монокристаллов не изменяется по сравнению с растяжением в воде.

Величина эффекта воздействия активной среды оценивалась относительным увеличением деформации монокристаллов в этой среде (ε_a) по сравнению с деформацией (ε_0) в неактивной среде — электролите при некоторой определённой продолжительности растяжения (5 часов), т. е. величиной

$$\Delta\varepsilon\% = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \cdot 100 = f(\tau).$$

На рис. 11 представлена зависимость величины относительного удлинения ($\varepsilon\%$) монокристаллов свинца в процессе ползучести

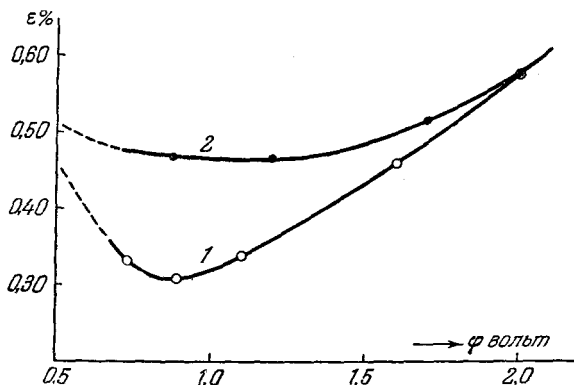


Рис. 11. Электрокапиллярные кривые облегчения деформации ползучести монокристаллов свинца (продолжительность опыта $\tau=5$ часов); ε — относительное удлинение в процентах; φ — потенциал поляризации в вольтах. Кривая 1 — в 0,1 н. растворе Na_2SO_4 ; кривая 2 — в 0,1 н. растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,07$ моль/л сульфанола.

от значения скачка потенциала (φ) в неактивной среде (водный раствор электролита 0,1 н. Na_2SO_4 , кривая 1) и в активной среде (тот же раствор электролита, содержащий анионоактивный смачиватель — гексадецилбензолсульфонат натрия $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{Na}$ — «сульфанол» в концентрации 0,070 моль/л, кривая 2). Ход этой зависимости находится в полном соответствии с общей закономерностью влияния плотности заряда поверхности металлов, полученной в опытах по твёрдости. Приведённые на рис. 11 кривые относятся к величинам ε , соответствующим растяжению монокристаллов в течение 5 часов, однако такие же кривые могут быть получены и для любой другой продолжительности опыта.

На рис. 12 приведены аналогичные кривые для монокристаллов олова в растворе того же электролита ($1,0 \text{ н. Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$) и с добавкой н.-пропилового спирта в концентрации $3,30 \text{ моль/л.}$

В отличие от полученных ранее электрокапиллярных кривых понижения твёрдости металлов, имевших максимум, здесь эффект облегчения деформаций выражается повышением скорости пластического течения металла, и потому кривые характеризуются наличием минимума. Как видно из рис. 11 и 12, положению минимумов кривых $\epsilon(\varphi)$, соответствующих незаряженной поверхности

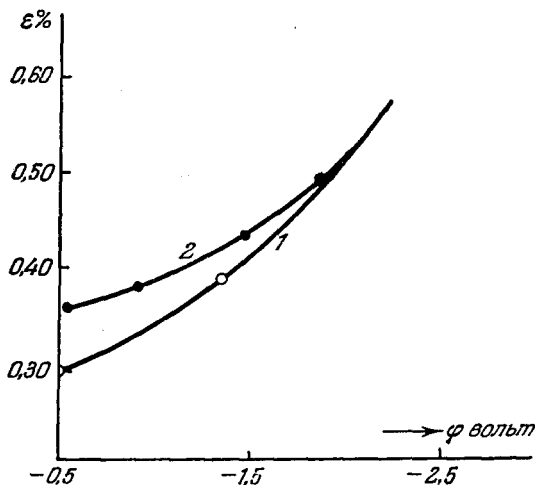


Рис. 12. Электрокапиллярные кривые облегчения деформации ползуемости монокристаллов олова (продолжительность опыта $\tau = 5$ часов); ϵ — относительное удлинение в процентах; φ — потенциал поляризации в вольтах. Кривая 1 — в $0,1 \text{ н.}$ растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$; кривая 2 — в $0,1 \text{ н.}$ растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ н. H}_2\text{SO}_4 + 3,3 \text{ моль/л. C}_3\text{H}_7\text{OH.}$

металлов, отвечают значения φ : для олова $\varphi = -0,52 \text{ в}$ и для свинца $\varphi = -0,88 \text{ в}$ (по отношению к нормальному каломельному электроду). Это последнее значение хорошо совпадает с тем значением потенциала, которое было получено ранее для максимума твёрдости свинца ($\varphi = -0,84 \text{ в}$).

Как и следовало ожидать, для исследованных металлов удаётся получить только катодные ветви кривых, так как в анодной области происходит образование поверхностных окислов, хотя для свинца кривая может быть несколько продолжена влево от минимума (на $\sim 0,2 \text{ в}$). Эффект влияния поверхностно-активных веществ, выражающийся в облегчении течения металлов, опять-таки, как ожидалось, оказался наиболее резко выраженным в минимуме кривых в области, близкой к нулевым точкам металлов. По мере увели-

чения поляризации, независимо от знака заряда, вправо и влево от минимума, эффект постепенно снижается и доходит практически до нуля при достаточно больших потенциалах. Этой характерной зависимости влияния на адсорбцию поверхностно-активных веществ электрического поля ионов, вытесняющего органические молекулы из поверхности раздела металл — раствор, отвечают кривые 2 на рис. 11 и 12, дающие в области минимума усечение с почти прямолинейным участком и далее сливающиеся с основными кри-

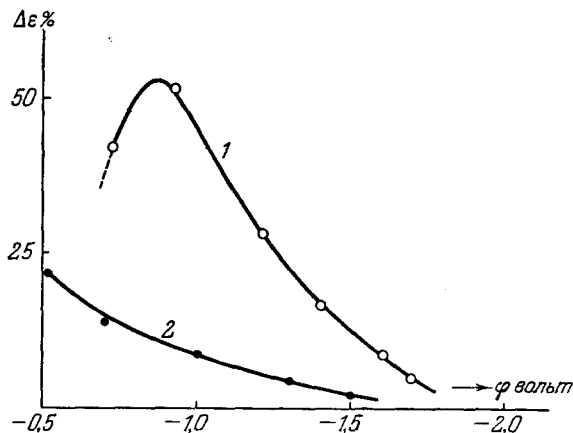


Рис. 13. Зависимость величины адсорбционного эффекта от потенциала поляризации для монокристаллов свинца (кривая 1) и олова (кривая 2).

выми (при $\varphi = -1,8$ в у олова и $\varphi = -2,0$ в у свинца). На рис. 13 представлена соответствующая зависимость величины адсорбционного эффекта от поляризации $\Delta\varepsilon = f(\tau)$ для обоих металлов.

Наличие адсорбционного эффекта на монокристаллах кадмия при полном удалении фазовых окисных плёнок с его поверхности было обнаружено В. С. Островским в условиях катодной поляризации образцов в растворе электролита⁹. На рис. 14 представлены результаты этих опытов. Электролитом служил 1 н. раствор KCl, слегка подкисленный соляной кислотой.

Стационарный потенциал кадмия в этих условиях оказался равным $-0,5$ в. Как видно из рис. 14, предел текучести монокристалла кадмия максимален в точке нулевого заряда (кривая 1) и уменьшается как при повышении, так и при понижении потенциала (точка нулевого заряда в этих опытах оказалась вблизи потенциала $-0,7$ в по отношению к нормальному водородному электроду).

В присутствии поверхностно-активных веществ (1%-ный раствор н.-бутилового спирта, кривая 2) имеет место уплощение электро-

капиллярной кривой в полном соответствии с общей теорией электрокапиллярных явлений. Максимальный адсорбционный эффект наблюдается в точке нулевого заряда и уменьшается при изменении потенциала в результате уменьшения адсорбции при зарядении поверхности.

Все эти результаты наглядно иллюстрируют адсорбционный характер наблюдаемых явлений.

В связи с изучением электрокапиллярного эффекта на металлах необходимо указать на интересную работу Пфютценрейтера и Мазинга¹¹, появившуюся прежде всего в связи с рассмотренными работами Е. К. Венстром, а также в связи с работами Андраде по механизму адсорбционного эффекта.

В работе указанных авторов был изучен электрокапиллярный эффект на некоторых поликристаллических металлах (свинец, цинк, серебро, золото, платина), из которых благородные металлы представляют особый интерес, так как они не имеют при обычных условиях фазовых окисных плёнок на своей поверхности.

Опыты ставились весьма тщательно, и полученные результаты находятся в полном соответствии с нашими данными.

В таблице V приводятся результаты опытов Пфютценрейтера и Мазинга.

В таблице V приводятся результаты опытов Пфютценрейтера и Мазинга.

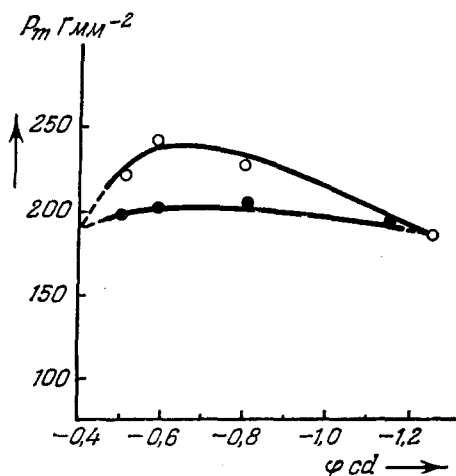


Рис. 14. Электрокапиллярные кривые облегчения деформации монокристаллов кадмия; P_m — величина предела текучести в г/мм^2 ; φ — потенциал поляризации в вольтах. Кривая 1 — в 1,0%-ном растворе KCl, слегка подкисленном соляной кислотой; кривая 2 — в том же растворе + 1,0% бутилового спирта.

Выводы, которые непосредственно вытекают из работы Е. К. Венстром, а также из работы Пфютценрейтера и Мазинга, находятся в полном противоречии с заключением Андраде и других авторов о том, что основная роль в адсорбционном эффекте облегчения деформаций металлов принадлежит поверхностным (окисным) плёнкам, которые под действием поверхностно-активных веществ в той или иной мере разрушаются, способствуя тем самым течению металла.

Этому противоречат следующие описанные выше факты:

1. Деформирование монокристаллов в работе Е. К. Венстром проводилось в условиях длительной катодной поляризации, что исключает возможность сохранения на поверхности металла фазовых

Таблица V

Условия опыта	Материал	Напряже- ние в кг/мм^2	Удлине- ние в % за 30 мин.	Среднее	Эффект в %
Воздух	свинец	0,8	3,70 3,88 4,00	3,86	—
В $\text{KCl } \varphi = -0,50 \text{ в}$	свинец	0,8	4,36 4,75 4,45	4,52	17,0
В $\text{KCl } \varphi = -1,35 \text{ в}$	свинец	0,8	6,50 6,59	6,35	64,5
На воздухе	цинк	0,32	4,75 1,88 4,50 2,87 2,73	3,55	—
В $\text{KCl } \varphi = -1,02 \text{ в}$	цинк	0,32	8,64 3,68 7,83 6,26 6,88	6,66	99,0
В $\text{KCl } \varphi = -1,45 \text{ в}$	цинк	0,32	14,61 9,10 11,27 12,01 10,11	11,42	241,0
На воздухе	серебро	7,6	6,07 8,42 8,76 7,28	7,63	—
В $\text{KNO}_3 \varphi = +0,22 \text{ в}$	серебро	7,6	8,90 9,50 9,32	9,24	20,8
В $\text{KNO}_3 \varphi = -0,85 \text{ в}$	серебро	7,6	12,00 9,9 10,9	10,93	43,3
На воздухе	золото	7,5	4,99 5,12 5,32	5,14	—
В $\text{KNO}_3 \varphi = +0,15 \text{ в}$	золото	7,5	5,49 5,47 5,53	5,49	6,8
В $\text{KNO}_3 \varphi = -1,00 \text{ в}$	золото	7,5	7,12	7,12	38,5
В $\text{KNO}_3 \varphi = +0,90 \text{ в}$	золото	7,5	6,19 7,42	6,81	32,5
На воздухе	платина	12,8	2,97 2,93	2,95	—
В KNO_3	платина	12,8	3,29 3,19	3,24	9,8
В $\text{KNO}_3 \varphi = -0,97 \text{ в}$	платина	12,8	3,97 3,97	3,97	34,6
В $\text{KNO}_3 \varphi = +1,00 \text{ в}$	платина	12,8	3,48 3,45	3,47	17,6

окисных плёнок. Типичные электрокапиллярные кривые могут быть получены только при условии отсутствия окисных плёнок.

2. Влияние поляризации, так же как и влияние поверхностно-активных веществ, проявляется в изменении скорости деформации монокристаллов сразу же непосредственно после изменения величины скачка потенциала или концентрации адсорбирующейся добавки.

3. Электрокапиллярный эффект наблюдается независимо от знака поляризации как в катодной, так и в анодной областях, что было установлено в работе Пфютценрейтера и Мазинга на золоте и платине.

Поэтому полученные данные по изучению электрокапиллярного эффекта и эффекта адсорбционного облегчения деформации металлов позволяют заключить, что оба эти эффекта локализованы на поверхности самого металла и не связаны с наличием на его поверхности окисных плёнок, хотя не подлежит сомнению, что наличие и толщина окисных плёнок может вызвать значительные изменения величины адсорбционного эффекта^{8, 10}.

В последней работе Г. Мазинга и его сотрудников¹², посвящённой адсорбционному эффекту на металлах, вновь убедительно показана несостоятельность точки зрения Андраде и других английских исследователей на природу взаимодействия деформируемого металла с окружающей средой, содержащей поверхностно-активные вещества.

В этой работе было исследовано влияние растворов типичных поверхностно-активных веществ в вазелиновом масле на ползучесть монокристаллов цинка и кадмия, а также поликристаллических проволок из цинка, олова и золота.

Авторы воспроизвели все ранее обнаруженные П. А. Ребиндером и его сотрудниками основные закономерности влияния поверхностно-активных веществ на пластическое течение моно- и поликристаллических металлов, показали наличие значительного эффекта на золоте, где, как известно, отсутствует фазовая окисная плёнка, и в результате тщательно проведённых исследований присоединились к даваемому П. А. Ребиндером объяснению этих эффектов.

4. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

Механические свойства поликристаллических металлов в значительной мере определяются их микроструктурой, т. е. средним размером зёрен, составляющих металл. Известно, что металлы с мелкокристаллической структурой обладают высокой сопротивляемостью внешним деформирующим усилиям, тогда как монокристаллы наиболее пластичны. В работах Т. А. Амфитеатровой и Б. Я. Ямпольского было установлено влияние микроструктуры поликристаллического металла на величину адсорбционного эффекта²³.

В этих работах влияние поверхностно-активных веществ на механические свойства металлов изучалось методом одноосного растяжения под действием малых постоянных напряжений (ползучесть). В качестве объектов исследования были выбраны медь и алюминий. Опыты проводились с образцами медной проволоки диаметром 0,5 и 2,0 мм из электролитической меди с содержанием 99,98% Cu и образцами алюминиевой проволоки диаметром 1,0 и 1,3 мм, содержащей 99,95% Al. Путём соответствующей термообработки были получены поликристаллические образцы с различной дисперсностью микроструктурных элементов, так, что средняя величина зерна менялась у разных образцов меди от 0,2 до 0,005 мм, а у алюминия — от 0,22 до 0,06 мм. Перед испытанием на ползучесть образцы подвергались предварительному растяжению (на 3% начальной длины) для придания им однородного первоначального упрочнения. Опыт показал, что этим достигалась удовлетворительная воспроизводимость результатов.

Диаграммы течения снимались при различных, но для данного опыта постоянных напряжениях. Однако величина напряжения во всех опытах оставалась значительно меньшей предела текучести деформируемых металлов. На рис. 15 представлена зависимость начальной скорости пластического течения меди от величины приложенного напряжения.

Прямолинейный ход этой зависимости указывает, что и в поликристаллических металлах существует некоторая начальная область пластичности, характеризующаяся наличием прямой пропорциональности между начальной скоростью течения V_0 и напряжением P . Однако в отличие от подобной закономерности для монокристаллических металлов на поликристаллах экстраполяция прямой $V_0 = f(P)$ до значения $V_0 = 0$ не приводит к началу координат, что соответствовало бы отсутствию предела ползучести P_0 , а отсекает на оси напряжений вполне определённый отрезок, который следует рассматривать как предел ползучести в данных условиях опыта. Как видно из рис. 15, в присутствии поверхностно-активных веществ предел ползучести смещается в сторону меньших напряжений.

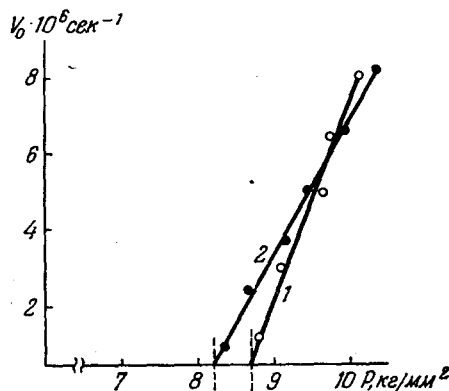


Рис. 15. Зависимость начальной скорости ползучести меди от величины приложенного напряжения. Кривая 1 — ползучесть на воздухе; кривая 2 — ползучесть в поверхностно-активной среде.

Специальными опытами были установлены оптимальные концентрации поверхностно-активных веществ, вызывающие наибольший адсорбционный эффект. Для бутилового спирта оптимальная концентрация в неполярном керосине (моль/л) оказалась 2,25, для гексилового — 0,75, октилового — 0,30, цетилового — 0,02, олеиновой кислоты — 0,02 и диоктилсульфосукцината натрия — 0,01.

За меру адсорбционного эффекта было принято относительное увеличение скорости течения образцов при растяжении в активной

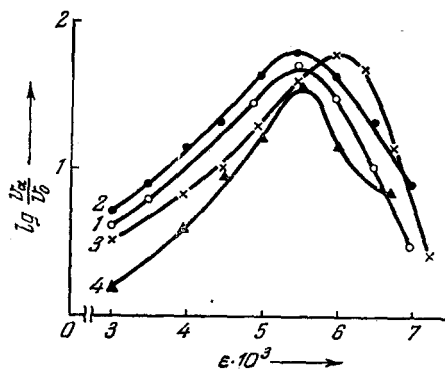


Рис. 16. Изменение относительной скорости течения медных проволок в активной и инактивной средах в зависимости от величины деформации.

среде в сравнении с инактивной. Зависимость относительных скоростей течения металла в активной (v_a) и инактивной (v_0) средах от величины деформации (ϵ), а именно зависимость $\ln(v_a/v_0) = f(\epsilon)$ для медных образцов представлена на рис. 16. Аналогичная зависимость имеет место также и для алюминия.

Наличие прямой пропорциональности между начальной скоростью деформации и напряжением, обнаруженной при малых напряжениях на поликристаллических образцах меди и алюминия,

позволила Т. А. Амфитеатровой и Б. Я. Ямпольскому применить к начальному участку кривой ползучести общую физическую схему³² этого процесса и рассчитать вязкость и коэффициент упрочнения. В таблице VI приведены эти значения.

Как видно из данных этой таблицы, деформирование в активной среде сопровождается снижением предела ползучести, уменьшением вязкости металла и некоторым уменьшением коэффициента упрочнения.

Опыты с образцами, обладающими различной дисперсностью микроструктуры, показали, что величина адсорбционного облегчения пластического течения как меди, так и алюминия существенно зависит от величины зёрен, составляющих поликристаллический образец. Эффект становится значительным, когда средняя величина зёрен составляет около 20% диаметра образца, оставаясь постоянным при дальнейшем росте зерна. На рис. 17 представлена зависимость величины адсорбционного эффекта для меди от безразмерного параметра $\delta = d/D$, где d — средняя величина зерна, а D — диаметр образца.

Таблица VI

 Медь ($P = 9,15 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, $t = 20^\circ$)

Среда	P_0 $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$v_0 \cdot 10^{-5}$ сек^{-1}	$\tau \cdot 10^{-11}$ пуаз	λ $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$
В воздухе и неполярном керосине	8,68	16	2,99	590
В растворе 2,25 моль/л бутилового спирта	8,26	53	1,58	535
В растворе 0,75 моль/л гексилового спирта	8,28	57	1,53	540
В растворе 0,02 моль/л цетилового спирта	8,30	49	1,73	540
В растворе 0,02 моль/л олеиновой кислоты	8,30	49	1,73	545
В растворе 0,01 моль/л диоктилсульфосукцината	8,26	56	1,52	530

Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на внешней поверхности металла, воздействуют в основном на зёрна, расположенные в поверхностном слое. Чем выше дисперсность зёрен, т. е. чем меньший относительный объём приходится на долю кристаллов, расположенных в поверхностном слое металла, тем менее чувствительным оказывается металл в целом к воздействию поверхностно-активных веществ в процессе ползучести.

Адсорбционный эффект облегчения деформаций приобретает важное значение в проблеме усталостной прочности. Можно было предположить, что в определённых условиях структура металла под влиянием знакопеременных усилий «рассматывается» значительно быстрее в адсорбционно-активных средах и что некоторые явления коррозионной усталости связаны с этим эффектом.

Влияние поверхностно-активных веществ на усталостную прочность стали впервые исследовал Ш. Я. Коровский²⁶. Исследование велось путём сравнения выносливости при одинаковых режимах

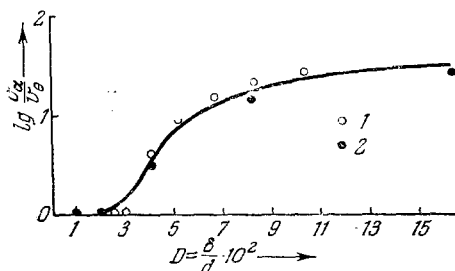


Рис. 17. Изменение величины адсорбционного эффекта в зависимости от относительных размеров зерна.

нагружения образцов, находящихся в неполярном растворителе (вазелиновом масле, очищенном перегонкой в вакууме) и в растворе поверхностно-активного вещества (0,2% олеиновой кислоты в вазелиновом масле).

В таблице VII представлена выносливость образцов нормализованной стали 40X, испытанной симметричным кручением на машине «Шенк» при частоте нагружений 1450 циклов в минуту. Рабочий диаметр образцов 14 мм. Испытания производились при напряжении $24,2 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, немного превосходящем предел выносливости.

Таблица VII

Выносливость (в миллионах циклов)

Окружающая среда	1-й образец	2-й образец	3-й образец	Средняя
Вазелиновое масло	1,64	1,73	1,60	1,66
Вазелиновое масло +0,2% олеиновой кислоты	0,62	0,59	0,50	0,70

В работе Ш. Я. Коровского было показано также, что наличие остаточных сжимающих напряжений в поверхностном слое металла резко снижает величину адсорбционного понижения усталостной прочности. Сжимающие напряжения создавались в образцах нормализованной стали 18ХНМА двумя методами: а) наклёпом в результате обдывания металлической дробью и б) азотированием. В обоих случаях адсорбционный эффект практически отсутствовал.

В дальнейшем исследования по адсорбционной усталости сталей были продолжены и значительно расширены Г. В. Карпенко^{27, 28, 29}. В этих работах были исследованы хромистая сталь 20X (перлит-ферритной структуры), сталь 40X в закалённом и отожжённом состоянии (мартенситная, трооститная и сорбитная структуры для закалённых сталей и перлит-ферритная структура для отожжённой стали), а также шарикоподшипниковая сталь ШХ-15 в закалённом состоянии (скрытокристаллический мартенсит + карбиды). В таблице VIII приведены результаты усталостных испытаний стали 40X в различных средах.

Из данных таблицы VIII видно, что среды II группы значительно снижают выносливость стали 40X, причём это снижение явно зависит от термообработки стали, например: снижение для мартенситной структуры достигает 83%, а для перлит-ферритной структуры — только 34%. Все среды III группы также вызвали довольно значительное снижение выносливости стали 40X, хотя

Таблица VIII

Значения предела усталости и коэффициента циклической прочности в данной среде β (в %) для термообработанной стали 40X в различных средах *)

Группы и № сред	Среда	Предел усталости σ_{-1} и коэффициент $\beta = \frac{\sigma_{-1} \text{ среда}}{\sigma_{-1} \text{ воздух}} \cdot 100\%$			
		мартенсит	троостит	сорбит	перлит-феррит
I	1 Воздух	77,5 $\beta = 100$	88,3 $\beta = 100$	52,4 $\beta = 100$	31,4 $\beta = 100$
	2 Вазелиновое масло	—	88,3 $\beta = 100$	—	—
II	3 Вода	13 $\beta = 17$	38,4 $\beta = 43,5$	23 $\beta = 46$	20,4 $\beta = 66$
	4 Вода +1% сапонины	—	—	15,7 $\beta = 31$	—
III	5 Масло «МС» + +0,2% $C_{17}H_{33}COOH$	67 $\beta = 87$	78,2 $\beta = 88,5$	42,1 $\beta = 80$	25,5 $\beta = 81,5$
	6 Вазелиновое масло +0,1% $C_{16}H_{33}OH$	—	83,2 $\beta = 94,3$	—	—

*) Предел усталости определялся: для воздуха при $N = 5 \cdot 10^6$ циклов нагружений, для углеводородистых сред при $N = 10^7$; для сред II группы, а также раствора изоамилового спирта при $N = 2 \cdot 10^7$. Частота $n = 3000$ циклов/мин.

и меньшее, чем коррозионная среда. Аналогичные результаты получены также для сталей 20X и 30X-15.

В работах Г. В. Карпенко подробно было изучено влияние различных факторов — структуры стали, частоты изменений циклической нагрузки, масштабного фактора и др. — на адсорбционную и коррозионную усталость сталей.

Усталостная прочность сталей в присутствии поверхностно-активных веществ снижается на 15—25%, причём на кривых зависимости числа циклов от нагружения явно выражен предел усталости в отличие от такого же рода кривых, снятых в коррозионных средах, где этот предел отсутствует. Обнаруженная Г. В. Карпенко зависимость величины адсорбционного эффекта от частоты циклического нагружения имеет принципиально тот же характер, что и зависимость этой величины от скорости деформации.

ции, установленная ранее на металлических монокристаллах³⁰. Как при очень малых, так и при очень больших ($\sim 10\,000\text{ мин}^{-1}$) частотах поверхностно-активные вещества практически перестают действовать, и максимум адсорбционного эффекта наблюдается в некоторой области средних частот нагружения ($1500\text{—}3000\text{ мин}^{-1}$).

Следует указать на один из основных результатов работы Г. В. Карпенко, тесно связанный с общим механизмом воздействия окружающей среды на деформируемый металл. В многочисленных и тщательно поставленных опытах Карпенко показал, что понижение предела усталости в коррозионно-активной среде всегда может быть расчленено на две составляющие. Первая из них, проявляющаяся на ранних стадиях усталости, связана с чисто адсорбционным воздействием среды на металл. Она может быть выделена из суммарного эффекта адсорбционного и коррозионного воздействия методом протектирования или ингибиторной защиты. Вторая составляющая связана уже только с коррозионным действием среды, и главной характерной особенностью её является то, что величина этой составляющей непрерывно растёт вместе с временем пребывания металла в коррозионной среде.

Известная ограниченность существующих теорий коррозионной усталости, даже наиболее передовых, связана с тем чрезвычайно существенным обстоятельством, что все эти теории полностью игнорируют адсорбционные явления, безусловно имеющие место и при коррозионных процессах, и объясняют коррозионную усталость только чисто химическими и электрохимическими явлениями. Такой подход к решению проблемы коррозионной усталости в настоящее время, когда имеется уже достаточно обширный экспериментальный материал, указывающий на важную роль адсорбционных явлений в снижении усталостной прочности металлов, является односторонним и не может претендовать на решение указанной проблемы.

Правильный подход к решению этой проблемы должен учитывать как коррозионные явления, так и адсорбционные, имеющие место также и в коррозионно-активных средах.

Ни один коррозионный процесс, протекающий на поверхности металла, не может быть осуществлён без предшествовавшего ему процесса адсорбции. Каждая коррозионная среда прежде всего является средой поверхностно-активной в смысле адсорбционного воздействия на механические свойства металла. Следовательно, на первом этапе воздействия коррозионной среды на усталостную прочность металла осуществляется адсорбционный эффект этого воздействия, заключающийся в снижении предела усталости в результате роста числа сдвигов, снижения предела текучести и облегчения образования микротрещин усталости. И лишь на следующих этапах, когда коррозионная среда проникает в эти микротрещины и накапливает в них продукты коррозии, объём

которых, как правило, превышает объём металла, адсорбционные явления уступают место чисто коррозионным явлениям.

Коррозия, вызывая дополнительные напряжения внутри трещин в результате расклинивающего действия продуктов коррозии, способствует дальнейшему развитию усталостных трещин. Количество продуктов коррозии увеличивается со временем и зависит от агрессивности среды, с одной стороны, и коррозионной стойкости металла, с другой. Интенсивность коррозионного процесса внутри трещин со временем снижается, т. е. снижается интенсивность роста коррозионных напряжений, а вместе с нею и интенсивность снижения выносливости.

Коррозионные напряжения как раз и представляют собой фактор снижения выносливости в коррозионной среде, который зависит от времени пребывания в этой среде циклически нагруженной детали.

Адсорбционно-усталостные явления всегда готовят почву для протекания коррозионного процесса. Коррозионный процесс происходит либо в образовавшихся трещинах адсорбционной усталости, либо в раскрывшихся под влиянием адсорбционно-усталостных явлений ультрамикротрещинах в разупрочнённых местах металла. Таким образом, коррозионной усталостью является электрохимический процесс, протекающий при циклическом нагружении металла, структура которого уже расшатана адсорбционно-усталостным процессом.

Итак, при коррозионной усталости всегда имеют место два процесса: первичный, — заключающийся в адсорбционном облегчении образования микротрещин под влиянием циклической нагрузки, и вторичный — собственно коррозионный процесс (электрохимическая коррозия) внутри уже образовавшихся трещин, который способствует их дальнейшему росту. В связи с этим изложенный механизм коррозионной усталости может быть назван адсорбционно-электрохимическим.

Адсорбционное понижение усталостной прочности является универсальным эффектом, свойственным всем поверхностно-активным средам, в том числе и коррозионным. В том случае, когда среда не является коррозионно-активной, наблюдается только адсорбционный эффект снижения усталостной прочности, не связанной с каким-либо химическим или электрохимическим воздействием среды на деформируемый металл. В противном случае наряду с адсорбционным воздействием появляется и с течением времени всё более и более нарастает коррозионное воздействие, которое при достаточно длительных испытаниях может значительно превзойти величину адсорбционного эффекта.

Такое понимание явлений коррозионной усталости, повидимому, может быть распространено и на другие виды напряжённого состояния, возникающего в металле при его деформировании

в коррозионно-активных средах. Вместе с тем такая точка зрения сближает две ранее не соприкасавшиеся области явлений, связанные с адсорбционным и коррозионным воздействием окружающей среды на деформируемый металл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, *Zeits. Phys.* **72**, 91 (1931).
2. П. А. Ребиндер, Юбил. сб. АН СССР **1**, 137 (1947).
3. А. П. Александров, С. Н. Журков, Явления хрупкого разрыва, ГТИ, 1933.
4. E. Chalmers, *Proc. Roy. Soc.* **156**, 427 (1936).
5. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, 3 (1953).
6. П. А. Ребиндер, Сб. Новые методы физико-химических исследований, Изд. АН СССР, 1950.
7. А. Б. Таубман, *ЖФХ* **10** (1934).
8. В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН **91**, 1 (1953).
9. В. С. Островский, В. И. Лихтман, ДАН **96**, 2 (1954).
10. Л. А. Кочанова, Б. Я. Ямпольский, ДАН **91**, 3 (1953).
11. A. Pfützenreuter, G. Masing, *Zeits. Metallkunde* **42**, 361 (1951).
12. W. Klinkenberg, K. Lucke, G. Masing, *Zeits. Metallkunde* **44**, 362 (1953).
13. E. Andrade, *Nature* **164**, 563 (1949).
14. E. Andrade, R. Randall, *Nature* **164**, 1127 (1950).
15. R. Roscoe, *Phil. Mag.* **21**, 399 (1936).
16. R. King, *Nature* **169**, 543 (1952).
17. В. И. Лихтман, В. С. Островский, ДАН **93**, 1 (1953).
18. Smekal, *Handb. d. Phys. u. Techn. Mech.* **4/2**, 116 (1931).
19. Г. В. Карпенко, ДАН **73**, 5 (1950).
20. В. И. Лихтман, Е. К. Венстрем, ДАН **66**, 5 (1949).
21. Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер, *ЖФХ* **19**, 1 (1945).
22. Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер, *ЖФХ* **12** (1952).
23. С. Карпачев, А. Стромберг, *Acta physicoch. URSS* **12** (1940).
24. А. Н. Фрумкин, А. Б. Городецкая, *Zeits. Phys. Chem.* **136** (1928).
25. Т. А. Амфитеатрова, Б. Я. Ямпольский, ДАН **82**, 5 (1952).
26. Ш. Я. Коровский, ДАН **59**, 8 (1948).
27. Г. В. Карпенко, ДАН **77**, 5 (1951).
28. Г. В. Карпенко, ДАН **74**, 1 (1950).
29. Г. В. Карпенко, ДАН **73**, 6 (1950).
30. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Л. П. Янова, ДАН **56**, 8 (1947).
31. К. Д. Кузнецов, Физика твёрдого тела, т. 4, Томск, 1947.
32. В. И. Лихтман, ДАН **72**, 6 (1950).