

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик П. А. РЕБИНДЕР и В. И. ЛИХТМАН

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

В предыдущих работах нашей лаборатории ⁽¹⁾ было установлено, что упругие и пластические деформации твердых тел облегчаются под влиянием адсорбции из внешней среды. Система дефектов — слабых мест — даже в наиболее хорошо образованных кристаллах создает зародыши, на которых, начиная с самых малых деформаций, развиваются микрощели. Их вероятнейшие размеры непрерывно нарастают с величиной деформации. В объемно-напряженном состоянии тела эти микрощели имеют клиновидный или линзоподобный характер и характеризуются вполне раскрытыми участками поверхности — устьев — и тупиками, в которых щель сохраняет зародышевый характер. В отличие от эллипсоидальных щелей Гриффитса, такие реальные щели заканчиваются в тупиках как бы острым лезвием с весьма большой кривизной — с радиусом кривизны порядка нормальной константы решетки.

Поверхностная энергия в таких щелях нарастает достаточно резко от нуля до нормальной величины с увеличением зазора от тупика к устью, соответствующему вполне раскрытой, т. е. внешней поверхности раздела. После снятия деформирующих усилий (разгрузки) все микрощели, имеющие „тупики“ внутри тела, обратимо смыкаются от тупика к устью под влиянием собственных молекулярных сил сцепления, действующих в кристаллической решетке.

При введении в окружающую среду поверхностно-активных веществ адсорбция их молекул свободно происходит на внешних поверхностях тела и на вполне раскрытых участках поверхности в устьях микрощелей, образующихся при деформации. Адсорбирующиеся молекулы проникают и далее в глубь микрощели в процессе двумерной миграции по ее обеим поверхностям, понижая поверхностное натяжение на величину $\sigma_0 - \sigma_p = P_s$, определяющую двумерное давление. Такое проникновение происходит до критического зазора микрощели, соответствующего возникновению стерического препятствия — удвоенному диаметру адсорбирующихся молекул. В этом месте в каждой микрощели образуется линейная граница распространения адсорбционного слоя — своеобразный барьер, на каждую единицу длины которого действует двумерное давление ($P_s = \sigma_0 - \sigma_p$) в сторону дальнейшего продвижения барьера в глубь микрощели, способствуя, таким образом, развитию микрощелей и нарастанию деформации при постоянстве внешних усилий. Это эквивалентно увеличению внешнего усилия F на величину ΔF , заменяющую собой действие адсорбционных слоев и как бы являющуюся их механическим эквивалентом. При адсорбции из смачивающей жидкой среды жидкость проникает в устья микрощелей под влиянием капиллярного давления, однако с мениска отрываются молекулы наиболее поверхностно-активного компонента, мигрирующие впереди и покрыва-

вающие поверхности щели со значительно большей скоростью, чем скорость всасывания жидкости в целом, испытывающей вязкое сопротивление. В части микрощели, заполненной жидкостью (вблизи устья), тонкая пленка жидкости может производить дополнительное расклинивающее давление, являющееся мерой лиофильности твердого тела, его сродства к данной жидкости, а потому могущее усиливаться при адсорбции в результате соответствующей ориентации адсорбционного слоя. Как известно, наличие такого расклинивающего давления было непосредственно установлено в опытах Б. В. Дерягина и его сотрудников, например между двумя плоско-параллельными пластинками с изменяющимся зазором, помещенными в данную жидкость (6).

Однако такое расклинивающее давление в устьях обычно, повидимому, значительно меньше двумерного давления у передней границы адсорбционного слоя. После разгрузки деформированного тела в процессе самопроизвольного смыкания щелей под действием собственных сил сцепления адсорбционные слои и пленки жидкости выталкиваются из щелей. Если процессы развития и обратного смыкания микрощелей в отсутствие адсорбирующихся веществ протекают весьма быстро, вызывая лишь очень слабо выраженное упругое последствие, то в присутствии адсорбционных слоев явления последствия нагрузки и разгрузки становятся ярко выраженными и даже своеобразными явлениями, иногда превышая величины начальных упругих деформаций (5).

Нами уже указывалось (7), что, кроме облегчения развития каждой отдельной микрощели под влиянием проникновения в нее адсорбционных слоев, эффект адсорбционного облегчения деформаций обусловлен и увеличением числа микрощелей, развивающихся на единицу объема деформируемого тела.

Картина, наблюдаемая при пластических деформациях, отличается лишь тем, что смыкание микрощелей в решетке после сдвига происходит, так сказать, по новым местам и, следовательно, не обязательно после разгрузки, а также и в самом процессе деформации, например при пластическом течении с определенной скоростью, как это нами будет подробнее изложено в дальнейшем.

Наибольший интерес представляет исследование адсорбционного эффекта облегчения деформаций на отдельных кристаллах, а по отношению к пластическим деформациям — на металлических монокристаллах. Такие исследования ведутся в нашей лаборатории на монокристаллах олова, цинка, свинца и алюминия. На них удастся с особенной ясностью установить основные закономерности влияния поверхностно-активных веществ на механизм пластического течения.

Монокристаллы олова высокой чистоты получались по методу П. Л. Капицы диаметром от 0,8 до 1 мм. Для получения более однородной воспроизводимой поверхности они протравливались в слабой соляной кислоте. Для описываемых опытов выбирались только монокристаллы, ориентация плоскостей скольжения которых была близка к оптимальной и соответствовала углам χ около 45° (2). Для правильного сопоставления, во избежание ошибок, каждый монокристалл разрезался на 3—4 образца длиной около 30 мм каждый. Полные диаграммы растяжение — напряжение измерялись на приборе типа Поляни с постоянной скоростью относительного удлинения $V = \frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{100}{l_0} \frac{dl}{d\tau} = 4,8\% \text{ мин}^{-1}$. Растягивающее усилие измерялось по стреле прогиба жесткой стальной пластинки посредством двойного оптического рычага.

Относительное удлинение определялось по скорости вращения направляющего винта прибора, вращаемого от электромотора через редуктор, с поправкой на деформацию динамометрической пластинки, т. е. на смещение верхнего зажима.

Во избежание искажающих напряжений в зажимах образцы по 10 мм с каждого конца заглавливались сплавом Вуда в специальные стеклянные трубки с оттянутыми кончиками, которые и закреплялись в зажимах прибора. Предварительно было установлено, что диаграммы растяжения в воздухе и в неполярном вазелиновом масле, т. е. чисто углеводородной жидкости, тщательно очищенной от поверхностно-активных примесей, полностью совпадают. Затем было проведено исследование влияния добавок весьма чистой олеиновой кислоты

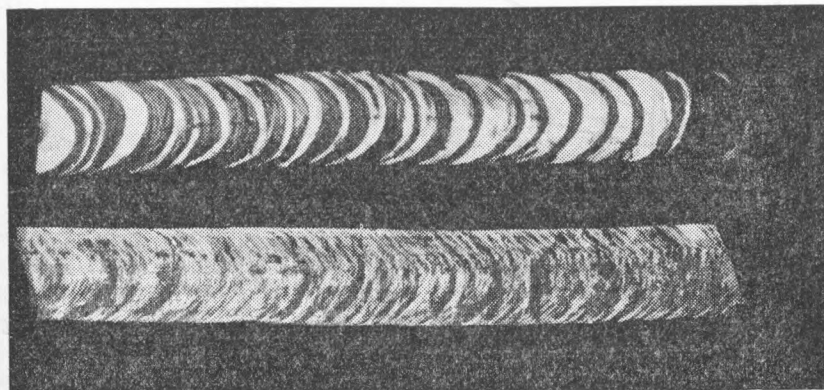


Рис. 1

к неполярному вазелиновому маслу в различных концентрациях на диаграмму растяжения вплоть до значительных удлинений до $\epsilon = 200-300\%$.

Для изучения характерных поверхностных структур, возникающих при пластическом растяжении монокристаллов, нами совместно с Фотокинолабораторией АН СССР (С. Ю. Чураковский) был применен метод ускоренной микрокиносъемки (64 кадра в 1 сек.) в отраженном свете с помощью металломикроскопа, что дало возможность зарегистрировать весь процесс возникновения пластического течения монокристалла как в неактивной, так и в активной среде. Такой метод исследования позволил нам установить, что уже на начальных стадиях деформации в присутствии поверхностно-активных веществ появляется весьма тонкая структура пачек скольжения толщиной порядка 1μ , т. е. значительно меньше, чем при тех же условиях скорости растяжения в неактивной среде, когда толщина пачек скольжения составляет в среднем 52μ , причем в условиях значительного разброса этой величины вовсе отсутствуют весьма тонкие пачки скольжения, так что вся картина, обнаруживаемая микрокиносъемкой, вполне соответствует классической модели скошенной „стопки монет“ Поляни (рис. 1). Таким образом, действие поверхностно-активных веществ становится видимым в прямом смысле этого слова, причем адсорбционные слои, проникая в микрощели и создавая добавочные раздвигающие усилия, заставляют при действии внешнего деформирующего усилия работать те плоскости скольжения, которые в обычных условиях, т. е. в воздухе или вообще в неактивной среде, не получают развития.

На рис. 2 представлены полные диаграммы растяжения монокристаллов олова в вазелиновом масле с различным содержанием олеиновой кислоты. Эти диаграммы $P = F/S_0 = f(\epsilon)$, прежде всего, устанавливают понижение предела текучести (в $\Gamma/\text{мм}^2$) почти в 2 раза под влиянием адсорбирующегося вещества — с 254 до $132\Gamma/\text{мм}^2$ (при 0,2% олеиновой кислоты). С этим связано и соответствующее понижение

„модуля“ $\overline{dP}/d\varepsilon = P/\varepsilon$, отвечающего начальной стадии пластической деформации. В дальнейшем нами было непосредственно доказано облегчение деформации монокристаллов под влиянием поверхностно-активных веществ и в этой области. Относительное удлинение, соответствующее пределу текучести, составляет около $\varepsilon_m \sim 1\%$ и в этих условиях мало чувствительно к действию поверхностно-активных веществ.

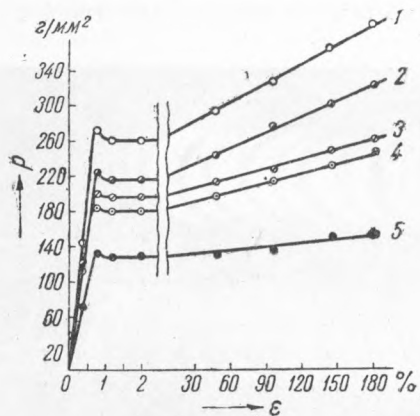


Рис. 2. 1 — вазелиновое масло, 2 — 0,1% олеиновой кислоты, 3 — 1% олеиновой кислоты, 4 — 0,5% олеиновой кислоты, 5 — 0,02% олеиновой кислоты

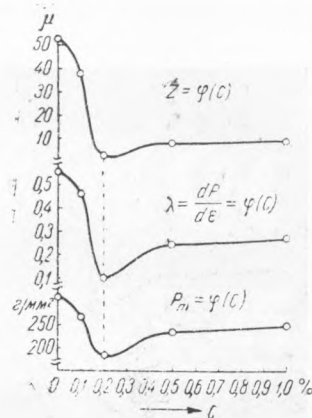


Рис. 3

В области значительных удлинений действие адсорбирующихся веществ проявляется в значительном понижении коэффициента упрочнения (в 5—6 раз).

Все три эффекта действия адсорбирующегося вещества — понижение предела текучести, изменение пачек скольжения и понижение коэффициента упрочнения — обнаруживают общую зависимость от концентрации олеиновой кислоты (рис. 3). Относительно наиболее сильные действия адсорбирующихся веществ наблюдаются в области весьма малых концентраций. При $c_m = 0,2\%$ все перечисленные эффекты достигают максимального значения, и при дальнейшем повышении концентрации эффекты вновь уменьшаются, что в той или иной степени связано с агрегированием молекул поверхностно-активного вещества в растворе — в углеводородной среде за счет связи, возникающей между их полярными группами. Интересно отметить, что концентрация максимума эффекта вполне совпадает с соответствующим значением для поликристаллических образцов олова, свинца и меди в предыдущей работе П. А. Ребиндера и Е. К. Венстрем⁽³⁾ и соответствует равновесной концентрации насыщения адсорбционного слоя, зависящей, главным образом, не от природы металла, а от поверхностно-активного вещества (c_m , в соответствии с правилом Траубе, сильно убывает с удлинением углеводородной цепи в гомологическом ряду).

Поступило
24 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **32**, № 2 (1941). ² В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН, **32**, № 2 (1941). ³ П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Изв. АН СССР, сер. физ., № 5 (1937). ⁴ П. А. Ребиндер и Г. И. Логгинов, ДАН, **30**, 6 (1941). ⁵ П. А. Ребиндер, Новые физико-химические явления в процессах деформации и обработки твердых тел, Тр. июльск. сессии АН СССР, 1946. ⁶ Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОХН, 5 (1936). ⁷ П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер и К. Ф. Жигач, Понизители твердости в бурении, Изд. АН СССР, 1944; П. А. Ребиндер, Вестник АН СССР, № 8—9, 5 (1940).