

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОПЫТА НА АДСОРБЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ
ОБЛЕГЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ**

В нашей лаборатории был обнаружен и подробно исследован эффект облегчения деформаций твердых тел различной природы под влиянием адсорбирующихся веществ (1). В применении к процессам механической обработки металлов, а также к явлениям усталости, ползучести и износа, эти работы показали, что адсорбирующиеся вещества из окружающей среды принимают участие в деформации металла, облегчая и ускоряя этот процесс вследствие проникновения адсорбционных слоев в устья поверхностных микрощелей, развивающихся в процессе деформации на основе слабых мест — дефектов кристаллической решетки (2). Закономерности такого адсорбционного воздействия на процессы деформации металлов представляют большое практическое значение и научный интерес.

Изучение этих закономерностей в их наиболее простом виде возможно лишь на металлических монокристаллах, пластические деформации которых подчиняются простейшим кристаллографическим законам, не осложненным особенностями, свойственными зернистому (кристаллитному) сложению обычных поликристаллических металлов. Вместе с тем необходимо подчеркнуть и те особые трудности, которые возникают при изучении адсорбционных эффектов в условиях простого растяжения, особенно на монокристаллах. При деформации поликристаллического металла имеется множество отдельных зерен, которые находятся в оптимальных условиях в смысле подготовки их к адсорбционному воздействию. Действительно, при всех лабораторных исследованиях такого воздействия на процессы тонкого резания металлов (3) эффекты, сводящиеся к прямому облегчению пластической деформации под влиянием малых добавок поверхностно-активных веществ, получаются весьма значительными и во всех случаях прекрасно воспроизводимыми (4). В случае же монокристаллов изучается элементарный акт адсорбционного воздействия на деформацию одного отдельно взятого зерна, и необходимым условием получения правильных, воспроизводимых результатов является особая тщательность и продуманность в постановке опыта и определения оптимальных условий. Уже в первых наших работах по растяжению монокристаллов, полученных, как обычно, на воздухе, указывалось (5), что важным условием получения воспроизводимых результатов является правильная подготовка поверхности кристалла травлением. Так, монокристаллы олова подготавливаются травлением в азотной или соляной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой и просушиванием. Повидимому, оксидная пленка, образующаяся на поверхности металлического кристалла при правильном травлении, наиболее легко разрывается уже при весьма малых удлинениях или с самого начала

деформирования является проницаемой для поверхностно-активных веществ. По предварительным опытам Б. М. Масленникова в нашей лаборатории по растяжению монокристаллов в высоком вакууме, присутствие свободного кислорода в окружающей среде не оказывает заметного влияния на процесс деформации. Это связано, повидимому, с значительной медленностью химической адсорбции и миграции кислорода по сравнению с адсорбцией и миграцией поверхностно-активных веществ на чистых металлических поверхностях, развивающихся при деформации в микрощелях

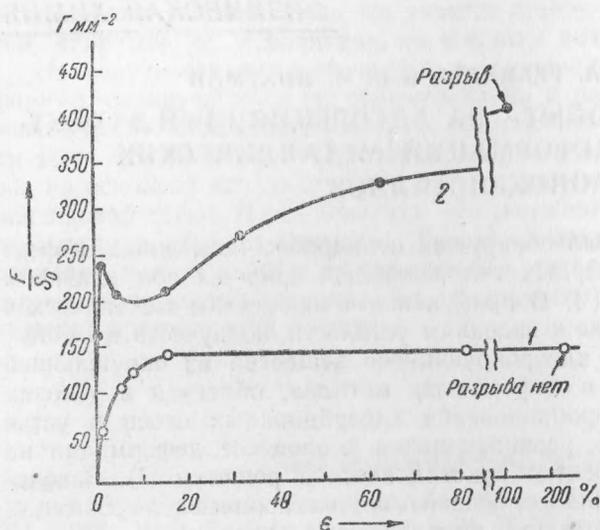


Рис. 1. Кривые напряжение — удлинение при растяжении монокристаллов олова (Sn спектрально чистое) длиной 40 мм, диаметром 0,5 мм, $\chi_0=63^\circ$, $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \text{const} \approx 10\% \text{ мин.}^{-1}$, $t=20^\circ \text{ С}$. 1 — в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.), 2 — в насыщенном паре *n*-бутилового спирта

Дальнейшие наши работы установили, что для создания оптимальных условий обнаружения адсорбционного эффекта на монокристаллах, кроме определенной начальной ориентации (для олова ⁽⁶⁾ соответствующей углу $\chi_0 \approx 45^\circ$) при растяжении с постоянной заданной скоростью весьма важен выбор некоторой оптимальной скорости деформации ⁽⁷⁾, которая резко зависит от природы металла и температуры опыта. Для монокристаллов олова диаметром 0,5—1 мм при комнатной температуре этот интервал скорости лежит около 5—10% мин.⁻¹ и при повышении температуры

перемещается в сторону больших скоростей, что хорошо согласуется с объяснением ⁽⁷⁾ этого явления, сводящимся к тому, что при меньших скоростях самопроизвольное смыкание микрощелей («отдых») при спадах напряжения после каждой ступеньки элементарного сдвига преобладает над развитием микрощелей, а при больших скоростях процесс деформации идет в целом настолько быстро, что адсорбционное воздействие не успевает проявиться.

Таким образом, при растяжении монокристаллов с постоянной скоростью адсорбционный эффект, выраженный, как мы показали ⁽⁸⁾, в значительном понижении предела текучести, понижении упрочнения, резком измельчении пачек скольжения и понижении электропроводности кристалла, деформируемого в активной среде, вполне воспроизводимо наблюдается при правильной подготовке поверхности кристалла и при оптимальном режиме деформирования.

В связи с этим следует упомянуть работу, недавно опубликованную в «Nature» ⁽⁹⁾, в которой излагается неудачная попытка воспроизвести полученные нами результаты. Статья основывается на наших работах 1941 г. ^(5, 6), полностью игнорируя все наши последующие публикации в «Докладах Академии наук СССР» за 1947—48 гг. Указанная статья Кимслея отличается непродуманностью опытов и чисто формальным их проведением. Контрольные опыты были проведены в вазелиновом масле без определения степени его очистки, повидимому с наличием полярных

примесей. Поверхность монокристаллов олова, травилась неправильно и опыты проводились не при оптимальной скорости удлинения, которая была установлена нами около 5% мин.⁻¹, а при скоростях, в 20 раз меньших ($0,2-0,35\%$ мин.⁻¹). Особенно же удивительно то обстоятельство, что предел текучести, приводимый в этой статье, составляет $120-130$ Г·мм⁻², т. е. совпадает с нашим значением в адсорбционно-активной среде и почти вдвое ниже нашего значения в неполярном вазелиновом масле или на воздухе, кстати хорошо совпадающего с известным результатом из работ школы Поляни — около 230 Г·мм⁻². Работа Обината и Шмида (10), в которой приводится это значение, цитируется Кимслеем без всякого указания на противоречие с его собственными данными.

В настоящее время нам удалось продвинуться значительно дальше в исследовании закономерностей адсорбционных

эффектов на металлических монокристаллах. Прежде всего, Б. М. Масленников при растяжении монокристаллов в вакууме с постоянной скоростью показал, что ярко выраженные адсорбционные эффекты на монокристаллах олова, свинца, цинка и алюминия под влиянием паров бутилового и гептилового спирта (рис. 1) наблюдаются и без какой-либо предварительной подготовки поверхности (без травления кристалла, полученного, как обычно, на воздухе, но деформируемого в отсутствие кислорода).

С другой стороны, в последнее время мы показали, что для исследования адсорбционных эффектов облегчения деформаций монокристаллов целесообразнее применять не метод растяжения с постоянной скоростью, а значительно более универсальный метод «ползучести», т. е. течения монокристалла под постоянной нагрузкой, примененный нами еще в первых наших работах (1, 5). При этом облегчение деформации под влиянием адсорбции оказывается еще значительно более резко выраженным, причем эффект

обнаруживается в широком интервале нагрузок (начальных растягивающих напряжений) и не связан с оптимальной скоростью деформации. Это объясняется, очевидно, тем, что при постоянно действующем напряжении (в области сравнительно малых удлинений) процесс самопроиз-

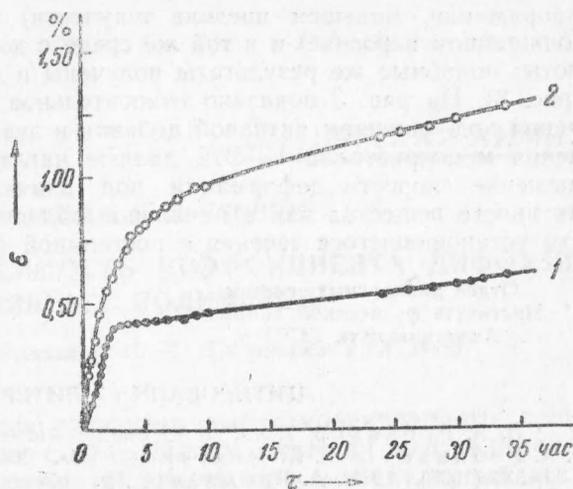


Рис. 2. Кривые ползучести монокристаллов олова, длина 25 мм, диаметр 0,7 мм, при $P = \text{const} = 150$ Г·мм⁻² в неполярном керосине (1) и в той же жидкости с добавкой 0,2% олеиновой кислоты (2)

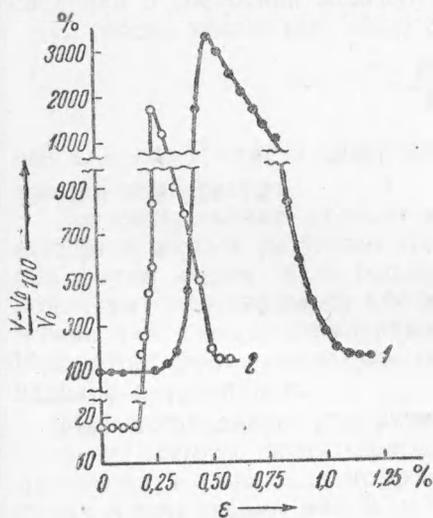


Рис. 3. Относительное увеличение скорости ползучести монокристаллов олова (см. рис. 2) в активной среде: 1—0,2% олеиновой кислоты, 2—0,3% цетилового спирта в неполярном керосине

вольного смыкания микрощелей не может иметь места даже при малых скоростях деформации.

На рис. 2 приведены результаты измерений Е. К. Венстрем для ползучести монокристалла олова, нормально травленного (при постоянном напряжении, меньшем предела текучести) в неполярном углеводороде (очищенном керосине) и в той же среде с добавкой 0,2% олеиновой кислоты; подобные же результаты получены и для 0,3% цетилового спирта (рис. 3). На рис. 3 показано относительное возрастание скорости удлинения под влиянием активной добавки в зависимости от величины удлинения монокристалла ϵ . Эти данные наглядно показывают резкое повышение скорости деформации под влиянием добавки поверхностно-активного вещества как в начальной области упрочнения, так и в области установившегося течения с постоянной (наименьшей) скоростью.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде физиков, М., 1928; ЖТФ, 2, 726 (1932).
П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Изв. ОМОН АН СССР, сер. физ., вып. 4—5, 531 (1937). ² П. А. Ребиндер, Тр. июльской сессии АН СССР, М.—Л.; Юбил. сб. АН СССР к XXX-летию великой Октябрьской революции, 1, 533, М.—Л., 1947. ³ П. А. Ребиндер и Н. Н. Петрова, Сб. Трение и износ в машинах, 1, 484, 1939; 2, 1940; Н. А. Плетенева и П. А. Ребиндер, ДАН, 62, № 4 (1948); Н. А. Плетенева, Л. А. Шрейнер и П. А. Ребиндер, ДАН, 62, № 5 (1948). ⁴ Г. И. Епифанов и П. А. Ребиндер, ДАН, 66, № 4 (1949); Г. И. Епифанов, П. А. Ребиндер и Л. А. Шрейнер, ДАН, 66, № 5 (1949). ⁵ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман и Б. М. Масленников, ДАН, 32, № 2 (1941). ⁶ В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН, 32, № 2 (1941). ⁷ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер и Л. П. Янова, ДАН, 56, № 7 (1947). ⁸ П. А. Ребиндер и В. И. Лихтман, ДАН, 56, № 7 (1947). ⁹ D. S. Kemsley, Nature, 163, № 4141, 404 (1949). ¹⁰ T. Obinata u. E. Schmid, Zs. Phys., 82, 224 (1933).