

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. РОЖАНСКИЙ и академик П. А. РЕБИНДЕР

**ВЛИЯНИЕ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА ЭФФЕКТ АДсорбЦИОННОГО
ОБЛЕГЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ**

В последнее время появился ряд работ (1-4), посвященных изучению частного случая установленного ранее (5) общего явления облегчения деформации и разрушения твердых тел под влиянием адсорбции из внешней среды, а именно, случая адсорбционного облегчения деформации металлических монокристаллов (6-8).

Не следует принимать во внимание указание некоторых авторов на отсутствие эффекта в опытах, которые проводились заведомо в не соответствующих проявлению эффекта условиях (9). Следует, однако, учесть существенное указание Андраде, что адсорбционные эффекты обычно обнаруживались им только на монокристаллах, покрытых окисной пленкой и не имели места на монокристаллах с поверхностью, освобожденной от окисной пленки тем или иным способом (1-3). Высказывалось предположение, что облегчение течения монокристаллов в адсорбционно-активной среде связано со своеобразной пептизацией окисной пленки, которая сама по себе упрочняет образец (3), т. е. опять-таки с облегчением механического разрушения окисной пленки при растяжении в активной среде. Это объяснение, однако, не основательно, так как упрочнение, вызываемое присутствием окисной пленки на поверхности монокристалла, значительно меньше, чем облегчение течения, вызываемое поверхностно-активной средой, как это правильно и отмечалось некоторыми авторами (9).

С другой стороны, работами Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндера, а также Г. Мазинга (10, 11) было установлено, что эффект адсорбционного облегчения деформации и, в частности, повышения скорости ползучести металлов в условиях исследования его зависимости от скачка потенциала на границе металл/раствор электролита следует общим законам электрокапиллярных явлений и потому, по крайней мере в этих случаях, относится к самому металлу, а не к покрывающей его поверхность окисной пленке.

Задача данной работы состояла в том, чтобы выяснить влияние окисной пленки на величину адсорбционного эффекта облегчения деформации металлических монокристаллов и природу этого влияния. Для этого нами было предпринято подробное исследование влияния паров адсорбирующихся веществ в зависимости от их концентрации (парциального давления) в вакууме на ползучесть монокристаллов олова, покрытых окисной пленкой и свободных от нее. Облегчение деформации монокристаллов при их растяжении в вакууме под влиянием поверхностно-активных паров уже было обнаружено Б. М. Масленниковым в нашей лаборатории (12). Однако указанная работа не давала данных для решения поставленной нами задачи.

Длинные монокристаллы олова готовились нами методом медленного протягивания проволоки диаметром 0,5 мм из весьма чистого олова, заключенной в кварцевую трубку, через трубчатую печь. В процессе роста монокристалла на воздухе, на поверхности образовывалась окисная пленка толщиной около 200 м μ , оцененная весовым способом. Для удаления окисной пленки образцы подвергались бомбардировке ионами водорода в разреженном водороде (3 мм рт. ст.), свободном от других газов, в тлеющем разряде (испытуемый образец являлся катодом). После удаления окисной пленки монокристаллы более уже не подвергались действию воздуха, а деформировались растяжением постоянной нагрузкой в высоком вакууме после откачки водорода (10^{-5} мм рт. ст.) и в созданной в этом вакууме атмосфере паров *n*-гептана, этилового спирта, этиламина и воды при различных давлениях пара.

Рис. 1. Ползучесть монокристаллов олова. Ориентировка системы скольжения (110) [001], $\chi_0 = 60^\circ$, $\lambda_0 = 69^\circ$. Напряжение 275 Г/мм². 1 — в вакууме; 2 — в парах этилового спирта при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.; 3 — при давлении 1 мм рт. ст., 4 — при давлении 25 мм рт. ст. Образцы с окисной пленкой

ния (в вакууме) образец укреплялся с помощью наплавленных на его концах шариков, вдеваемых в специальные стеклянные захваты (10).

Проведенные исследования (более 200 отдельных опытов растяжения) привели к следующим результатам.

Величина эффекта, определяемого как относительное увеличение скорости удлинения при ползучести в данной среде по отношению к скорости удлинения в вакууме, растет с возрастом растягивающего напряжения, достигая максимума при напряжениях вблизи предела текучести монокристалла (150—280 Г/мм²).

В парах неполярного вещества — гептана — эффект отсутствует. На длинных образцах в поверхностно-активных парах обнаруживается весьма значительный эффект на монокристаллах, поверхность которых покрыта окисной пленкой. В максимуме (для зависимости от давления пара) этот эффект достигает повышения скорости ползучести в 100 раз (рис. 1). На таких длинных образцах, свободных от окисной пленки, эффект исчезающе мал и может считаться практически отсутствующим (наличие самой окисной пленки обычно несколько упрочняет монокристаллы).

Адсорбционные эффекты повышения скорости ползучести для этилового спирта, дающего наибольший эффект, и для этиламина возрастают с ростом давления пара, достигая максимума и затем несколько сни-

Кривые ползучести удлинение — время сравнивались всегда только для монокристаллов с одинаковой ориентировкой осей кристалла относительно оси образца. Исследовались монокристаллы различной длины (длинные, 20 мм длины, и короткие, 8—6 мм длины). В приборе для растяже-

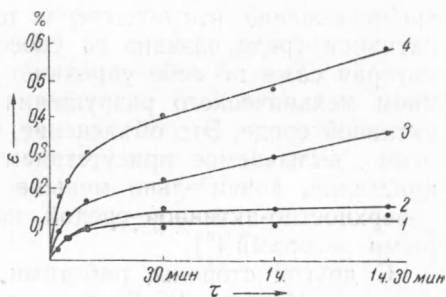


Рис. 2. Ползучесть монокристаллов олова различной длины без окисной пленки. Ориентировка системы скольжения (100) [011], $\chi_0 = 25^\circ$, $\lambda_0 = 30^\circ$. Напряжение 150 Г/мм². 1 — в вакууме, длина образца 20 мм; 2 — в атмосфере паров этилового спирта при давлении 1 мм рт. ст., длина образца 20 мм; 3 — в вакууме, длина образца 8,5 мм; 4 — в атмосфере паров этилового спирта при давлении 1 мм рт. ст., длина образца 8,5 мм

жаясь. Пары воды, в соответствии с данными Масленникова, а также Венстром (в жидкой среде), поверхностно-активны на олове и дают непрерывное возрастание эффекта с ростом давления пара. На коротких образцах, на которых, по данным В. И. Лихтмана и Е. К. Венстром⁽¹³⁾, адсорбционные эффекты всегда являются наибольшими в связи с возникновением неоднородно-напряженного состояния, наблюдаются значительные эффекты и в отсутствие окисной пленки (рис. 2), несмотря на неблагоприятную ориентацию и нагрузку, взятую не в оптимальном.

Роль окисной пленки при растяжении монокристаллической проволоки, повидимому, сводится к созданию неоднородно-напряженного состояния. Пленка хрупко рвется на отдельные кольца, и в местах разрыва возникает концентрация напряжений, происходит усиленная деформация и сдвигобразование; участки же монокристалла под кольцами несколько разгружаются. В общем случае это может привести как к упрочнению, так и к размягчению образца.

Как видно из опытов по растяжению коротких образцов без окисной пленки, неоднородно-напряженное состояние способствует проявлению эффекта адсорбционного облегчения деформации. Повидимому, концентрация напряжений на отдельных участках образца способствует проявлению большего числа активных поверхностных дефектов (слабых мест), с наличием и развитием которых связан наблюдаемый эффект увеличения скорости и удлинения при растяжении в поверхностно-активных средах.

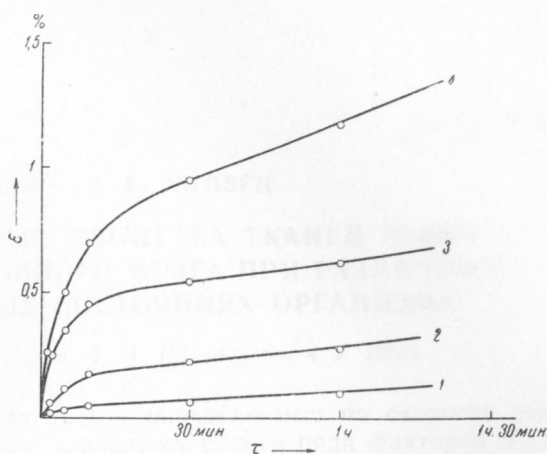


Рис. 3. Ползучесть монокристаллов олова различной длины с окисной пленкой. Ориентировка системы скольжения (100) [011] $\chi_0 = 44^\circ$, $\lambda_0 = 44^\circ$. Напряжение 200 Г/мм². 1—в вакууме; 2—в парах этилового спирта при давлении 1 мм рт. ст.; в обоих случаях длина образца 20 мм; 3—в вакууме; 4—в парах этилового спирта при давлении 1 мм рт. ст.; в обоих случаях длина образца 6 мм

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Harper, A. H. Cottrell, Proc. Phys. Soc., В 63, 331 (1950). ² J. W. Mepter, E. O. Hall, Nature, 165, 611 (1950). ³ E. N. Andrade, R. F. Y. Randall, M. J. Makin, Proc. Phys. Soc., В 63, 990 (1950). ⁴ D. S. Kemsley, Nature, 163, 404 (1949). ⁵ П. А. Ребиндер, Докл. на 6-м съезде русских физиков 1928 г. ⁶ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, 32, № 2, 131 (1941). ⁷ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, ДАН, 57, № 1 (1947). ⁸ В. И. Лихтман, Усп. физ. наук, 39, в. 3 (1949). ⁹ A. F. Brown, Advances in Physics, I, 4, 461 (1952). ¹⁰ Е. К. Венстром, П. А. Ребиндер, ЖФХ, 26, 12, 1847 (1952). ¹¹ A. Pfützenreuter, G. Masing, Z. f. Met., 42, 361 (1951). ¹² П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, ДАН, 69, 219 (1949). ¹³ В. И. Лихтман, Е. К. Венстром, ДАН, 66, № 5, 881 (1949).