

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. КОЧАНОВА и Б. Я. ЯМПОЛЬСКИЙ

**О ВЛИЯНИИ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА ДЕФОРМИРОВАНИЕ
АЛЮМИНИЯ В ИНАКТИВНЫХ И АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 VI 1953)

Вопрос о влиянии окисных пленок на механические свойства металлов изучен далеко недостаточно. Вместе с тем этот вопрос приобретает в настоящее время серьезное значение, прежде всего, ввиду широкого практического применения толстослойного анодирования, а также в связи с проблемой влияния окружающей внешней среды на механические свойства металлов (1-3). Изучение влияния окисных пленок представляет особый интерес также и в связи с появившимися в литературе работами, посвященными выяснению вопроса о роли окисных пленок в адсорбционном эффекте облегчения деформаций. В указанных работах авторы связывают эффект облегчения деформаций не с адсорбционным взаимодействием поверхностно-активных веществ с металлами, а с их разрушающим воздействием на эти пленки (4, 5).

В данной работе было изучено влияние окисных пленок различной толщины на пластическое течение металла в активных и инактивных средах. В качестве объекта исследования был выбран алюминий, на поверхности которого можно легко получать устойчивые окисные пленки определенной толщины; адсорбционный эффект облегчения деформаций на алюминии значителен, однако роль окисных пленок до сих пор оставалась невыясненной.

В наших опытах применялись образцы поликристаллической проволоки из технически чистого алюминия (99,85% Al) диаметром 1,45; 1,01 и 0,80 мм и длиной 150 и 60 мм. Для снятия упрочняющих напряжений и получения однородной микроструктуры все образцы подвергались отжигу в токе водорода при температуре 450° в течение 4 час. Предварительно было установлено, что такая термообработка приводит к образованию оптимальной микроструктуры (средняя величина зерна $\delta = 0,055$ мм), которая дает хорошую воспроизводимость опытов.

Окисные пленки на алюминиевых образцах получались методом серноокислотного анодирования, который позволяет наращивать окисные слои в широком диапазоне толщин (6). Получение окисных пленок заданной толщины производилось при постоянной температуре анодного пространства (7—8°), концентрации электролита (20% H₂SO₄) и плотности тока (2а/дм²) только путем изменения времени окисления. В табл. I показано увеличение толщины окисной пленки на алюминии со временем.

Таблица 1

Зависимость толщины окисных пленок на алюминии от времени окисления

Время окисления в мин.	5	10	30	45	60	105	150
Толщина пленки в μ	4	8	16	25	38	71	115

Толщина окисных пленок определялась тремя способами: а) микрометром — по уменьшению диаметра окисленной проволоки после удаления окисного слоя*, б) микроскопом — непосредственное измерение при помощи окулярного микрометра толщины пленки на поперечных шлифах и в) весовым способом. Все три метода дали хорошо совпадающие результаты.

Деформирование образцов алюминия производилось путем одноосного растяжения при постоянной нагрузке на специальном приборе, сконструированном в нашей лаборатории (2). Для образцов $d = 1,01$ мм, с которыми были выполнены основные измерения, напряжение составляло $P = 7,5$ кг/мм².

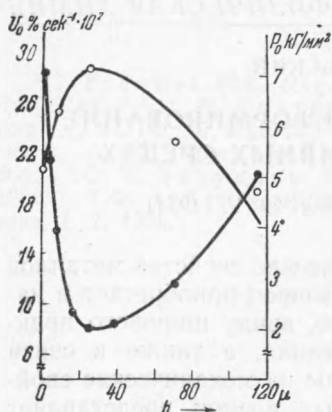


Рис. 1. Зависимость предела ползучести (верхняя кривая) и величины средней скорости ползучести (нижняя кривая) от толщины окисной пленки h на поверхности алюминиевых образцов

В условиях наших опытов пленка на алюминии оказывала заметное упрочняющее действие, которое возрастало с толщиной пленки, достигая максимума в области толщины около 25 мк. Дальнейшее увеличение толщины окисного слоя уменьшало его упрочняющее действие.

На рис. 1 представлены зависимости величины средней скорости v_0 при заданном напряжении $P = 7,5$ кг/мм² и предела ползучести P_0 от толщины окисной пленки h на алюминиевых проволоках $d = 1,01$ мм. Аналогичные результаты были получены также для образцов $d = 1,45$ и 0,80 мм.

Предел ползучести P_0 кг/мм² находился обычным методом экстраполяции прямой $V = f(P)$ к значению $V = 0$ (3). Из рис. 1 видно, что предел ползучести имеет максимум в той же области толщин пленки около 25 мк снижаясь с дальнейшим увеличением ее толщины.

Такое влияние окисного слоя на механические свойства поликристаллического алюминия связано с изменением структуры пленки и характера напряженного состояния образца, а также с уменьшением диаметра металлического сердечника при наращивании окисных пленок различной толщины.

Как известно, пленки, образующиеся на Al при анодной обработке его поверхности, неоднородны. Непосредственно к металлу примыкает тонкая (0,01—0,1 мк) сплошная пленка, которая с внешней стороны переходит в пористую (7). Степень пористости имеет большое значение, так как определяет основные физические и физико-химические свойства пленок. Пористость пленок, полученных в наших условиях анодирования, была в пределах 10—20%, что находится в соответствии с данными Н. Д. Томашова и А. Б. Бялобжеского (8).

Микроскопическое исследование поверхности окисленных образцов, подвергнутых растяжению, показало, что при растяжении окисная пленка дает кольцевые разрывы, причем среднее расстояние между разрывами зависит от толщины пленки: чем толще пленка, тем больше среднее расстояние b между разрывами и, следовательно, меньше число n разрывов, приходящееся на единицу длины образца (рис. 2). Наличие разрывов на окисленной поверхности образца приводит к возникновению объемно-напряженного состояния в области вблизи разрывов, играющих роль концентраторов напряжений, как это отмечают В. Н. Рожанский и П. А. Ребиндер (10). Концентрация напряжений в поверхностном слое

* Для растворения окисного слоя на алюминии применялся водный раствор 20 г хромового ангидрида и 45 мл ортофосфорной кислоты удельного веса 1,56 в 1 л; травление велось при температуре 90°.

существенно зависит от ширины, глубины и геометрической формы трещины. В случае больших толщин окисной пленки ее разрывы должны быть более эффективными концентраторами напряжений, так как они имеют большую глубину.

Наконец, некоторое ускорение пластического течения окисленного образца связано с уменьшением диаметра металлического сердечника при анодной обработке металла. Совокупность указанных факторов и определяет особенности деформационного поведения окисленных алюминиевых образцов.

Для исследования зависимости адсорбционного эффекта облегчения деформаций от толщины окисной пленки была изучена кинетика пласти-

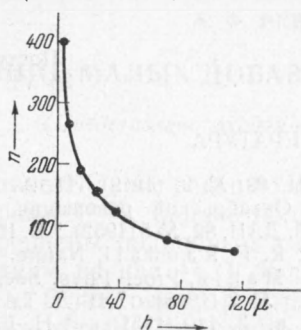


Рис. 2. Уменьшение среднего числа разрывов окисной пленки на единицу длины образца с ростом толщины пленки

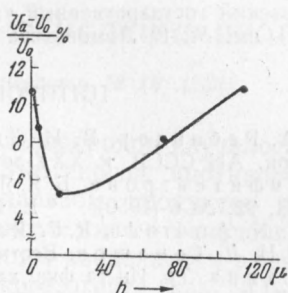


Рис. 3. Зависимость адсорбционного эффекта облегчения деформации алюминия от толщины окисной пленки на поверхности образца

ческого течения алюминиевых образцов, покрытых пленками различной толщины, при растяжении их в воде и в водных растворах поверхностно-активного вещества — диоктилсульфосукцината натрия (аэрозоля ОТ). Как было установлено предварительными опытами, на алюминии, покрытом атмосферной окисной пленкой, максимальный эффект (повышение скорости течения около 12%) наблюдается при концентрации диоктилсульфосукцината натрия $C = 0,112$ моль/л.

На рис. 3 дана зависимость величины адсорбционного эффекта облегчения деформаций алюминия в растворах диоктилсульфосукцината натрия оптимальной концентрации от толщины окисной пленки. Как видно из рис. 3, адсорбционный эффект имеет место во всех случаях, при различных толщинах окисной пленки, покрывающей образец, но падает с повышением толщины пленки, причем минимум действия поверхностно-активного вещества совпадает с областью наибольшего упрочняющего влияния окисного слоя — в области толщин около 20μ . Снижение адсорбционного эффекта на образцах с окисными пленками толщиной до 20μ происходит, повидимому, в результате уменьшения числа разрывов, происходящих на единицу длины образца (n), что затрудняет доступ молекулам поверхностно-активного вещества к поверхности металла. На образцах с более толстой пленкой адсорбционный эффект снова возрастает вследствие увеличения числа дефектов в окисном слое и уменьшения его прочности; при утолщении пленки число пор заметно уменьшается, но они становятся крупными, а границы их более размы-

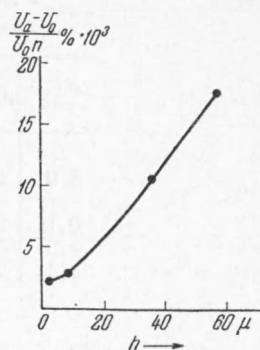


Рис. 4. Возрастание адсорбционного эффекта, рассчитанного на один разрыв окисной пленки, с увеличением ее толщины

тыми ⁽⁹⁾; места разрывов в этом случае являются более активными концентраторами напряжений, что значительно усиливает неоднородность напряженного состояния образца вблизи зон разрыва. Тем самым создаются благоприятные условия для адсорбционного воздействия окружающей среды на процесс пластической деформации металла.

На рис. 4 показано непрерывное возрастание адсорбционного эффекта, рассчитанного на 1 разрыв окисной пленки, при увеличении ее толщины. В работе В. Н. Рожанского и П. А. Ребиндера ⁽¹⁰⁾ также было показано, что в условиях неоднородного напряженного состояния металла адсорбционный эффект резко усиливается.

Авторы выражают благодарность В. И. Лихтману за ценные советы при выполнении этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, ДАН, 69, № 2, (1949); П. А. Ребиндер, Сборн. АН СССР к XXX-летию Великой Октябрьской революции, 1, 1947.
² Т. А. Амфитеатрова, Б. Я. Ямпольский, ДАН, 82, № 5 (1952). ³ В. И. Лихтман, ДАН, 72, № 6 (1950). ⁴ E. N. Andrade, R. F. Randall, Nature, 164, 1127 (1949). ⁵ E. N. Andrade, R. F. Randall, M. J. Makin, Proc. Phys. Soc, 63, 990 (1950). ⁶ Н. Д. Томашов, Вестн. инж. и техн., № 2 (1946). ⁷ Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Тр. Ин-та физ. хим. АН СССР, в. 2, 110 (1951). ⁸ Н. Д. Томашов, А. Б. Бялобжеский, там же, в. 2, 136 (1951). ⁹ Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, там же, в. 2, 5 (1951). ¹⁰ В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, 91, № 1 (1953).