

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ОСТРОВСКИЙ и В. И. ЛИХТМАН

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
И ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА ПРОЦЕСС ДЕФОРМАЦИИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ КАДМИЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 II 1954)

Влияние окружающей среды и содержащихся в ней поверхностно-активных веществ на процесс деформации металлов всегда рассматривался в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников как результат адсорбционного воздействия поверхностно-активных веществ непосредственно на металл и не связывался с наличием на поверхности металла окисных пленок. Ряд работ, выполненных за последние годы, убедительно говорят в пользу такой точки зрения (1-3). В недавно опубликованных работах Мазинга и сотр. (4, 5), в которых весьма тщательно были воспроизведены основные адсорбционные эффекты на моно- и поликристаллических металлах, также подчеркивается адсорбционный характер наблюдаемых явлений, имеющих место на поверхности металла и в отсутствие окисных пленок.

Вместе с тем в работах Андраде и сотр. (6, 7) проводится иная точка зрения на природу адсорбционного эффекта. В этих работах адсорбционный эффект связывается не с поверхностью металла, а с окисными пленками, покрывающими его поверхность. По Андраде, поверхностно-активные вещества разрыхляют, пептизируют окисную пленку и в результате этого облегчают пластическое течение металла.

Данная работа была проведена с целью прямого экспериментального изучения роли окисных пленок при деформации монокристаллов кадмия в различных поверхностно-активных средах. В качестве объекта исследования был выбран кадмий потому, что на этом металле проводились опыты в работах Андраде.

Ранее нами было показано (8), что механизм упрочняющего влияния окисных пленок заключается в собственных высоких прочностных свойствах этих пленок.

Исследование влияния поверхностно-активных веществ на процесс деформации монокристаллов кадмия как окисленных, так и лишенных, полностью или частично, окисных пленок, проводилось в растворах олеиновой кислоты в изооктане и *n*-бутилового спирта в воде при оптимальных концентрациях (9). Окисление образцов производилось прогревом на воздухе при 230° в течение 2 час. При этом образовывалась окисная пленка толщиной ~ 900 Å (толщина оценивалась весовым методом).

Адсорбционный эффект облегчения деформации монокристаллов, растягивавшихся с заданной (постоянной в данном опыте) скоростью удлинения, оценивался по относительному снижению предела текучести в адсорбционно-активной среде $\frac{(P_m)_0 - (P_m)_a}{(P_m)_0} 100$. Скорость деформации изменялась в пределах $0,5\% \text{ мин}^{-1} \leq v \leq 400\% \text{ мин}^{-1}$.

На рис. 1 представлена зависимость величины адсорбционного эффекта при растяжении монокристаллов кадмия, с которых предварительно снималась окисная пленка травлением в 4% растворе HCl. Кривая 1 рис. 1 относится к эффекту в 0,2% растворе олеиновой кислоты в изооктане, а кривая 2 — к эффекту в 1% растворе *n*-бутилового спирта в воде. Следует указать, что травление

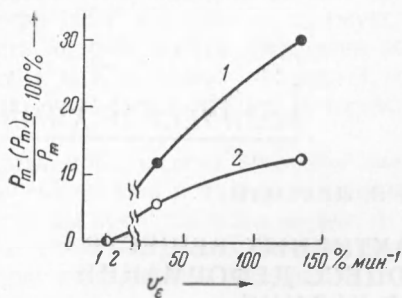


Рис. 1

неполностью удаляет окисную пленку с поверхности образца. Тонкая гидроксидная пленка толщиной до 100 Å, остающаяся на монокристалле кадмия после травления, сама по себе, однако, не изменяет его механических свойств, как показали контрольные опыты.

Как видно из рис. 1, адсорбционный эффект растет с ростом скорости деформации. В области малых скоростей, около 1% мин⁻¹, эффект практически отсутствует. Чистые растворители — изооктан и вода — как показали конт-

рольные опыты, инактивны на монокристаллах кадмия.

На рис. 2 представлена зависимость величины адсорбционного эффекта от скорости деформации для окисленных образцов (кривая 1 — в 0,2% растворе олеиновой кислоты в изооктане, кривая 2 — в 1,0% растворе *n*-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 еще на одну методическую ошибку, допущенную в опытах Андраде и заключающуюся в способе удаления окисной пленки с поверхности монокристалла кадмия. Окисная пленка 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 решетку кадмия, образуя в поверхностном слое раствор внедрения⁽¹⁰⁾. Неизбежно возникающие при этом внутренние напряжения сжатия резко снижают величину адсорбционного эффекта облегчения деформации, как это было показано прямыми опытами Г. В. Карпенко⁽¹¹⁾.

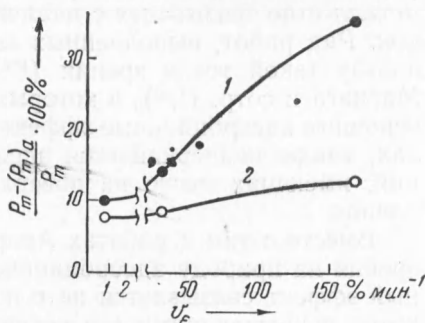


Рис. 2

Таким образом, методические ошибки, допущенные Андраде как в подготовке испытываемых 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 пленкой, следует объяснить влиянием самой окисной пленки, но не в том смысле, как это понимается Андраде. Влияние окисной пленки по В. Н. Рожанскому⁽³⁾ заключается в том, что ее разрушение при деформировании монокристал-

ла сопровождается образованием трещин, в тупиковых частях которых возникает концентрация напряжений. Ранее было установлено положительное влияние концентрации напряжений в поверхностном слое на величину адсорбционного эффекта⁽¹²⁾. Следовательно, поверхностно-активные вещества, проникая по образовавшимся в окисной пленке трещинам к поверхности металла и адсорбируясь на этой поверхности, облегчают деформирование металла даже при малых скоростях растяжения в результате возникшего при растрескивании пленки неоднородно-напряженного состояния с концентрацией напряжений в тупиках трещин.

Наличие адсорбционного эффекта на монокристаллах кадмия при полном удалении фазовых окисных пленок с его поверхности может быть обнаружено при катодной поляризации образцов в растворе электролита. На рис. 3 представлены результаты таких опытов. По оси абсцисс отложен потенциал ячейки кадмий/1 *n* раствор KCl по отношению к нормальному водородному электроду, по оси ординат — значения предела текучести P_m монокристаллов. Раствор электролита был слабо подкислен соляной кислотой. Стационарный потенциал кадмия в 1 *n* растворе KCl оказался равным — 0,5 в. Как видно из рисунка предел текучести монокристалла максимален в точке нулевого заряда (кривая 1) и уменьшается как при повышении, так и при понижении потенциала (точка нулевого заряда в наших опытах оказалась вблизи потенциала — 0,7 в). Влияние заряда поверхности металла на его механические свойства — электрокапиллярный эффект — был ранее установлен в опытах Е. К. Венстрем⁽¹⁾ на олове и свинце.

В присутствии поверхностно-активных веществ (1% раствор *n*-бутилового спирта, рис. 3, кривая 2) имеет место уплощение электрокапиллярной кривой в полном соответствии с общей теорией электрокапиллярных явлений. Максимальный адсорбционный эффект наблюдается в точке нулевого заряда и снижается при изменении потенциала в результате уменьшения адсорбции при зарядении поверхности.

Как известно, электрокапиллярные явления на металлах с характерными для этих явлений закономерностями, могут иметь место только на чистых металлических поверхностях, полностью лишенных фазовых окисных пленок. Следовательно, обнаруживаемый в этих условиях адсорбционный эффект не может быть связан с наличием окислов и является результатом прямого адсорбционного взаимодействия между поверхностью металла и поверхностно-активными веществами, введенными в электролит.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер, ЖФХ, № 12, 1847 (1952). ² В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 3 (1953). ³ В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, 91, № 1 (1953). ⁴ A. Pflützenreuter, G. Masing, Zs. Metallk., 42, 361 (1951). ⁵ W. Klinkenberg, K. Lücke, G. Masing, ibid., 44, 362 (1953). ⁶ E. Andrade, Nature, 164, 536 (1949). ⁷ E. Andrade, R. Rapdall, Nature, 164, 1127 (1949). ⁸ В. И. Лихтман, В. С. Островский, ДАН, 93, № 1 (1953). ⁹ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, ДАН, 56, № 7 (1947). ¹⁰ A. Smeal, Handb. d. Phys. u. Techn. Mech., 4/2, 116 (1931). ¹¹ Г. В. Карпенко, И. И. Ищенко, Науч. зап. Инст. машиновед. и автоматики АН УССР, 2, 1 (1953). ¹² В. И. Лихтман, Е. К. Венстрем, ДАН, 66, № 5 (1949).