

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ****В. И. Лихтман**

1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние окружающей среды на механические свойства твёрдых тел обычно рассматривалось только с точки зрения химической активности среды по отношению к данному твёрдому телу. При этом предполагалось, что окружающая среда способна лишь в том случае изменить механические свойства твёрдых тел при их деформировании, если и в отсутствие напряжённого состояния она вызывает вполне определённые необратимые изменения — коррозию твёрдого тела или его растворение.

Однако, как показали работы П. А. Ребиндера и его сотрудников, влияние окружающей среды, в которой происходит деформирование твёрдого тела, отнюдь не исчерпывается тривиальным химическим воздействием. Обратимая адсорбция типичных поверхностно-активных веществ из окружающей среды вызывает облегчение деформации и разрушение твёрдого тела часто в значительно большей степени, чем при каких-либо химических воздействиях.

Эффект адсорбционного облегчения деформаций или адсорбционного понижения прочности, открытый П. А. Ребиндером в 1928 г.¹, обусловлен тем, что адсорбирующиеся вещества, проникая в устья микрощелей в поверхностных слоях деформируемого тела, облегчают их развитие.

Система дефектов — слабых мест — даже в наиболее хорошо образованных кристаллах создаёт зародыши, на которых, начиная с самых малых деформаций, развиваются микрощели. Их вероятнейшие размеры, а следовательно, и размеры в устьях, непрерывно увеличиваются с возрастанием деформации вместе с тем растёт и величина адсорбционного эффекта. При объёмно-напряжённом состоянии тела эти микрощели имеют клиновидное сечение и характеризуются вполне раскрытыми участками поверхности — устьями — и тупиками, в которых щель сохраняет зародышевый характер.

В отличие от эллипсоидальных щелей Гриффитса такие реальные щели закачиваются в тупиках как бы острым лезвием с весьма большой кривизной (рис. 1) — с радиусом кривизны порядка постоянной решётки.

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. При снятии деформирующих усилий (в области упругих деформаций) все микрощели, имеющие тупики внутри тела, обра-

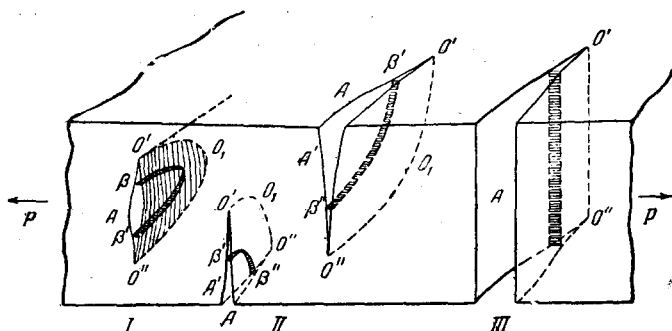


Рис. 1. Схема развития микрощелей в деформированном твёрдом теле.

тимо смыкаются от тупика к устью под влиянием молекулярных сил сцепления, действующих в решётке твёрдого тела.

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. Адсорбированные молекулы проникают и далее в глубь микрощелей в процессе двухмерной миграции по их обеим поверхностям, понижая поверхностное натяжение на величину $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_1$, определяющую двухмерное давление $P_s = \Delta\sigma$.

Такое проникновение происходит до критического зазора микрощели ($\beta\beta'$ на рис. 1), соответствующего возникновению стерняческого препятствия и равному удвоенному диаметру адсорбированных молекул. В этом месте в каждой микрощели образуется линейная граница распространения адсорбционного слоя — своеобразный барьер, на каждую единицу длины которого действует двухмерное давление ($P_s = \sigma_0 - \sigma_1$) 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 , выражающую механическое действие адсорбционных слоёв. При адсорбции из смачивающей жидкой среды жидкость проникает в устья микро-

щелей под влиянием капиллярного давления, однако с мениска отрываюся молекулы наиболее поверхностно-активного компонента, мигрирующие впереди и покрывающие поверхности щели со значительно большей скоростью, чем скорость всасывания жидкости в целом, испытывающей вязкое сопротивление. В части микрощели, заполненной жидкостью (вблизи устья), тонкая плёнка жидкости может производить дополнительное расклинивающее давление, являющееся мерой лиофильности твёрдого тела, его сродства к данной жидкости, а потому могущее усиливаться при адсорбции в результате соответствующей ориентации адсорбционного слоя (рис. 2). Как известно, наличие такого расклинивающего давления было непосредственно установлено в опытах Б. В. Дерягина и его сотрудников, например, между двумя плоскопараллельными пластинками с изменяющимся зазором, помещёнными в жидкость².

Однако такое расклинивающее давление в устьях обычно, повидимому, значительно меньше двумерного давления у передней границы адсорбционного слоя. Сольватные слои жидкости (чистого растворителя) не успевают за время деформации продвинуться далеко в глубь деформируемого тела по микротрещинам и остаются лишь в наиболее широкой их части — устье. Роль сольватных слоёв жидкости значительно возрастает при снятии нагрузки с деформированного тела, в процессе смыкания микрощелей под действием молекулярных сил. Расклинивающее давление сольватных плёнок жидкости может сильно тормозить смыкание микрощелей.

Кроме облегчения развития каждой отдельной микрощели под влиянием проникновения в неё адсорбционных слоёв, эффект адсорбционного облегчения деформаций обусловлен также и увеличением числа поверхностных микрощелей, развивающихся на единицу поверхности или, соответственно, на единицу длины деформируемого тела.

Те поверхностные дефекты, которые почему-либо не превращаются в микрощели при обычных условиях, т. е. в отсутствии адсорбируемых веществ, под влиянием адсорбции также развиваются в микрощели.

В области упругих деформаций каждой величине среднего напряжения или, что то же самое, каждой величине деформации соответствует свой равновесный размер микрощелей или, строго говоря,

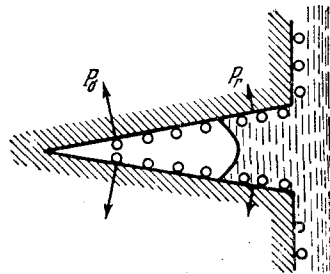


Рис. 2. Адсорбционное расклинивание микрощели монослоем: P_a — дополнительное давление за счёт адсорбции, P_r — дополнительное давление в устье микрощели за счёт расклинивающего действия тонких плёнок жидкости.

² УФН, т. XXXIX, вып. 3

своя кривая распределения микрощелей с определённым вероятнейшим их размером.

В области пластических деформаций существенную роль играет неравномерность развития микрощелей, соответствующих данному напряжению. При каждом данном напряжении в деформируемом теле образуется некоторое число весьма развитых микрощелей, значительно превосходящих наиболее вероятный их размер. Такие микрощели могут оказаться «активными» в том смысле, что концентрация усилий в их тупиковых частях может привести к возникновению сдвига.

Число таких активных микрощелей определяется напряжением P , приложенным к телу, увеличиваясь с его ростом. При очень малых P активные микрощели практически не возникают, и деформация тела под действием таких напряжений представляется нам «истинно» упругой, вполне обратимой. При возрастании P в связи с перемещением кривой распределения в сторону больших размеров щелей, начиная с некоторого $P = P'$, число активных микрощелей становится достаточно большим, и возникающие на их основе пластические сдвиги могут уже быть зарегистрированы точными приборами.

Поверхностно-активные вещества, содержащиеся в среде, окружающей пластично-деформируемое тело, адсорбируясь на его внешней поверхности и проникая в устья микрощелей, должны облегчать их развитие до активных размеров и этим способствовать образованию пластических сдвигов.

Практическая значимость подобного рода адсорбционных эффектов чрезвычайно велика. Достаточно указать на решающую роль их в действии смазочно-охлаждающих жидкостей во всех процессах обработки металлов резанием и давлением¹⁷, а также во влиянии смазок на износ¹⁸.

В теоретическом отношении значение адсорбционных эффектов не исчерпывается выявлением роли микрощелей, развивающихся при деформации металлов, в установлении их физико-механических свойств. Во многих случаях рассмотрение влияния поверхностно-активных веществ позволяет сделать более полное заключение о механизме процесса деформации вообще и сопутствующих ему процессов (в особенности таких, например, как релаксация, упругое последствие, гистерезис и т. д.).

Наибольший научный интерес представляет изучение адсорбционного эффекта облегчения деформаций на отдельных кристаллах, а по отношению к пластическим деформациям — на металлических монокристаллах. Такие исследования проводились на монокристаллах олова, свинца, цинка и алюминия. В этих исследованиях удалось с особенной ясностью установить основные закономерности влияния поверхностно-активных веществ на процесс пластического течения.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Монокристаллы олова и свинца высокой степени чистоты получались по методу П. Л. Капицы³, кристаллы алюминия — методом рекристаллизации после небольших деформаций и последующего отжига. Для получения более однородной поверхности все монокристаллы перед опытом предварительно протравливались.

Ориентация монокристаллов, получаемых по методу П. Л. Капицы, зависит от случайных причин (если не вводить заправку), и поэтому для кристаллов олова получались все возможные ориентации плоскости базиса: $0^\circ \leq \chi_0 \leq 90^\circ$. В монокристаллах свинца и алюминия, где многообразие ориентировок действующей октаэдрической плоскости скольжения значительно меньше, начальный угол этой плоскости с осью образца лежал в пределах от 40 до 55° .

Полные диаграммы растяжение — напряжение измерялись на приборе типа Поляни с постоянной скоростью относительного удлинения: $V = \frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{100 \cdot dl}{l_0 \cdot d\tau} = \text{const}$. Растягивающее усилие измерялось по стреле прогиба жёсткой стальной пластинки посредством двойного оптического рычага. Во избежание искажающих напряжений в зажимах образцы заправлялись сплавом Вуда (температура плавления 72°C) в специальные стеклянные трубки с оттянутыми кончиками, которые и закреплялись в зажимах прибора. Начальная длина деформируемого кристалла во всех опытах оставалась постоянной величиной $l_0 = 10$ мм (за исключением специальных опытов по исследованию зависимости величины адсорбционного эффекта от внешней геометрии кристаллов).

В прежних работах по облегчению деформаций металлических монокристаллов под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ⁴ исследовались монокристаллы олова и цинка двумя методами: 1) при постоянном режиме увеличения нагрузки: определённое начальное напряжение, превосходящее предел текучести, и последующее увеличение нагрузки через каждые 15 минут на 20 кг, и 2) при постоянной скорости деформации $V = \frac{d\varepsilon}{d\tau} = \text{const}$, на аппарате типа

Поляни. Результаты этих исследований показали весьма значительное облегчение деформаций под действием поверхностно-активного вещества. По методу (1) это выражалось в значительном повышении скорости течения (в 5—10 раз), а по методу (2) — в понижении предела текучести примерно в два раза. Кроме того, была обнаружена зависимость величины адсорбционного эффекта от ориентации действующих элементов скольжения: воспроизводимые значения эффекта (повышение скорости растяжения при постоянном режиме увеличения нагрузки или понижение растягивающего усилия при постоянной

скорости деформации) получаются только для образцов с одинаковой ориентацией плоскостей скольжения к оси монокристалла. Максимальный адсорбционный эффект приходится на начальные углы ориентации $\chi_0 \approx 45^\circ$, соответствующие минимальному пределу текучести. Кривая зависимости величины адсорбционного эффекта от ориентации

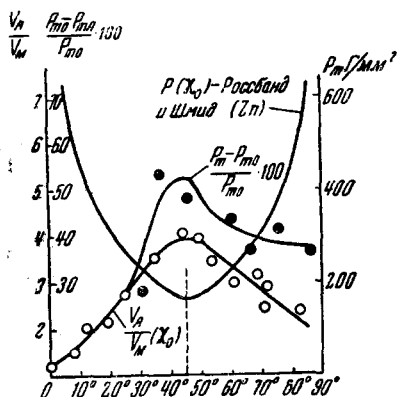


Рис. 3. Зависимость величины адсорбционного эффекта от ориентации плоскости базиса.

коэффициент упрочнения, разрывное усилие) и их изменениями в связи с изменением условий опыта.

В качестве поверхностно-активных добавок к углеводородной неполярной среде были использованы весьма чистые препараты олеиновой кислоты ($C_{17}H_{33}COOH$), пальмитиновой кислоты ($C_{15}H_{31}COOH$) и цетилового спирта ($C_{16}H_{33}OH$).

Прежде всего необходимо указать на то весьма важное обстоятельство, что при деформации кристаллов в присутствии поверхностно-активных веществ никогда не наблюдалось замены элементов скольжения, действующих в инактивной среде, какими-либо другими; но в некоторых случаях к этим элементам добавляются новые. Последнее особенно часто можно наблюдать на монокристаллах металлов с кубической решеткой.

В присутствии поверхностно-активных веществ деформация алюминия и свинца большей частью сопровождается одновременным вводом в действие двух октаэдрических систем скольжения, что можно видеть непосредственно по линиям скольжения на поверхности металла. В кристаллах олова основная система плоскостей скольжения — плоскости базиса — остаётся преимущественной и в присутствии поверхностно-активных веществ, но в этом последнем случае она исчерпывается несколько быстрее. Величина адсорбционного облегчения деформации существенно зависит от концентрации поверхностно-активного вещества.

(рис. 3) не симметрична относительно максимума: уменьшение величины эффекта с уменьшением угла более резкое, чем с возрастанием этого угла⁵.

При изучении адсорбционного эффекта на металлических монокристаллах в последующих работах применялся только второй метод исследования — метод постоянной скорости деформации, так как здесь динамика деформации задаётся самим кристаллом в соответствии с элементами скольжения. Кроме того, только при постоянной скорости деформации удаётся проследить за основными механическими характеристиками кристалла (предел текучести, коэффициент упрочнения, разрывное усилие) и их изменениями в связи с изменением условий опыта.

За меру адсорбционного эффекта для кристаллов олова можно принять абсолютную величину понижения предела текучести $\Delta P_m = (P_m)_0 - (P_m)_A$ или относительное понижение

$$\frac{\Delta P_m}{(P_m)_0} \cdot 100 \% = \frac{(P_m)_0 - (P_m)_A}{(P_m)_0} \cdot 100 \%$$

в процентах (для начальной стадии деформации) и отношение коэффициентов упрочнения (для следующей стадии пластического течения):

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_A} = \frac{(dP_s/da)_0}{(dP_s/da)_A}$$

На рис. 4 изображены диаграммы растяжения кристаллов олова примерно одинаковой начальной ориентации, близкой к оптимальной ($\chi_0 \approx 45^\circ$), для различных концентраций олеиновой кислоты в вазелиновом масле. Чистое вазелиновое масло, как показали контрольные опыты, не даёт никакой разницы в ходе кривых растяжения по сравнению с воздухом.

Относительно наиболее сильное действие адсорбирующегося вещества наблюдается в области весьма малых концентраций. Как предел текучести, так и коэффициент упрочнения достигают минимального значения при $C = 0,2\%$ и при дальнейшем повышении концентрации вновь увеличиваются, что в той или иной степени связано с агрегированием молекул поверхностно-активного вещества в растворе — в углеводородной среде — за счёт связи, возникающей между их полярными группами. Интересно отметить, что концентрация поверхностно-активного вещества, соответствующая максимуму эффекта для монокристаллов, вполне совпадает с соответствующим значением концентрации для поликристаллических образцов олова, свинца и меди в работе П. А. Ребиндера и Е. К. Венстрем⁶ и соответствует равновесной концентрации насыщения адсорбционного слоя, зависящей не от природы металла, а от природы поверхностно-активного

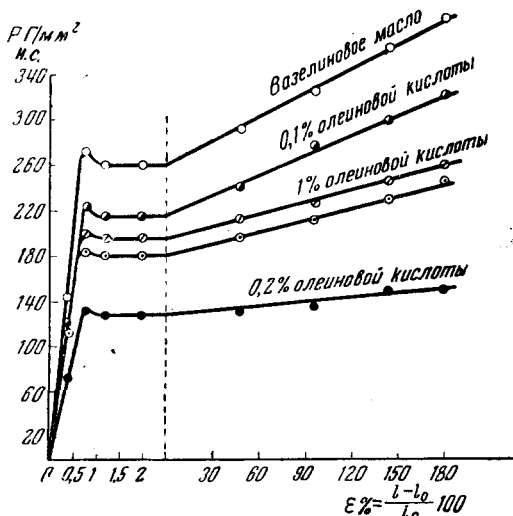


Рис. 4. Влияние различных концентраций олеиновой кислоты в вазелиновом масле на диаграмму растяжения монокристаллов олова.

агрегированием молекул поверхностно-активного вещества в растворе — в углеводородной среде — за счёт связи, возникающей между их полярными группами. Интересно отметить, что концентрация поверхностно-активного вещества, соответствующая максимуму эффекта для монокристаллов, вполне совпадает с соответствующим значением концентрации для поликристаллических образцов олова, свинца и меди в работе П. А. Ребиндера и Е. К. Венстрем⁶ и соответствует равновесной концентрации насыщения адсорбционного слоя, зависящей не от природы металла, а от природы поверхностно-активного

вещества ($C_{\text{макс}}$ в соответствии с правилом Траубе сильно убывает с удлинением углеводородной цепи в гомологическом ряду).

На рис. 5 даны кривые упрочнения в координатах P_s , a (где P — скалывающее напряжение, a — удельное смещение) для инактивной и активной среды с оптимальной концентрацией 0,2% олеиновой кислоты в вазелиновом масле. Как критическое скалывающее напряжение, так и коэффициент упрочнения значительно понижаются в присутствии поверхностно-активных веществ.

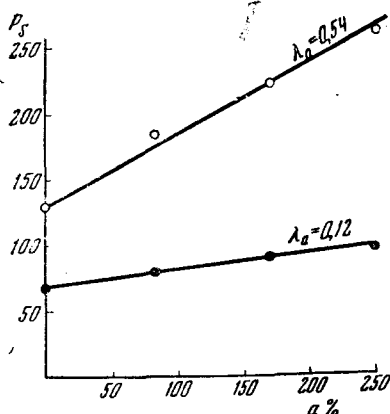


Рис. 5. Кривые упрочнения монокристаллов олова: 1) в инактивной среде (белые кружки), 2) в оптимальном растворе поверхностно-активного вещества (черные кружки).

Однако понижение предела текучести и уменьшение коэффициента упрочнения в присутствии поверхностно-активных веществ, по существу, являются вторичными эффектами, следствием основного, первичного явления — действия адсорбционных слоёв на деформируемые металлические кристаллы, — обнаруженного нами на монокристаллах олова.

Это основное явление заключается в том, что в процессе деформации металлических кристаллов в присутствии поверхностно-активных веществ имеет место сильное измельчение пачек скольжения в

деформируемые металлические кристаллы, — обнаруженного нами на монокристаллах олова.

Это основное явление заключается в том, что в процессе деформации металлических кристаллов в присутствии поверхностно-активных веществ имеет место сильное измельчение пачек скольжения в

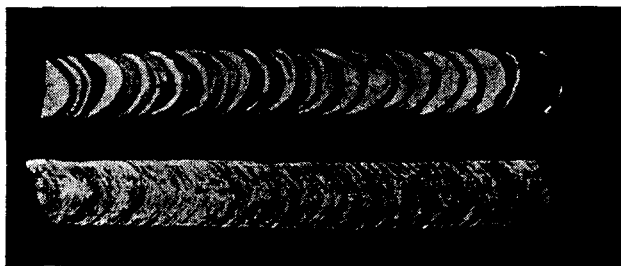


Рис. 6. Структурные изменения при деформации монокристаллов под влиянием поверхностно-активных веществ. Крупные пачки скольжения возникают в инактивной среде, мелкие — в активной среде.

действующей системе скольжения. Такого рода структурное изменение под действием адсорбируемых веществ удалось в дальнейшем проследить также на монокристаллах свинца и алюминия.

На рис. 6 даны микрофотографии монокристаллов олова, деформированных в воздухе и в активной среде.

При растяжении металлических кристаллов образующиеся пачки скольжения, как правило, имеют разную толщину, что, повидимому, связано со случайным распределением слабых мест — дефектов кристаллической решётки, дающих начало пластическим сдвигам. Характер зависимости толщины пачек скольжения от скорости деформации и температуры, а именно, утолщение пачек с повышением температуры или понижением скорости деформации, определяется кинетикой формирования дефектов решётки в клиновидные микрощели, тупиковые части которых являются источниками сдвигов. Для особо чистых кадмия и свинца было показано, что толщина пачек скольжения меняется в гораздо более узких пределах, чем это свойственно препаратам обычной чистоты, и оказывается почти независимой от температуры и скорости деформации⁷. Но и для этих металлов малейшие примеси немедленно приводят к значительному разбросу в величине пачек скольжения.

Наиболее резкие структурные изменения наблюдались нами на монокристаллах олова, так как при выбранной скорости деформации около 5% мин.⁻¹ при растяжении в воздухе (или в чистом вазелиновом масле) олово даёт широкие пачки скольжения — в среднем 50 μ .

Для более подробного изучения характерных поверхностных структур, возникающих при пластическом деформировании монокристаллов, нами совместно с фотокинолабораторией АН СССР (ЛАФОКИ) был применён метод ускоренной микрокиносъёмки (64 кадра в 1 сек.) в отражённом свете с помощью металломикроскопа, что дало возможность зарегистрировать весь процесс возникновения пластического течения монокристалла как в инактивной, так и в активной среде.

Такой метод исследования позволил установить, что уже на начальных стадиях деформации в присутствии поверхностно-активных веществ появляется весьма тонкая структура пачек скольжения толщиной порядка 1 μ . Это значительно меньше, чем при той же скорости растяжения в инактивной среде, где толщина пачек скольжения составляет в среднем 52 μ , причём в условиях значительного разброса этой величины весьма тонкие пачки скольжения вовсе отсутствуют при заданном увеличении. Таким образом, действие поверхностно-активных веществ становится видимым в прямом смысле этого слова.

В таблице I (см. стр. 380) сведены данные о влиянии различных концентраций олеиновой кислоты в вазелиновом масле на структурно-механические свойства кристаллов олова, растягиваемых с постоянной скоростью $V = 4,8\%$ мин.⁻¹ при комнатной температуре.

На рис. 7 дана зависимость основных структурно-механических характеристик монокристаллов олова от концентрации добавок олеиновой кислоты к вазелиновому маслу. Из таблицы и рисунка видно,

Таблица I

Монокристаллы олова: $d = 0,76-0,96$ мм, $41^\circ \leq \gamma_0 \leq 48^\circ$,
 $V = 4,8\%$ мин.⁻¹

Концентрация олеиновой кислоты в вазелиновом масле C%	0	0,1	0,2	0,5	1,0
Предел текучести $\frac{\Gamma}{\text{мм}^2}$	250	210	145	180	200
Коэффициент упрочнения	0,54	0,42	0,11	0,21	0,24
Толщина пачек скольжения (в μ)	52	38	3,6	8,5	9,5

что все три эффекта действия адсорбирующихся веществ — понижение предела текучести, понижение коэффициента упрочнения и измельчение пачек скольжения — обнаруживают общий характер зависимости от концентрации поверхностно-активных веществ, что, несомненно, указывает на единый механизм, лежащий в основе этих явлений.

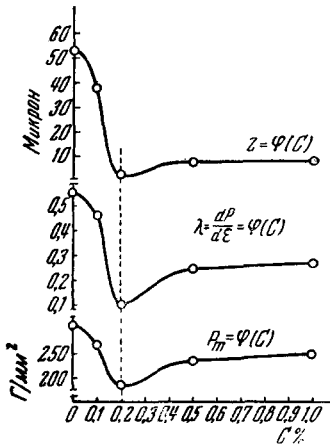


Рис. 7. Зависимость основных физико-механических характеристик монокристаллов олова от концентрации олеиновой кислоты в вазелиновом масле.

возникновения смещений в их тупиковых частях, и именно это обстоятельство приводит к измельчению пачек скольжения, т. е. к возникновению большого числа сдвигов. Вместе с этим неизбежно должен понижаться коэффициент упрочнения, так как увеличение числа действующих плоскостей скольжения связано с соответствующим уменьшением величины сдвигов при данной степени растяжения

Этот механизм заключается в том, что поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности кристалла, проникают в поверхностные микрощели, раскрывающиеся в процессе деформации, и благодаря дополнительному поверхностному давлению адсорбционного слоя способствуют концентрации напряжений в тупиках микрощелей, облегчая возникновение сдвигов при меньших напряжениях.

Кроме того, адсорбционные слои составляют «работать» и те микрощели, которые в обычных условиях не достигают размеров, необходимых для

и, следовательно, с меньшим повреждением решётки кристалла вдоль соскальзывающих плоскостей⁸.

Интересно отметить прямую связь эффекта измельчения пачек скольжения с наблюдаемым ранее явлением повышения степени дисперсности продуктов разрушения хрупких горных пород в присутствии поверхностно-активных веществ⁹.

III. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ДЕФОРМАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ АДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА

К факторам, влияющим на процесс деформации и тем самым на величину адсорбционного эффекта, относятся температура, при которой происходит деформация, скорость деформирования и характер напряжённого состояния.

Механические свойства материала под влиянием каждого из этих факторов могут меняться в довольно широких пределах почти в такой же степени, как и под влиянием внутренних факторов — микроструктуры материала и всякого рода примесей. С точки зрения интересующих нас явлений адсорбционного воздействия на процесс деформации указанные внешние факторы представляют совершенно особый интерес как чрезвычайно мощные и, что особенно важно, управляемые средства воздействия на кинетику развития микрощелей в поверхностном слое деформируемого материала.

Деформацию твёрдого тела следует рассматривать как процесс внутреннего, своего рода тиксотропного диспергирования, т. е. механического разрушения структурных связей с их одновременным восстановлением, причём оба процесса требуют времени. Нарушение связей вызывает образование новой фазы в объёме и в поверхностном слое тела — клиновидных микрощелей с иными механическими свойствами. Такое рассмотрение заставляет прежде всего установить характер напряжённого состояния, при котором наведённая «гетерогенизация» решётки твёрдого тела вообще возможна. Наиболее общий ответ на этот вопрос, повидимому, будет такой: любое напряжённое состояние, в котором помимо нормальных напряжений существуют также и тангенциальные, способно обеспечить требуемую гетерогенизацию системы.

Впервые на это обстоятельство было указано Л. А. Шрейнером при изучении адсорбционного эффекта на различных горных породах¹⁰. Однако это требование может выполняться в различной мере в зависимости от условий деформации. Для всех явлений адсорбционного воздействия на деформацию особенно важно выяснить те условия деформирования, которые наилучшим образом, в наиболее полной мере могут обеспечить развитие поверхностных микрощелей и, следовательно, повысить эффективность действия поверхностно-активных веществ. Для решения этой задачи одного лишь указания на необходимый вид деформации, конечно, недостаточно. Как будет

видно из дальнейшего, даже при удачном выборе вида деформации всё же другие внешние факторы могут оказаться столь неблагоприятными, что вообще не удастся наблюдать адсорбционный эффект. Только при надлежащем выборе всех внешних факторов, при определённом их соответствии друг другу удаётся создать оптимальные условия для действия поверхностно-активных веществ.

1. Влияние скорости деформации и температуры на величину адсорбционного понижения прочности монокристаллов

Температура и скорость деформации оказывают влияние на скольжение в металлических кристаллах главным образом за счёт процесса отдыха, протекающего самопроизвольно и зависящего от температуры и времени¹¹.

Процесс отдыха, как и всякий самопроизвольный изотермический процесс, каков бы ни был его механизм, всегда направлен в сторону понижения свободной энергии системы, возросшей в результате каких-либо внешних воздействий (работы внешних сил над телом). При благоприятных условиях процесс отдыха может быть столь интенсивным, что малейшее возрастание свободной энергии кристалла при его деформировании будет немедленно сниматься в ходе самой деформации и, следовательно, исходные механические свойства и структура кристалла окажутся незатронутыми прошедшей деформацией. Другой крайний случай относится к тем условиям опыта, при которых процесс отдыха протекает с бесконечно малой скоростью и тем самым не может оказать какого-нибудь влияния на изменение свободной энергии кристалла в процессе деформации. В этом случае механические свойства кристалла претерпевают максимальные изменения в результате совершенно беспрепятственного развития упрочнения.

При обычных условиях деформации металлических монокристаллов (комнатная температура, средние скорости деформации) процесс отдыха всегда протекает с конечной скоростью, и изменение механических свойств кристалла в процессе деформации определяется тем равновесием, которое возникает при данных условиях между скоростью отдыха и нарастающим упрочнением.

Каков бы ни был атомный механизм упрочнения и отдыха, известную роль в этих процессах должны играть внутренние поверхности раздела, возникающие при деформации кристаллов и исчезающие под влиянием отдыха. Упругая энергия изогнутых пачек скольжения и повышение энергетического уровня атомов, расположенных вдоль внутренних поверхностей, ограничивающих эти пачки, приносят свою долю в общий энергетический баланс деформации, определяя собой некоторую часть возросшей свободной энергии системы. В поверхностном слое металла, где внутренние поверхности раздела формируются в клиновидные микрощели со вполне развитой поверхностью

раздела, свободная энергия кристалла может быть выражена в форме свободной поверхностной энергии стенок микрощелей. Кинетика возникновения и развития поверхностных микрощелей, таким образом, неразрывно связана с «внутренним диспергированием» металла в процессе деформации, с расчленением вначале однородного кристалла на отдельные, отграниченные друг от друга, пачки скольжения. Процесс отдыха, приводящий к исчезновению внутренних поверхностей

раздела, тем самым уничтожает и возникшую на их основе систему микротрещин в поверхностном слое деформированного кристалла.

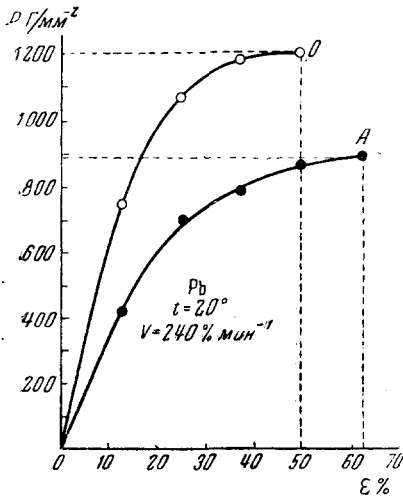


Рис. 8. Диаграммы растяжения монокристаллов свинца при оптимальном режиме деформации в неактивной среде (белые кружки) и в активной среде (чёрные кружки).

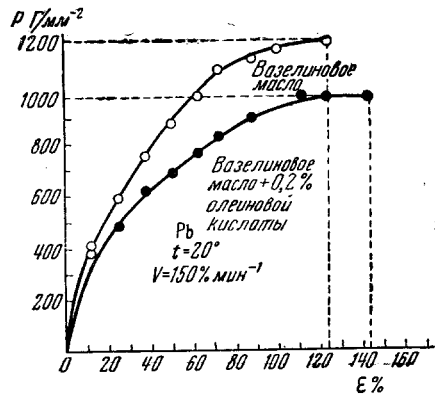


Рис. 9. Диаграммы растяжения монокристаллов свинца при неоптимальном режиме деформации.

Происходит «самозалечивание» кристалла, смыкание микрощелей под действием значительных молекулярных сил, возникающих в тупиках щелей внутри металла и постепенно, по мере смыкания щели, переходящих от тупика к устью.

Таким образом, эффективность влияния поверхностно-активных веществ на пластическое течение монокристаллов должна существенно зависеть от температуры и скорости деформации как факторов, определяющих интенсивность процесса отдыха.

Л. П. Янова в нашей лаборатории провела исследование зависимости величины адсорбционного понижения прочности от температуры и скорости деформации на монокристаллах олова и свинца. Монокристаллы олова в этих опытах отбирались только с оптимальной ориентацией плоскостей скольжения ($\chi_0 \approx 45^\circ$).

Для монокристаллов свинца ориентация действующей октаэдрической плоскости скольжения благодаря наличию нескольких кристал-

лографически равноценных октаэдрических плоскостей всегда лежит в области оптимальных ориентаций.

На рис. 8 представлены типичные кривые растяжения кристаллов свинца в неактивной и активной средах. Весь процесс растяжения монокристалла в активной среде происходит при значительно меньших растягивающих усилиях, и разность в разрывных напряжениях ΔP , принимаемая за меру адсорбционного эффекта понижения прочности, достигает почти 30%.

Однако при другом режиме растяжения величина адсорбционного эффекта понижается, что видно из рис. 9, представляющего диаграмму растяжения кристалла свинца при иной скорости деформации.

На рис. 10 представлена зависимость величины адсорбционного эффекта на кристаллах свинца от скорости деформации при разных температурах.

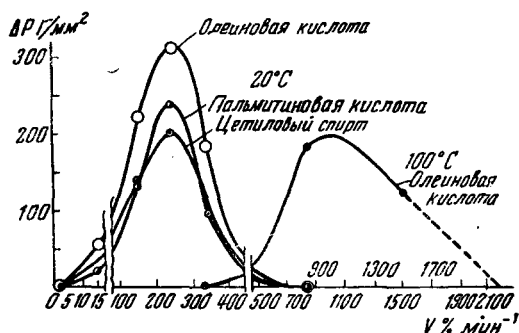


Рис. 10. Зависимость величины адсорбционного эффекта на монокристаллах свинца от скорости деформаций и температуры.

и как в сторону малых скоростей, так и в сторону больших скоростей влияние поверхностно-активных веществ становится всё менее и менее заметным, пока, наконец, совершенно не исчезает. При повышении температуры до 100°C вся кривая зависимости величины адсорбционного эффекта от скорости деформации перемещается в сторону больших скоростей, причём максимум кривой лежит в пределах от 800 до 900 $\% \text{ мин}^{-1}$. При скорости 1500 $\% \text{ мин}^{-1}$ адсорбционный эффект снижается и, по видимому, при очень больших скоростях обращается в нуль. Очень важный результат получен при сравнении адсорбционного действия на кристаллы свинца трёх поверхностно-активных веществ: олеиновой кислоты, пальмитиновой кислоты и цетилового спирта. Все эти поверхностно-активные вещества дают максимум адсорбционного эффекта при одних и тех же скоростях деформации, что указывает на единый механизм их действия. Так как из этих трёх веществ цетиловый спирт заведомо не даёт химической адсорбции на металле, а олеиновая и пальмити-

на температурах. Здесь за меру адсорбционного эффекта принято абсолютное понижение максимального разрывного напряжения. При комнатной температуре адсорбционный эффект понижения прочности становится значительным только в определённом интервале скоростей деформации, примерно от 100 до 400 $\% \text{ мин}^{-1}$, максимум адсорбционного эффекта лежит в интервале скоростей от 200 до 250 $\% \text{ мин}^{-1}$,

новая кислоты могут вступать в химическую связь с металлом (образуя олеат и пальмитат свинца), то полученный результат может быть истолкован только таким образом, что влияние поверхностно-активных веществ осуществляется путём физической, а не химической адсорбции. За время деформации некоторая часть адсорбированных на свинце молекул жирной кислоты химически фиксируется и не участвует в адсорбционном воздействии на деформацию. Расклинивание поверхностных микрощелей и тем самым облегчение деформации кристалла осуществляется той частью адсорбированных молекул, которая сохранила свою подвижность и способность мигрировать по поверхности металла. Эти же соображения позволяют объяснить

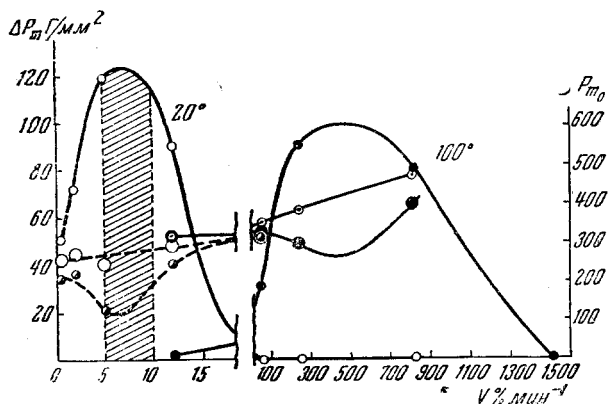


Рис. 11. Зависимости величины адсорбционного эффекта на монокристаллах олова от скорости деформации и температуры.

некоторое уменьшение величины адсорбционного эффекта при повышении температуры. Оно, повидимому, связано с изменением характера адсорбции в сторону перехода к активированной (химической) адсорбции и уменьшением подвижности адсорбированных молекул.

Для кристаллов олова при 20° С максимум адсорбционного эффекта лежит при скорости деформации около $V = 5\% \text{ мин.}^{-1}$. При уменьшении скорости деформации до $0,05\% \text{ мин.}^{-1}$ адсорбционный эффект практически исчезает и не наблюдается более при дальнейшем замедлении деформации. По другую сторону максимума, при повышении скорости деформации адсорбционный эффект практически исчезает при V около $100\% \text{ мин.}^{-1}$. При повышенной температуре (100° С) максимум адсорбционного эффекта переходит к значительно ббльшим скоростям — около $240\% \text{ мин.}^{-1}$, практически исчезая при понижении V до $10-15\% \text{ мин.}^{-1}$ и при повышении до величины порядка $1000\% \text{ мин.}^{-1}$. На рис. 11 дана зависимость величины

адсорбционного эффекта, выраженного как разность пределов текучести $\Delta P_m = (P_m)_0 - (P_m)_A$ монокристаллов олова, от скорости деформации. Величина критического скальвающего напряжения $P_s = P_m \cdot \sin \chi_0 \cdot \cos \lambda_0$, соответствующая пределу текучести, также обнаруживает зависимость от скорости деформации. С увеличением скорости деформации критическое скальвающее напряжение монотонно возрастает, что имеет место и при 100°C . В присутствии поверхностно-активных веществ эта зависимость имеет явно выраженный минимум, отвечающий оптимальным скоростям деформации.

Увеличение скорости деформации во всех случаях приводит к более сильному упрочнению и к повышению предела текучести и критического скальвающего напряжения. Эти явления, обусловленные одновременным действием нескольких плоскостей скольжения при быстром растяжении, особенно ясно выражены у олова, так как в кубических кристаллах и при незначительных скоростях растяжения уже при сравнительно малых деформациях начинает действовать несколько систем скольжения.

Полученные результаты указывают на исключительно важную роль процесса отдыха при пластической деформации металлического кристалла в условиях адсорбционного воздействия.

Значительные эффекты адсорбционного облегчения деформаций возникают лишь при том условии, что металл ходом самой деформации подготовлен к наиболее активному воздействию адсорбционных слоёв. Необходимым и достаточным условием такого рода подготовки является обеспечение максимального развития в процессе деформации сети поверхностных микрощелей, проникающих на достаточную глубину внутрь металла. В процессе растяжения монокристалла этому условию удовлетворяет лишь та область скоростей деформации, при которой отдых уже не оказывает влияния на ход деформации, но вместе с тем сдвиговый механизм деформации в основной системе скольжения ещё не нарушен. Если скорость деформации соизмерима со скоростью отдыха, то возникающее в процессе деформации самосмыкание микрощелей выжимает адсорбционные слои на внешнюю поверхность металла и тем самым устраняет действие адсорбционных слоёв.

Адсорбционное воздействие на динамику пластической деформации осуществляется в полной мере при отсутствии тормозящего влияния отдыха, т. е. при таких скоростях деформации, при которых отдыхом за время деформации можно пренебречь. Если же скорость деформации становится столь значительной, что при этом нарушается сдвиговый механизм соскальзывания по основной системе плоскостей скольжения, то в строй вступают сразу несколько систем скольжения и усиленно развивается процесс двойникования, что связано с недостаточным и неправильным развитием поверхностных микрощелей. Кроме того, развитие микрощелей тормозится уже при малых глубинах проникновения их внутрь кристалла за счёт преимущественного развития

лишь некоторых из них, деформация по которым заканчивается разрывом. Вновь образующаяся поверхность в этих щелях не успевает покрываться адсорбционным слоем, что приводит к резкому снижению или даже исчезновению адсорбционного эффекта.

С повышением температуры отдых становится более интенсивным, скорость его возрастает, что влечёт за собой ускорение процессов, связанных с исчезновением внутренних поверхностей раздела, со смыканием микрощелей, развивающихся на их основе.

Если при комнатной температуре подобрана такая скорость деформации, при которой отдых не успевает заметно происходить и, следовательно, не оказывает воздействия на процесс деформации, то с повышением температуры такое соотношение между скоростями деформации и отдыха будет нарушено, и для того, чтобы вновь достигнуть прежнего соотношения, понадобится соответственно повысить скорость деформации. С этой точки зрения можно объяснить влияние температуры на зависимость величины адсорбционного эффекта от скорости деформации. Оптимальный режим деформации, соответствующий максимуму адсорбционного эффекта, с повышением температуры будет всё более и более смещаться в сторону больших скоростей, т. е. для сохранения того же соотношения между скоростью деформации и скоростью отдыха, которая давала максимум адсорбционного эффекта при комнатной температуре, теперь при более высокой температуре потребуются более высокие значения скорости деформации.

Полученные результаты показывают, что величина адсорбционного эффекта — облегчение деформации (понижение прочности) кристаллов — определяется режимом деформации, т. е. скоростью её протекания и температурой, и может наблюдаться в определённой, хотя и достаточно широкой, области некоторых средних оптимальных скоростей деформации. Положение этой области обусловлено температурой кристалла *)¹².

2. Влияние размеров металлических кристаллов на вид диаграммы растяжения и на величину адсорбционного эффекта понижения прочности

Как известно, обычные диаграммы деформации представляют собой лишь усреднённые значения сил и деформаций в различных точках деформируемого тела и не дают представления об истинном распределении напряжений и деформаций внутри тела. В случае растяжения цилиндрических образцов линейно-напряжённое состояние с равно-

*) Всё изложенное в этом разделе убедительно показывает, что при растяжении кристаллов с постоянной скоростью режим деформации имеет решающее влияние на величину адсорбционного эффекта. Недостаточное внимание к этому важному обстоятельству может привести к недоразумениям, подобным имевшему место в недавнем сообщении Кимслея в *Nature* (март 1949 г.).

мерным распределением напряжений по сечению имеет место только в средней части образца, достаточно удалённой от зажимов. В зонах, непосредственно примыкающих к зажимам, возникает объёмно-напряжённое состояние с неравномерным распределением напряжений по сечению. В этих зонах происходит концентрирование напряжений в узком поверхностном слое образца, которое может превысить среднее значение напряжения в сечении во много раз. Степень концентрирования напряжений существенно зависит от геометрии переходной части образца, и чем резче осуществлён переход от зажимов к рабочей части, тем выше концентрирование напряжений.

По мере удаления от зажимов неравномерность в распределении напряжений по сечению уменьшается, и на расстояниях 1,5—2 диаметров образца исчезает полностью.

Таким образом, при растяжении металлических стержней заданного диаметра существенную роль в картине распределения напряжений по сечению должен играть параметр $\gamma = \frac{l}{d}$, где l — длина образца между зажимами при отсутствии переходной части и d — диаметр образца. При достаточно больших γ , порядка 10 и выше, значение зон с неравномерным распределением напряжений сравнительно невелико, так как в основной части образца напряжения распределены равномерно. С уменьшением γ , т. е. с уменьшением длины образца, роль этих зон увеличивается, и, наконец, при γ , равном 3—4, весь образец оказывается в объёмно-напряжённом состоянии с неравномерным распределением растягивающих напряжений по своему сечению. При этом должно наблюдаться усиленное образование микрощелей в поверхностном слое за счёт концентрирования в нём напряжений. Тем самым создаются весьма благоприятные условия для адсорбционного воздействия окружающей среды на процесс пластической деформации. Так как диаметр стеклянного зажима, о котором упоминалось выше, около 1 см, то при малых γ , т. е. при малом отношении $\frac{l}{d}$, систему зажимы — кристалл можно рассматривать как гладкий цилиндрический образец большого диаметра, снабжённый глубокой кольцевой выточкой.

Результаты, полученные Е. К. Венстром для монокристаллических образцов олова диаметром 1 мм при разном отношении $\frac{l}{d} = \gamma$, представлены на рис. 12.

При малых γ у всех испытанных образцов отчётливо проявляются два характерных явления: увеличение предела текучести и увеличение пластической деформации, соответствующей пределу текучести. Как известно, предел текучести монокристалла отнюдь не указывает на начало пластического течения; оно начинается гораздо раньше при очень малых напряжениях, но сопровождается высоким коэффициентом упрочнения. Увеличение пластической дефор-

мации, соответствующей пределу текучести (при малых γ), причём гораздо более значительное, чем увеличение самого предела текучести, приводит к понижению коэффициента упрочнения в начальной области деформаций, т. е. к облегчению пластической деформации в этой области. Из рис. 12 видно, что то же самое усилие, которое при $\gamma = 10$ сообщало кристаллу удлинение 1—1,5%, при $\gamma = 1,5$ сообщает тому же кристаллу удлинение 18—20%. Такое облегчение текучести монокристалла может быть объяснено, как нам кажется, усиленным сдвигообразованием, вызванным наличием множества микрощелей в поверхностном слое, по аналогии с известными опытами А. В. Степанова¹³, наблюдавшего при растяжении каменной соли преимущественное образование сдвигов у оснований искусственно нанесённых царапин на поверхности кристалла. Однако наличие объёмно-напряжённого состояния затрудняет выход в пластическую область, лежащую за пределом текучести, что и приводит к повышению предела текучести. Интересно отметить, что после того, как предел текучести перейдён, дальнейшая деформация кристалла протекает с тем же коэффициентом упрочнения, что и

при больших γ , но всё же вся диаграмма растяжения при малых γ лежит, как правило, выше, чем при больших γ . Это обстоятельство указывает на значительное смягчение влияния неравномерного распределения напряжений за пределами текучести, но не на полное исчезновение этого влияния. То же явление имеет место и для монокристаллов других диаметров. Во всех без исключения случаях уменьшение γ влечёт за собой возрастание адсорбционного действия поверхностно-активных веществ (в качестве поверхностно-активного вещества была использована олеиновая кислота в концентрации 0,2% в чистом вазелиновом масле), причём пластичность монокристаллов при малых γ значительно возрастает. Кроме того в присутствии поверхностно-активных веществ совершенно исчезает характерное для объёмно-напряжённого состояния повышение предела текучести. Концентрация напряжений в поверхностном слое при малых γ создаёт гораздо более выгодные условия для развития микрощелей и тем самым способствует более значительному воздействию адсорбирующихся веществ на динамику деформации, начиная с самых малых

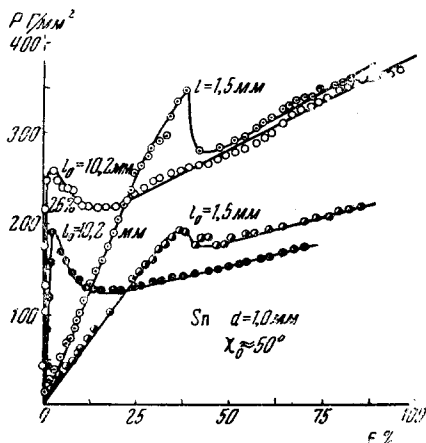


Рис. 2. Диаграммы растяжения монокристаллов олова при различных γ (различных l при заданном d).

при больших γ , но всё же вся диаграмма растяжения при малых γ лежит, как правило, выше, чем при больших γ . Это обстоятельство указывает на значительное смягчение влияния неравномерного распределения напряжений за пределами текучести, но не на полное исчезновение этого влияния. То же явление имеет место и для монокристаллов других диаметров. Во всех без исключения случаях уменьшение γ влечёт за собой возрастание адсорбционного действия поверхностно-активных веществ (в качестве поверхностно-активного вещества была использована олеиновая кислота в концентрации 0,2% в чистом вазелиновом масле), причём пластичность монокристаллов при малых γ значительно возрастает. Кроме того в присутствии поверхностно-активных веществ совершенно исчезает характерное для объёмно-напряжённого состояния повышение предела текучести. Концентрация напряжений в поверхностном слое при малых γ создаёт гораздо более выгодные условия для развития микрощелей и тем самым способствует более значительному воздействию адсорбирующихся веществ на динамику деформации, начиная с самых малых

внешних усилий. Именно поэтому и имеет место столь высокая пластичность монокристаллов олова при очень малых внешних напряжениях. Этим же обстоятельством объясняется и то, что предел текучести не повышается в присутствии поверхностно-активных веществ. Дело в том, что поверхностно-активные вещества, расширяя и углубляя микротрещины за счёт мономолекулярного поверхностного давления, способствуют быстрейшему выравниванию напряжений по всему поперечному сечению кристалла и, по существу, снимают объёмно-напряжённое состояние, заменяя его обычным линейно-напряжённым. Внутреннее расклинивающее давление адсорбционных слоёв в поверхностном слое металла можно рассматривать в этом случае как компенсацию тех сжимающих напряжений, которые неизбежно создаются при концентрации напряжений в поверхностном слое¹⁹.

IV. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МАЛЫЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ. УПРУГО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

1. Влияние поверхностно-активных веществ в начальной пластической области деформации монокристаллов

Как известно, предел текучести металлических монокристаллов не определяет собой начало возникновения пластической деформации. Необратимые пластические сдвиги по плоскостям скольжения имеют место уже при самых малых внешних напряжениях, очень далёких от предела текучести, причём механизм этих сдвигов, повидимому, совершенно таков же, как и за пределом текучести. Таким образом, пластическое течение металлических кристаллов можно рассматривать состоящим из двух пластических областей, физической границей между которыми является критическое скальвающее напряжение: из первой, или начальной, пластической области и второй, или главной.

Начальная пластическая область, имеющая место при скальвающих напряжениях, меньших критического, характеризуется высоким значением модуля $\frac{P}{\epsilon}$ (точнее $\frac{dP}{d\epsilon}$), который может быть назван «модулем пластичности», или коэффициентом упрочнения в этой пластической области, и весьма малой общей остаточной деформацией ϵ_m .

Главная пластическая область начинается тогда, когда внешнее напряжение достигает критической величины, и отличается значительной общей деформацией кристалла (до 1000% начальной длины) при сравнительно невысоком коэффициенте упрочнения.

Металлические монокристаллы с одной главной осью (гексагональные, тетрагональные) обнаруживают очень резкий переход из пер-

вой пластической области во вторую, тогда как кубические кристаллы, благодаря многообразию действующих элементов скольжения, не обладают явно выраженным пределом текучести. Однако и для этих кристаллов в каждой данной октаэдрической системе скольжения критическое скалывающее напряжение имеет столь же определённое физическое значение.

При обсуждении причин возникновения начальной пластической области в металлических кристаллах необходимо иметь в виду два весьма существенных обстоятельства. Первое из них заключается в том, что пластические сдвиги в рассматриваемой области носят явно выраженный местный характер, в чём можно убедиться при непосредственном изучении поверхности деформированного кристалла под микроскопом; второе обстоятельство связано с кинетикой деформации и заключается в повышении или понижении предела текучести при увеличении или уменьшении скорости деформирования, что указывает на роль времени при установлении верхней границы напряжений для области начальной пластичности.

Выше были изложены общие представления о роли дефектов — слабых мест в структуре кристалла — в процессе деформации. С этой точки зрения, возникновение начальной пластической области объясняется неравномерным развитием микрощелей, соответствующих данному внешнему напряжению.

Кривая распределения микрощелей по величине, отвечающая определённому упругому напряжению, ввиду совершенно случайного размещения исходных дефектов структуры, должна, повидимому, отвечать распределению Гаусса. Максимум кривой распределения указывает на наиболее вероятный размер микрощелей, т. е. на тот их размер, которым обладает большинство микрощелей. С ростом внешних напряжений максимум кривой распределения смещается в сторону больших размеров микрощелей. Если через X обозначить размер щели в устье (в наиболее широкой части щели), а через $X_0 = f(P)$ — наиболее вероятный размер, отвечающий данному напряжению, то относительное число микрощелей $\frac{dn}{n_0}$, приходящееся на интервал dX , заключённый между X и $X + dX$, будет

$$\frac{1}{n_0} dn = \frac{1}{J} \cdot e^{-\alpha(X-X_0)^2} dX,$$

где

$$J = \int_0^{\infty} e^{-\alpha(X-X_0)^2} dX$$

по условию нормировки.

Таким образом, при каждом данном напряжении в деформируемом кристалле образуется некоторое число весьма развитых микрощелей, значительно превосходящих своими размерами наиболее вероятный

размер X_0 . Эти большие микрощели оказываются «активными» в том смысле, что концентрация усилий в их тупиковых частях приводит к возникновению смещения, а вслед за ним и сдвига. Если через X_m обозначить минимальный размер активной микрощели, то число таких активных щелей будет

$$n_1 = \frac{n_0}{J} \cdot \int_{X_m}^{\infty} e^{-\alpha(X-X_0)^2} \cdot dX.$$

Минимальный размер активной микрощели является характеристикой деформируемого тела и, следовательно, независимо от напряжения P всегда остаётся равным X_m . Это значит, что число активных щелей будет определяться напряжением P , возрастая с его увеличением. При очень малых P активные микрощели могут вообще не возникать, т. е. кривая распределения микрощелей практически сливается с осью абсцисс, не доходя до значения X , равного X_m . В этом случае будет иметь место «истинно упругая» деформация, вполне обратимая в любой момент времени. При возрастании нагрузки, в связи с перемещением кривой распределения в сторону больших размеров щелей, начиная с некоторого $P = P'$, кривой распределения будет достигнуто значение X_m на оси абсцисс. Это значение нагрузки $P = P'$ можно рассматривать как «истинный» предел упругости, так как дальнейшее увеличение P повлечёт за собой возникновение активных микрощелей и, следовательно, будет сопровождаться пластическими сдвигами.

Отсюда видно, что «истинный» предел упругости не может рассматриваться как величина строго определённая, но по необходимости всегда будет зависеть от точности регистрации малых остаточных деформаций.

При всех напряжениях $P > P'$ всегда возникает некоторое количество активных микрощелей, тем большее, чем выше P по сравнению с P' , что и обеспечивает возможность пластических сдвигов при малых нагрузках, т. е. при тех нагрузках, которые удовлетворяют условию $P' \leq P \leq P_S$, где P_S — критическое скальвающее напряжение.

Необходимо указать на два возможных процесса пластического течения металлических монокристаллов под действием малых напряжений P ($P' \leq P \leq P_S$) в зависимости от условий опыта. Если опыт ставится таким образом, что напряжение остаётся постоянным, то возникшие «активные» микрощели будут вызывать образование пластических сдвигов. Однако возникающее при этом упрочнение будет замедлять скорость деформации, и наконец, установится некоторая постоянная, минимальная при данных условиях, скорость пластического течения, величина которой будет определяться достигнутым состоянием равновесия между процессом отдыха кристалла и процессом упрочнения. Такое пластическое течение кристалла представляет

собой «крип» — ползучесть металла под действием малых постоянных сил. Скорость крипа остаётся длительно постоянной только при условии постоянства напряжения, но не постоянства нагрузки на образец.

Если же опыт ставится таким образом, что остаётся постоянной деформация (при том же условии для P), то пластические сдвиги, вызываемые активными микрощелями, будут приводить к частичному снятию напряжённого состояния и, следовательно, к смещению всей кривой распределения микрощелей в сторону меньших размеров щелей.

Число активных микрощелей убывает, таким образом, необратимо, что должно привести к постепенному уменьшению скорости пластического течения вплоть до нуля, когда упругое напряжение кристалла становится равным P' — пределу упругости. Убыль упругих напряжений должна быть пропорциональна числу активных микрощелей, способных образовать сдвиг, т. е. $-\frac{d(P-P')}{d\tau} = k' \cdot n_1$; но, с другой стороны, число активных микрощелей n_1 само пропорционально превышению данного напряжения над «истинно» упругим, т. е. $n_1 = k''(P - P')$. Следовательно,

$$-\frac{d(P-P')}{d\tau} = k(P - P').$$

Такое пластическое течение кристалла представляет собой релаксацию упругих напряжений со временем, закон которой в указанной форме впервые был дан Шведовым¹⁴.

Этот закон переходит в закон релаксации Максвелла $-\frac{dP}{d\tau} = k \cdot P$ при отсутствии в системе «истинных» упругих напряжений, не зависящих от времени.

Поверхностно-активные вещества, содержащиеся в среде, окружающей деформируемый кристалл, в соответствии с вышеуказанной схемой развития начальной пластической области должны и в этих условиях оказать воздействие на деформацию кристалла за счёт своего активирующего влияния на развитие микрощелей. То, что такое воздействие действительно имеет место, видно хотя бы из того, что предел текучести монокристалла в присутствии поверхностно-активных веществ понижается почти в два раза. Но так как этот эффект представляет собой уже результат действия адсорбирующихся веществ в области пластических деформаций до предела текучести, то, пользуясь только этими данными, невозможно выяснить закономерности адсорбционного воздействия в этой пластической области.

Более детальное исследование этого влияния проводилось Е. П. Защокиной в нашей лаборатории следующим образом.

Образец из монокристаллического олова диаметром 1 мм и длиной 2—3 см закреплялся с помощью сплава Вуда в зажимах прибора Поляни. «Мгновенная» нагрузка на кристалл задавалась прогибом

стальной динамометрической пластинки, на которую опиралась призма верхнего зажима прибора. Величина начальной нагрузки выбиралась с таким расчётом, чтобы возникающее при этом напряжение P оставалось значительно меньшим предела текучести, соответствующего данной ориентировке плоскости базиса. Пластическая деформация, возникающая под действием таких нагрузок, обычно не превосходит нескольких десятых долей процента и целиком лежит в начальной пластической области. Вместе с ростом в монокристалле остаточных деформаций происходит уменьшение упругого изгиба динамометрической пластинки, т. е. уменьшается напряжение, приложенное к кристаллу.

Вследствие этого скорость пластического течения монокристалла постепенно уменьшается и через некоторое время практически обращается в нуль при $P = P_m$, т. е. ещё до полного спрямления упругого динамометра, что связано с упрочнением монокристалла. Вторичное «мгновенное» нагружение монокристалла до первоначального напряжения P_0 вновь вызывает развитие пластической деформации, но с меньшей начальной скоростью, и равновесное состояние будет достигнуто при меньшей абсолютной величине пластической деформации, т. е. при большем напряжении упругого динамометра $P'_m > P_m$. Дальнейшие циклы нагружений с последующим пластическим течением кристалла приводят ко всё большему смещению равновесного состояния в сторону возрастания P_m . В каждом отдельном цикле величина коэффициента упрочнения $\lambda = k \frac{P_m}{P_0 - P_m}$, где k — модуль упругости динамометрической пластинки. Отсюда видно, что коэффициент упрочнения кристалла увеличивается по мере нарастания числа циклов, так как $P_m \rightarrow P_0$.

Если рассматривать кристалл и упругий динамометр как единую систему, подвергаемую деформации, то наблюдаемое при этом за один цикл уменьшение упругой части деформации динамометра (ϵ_1) за счёт пластической деформации кристалла (ϵ) представляет собой, по существу, процесс релаксации упругих напряжений в этой системе при условии постоянства общей деформации: $\epsilon_0 = \epsilon_1 + \epsilon = \text{const.}$; при $\tau = 0$ $\epsilon_1 = \epsilon_0$, при $\tau = \infty$ ($\gg \theta$) $P = P_m$, $\epsilon = \epsilon_m = \frac{P_m}{\lambda}$. Здесь $\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ — пластическое удлинение монокристалла; Δl не превышает 200 μ , и величины ϵ_1 и ϵ_0 составляют не более 1% от l_0 . Таким образом, процесс самопроизвольного спада напряжений во времени $P = f(\tau)$, действительно можно рассматривать как релаксационный.

Процесс релаксации в такой системе осуществляется по схеме Шведова ¹⁴

$$P - P_m = (P_0 - P_m) \cdot \bar{t}^{-\frac{\tau}{\theta}},$$

где τ — время, θ — период релаксации.

На рис. 13 дан типичный график $P(\tau)$ для монокристаллов олова в воздухе (белые кружки) и в 0,2% растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле (чёрные кружки). Как видно, скорость

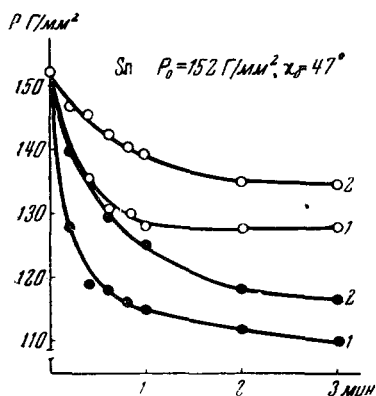


Рис. 13. Кривые течения монокристаллов олова в инактивной среде (белые кружки) и в активной среде (чёрные кружки).

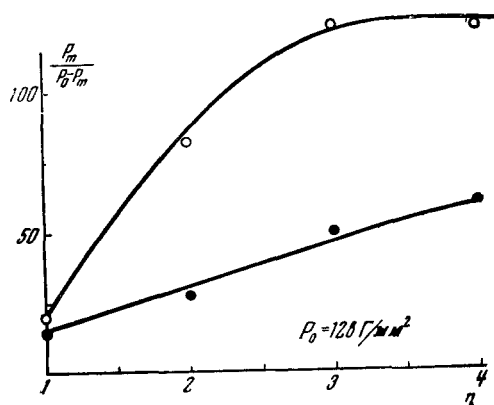


Рис. 14. Ход коэффициента упрочнения в зависимости от числа циклов нагружения. Белые кружки — в инактивной среде. Чёрные кружки — в активной среде.

пластического течения кристалла, деформируемого в поверхностно-активной среде, возрастает в 3—5 раз, а равновесное состояние, характеризующееся остающимся упругим напряжением динамометра P_m , значительно смещается в сторону уменьшения остающихся напряжений. На рис. 14 показан ход коэффициента упрочнения λ с увеличением числа циклов в воздухе и в активной среде.

Вторая серия опытов состояла в том, что один и тот же монокристалл олова вначале подвергался деформации в воздухе, а затем через 2—3 цикла увеличения нагрузки помещался в активную среду, где и продолжалось его дальнейшее деформирование. Как видно из рис. 15, «включение» в процесс поверхностно-активного вещества в корне меняет картину деформации. Кривые течения вместо того, чтобы подниматься всё выше с увеличением числа циклов, как это всегда имеет место в инактивной среде, теперь под влиянием

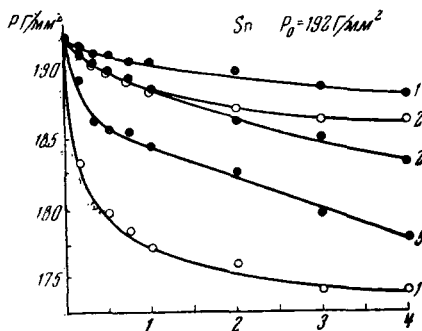


Рис. 15. Кривые течения монокристаллов олова в инактивной среде (белые кружки) и кривые течения после погружения того же образца в активную среду (чёрные кружки).

янием адсорбции в микрощелях начинают опускаться и через 3—4 цикла увеличения нагрузки в поверхностно-активной среде проходят даже ниже кривой течения, соответствующей первому циклу.

Следовательно, адсорбирующиеся вещества при воздействии на уже упрочнённый кристалл способны при дальнейшем деформировании понижать коэффициент упрочнения почти до значения, соответствующего неупрочнённому металлу. Кроме того в присутствии поверхностно-активных веществ внешнее напряжение P_0 , приложенное к кристаллу и убывающее с ростом пластической деформации, вызывает большую пластическую деформацию в кристалле. Следовательно, конечное состояние равновесия между величиной пластической деформации и остающимся упругим напряжением в кристалле смещается в сторону уменьшения остающихся упругих напряжений. Таким образом, релаксация упругих напряжений в кристалле в присутствии поверхностно-активных веществ проходит полнее, и величина остающихся не релаксирующих упругих напряжений меньше, чем в неактивной среде²⁰.

2. Упругое последствие в деформированных монокристаллах олова

Изучение упругих свойств металлических монокристаллов показало, что величина упругого сдвига в них исчезающе мала. Таким образом, в первом приближении недеформированный монокристалл можно рассматривать как идеально пластическое тело в том смысле, что предел текучести соответствует деформациям (удлинением), весьма малым по сравнению с их возможными значениями в основной области пластического течения. Эта область наступает, когда скалывающее напряжение достигает некоторой критической величины в действующей системе скольжения.

По мере развития пластической деформации и связанного с ней расчленения вначале однородного кристалла на отдельные блоки с образованием внутренних поверхностей раздела в результате поворотов и изгиба пачек скольжения можно ожидать значительного развития упругой области по аналогии с тем, как повышение дисперсности — измельчение зерна — расширяет область упругих деформаций в поликристаллах.

Однако сразу же необходимо указать на принципиальное различие этих явлений для монокристаллов и для поликристаллических агрегатов.

В поликристаллических металлах беспорядочная ориентировка зёрен приводит к различной устойчивости их по отношению к внешним деформирующим усилиям. Зёрна, расположенные благоприятно к направлению этих усилий, могут подвергнуться пластической деформации, тогда как неблагоприятно расположенные зёрна ещё останутся в области чисто упругой деформации. Поэтому на границах зёрен

создаются объёмно-напряжённые области, затрудняющие дальнейшее развитие пластической деформации и способствующие расширению упругой зоны.

При увеличении дисперсности поликристаллического агрегата, т. е. при переходе к мелкозернистым структурам, возрастает значение объёмно-напряжённых участков на границах зёрен в общей системе внутренних напряжений в каждом зерне и во всём образце в целом, что вызывает развитие упругих свойств. В монокристаллах ничто не тормозит в этом смысле свободного соскальзывания отдельных блоков решётки — пачек скольжения — и они сохраняют в этом процессе единую кристаллографическую ориентировку. Улучшение упругих свойств при деформации связано при этом с увеличением избытка свободной энергии кристалла в процессе деформации, главным образом за счёт возрастания поверхностной энергии вдоль плоскостей скольжения при образовании и развитии клиновидных микрощелей, а также за счёт упругого изгиба пачек скольжения. Первый фактор особенно важен для влияния адсорбции из внешней среды на процессы упругой и пластической деформации монокристаллов, так как именно внутренние поверхности раздела, зарождающиеся и развивающиеся при деформации, являются проводниками этого воздействия.

Значительное развитие упругой области в деформированных монокристаллах было обнаружено при изучении процесса «отдыха» предварительно растянутых монокристаллов олова высокой степени чистоты после снятия нагрузки. Монокристаллы в виде проволоки диаметром около 1 мм подвергались растяжению с постоянной скоростью удлинения $V = 5\%$ мин.⁻¹. Опыты велись в инактивной среде — чистом вазелиновом масле — и в вазелиновом масле с добавкой к нему 0,2% олеиновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества. В процессе растяжения, кроме снятия полной диаграммы деформации $P = f(\epsilon)$, регистрировалась также электропроводность образца через каждые 10% растяжения с помощью дифференциальной схемы двойного моста Томсона.

После того как достигалась заданная степень растяжения — около 200%, — образец разгружался путём обратного вращения контршайбы до нулевого положения оптического динамометра. С этого момента в течение довольно продолжительного времени, пока длилась первая стадия процесса отдыха (около 1,5 часа), наблюдалось постепенное сокращение длины образца, выражавшееся в возникновении усилия, действующего на оптический динамометр прибора, для снятия которого требовалось дальнейшее вращение контршайбы.

Общая величина такого своеобразного упругого последствия разгрузки в инактивной среде — воздухе или чистом вазелиновом масле — достигала 10—15 μ, или около 0,03% длины образца, и завершение его требовало около 1,5 часа. В присутствии поверхностно-активных добавок к углеводородной среде величина упругого последствия возрастала до 40—50 μ, или до

0,1—0,15%, и время завершения этого явления увеличивалось до 6—7 часов.

Одновременно с развитием упругого последствия происходит некоторое возрастание электропроводности деформированных монокристаллов, достигающее в инактивной среде 2—3%, а в активной среде 15—20%, причём конечное значение электропроводности при

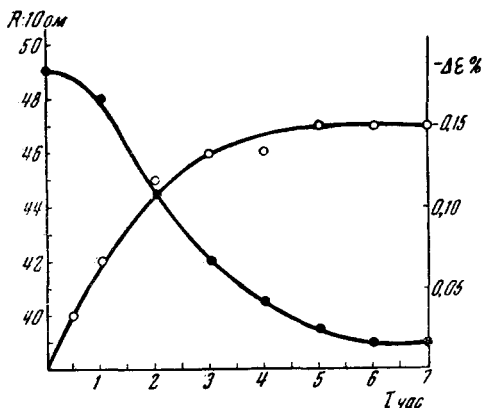


Рис. 16. Нарастание упругого последствия в деформированных монокристаллах олова (белые кружки) и изменение электропроводности при этом процессе (чёрные кружки).

олова примерно в течение суток и зависит от температуры и степени упрочнения. Таким образом, обнаруженное явление упругого последствия, являясь составной частью отдыха деформированного кристалла, не исчерпывает собой этот процесс полностью.

Весь процесс отдыха может быть разделён на три главные стадии. Первая, самая кратковременная, полностью завершается уже при снятии нагрузки (со скоростью звука) и связана с частичным исчезновением «истинных» упругих напряжений в кристалле. Вторая, более продолжительная стадия состоит в постепенном исчезновении внутренних поверхностей раздела, возникающих в процессе деформации вдоль плоскостей скольжения и в смыканиях возникших на их основе в поверхностном слое клиновидных микрощелей.

Наконец, последняя, наиболее продолжительная, третья стадия включает в себя дальнейшее постепенное уменьшение свободной энергии поверхности в местах «повреждённой решётки», связанное с восстановлением нарушенных при деформации межатомных связей и с их частичной перестройкой — своеобразной рекристаллизацией.

Упругое последствие разгрузки связано главным образом со второй стадией процесса отдыха, являясь результатом действия сил молекулярного сцепления в тупиках микрощелей, вызывающих их смыкание.

той же степени удлинения значительно ниже, чем в инактивной среде⁴.

На рис. 16 кривая упругого последствия сопоставлена с кривой падения электрического сопротивления со временем.

В работах Е. Шмида и его сотрудников, изучавших процесс отдыха предварительно деформированных металлических монокристаллов после снятия нагрузки, установлено, что полное восстановление начальных механических свойств (оценивалось по величине предела текучести) при комнатной температуре происходит для

Значение адсорбции в этом явлении сводится, повидимому, к развитию роли второй — медленной — стадии за счёт первой — быстрой — в общем процессе отдыха, а также и за счёт сокращения третьей стадии вследствие меньшего повреждения решётки при деформации в присутствии поверхностно-активных веществ.

Действительно, как это было нами показано, адсорбционное действие поверхностно-активных веществ приводит к значительному снижению упрочнения деформируемого монокристалла и, следовательно, к сравнительно малой порче решётки. Кроме того адсорбционные слои, вызывая значительное увеличение числа работающих пачек скольжения и проникая внутрь металла, уменьшают истинные упругие напряжения в кристалле, переводя часть упругой энергии деформируемого кристалла в свободную поверхностную энергию развивающихся микрощелей. Это делает понятным возрастание величины упругого последействия в присутствии поверхностно-активных веществ. Последействие связано при этом со смыканием гораздо более глубоких микрощелей. Адсорбционные слои, покрывающие стенки микрощелей, должны быть вытеснены наружу, что замедляет процесс смыкания, который можно проследить и по нарастанию электропроводности монокристалла при отдыхе.

Мы уже указывали на значительную роль поверхностных микротрещин при отдыхе, протекающем в самом процессе пластической деформации. Явление упругого последействия разгрузки деформированных монокристаллов показывает, что роль поверхностных микрощелей не менее велика и в процессе отдыха после разгрузки¹⁵.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По теории П. А. Ребиндера в основе механизма облегчения деформаций и понижения прочности деформируемого тела под влиянием проникновения адсорбционных слоёв молекул из окружающей жидкости в развивающиеся микрощели лежат три важнейших действия этих слоёв.

1. Облегчение образования микротрещин в поверхностном слое под влиянием адсорбции поверхностно-активных молекул в связи с уменьшением некомпенсированности молекулярных сил, действующих на поверхностные частицы твёрдого тела. Отвлечение молекулярных сил на адсорбцию расширяет систему дефектов — слабых мест, пронизывающих все твёрдые тела и даже хорошо образованные кристаллы, и тем самым способствует образованию зародышей, на которых, начиная с самых малых деформаций, развиваются микрощели.

2. Активное раздвигающее действие самих адсорбционных мономолекулярных плёнок во всех тех наиболее узких участках клиновидных микрощелей, куда только эти плёнки могут проникать. Такое раздвигающее усилие создаётся тангенциальной силой, равной произведению двухмерного давления на длину линейной границы адсорб-

ционного слоя, там, где более глубокое проникновение адсорбируемых молекул становится невозможным в соответствии с их размерами. Величина двухмерного давления определяется убылью свободной поверхностной энергии при адсорбции.

В более широких частях микрощелей, ближе к их устью, весь зазор щели может оказаться заполненным переходным сольватным слёбом жидкой среды. В этих участках щелей активное раздвигающее действие прослойки, направленное нормально к поверхностям щели и стремящееся увеличить её толщину, можно рассматривать по Б. В. Дерягину как расклинивающее давление. Становясь заметным, начиная с толщин около $0,2\mu$, расклинивающее давление далее резко возрастает с уменьшением толщины смачивающей плёнки и при достаточно малых толщинах становится весьма значительным.

3. Затруднение или, во всяком случае, замедление смыкания зародышевых участков микрощелей под влиянием адсорбционных слоёв после снятия нагрузки. Этот эффект приобретает особое значение во всех упруго-кинетических явлениях, сопровождающих деформацию твёрдых тел, и прежде всего в явлениях упругого последействия и гистерезиса. Роль сольватных слоёв жидкости в этом эффекте может оказаться значительной особенно в области малых деформаций.

Вообще же необходимо иметь в виду, что для получения значительных эффектов облегчения деформаций твёрдых тел достаточно проникновения в микрощели тончайших мономолекулярных адсорбционных слоёв.

Возможные случаи взаимодействия твёрдого тела с адсорбирующимися веществами из внешней среды, по П. А. Ребиндеру, разделяются на две группы¹⁶, если пользоваться следующей простейшей схемой: C — работа сил сцепления в кристалле или энергии связи частиц твёрдого тела, A — работа адсорбционных сил или энергия связи адсорбированных молекул с поверхностью тела и E — работа внешних сил при деформации твёрдого тела в расчёте на данную микрощель. Тогда возможны два случая:

1) $A > C$ и 2) $A < C$.

В первом случае силы адсорбции превышают силы сцепления в твёрдом теле хотя бы на некоторых участках, что соответствует явлениям набухания и коллоидного растворения — пептизации сравнительно мягких и неоднородных по структуре и составу тел. Более интересен второй случай, когда силы сцепления в теле заведомо превышают силы адсорбции: $C > A$. В этом случае проникновение адсорбирующихся молекул в недеформируемое тело не будет иметь места, что и было доказано на кристаллах слюды, кварцита и металлов П. А. Ребиндером и его сотрудниками. Однако такое проникновение даже крупных молекул поверхностно-активных органических веществ может происходить, как показывает опыт, в устья микрощелей при деформации, когда работа деформации E вместе с работой адсорбционных сил A превышает энергию сцепления: $A + E > C$, т. е.

при условии, что $E > C - A$. Отсюда следует, что после разгрузки тела ($E = 0$, т. е. $A < C$), должно возникнуть самопроизвольное смыкание микрощелей, начиная с тупика — зародышевого конца щели, с вытеснением адсорбционных слоёв.

Необходимо указать, что описанный нами механизм адсорбционного воздействия на прочность твёрдых тел представляет собой чисто физико-химический поверхностный процесс, не связанный с какими-либо химическими реакциями.

Изучение влияния адсорбционных слоёв на процессы, связанные с деформацией твёрдых тел, способствует также более глубокому проникновению в сущность процесса деформации в отсутствие поверхностно-активных веществ. Но вместе с тем, что особенно важно, закономерности деформации твёрдых тел в присутствии поверхностно-активных веществ настолько существенны как в теоретическом отношении для понимания любых процессов, протекающих в реальном твёрдом теле под действием внешних сил, так и в практическом — для различных процессов обработки твёрдых тел, что эти закономерности уже теперь могут быть выделены в особую область физико-химической механики твёрдых тел.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, VI съезд русских физиков, М. 1928; P. Rehbinder, Zeits. f. Phys. **72**, 91 (1931).
2. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. ОМОН АН СССР, сер. хим. **5**, 771 (1936).
3. P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. **119**, 358 (1928).
4. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман и Б. М. Масленников, ДАН **32**, 2, 127 (1941).
5. В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН **32**, 2, 131 (1941).
6. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Изв. ОМОН АН СССР, сер. физ. (1937).
7. E. Andrade and R. Roscoe, Proc. Roy. Soc. **49**, 152 (1937).
8. П. А. Ребиндер и В. И. Лихтман, ДАН **56**, 7, 723 (1947).
9. П. А. Ребиндер и Л. А. Шрейнер, Горн. журн. № 8—9, 16 (1938); П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер и К. Ф. Жигач, Понизители твёрдости в бурении, М. — Л., 1944.
10. Л. А. Шрейнер, Диссертация, Москва, 1943.
11. В. Д. Кузнецов, Физика твёрдого тела, т. 2, Томск, 1941.
12. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер и Л. П. Янова, ДАН **56**, 8 (1947).
13. А. В. Степанов, ЖЭТФ **17**, 7 (1947).
14. Ф. Н. Шведов, Journ. Phys. **2**, 341 (1889).
15. В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН **57**, 1 (1947).
16. П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник АН СССР, т. I, М. 1947.
17. С. Я. Вейлер и Л. А. Шрейнер, ЖТФ **19**, 84 (1949).
18. П. А. Ребиндер и Н. Н. Петрова, Трение и износ в машинах. Труды конференции, сб. I, 1939.
19. В. И. Лихтман и Е. К. Венстрем, ДАН **66**, 881 (1949).
20. В. И. Лихтман и Е. П. Закошикова, ДАН **66**, 657 (1949).