

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.37

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ В ПРОЦЕССАХ ИХ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ

**[П. А. Ребиндер], Е. Д. Шукин**

### СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение . . . . .	3
II. Универсальность и химическая избирательность эффектов понижения прочности и пластичности под влиянием адсорбционно-активных сред в твердых телах с межатомными взаимодействиями разного типа . . . . .	5
1. Металлы (6). 2. Твердые тела с ковалентной связью (13). 3. Твердые тела с ионной связью (15). а) Ионные моно- и поликристаллы. Стекла (15). б) Дисперсные пористые материалы (17). 4. Молекулярные кристаллы органических соединений (19). 5. Полимерные материалы (21).	
III. Влияние реальной структуры твердого тела и внешних условий на проявление эффектов облегчения разрушения и деформации в адсорбционно-активных средах . . . . .	22
1. Влияние реальной (дефектной) структуры (22). а) Специфическая роль границ зерен (22). б) Некоторые закономерности развития трещин (24). 2. Влияние условий деформации и разрушения (26). а) Роль температуры и скорости деформации (26). б) Закономерности распространения активной среды (29). 3. Самопроизвольное диспергирование твердых тел при очень сильном понижении свободной межфазной энергии. Облегчение механического диспергирования (33). 4. Облегчение пластических деформаций в твердых телах под влиянием адсорбционно-активной среды (36).	
Цитированная литература . . . . .	39

### I. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные явления в твердых телах особенно ярко и своеобразно проявляются в процессах их деформации и разрушения в поверхностно-активных средах, как было показано в ряде работ, публиковавшихся с 1928 г. <sup>1-7</sup>. Сюда относятся разнообразные эффекты облегчения пластического течения и понижения прочности вследствие обратимого физико-химического влияния среды, состоящего в понижении удельной свободной поверхностной энергии твердого тела, т. е. работы образования его новых поверхностей *in statu nascendi* (в момент возникновения) в процессах деформации и разрушения; отличительная особенность этих явлений заключается в том, что они наблюдаются только при совместном действии среды и определенного напряженного состояния. Разумеется, реальные процессы разрушения всегда в той или иной мере неравновесны. Тем

не менее мы говорим об обратимом участии среды в этих процессах, имея в виду прежде всего наличие термодинамически устойчивых поверхностей раздела данной твердой фазы и среды, а также возможность полного исчезновения рассматриваемых эффектов при удалении среды, например, испарением. В этих особенностях физико-химической обратимости и обязательном участии механических напряжений состоит принципиальное отличие таких эффектов от многочисленных проявлений химических или электрохимических процессов, коррозии или растворения твердого тела в окружающей среде.

Этот обзор, в соответствии с научными интересами авторов, посвящен только обратимому влиянию среды, которое сводится к частичной компенсации межмолекулярных сил на вновь образующихся поверхностях и может быть названо адсорбционным, хотя вызывается образованием не только адсорбционного монослоя, но и фазового слоя жидкости, что может привести к еще более сильным эффектам изменения механических свойств, отвечающим весьма низким значениям межфазной энергии.

Совместное влияние механических и физико-химических факторов на процессы деформации и разрушения исследуется физико-химической механикой, образующей основу физико-химической теории прочности твердых тел. В этой пограничной области выделяются две инженерные задачи:

1) облегчение и улучшение процессов механической обработки давлением, резанием, тонким измельчением, повышение их производительности и качества образующейся поверхности (а также регулирование процессов трения и износа с участием смазок) и

2) получение твердых тел и материалов с заданной тонкодисперсной структурой и оптимальным сочетанием механических и других свойств, с высокой прочностью и долговечностью в реальных условиях эксплуатации.

Действительно, возникновение новых поверхностей в ходе пластического течения и разрушения составляет основу процессов деформации, обработки и диспергирования твердых тел. Вместе с тем все высокопрочные и долговечные материалы должны быть высокодисперсными — мелкозернистыми или тонковолокнистыми, с плотной и однородной упаковкой частиц. Таковы современные сплавы, строительные материалы и материалы на основе полимеров с наполнителями, тонкоакристаллизованные стекла, композиционные материалы. Во всех этих телах внутренние межфазные поверхности предельно развиты и адгезионные взаимодействия на этих поверхностях имеют основное значение. Соответственно, управление физико-химическими явлениями на границах раздела фаз в твердых телах и дисперсных системах с использованием правильного сочетания физико-химических и механических воздействий открывает эффективные пути решения обеих указанных задач.

Наряду с нашими лабораториями в Институте физической химии АН СССР и на химическом факультете МГУ исследования влияния поверхностно-активных сред на механические свойства твердых тел интенсивно развивались рядом других научных коллективов и школ: С. Т. Кишкиным и Я. М. Потаком с сотрудниками в Москве, Г. В. Карпенко с сотрудниками во Львове, У. Ростокером, Дж. Вестбруком, А. Вествудом с сотрудниками в США и др. и опубликованы в различных изданиях<sup>8-15</sup>. В одном обзоре было бы невозможно детально изложить весь обширный материал, накопленный в данной области. Цель этой статьи — описать лишь основные идеи и направления, получившие развитие в наших работах, иллюстрируя их отдельными примерами из работ<sup>4-7, 16-20</sup> и др.

## II. УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ЭФФЕКТОВ ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ ПОД ВЛИЯНИЕМ АДОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С МЕЖАТОМНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ РАЗНОГО ТИПА

В интересующем нас случае участия инородных атомов (ионов, молекул) в процессе разрушения эти атомы окружающей жидкой среды проникают в зону предразрушения и включаются во взаимодействие в момент разрыва или перестройки связей, вызывая определенное влияние на это взаимодействие и компенсацию обнажающихся новых связей. Непосредственное решение подобной задачи на основе потенциалов взаимодействия компонентов не представляется пока доступным.

Трудности расчета прочности  $P_c$  реальных твердых тел, тем более в условиях влияния среды, связаны в значительной мере с тем, что структурно-чувствительная величина  $P_c$  не является термодинамической характеристикой. Напротив, величина свободной поверхностной энергии  $\sigma$  твердой фазы, соответственно пониженная на границе с жидкой фазой, обеспечивающей более или менее полную компенсацию обнаженных на поверхности связей, остается термодинамическим (структурно-нечувствительным) параметром и может быть в принципе рассчитана при данном химическом составе фаз, исходя из характеристик межатомных взаимодействий (для избранной модели строения границы), а также и непосредственно экспериментально измерена \*).

С другой стороны, оказывается возможным установить связь между величиной свободной поверхностной энергии и прочностью. В простейших случаях хрупкого разрушения может выполняться известное *соотношение Гриффитса*

$$P_c \sim (E/c)^{1/2} \sigma^{1/2},$$

где  $E$  — модуль упругости,  $c$  — размеры дефекта (трещины). В более сложных случаях пластического разрушения реальная работа образования новых поверхностей — «эффективная поверхностная энергия» —  $\sigma^*$  включает работу пластической деформации — энергию искажений  $w$  в районе трещины:

$$\sigma^* = \sigma + w.$$

Величина  $w$  может на несколько порядков превосходить истинное значение  $\sigma$ . Однако для правильного понимания этого соотношения необходимо иметь в виду, что сама работа  $w$  (отвечающая той степени искажений в районе поверхности разрушения, которые необходимо внести, чтобы достичь предельного состояния) симбатна величине  $\sigma$  и соответственно резко снижается при значительном понижении  $\sigma$ , — это и есть охрупчивание под влиянием сильно поверхностно-активной среды.

\*) Теоретическая прочность идеального кристалла в вакууме (или собственном паре)  $P_{id}$  является, очевидно, такой же термодинамической характеристикой, как и модуль упругости  $E$ ; наряду с отношением  $\sigma/b$  ( $b$  — линейный параметр порядка атомных размеров) или  $Q/V$  ( $Q$  — энергия сублимации,  $V$  — молярный объем) они имеют один и тот же физический смысл предельной плотности энергии и соответственно сходный порядок величины. В условиях же компенсации обнажаемых связей инородными атомами или молекулами, поступающими в зону разрушения из окружающей среды (или адсорбирующимися из раствора в данном твердом теле), положение иное: величины  $E$  и  $Q/V$ , по самому существу — объемные характеристики, остаются практически теми же, тогда как прочность и поверхностная энергия могут существенно измениться, отражая этим то, что они относятся не ко всем связям, а лишь к тем, которые обнажаются на образующейся поверхности. Вместе с тем использование параметра  $\sigma$  не препятствует учету кинетических особенностей (неравновесности) процесса разрыва связей при одновременном проникновении инородных атомов, и можно надеяться, что в дальнейшем термодинамика неравновесных процессов найдет здесь свое приложение (подобная попытка была сделана А. А. Жуховицким с сотрудниками <sup>21</sup>).

1. Металлы. Для твердых металлов близкими по химической природе жидкими средами, вызывающими резкое снижение поверхностной

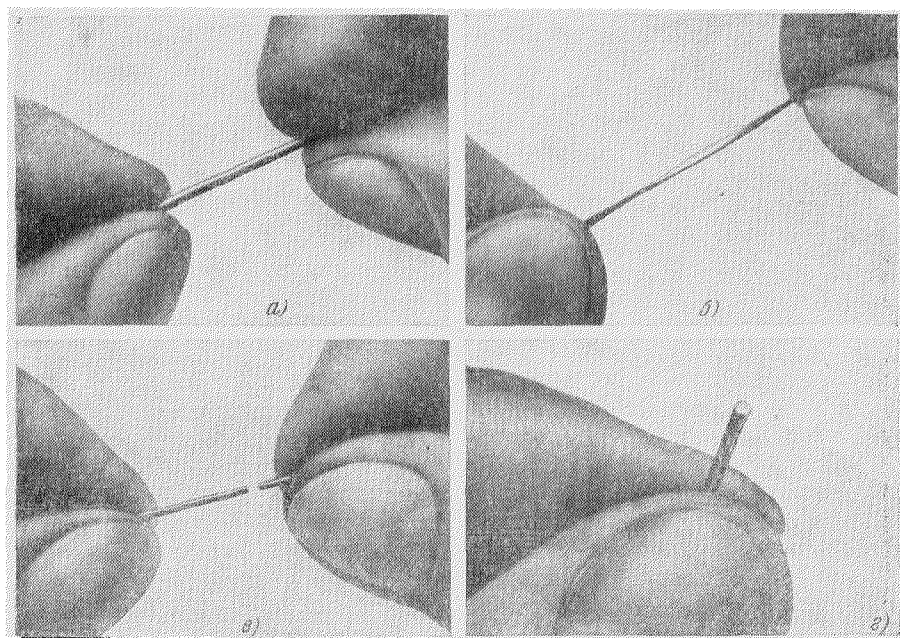


Рис. 1. Растяжение монокристаллов цинка — чистого (а, б) и покрытого тонкой пленкой ртути (в, г) <sup>26</sup>.

энергии на межфазной границе, являются расплавы других, более легкоплавких металлов <sup>7,16-18</sup>. Многочисленные случаи резкого понижения

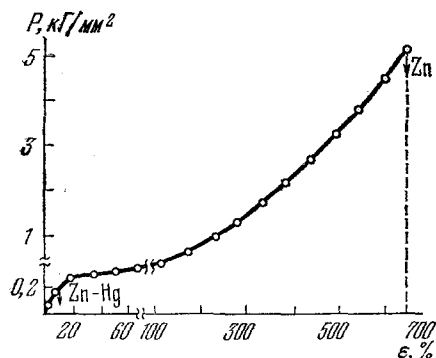


Рис. 2. Зависимость напряжения  $P$  от деформации  $\epsilon$  для монокристаллов цинка — чистого и с ртутным покрытием <sup>17,25</sup>.

кольких микрон) жидких пленок олова, ртути, галлия <sup>716-18,24-28</sup> (рис. 1 и 2; см. также ниже рис. 19).

\*) Очень большие эффекты относятся к тем случаям, когда металл в исходном состоянии высоко пластичен, а при контакте с расплавом становится весьма хрупким; если же в качестве исходного состояния выбирается такое, когда пластичность (и прочность) невелика, например в условиях низкотемпературной хрупкости, то по сравнению с данным состоянием эффект понижения прочности под действием расплава не превышает обычно нескольких раз.

прочности, охрупчивания, многократного снижения долговечности, растрескивания и т. п. разнообразных металлов и сплавов при контакте с жидкими металлами наблюдались в процессах пайки и сварки, при перегреве и расплавлении антифрикционных сплавов и антикоррозионных покрытий, под влиянием контакта с жидкими металлическими теплоносителями и др. <sup>8,9,11-15,18-20,22,23</sup>. Понижение прочности достигает 2—3 раз и более, а в отдельных случаях составляет и десятки раз \*). Характерным примером могут служить данные для монокристаллов цинка в присутствии тонких (порядка нес-

Понижению прочности в несколько раз должно отвечать понижение свободной поверхностной энергии, грубо говоря, на порядок: если в исходном состоянии величина  $\sigma$  составляет для металлов  $\sim 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>, то в условиях резкого понижения прочности при контакте с расплавами следует предполагать понижение  $\sigma$  до значений порядка  $10^2$  эрг/см<sup>2</sup>.

Теоретические расчеты поверхностной энергии на границе твердого металла с расплавом<sup>27</sup>, включающие и квантовомеханические приближения, показывают, что действительно для интересующих нас пар, таких,

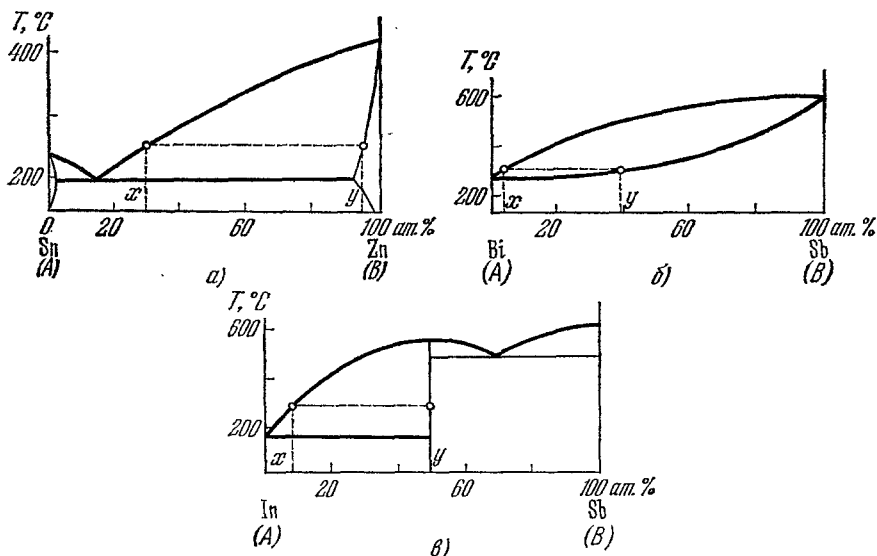


Рис. 3. Бинарные системы, в которых наблюдается охрупчивание твердой фазы ( $y$ ) под действием жидкой ( $x$ ): простая эвтектическая ( $\text{Zn} - \text{Sn}$ ,  $a$ ), с неограниченной растворимостью ( $\text{Sb} - \text{Bi}$ ,  $б$ ) и с интерметаллидом ( $\text{Sb} - \text{In}$ ,  $в$ )<sup>18, 32</sup>.

как  $\text{Cd} - \text{Ga}$ ,  $\text{Zn} - \text{Hg}$ ,  $\text{Zn} - \text{Sn}$ ,  $\text{Cu} - \text{Bi}$ , свободная поверхностная энергия на межфазной границе может быть понижена на порядок. Однако такие расчеты носят преимущественно ориентировочный характер. В связи с этим целесообразно привлечение и локальнокоординационного («квазихимического») приближения, развитого в работах Пинеса и Гегузина<sup>28, 29</sup>. Разумеется, для металлов такое приближение не может дать больше, чем оценку по порядку величины, но его несомненным преимуществом служит универсальность — приложимость к самым разнообразным системам<sup>30, 31</sup>.

Локально-координационное приближение позволяет установить простую связь между характером диаграммы состояния системы  $A - B$  — расположением кривых ликвидуса  $x(T)$  и солидуса  $y(T)$  и параметрами, описывающими межатомные взаимодействия компонентов: энергиями взаимодействия однородных и разнородных атомов  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$ ,  $U_{AB}$ , температурой и энтропией плавления компонентов  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $q_A$ ,  $q_B$ . В дальнейшем предполагается обычно, что компонент  $B$  имеет более высокую температуру плавления, чем  $A$ ; при этом  $x$  и  $y$  — молярные доли более тугоплавкого компонента  $B$  соответственно в жидкой и в твердой сосуществующих фазах (рис. 3). Особенно важную роль играет в таком описании «энергия смешения»

$$U_0 = z[U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})]$$

— единственный, по существу, параметр, характеризующий отличие во взаимодействии однородных и разнородных атомов (т. е. отклонение

системы от идеальности); здесь  $z$  — координационное число, поскольку значения  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$ ,  $U_{AB}$  отнесены к отдельной связи, а  $U_0$  — к атому. При использовании индексов ' и '' соответственно для обозначения жидкой и твердой фаз можно записать уравнения кривых ликвидуса и солидуса в следующем виде:

$$\begin{aligned} U'_0(1-x)^2 - U''_0(1-y)^2 &= -kT \ln(x/y) + q(T - T_B); \\ U'_0x^2 - U''_0y^2 &= -kT \ln[(1-x)/(1-y)] + q_A(T - T_A) \end{aligned} \quad (1)$$

(в простейшем случае предполагается, что обе твердые фазы имеют одинаковое строение и соответственно  $q_A \approx q_B = q$ ).

Вместе с тем эта схема позволяет приближенно оценить и свободную поверхностную энергию как отдельных компонентов, так и межфазную энергию границы раздела  $\sigma$  (при определенных предположениях о строении этой границы):

$$\begin{aligned} \sigma = & -1/2 n' z'_b [U'_{AA}(1-x_1) + U'_{BB}x_1 + (2/z') U'_0x_1(1-x_1)] - \\ & -1/2 n'' z''_b [U''_{AA}(1-y_1) + U''_{BB}y_1 + (2/z'') U''_0y_1(1-y_1)] + \\ & + n^* z_b^* \{U^*_{AA}[1 - 1/2(x_1 + y_1)] + U^*_{BB} \cdot 1/2(x_1 + y_1) + (1/z^*) U^*_0[x_1(1-y_1) + \\ & + y_1(1-x_1)]\} + n' \sum_{i=1}^{\infty} \{kT [x_i \ln(x_i/x) + (1-x_i) \ln\{(1-x_i)/(1-x)\}] - \\ & - U'_0(x_i - x)^2 + (z'_b/z') U'_0(x_{i+1} - x_i)^2\} + \\ & + n'' \sum_{i=1}^{\infty} \{kT [y_i \ln(y_i/y) + (1-y_i) \ln\{(1-y_i)/(1-y)\}] - \\ & - U''_0(y_i - y)^2 + (z''_b/z'') U''_0(y_{i+1} - y)^2\}; \end{aligned} \quad (2)$$

здесь  $n$  — число атомов на единицу поверхности в слое, параллельном границе раздела;  $z_b$  — число соседей данного атома, расположенных в соседнем слое;  $x_i$  и  $y_i$  — концентрации компонента  $B$  соответственно в жидкой и в твердой фазе в  $i$ -м слое, считая от границы раздела (это — учет адсорбции компонентов и «размытости» межфазной границы), тогда как  $x$  и  $y$  — средние значения объемной концентрации вдали от границы. Величины, относящиеся непосредственно к границе раздела фаз (и имеющие некоторые усредненные значения), отмечены звездочкой.

Можно допустить в простейшем случае (имея в виду оценку  $\sigma$  со стороны наибольших возможных значений), что концентрация изменяется скачком на границе раздела фаз, т. е. что  $x_i = x$  и  $y_i = y$ . Допустим также, что  $U^*_{AA} = U'_{AA}$ ,  $U^*_{BB} = U'_{BB}$ ,  $U^*_0 = U''_0$ , и пусть, наконец,  $n'z'_b = n''z''_b = n^*z_b^*$ , т. е. на границе раздела не остается «разорванных» межатомных связей. Тогда выражение (2) может быть приведено к следующему виду, позволяющему приближенно оценить поверхностную энергию на границе твердого металла с расплавом<sup>30</sup>:

$$\sigma \leq \sigma_A (Q_{mA}/Q_{vA})(1-y) + \sigma_B (Q_{mB}/Q_{vB})y + (n^* z_b^*/z'') U''_0(y-x)^2, \quad (3)$$

где  $Q_{mA}$ ,  $Q_{mB}$  — изменение энергии при плавлении,  $Q_{vA}$ ,  $Q_{vB}$  — при испарении,  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  — поверхностные энергии чистых компонентов (в жидком состоянии).

Квадратные члены, содержащие в качестве множителя энергию смешения, обусловлены отклонениями от идеальности в данной системе. Нетрудно выделить следующие три характерных случая<sup>30,31,33</sup>.

1) Энергии смешения компонентов (в обеих фазах, так же как и «усредненное» значение  $U^*_0$  на межфазной границе) положительны и велики:

$$U'_0, U''_0, U^*_0 \gg kT$$

(для рассматриваемого интервала температур). Анализ приведенных соотношений показывает, что значение  $\sigma$  при этом велико и стремится в пределе к сумме свободных поверхностных энергий сосуществующих фаз. Этот очевидный результат означает, что если компоненты не обнаруживают заметного взаимодействия (и соответственно их взаимная растворимость в сосуществующих фазах очень мала), то в такой системе не может иметь место существенное понижение свободной поверхностной энергии твердой фазы при контакте с жидкой, не может происходить «компенсации» связей, обнажаемых при разрушении, т. е. не должно наблюдаться и понижение прочности. Диаграмма состояния обычно обнаруживает при этом расслоение на две несмешивающиеся жидкие фазы.

2) Энергии смешения значительны по абсолютной величине, но отрицательны (сильное отрицательное отклонение от идеальности). Это — случай интенсивного химического взаимодействия и образования интерметаллидов (или других соединений, если не ограничиваться бинарными металлическими системами). Отрицательные значения, которые дают при этом соотношения (2) и (3) для межфазной энергии, говорят о том, что двухфазная система с границей раздела не является равновесной; химическое взаимодействие может проявляться в растворении, коррозии и т. п.

В соответствии с областью явлений, рассматриваемой в данной статье, мы не касаемся таких «необратимых» процессов взаимодействия со средой. Необходимо сделать, однако, несколько замечаний. Для указанной группы явлений характерны следующие особенности. Разрушение твердого тела под влиянием среды в данном случае, вообще говоря, не требует участия механических напряжений. Для заметного изменения сечения твердого тела (детали) при этом необходима обычно значительная масса среды (ее активного компонента), поскольку процесс взаимодействия существенно объемный, охватывающий более или менее значительную часть объема данного твердого тела. В соответствии с этим процесс развивается обычно медленно — по мере распространения объемной химической реакции в глубь твердого тела. Наконец, как и вообще для химических взаимодействий, характерным здесь является усиление разрушающего влияния среды с повышением температуры. По всем этим пунктам для рассматриваемых нами явлений «обратимого» понижения прочности при контакте со средой положение будет как раз обратным.

Впрочем, такое противопоставление несколько условно — оно относится к идеализированным «крайним» случаям; в действительности же здесь нет резкой границы. Широкий спектр явлений воздействия среды на механические свойства твердых тел включает, в частности, обширную группу химических (или электрохимических) по преимуществу процессов, протекание которых с заметной скоростью существенно требует, однако, механических активаций; это — известные процессы коррозии под напряжением, коррозионного растрескивания, коррозионной усталости<sup>10,12</sup> (следует отметить, кстати, что во всех этих случаях акту химического взаимодействия предшествует обычно акт адсорбции<sup>6</sup>). С другой стороны, такие типично «адсорбционные» случаи (когда все взаимодействие со средой локализуется на поверхности и безусловно не захватывает объема), как облегчение деформации или разрушение металла в присутствии жирных кислот (раствор олеиновой кислоты в неполярном масле и т. п.), могут включать акт хемосорбции активных молекул среды (образование мыла); именно это и обуславливает в подобном «необратимом» процессе большое понижение эффективного значения поверхностной энергии (как работы образования новой поверхности) и соответственно значительные механические эффекты.

Если в данной бинарной (металлической) системе  $A - B$  образуется интерметаллид, то очень существенно, как влияет расплав  $A$  на этот интерметаллид. А priori здесь возможны разные случаи, включая и резкое охрупчивание, и отсутствие влияния расплава. Особенно интересны и разнообразны явления, обнаруживающиеся при введении в жидкую фазу (компонент  $A$ ) третьего компонента  $C$ , активно взаимодействующего с  $B$ . При этом возможно как резкое понижение прочности твердого металла, увеличение скорости коррозионного растрескивания и др. (например, при контакте стали с жидкими щелочными металлами, содержащими кислород <sup>23</sup>), так и ослабление эффекта, открывающее перспективные пути защиты от него. Примером модельной системы, отвечающей этому последнему случаю, может служить пара  $Cu - Bi$ . Как показал в нашей лаборатории В. С. Ющенко, введение в жидкую фазу олова, образующего с медью промежуточные соединения, заметно ослабляет (уже при небольших концентрациях  $Sn$ ) вызываемое висмутом понижение прочности меди, тогда как введение свинца, «инактивного» по отношению к меди, сказывается лишь при переходе к расплавам с высоким содержанием свинца <sup>11</sup>.

3) Энергии смешения компонентов  $A$  и  $B$  невелики по абсолютной величине; при этом жидкая фаза (с большим содержанием  $A$ ) и твердая фаза обнаруживают родственную, подобную химическую природу и строение. Принципиальным отличием этого случая от предыдущего является наличие термодинамически стабильной двухфазной системы с границей раздела фаз, имеющей конечное (может быть, очень малое, но положительное) значение свободной межфазной энергии.

Разумеется, самым «простым» примером такого взаимодействия твердого тела со средой может служить его контакт с собственным расплавом. Расчеты показывают, что межфазная поверхностная энергия может падать при этом очень сильно — на порядок величины и более по сравнению со свободной поверхностной энергией данных конденсированных фаз <sup>28</sup>. Подобные случаи представляют интерес в связи с анализом зародышеобразования, например, при кристаллизации из расплавов; с ними может быть связано возникновение явных и скрытых трещин при сварке напряженных механических деталей. Контакт с водой (при соблюдении соответствующих кинетических условий) может способствовать облегчению раскалывания льда.

Ю. В. Найдич с сотрудниками недавно использовал в качестве модельной системы органические кристаллы — салол и независимыми прямыми опытами показал, что при контакте с собственным расплавом наблюдается значительное понижение поверхностной энергии кристалла (по краевому углу смачивания) и понижение твердости (по методу маятникового склерометра).

В случае контакта твердой фазы с «чужим» расплавом — в системах с двумя (и более) компонентами — наименьшим отклонением от идеальности (наименьшим по абсолютной величине энергиям смешения компонентов) соответствует неограниченная взаимная растворимость и в твердой, и в жидкой фазах, т. е., в частности, диаграмма типа «сигары». Примером такой системы с весьма родственными твердым телом и расплавом может служить пара  $Sb - Bi$ , обнаруживающая заметное понижение прочности твердой фазы при контакте с соответствующей (равновесной по отношению к ней) жидкой фазой <sup>32</sup>. Впрочем, указанные бинарные системы с полной взаимной растворимостью в твердой фазе (приближающиеся, по существу, к случаю однокомпонентной системы) представляют лишь ограниченный интерес, поскольку область температур и составов, в которой могут наблюдаться данные эффекты, узка и, главное, не очень удалена от точки



плавления более тугоплавкого компонента. Но при этом, несмотря на сильное понижение  $\sigma$ , эффекты понижения прочности могут не проявляться, если уже при меньших температурах имеет место переход от хрупкости к пластичности (см. п. 2, а) гл. III).

Главное внимание привлекают бинарные системы  $A - B$  простого эвтектического типа, с конечной, обычно небольшой, растворимостью компонентов в твердой фазе. Именно для таких систем чаще всего обнаруживается сильное охрупчивание твердого металла  $B$  при контакте с расплавом  $A$  (или жидкой фазой эвтектического состава) <sup>35</sup>. Энергия смешения компонентов  $U'_0$  в жидкой фазе для таких систем обычно близка по порядку к величине  $kT_e$ , где  $T_e$  — эвтектическая температура; соответствующие значения  $U''_0$  для твердой фазы, как правило, выше. Приближенные оценки с помощью соотношений (2) и (3) показывают в хорошем согласии с измерениями понижения прочности, что здесь действительно имеет место сильное — на порядок и больше — понижение свободной энергии на межфазной границе <sup>30</sup>. В табл. I приводятся значения энергий смешения

Таблица I

$B - A$	$U'_0$ 10 <sup>-13</sup> эрг/атом	$U''_0$ эрг/атом	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$B - A$	$U'_0$ 10 <sup>-13</sup> эрг/атом	$U''_0$ эрг/атом	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>
Ag—Bi	1,59	1,87	130	Cu—Ag	2,08	4,56	180
Ag—Cu	1,68	2,90	90	Cu—Bi	2,70	—	220
Ag—Pb	1,46	3,89	190	Cu—Pb	4,08	5,81	350
Al—Sn	1,90	5,73	260	Ge—Sb	0,68	4,67	280
Al—Zn	2,54	3,51	60	Ge—Ag	2,24	—	210
Be—Al	4,78	—	360	Ni—Cr	1,36	1,59	150
Be—Si	4,81	—	130	Pd—Cr	0,84	1,10	110
Co—Bi	0,14	—	110	Sn—Zn	0,89	3,31	40
Cr—Ni	0,67	2,44	130	Zn—Sn	1,22	4,81	150
Cr—Pd	2,94	8,29	220	Zn—Ga	0,60	1,84	110

в жидкой и твердой фазах  $U'_0$  и  $U''_0$ , вычисленные по уравнениям (1), и межфазной поверхностной энергии  $\sigma$  — по уравнениям (2) и (3) для некоторых эвтектических систем (имеется в виду, что концентрация компонента  $B$  выше в твердой фазе).

Системы с такими умеренными положительными отклонениями от идеальности и простой эвтектической диаграммой обнаруживают своеобразную симметрию: легкоплавкая жидкая фаза может находиться в равновесии (при этом сильно понижая свободную поверхностную энергию) как с твердой фазой, имеющей более высокую температуру плавления (компонент  $B$ ), так и со второй твердой фазой (компонент  $A$ ). Примером служат данные о понижении прочности и пластичности олова под влиянием жидких растворов олово — цинк (рис. 4) <sup>36</sup>. Это обстоятельство следует иметь в виду при анализе причин понижения жаропрочности сплавов, содержащих в качестве небольших примесей даже и более тугоплавкие компоненты. Понижение прочности обоих твердых металлов, образующих эвтектическую систему, наглядно обнаруживается при их соприкосновении при температуре около  $T_e$  (т. е. в условиях «контактного» плавления) <sup>34,37</sup>.

К эвтектическим системам могут относиться и пары, образуемые компонентом  $A$  и соединением  $A_nB_m$ ; например, мы наблюдали значительное понижение прочности монокристаллов антимолида индия (на 40%) при нанесении капли жидкого индия <sup>32</sup>.

Прямые измерения  $\sigma$  для рассматриваемых систем металл — расплав пока еще очень малочисленны, что связано с экспериментальными труд-

ностями. Л. С. Брюхановой с сотрудниками<sup>38</sup> нашей лаборатории была проведена по методу Таммана — Удина (нулевая ползучесть листочков) серия исследований понижения поверхностной энергии цинка и кадмия

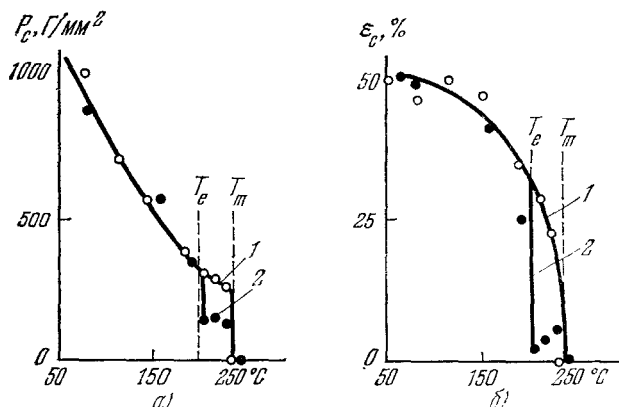


Рис. 4. Температурная зависимость прочности  $P_c$  (а) и предельной деформации  $\epsilon_c$  (б) при растяжении чистых (1) и покрытых тонкой пленкой цинка (2) поликристаллических образцов олова<sup>36</sup> ( $T_m=232^\circ\text{C}$ —точка плавления олова).

в присутствии малых добавок галлия, олова и др. Для межфазной энергии  $\sigma$  на границе кадмия с пленкой галлия (точнее — соответствующих растворов) найдено  $150\text{--}200 \text{ эрг/см}^2$  — в несколько раз ниже  $\sigma$  самого кадмия.

А. Вествуд с сотрудниками<sup>14,15</sup> использовал метод Обреимова — Гилмана (определение критического усилия при расщеплении монокристалла по плоскости спайности) для оценки поверхностной энергии цинка в присутствии ртути. Имеются также отдельные данные, полученные другими методами (относительными и косвенными): по величине двугранного угла, вытравливаемого каплей расплава у выходящей на поверхность границы зерна (например, для пары медь — висмут), по зависимости температуры перехода от хрупкости к пластичности от величины зерна и др.<sup>11</sup> И в этих случаях авторы указывают значительное — до нескольких раз — понижение  $\sigma$  твердого металла на границе с расплавом (как правило, данные относятся именно к эвтектическим системам).

До сих пор речь шла о понижении  $\sigma_{sl}$  твердого металла на границе с жидкой фазой. Если количество легкоплавкого компонента не превосходит растворимости его в твердой фазе, то на свободной поверхности этой твердой фазы (при термодинамическом равновесии) возможно лишь формирование адсорбционного слоя, пленка же жидкой фазы отсутствует \*); эти условия отвечают возможности проявления адсорбционного понижения  $\sigma$  в узком смысле слова. Существенно, что мы оперируем здесь преимущественно с такими бинарными системами  $A - B$ , в которых оба компонента имеют одинаковые по порядку значения  $\sigma_{sv}$  (на границе с паром).

\*) Как было показано Фрумкиным<sup>39</sup>, при наличии конечного краевого угла смачивания эти два состояния не имеют непрерывного перехода: по мере увеличения количества легкоплавкого компонента адсорбционный слой достигает некоторой предельной концентрации, после чего в равновесии с ним на поверхности появляются участки (капельки) жидкой фазы с определенным краевым углом.

В локально-координационном приближении система уравнений, описывающих «послойное» распределение адсорбируемого компонента у поверхности твердой фазы, была составлена Пинесом<sup>28</sup> и решена в нашей лаборатории с помощью электронно-вычислительной машины В. С. Ющенко. Эти вычисления показали, что при  $\sigma_{A-v} \approx \sigma_{B-v}$  адсорбционное понижение  $\sigma_{B-v}$  при введении малых добавок компонента А связано с положительными отклонениями системы от идеальности и не превосходит обычно величины порядка  $\Delta\sigma \sim 10^2 \text{ эрг/см}^2$ , т. е. 10–20% исходного значения  $\sigma_{B-v}$ . Этот достаточно очевидный результат согласуется с данными об адсорбционном понижении  $\sigma$  при малых концентрациях добавок по методу нулевой ползучести<sup>38</sup>. Следует отметить, что и в случае адсорбции цинка (более тугоплавкого компонента с более высоким собственным значением  $\sigma$ ) на поверхности твердого олова наблюдается такое, относительно небольшое, понижение свободной поверхностной энергии.

Сильных понижений  $\sigma$  при физической адсорбции можно ожидать для бинарных металлических систем в тех случаях, когда собственные значения  $\sigma$  компонентов резко различны. Важно, однако, подчеркнуть, что в условиях активированной адсорбции (*хемсорбции*) на поверхности металла, например, дифильных молекул органических кислот понижение поверхностной энергии может быть большим, поскольку энергия связи полярной группы, отвечающая образованию поверхностного соединения (т. е. степень компенсации поверхностных связей атомов металла) велика, тогда как свободная поверхность представляет собою теперь слой углеводородных цепей с низким поверхностным натяжением (п. 4 гл. III). Для неметаллических твердых тел примером сильного адсорбционного понижения  $\sigma$  может служить адсорбция воды на поверхности ионных кристаллов (п. 3 гл. II).

2. Твердые тела с ковалентной связью. Кристаллы с ковалентной связью, как и твердые металлы, могут обнаруживать в отсутствие химических взаимодействий резкое понижение прочности под действием металлических расплавов. Так, прочность монокристаллов германия падает при контакте с жидким галлием, медью<sup>20,40,41</sup>. Особенно ярким примером может служить пара германий — золото, диаграмма состояния которой — простая эвтектическая с низкой температурой плавления эвтектики.

С повышением температуры монокристаллы германия при испытаниях на воздухе приобретают заметную пластичность; соответственно растет их прочность. В этих условиях, как показал Н. В. Перцов с сотрудниками в нашей лаборатории (рис. 5; см. <sup>20,41</sup>), контакт с каплей золота (насыщенного германием при данной температуре) вновь возвращает кристалл в хрупкое состояние, и разрывное напряжение падает. Для этой серии опытов — разных температур и соответственно концентраций расплава — В. С. Ющенко провел расчет межфазной свободной энергии на границе твердой и жидкой фаз (в локально-координационном приближении, по схеме, отраженной соотношениями (1)–(3)). Сопоставление результатов

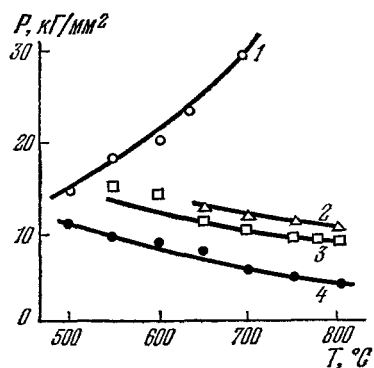


Рис. 5. Температурная зависимость прочности чистых (1) и покрытых тонкой пленкой галлия (2), меди (3) и золота (4) монокристаллов германия<sup>20,41</sup>.

этого расчета с измерениями прочности дает в координатах  $P_c, \sigma^{1/2}$  прямую, проходящую через начало координат (рис. 6). Это подтверждает справедливость соотношения Гриффитса (разрушение в контакте с расплавом имеет хрупкий характер) и вместе с тем полезность описания специфики межатомных взаимодействий в рассматриваемых условиях с помощью макроскопического параметра  $\sigma$ . Выше приводились данные о понижении

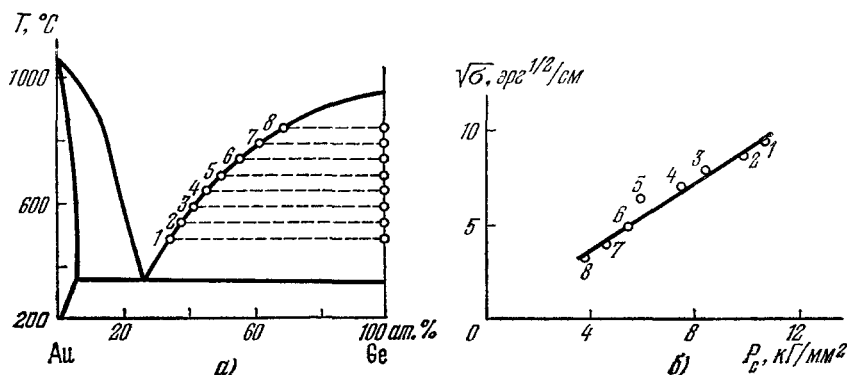


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных значений прочности  $P_c$  и рассчитанных значений свободной межфазной энергии  $\sigma$  (б) для монокристаллов германия, испытанных при разных температурах (а) в присутствии капли золота (насыщенного германием)<sup>20, 41</sup>.

прочности кристаллов антимонида индия под действием жидкого индия. Эти и подобные им явления могут иметь место при пайке полупроводниковых кристаллов, подвергающихся одновременно действию механических напряжений.

Обширный материал о различных типах влияния среды дает исследование прочности графита при контакте с жидкими металлами<sup>42</sup>. Здесь, в соответствии с характером межатомных взаимодействий (отражаемых видом диаграммы состояний)<sup>45</sup>, обнаруживаются следующие случаи<sup>42</sup>:

1) Олово, свинец, галлий и другие металлы, не взаимодействующие с углеродом (и соответственно не смачивающие графита), не влияют на прочность графита. 2) Железо, ванадий, молибден, вольфрам и другие металлы, образующие карбиды и растворяющие углерод, приводят к разрушению и в отсутствие напряжений, по мере уменьшения сечения образцов. 3) В случаях очень энергичного карбидообразования, приводящего к формированию прочной карбидной пленки, не подверженной влиянию данного расплава, эта пленка оказывает защитное действие, и понижение прочности не наблюдается, например при контакте с расплавленными титаном, цирконием и др. 4) Наконец, «умеренное» взаимодействие, проявляющееся в образовании непрочных карбидов в ограниченном интервале температур (случай контакта графита с жидким алюминием) приводит к резкому понижению прочности именно в этом температурном интервале. Еще сильнее понижают прочность графита щелочные металлы (при повышенных температурах, по мере усиления взаимодействия с углеродом).

Возможно, что понижение свободной межфазной энергии определяет в значительной мере и влияние железа на механические свойства алмаза; об этом говорят как имеющиеся наблюдения контактного эвтектического плавления алмаза в присутствии железа, так и данные о понижении прочности алмазных зерен при обработке сталей и непосредственно под влиянием железа в определенном температурном интервале<sup>44</sup>.

В условиях интенсивных механических воздействий и непрерывного обнажения ювенильных участков поверхности семейство твердых тел,

охватываемых влиянием легкоплавких металлических расплавов, оказалось значительно шире, чем можно было ранее предполагать.

Так, в присутствии металлических расплавов повышается эффективность шлифования алмазными дисками твердых сплавов (из карбидов вольфрама и титана с кобальтовой связкой)<sup>20, 43</sup>. Понижается прочность как самих зерен карбида, так и их сцепления со связкой; при этом обнаруживается хорошее смачивание на обрабатываемой поверхности. Следует подчеркнуть, что в этих условиях инструмент не испытывает вредного влияния расплава: легкоплавкие металлы не являются поверхностно-активными по отношению к алмазу. Легкоплавкие металлы, как установлено в наших опытах с В. Г. Бравинским<sup>46</sup>, могут заметно (в 1,5 раза) снижать прочность алюмооксидной вакуумплотной керамики. В обычных условиях эти металлы не смачивают окиси алюминия<sup>47</sup>. Тем не менее испытания образцов керамики в ванне с расплавом показали, что ювенильная поверхность излома оказывается смоченной расплавом; именно при этом и наблюдается падение прочности.

3. Твердые тела с ионной связью. а) *Ионные моно- и поликристаллы. Стекла.* По отношению к ионным кристаллам родственными по химическому составу (характеру межатомных взаимодействий) средами являются, очевидно, расплавы солей, растворы электролитов, сама вода\*). Ярким примером может служить влияние расплава хлористого алюминия на поведение монокристаллов хлористого натрия. Как известно, эти монокристаллы, совершенно хрупко раскалывающиеся по плоскости спайности в условиях растяжения при комнатной температуре, становятся достаточно пластичными при повышенных температурах; при 400—450°С разрыву предшествует образование шейки и прочность повышается. Н. В. Перцовым с сотрудниками было показано, что при этих же температурах в присутствии расплава хлористого алюминия кристалл хлористого натрия возвращается в хрупкое состояние с соответствующим падением прочности (рис. 7).

Многочисленные наблюдения понижения прочности ионных кристаллов в присутствии воды, растворов электролитов, а также при введении в раствор малых добавок типичных поверхностно-активных веществ с дифильными молекулами были описаны ранее<sup>1, 3, 4</sup>. Именно на ионных кристаллах — при раскалывании по спайности кальцита, каменной соли и др. — был установлен впервые и исследован эффект адсорбционного понижения прочности<sup>1</sup>. Особо отметим опыты с расщеплением кристаллов слюды; наряду с уменьшением усилия расщепления, в присутствии паров воды или в жидкой воде, как показал Г. И. Логгинов (см. <sup>49</sup>), возникает своеобразный эффект последействия: листочки слюды под нагрузкой обнаруживают постепенно нарастающее во времени (в течение нескольких суток) упругое последействие, которое в соответствии с чисто адсорбционной при-

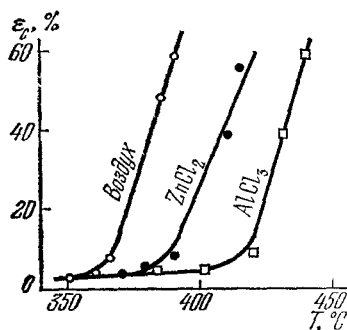


Рис. 7. Температурная зависимость предельного удлинения монокристаллов хлорида натрия на воздухе и при контакте с хлоридами цинка и алюминия<sup>48</sup>.

\*) Здесь, как и в других разделах, неизменно имеется в виду (если специально не оговорено противное), что среда насыщена веществом данного твердого тела, и в отсутствие механических напряжений система является термодинамически стабильной двухфазной системой с устойчивой поверхностью раздела фаз.

родой эффекта оказывается совершенно обратимым по величине деформации: деформация так же медленно, но полностью исчезает после снятия нагрузки.

■ Аналогичные явления имеют место и в силикатных стеклах и стекловолокне, как показала М. С. Асланова в нашей лаборатории (см. <sup>50</sup>). Как известно, в присутствии влаги облегчается «разрезание» стекла, т. е. излом после проведения царапины алмазом. Под влиянием воды наблю-

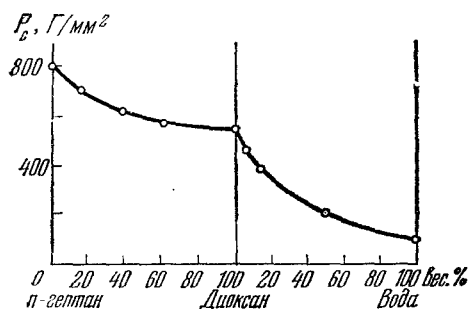


Рис. 8. Зависимость прочности поликристаллических образцов хлорида калия от состава среды в растворах *n*-гептан — диоксан и диоксан — вода <sup>48</sup>.

варьировании ее характера. Так, В. Ю. Траскин в нашей лаборатории исследовал прочность поликристаллических образцов хлорида калия в непрерывном ряду растворов гептан-диоксан и диоксан — вода. В неполярной углеводородной среде — гептане — прочность наибольшая (рис. 8); следуя изотерме адсорбции, она снижается с повышением концентрации полярных молекул в растворе и достигает наименьшего значения в самой полярной среде — воде. Этим же закономерностям отвечают и опыты с предельными спиртами. Табл. II иллюстрирует влияние спиртов

Таблица II

Спирт	$(P_0 - P_A)/P_0$	$\frac{(P_0 - P_A) \times}{\times P_0^{-1} (pd/M)^{-1} \cdot 10^{-18}}$	Спирт	$(P_0 - P_A)/P_0$	$\frac{(P_0 - P_A) \times}{\times P_0^{-1} (pd/M)^{-1} \cdot 10^{-18}}$
Метиловый	0,58	13,8	Бутиловый	0,23	12,8
Этиловый	0,52	17,3	Гексиловый	0,20	16,0
Пропиловый	0,25	12,0	Гептиловый	0,15	12,5

предельного ряда на прочность поликристаллических образцов хлорида калия ( $p(\text{CGSE})$  — дипольный момент молекул,  $d(\text{г/см}^3)$  — плотность,  $M(\text{г/моль})$  — молекулярный вес жидкости) <sup>20,48,51</sup>.

Полагая, что условия хрупкого разрушения в таких опытах следуют соотношениям Гриффитса, т. е.  $P_c/P_0 = (\sigma/\sigma_0)^{1/2}$ , и комбинируя это соотношение с уравнением Гиббса в его упрощенной форме (при малых  $C$ ):

$$\Gamma = -(RT)^{-1} d\sigma/d \ln C,$$

приходим к уравнению, связывающему величину адсорбции (моль/см<sup>2</sup>) с прочностью:

$$\Gamma = -2(\sigma_0/P_0^2)(RT)^{-1} P_c(dP_c/d \ln C).$$

дается также значительное понижение длительной прочности стекла. Соответственно, решение проблемы гидрофобизации поверхности силикатного стекла, т. е. его защиты от действия атмосферной влаги, может обеспечить заметный выигрыш в прочности.

Понижение прочности горных пород под действием воды и растворенных в ней адсорбирующихся веществ — «понижителей твердости» получило применение для повышения скорости бурения скважин в твердых породах <sup>3</sup> и вместе с тем для повышения стойкости бурового инструмента.

Значение «родственности» среды четко проявляется при широком

Полученное соотношение позволяет оценить адсорбцию, исходя из зависимости прочности от концентрации активного компонента в среде; переход же к предельной адсорбции  $\Gamma_m$  дает оценку предельной площади  $a_m$ , занимаемой активной молекулой на вновь образующейся поверхности деформируемого твердого тела:  $a_m = 1/N_A \Gamma_m$ . Такой расчет приводит к правильному порядку величины  $a_m$ , например, при адсорбции воды из диоксана на KCl.

В. Ю. Траскин предпринял попытку приближенной оценки влияния полярности среды на прочность ионного кристалла на «атомном уровне». Моделью для расчета служили вершина клиновидной трещины<sup>4</sup>, в которую проникает молекула, обладающая дипольным моментом. При учете взаимодействия этой молекулы с расположенными перед ней положительными и отрицательными ионами можно вычислить составляющую силы, действующую нормально к стенкам трещины и определяющую понижение прочности. Такие ориентировочные расчеты, в согласии с опытом, устанавливают пропорциональность между наблюдаемым эффектом и дипольным моментом, отнесенным к единице объема среды.

б) *Дисперсные пористые материалы*. Для изучения закономерностей и механизма адсорбционного понижения прочности, а также и в практическом отношении большой интерес представляют дисперсные пористые тела, включая и тела с ионным строением<sup>52-58</sup>.

В нашей лаборатории С. И. Конторович с сотрудниками (см. <sup>53</sup>) использовала в качестве удобной модели пористого твердого тела кристаллизационные структуры гидроокиси магния, получаемые при гидратационном твердении окиси магния. Такие структуры обладают большой удельной поверхностью (десятки  $m^2/g$ ), что позволяет определить адсорбцию  $\Gamma$  весовым методом: при адсорбции воды один монослой отвечает уже привесу порядка 1%. Серии таких образцов помещались в эксикаторы над растворами серной кислоты определенной концентрации, обеспечивающими заданное давление водяных паров  $p$ . Определив по привесу зависимость  $\Gamma = \Gamma(p)$ , отвечающую увлажнению в таких равновесных условиях, можно было оценить понижение поверхностной энергии гидроокиси магния при адсорбции водяных паров

$$-\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT \int_0^p \Gamma d \ln p$$

и сопоставить найденные значения  $-\Delta\sigma$  с независимыми измерениями понижения прочности этих увлажненных образцов  $P_c$  по сравнению с исходной прочностью  $P_0$  в отсутствие воды. Поскольку такие тела разрушаются хрупко, выполняется соотношение Гриффитса и должна иметь место зависимость

$$(P_c^2 - P_0^2)/P_0^2 = -\Delta\sigma/\sigma_0.$$

Действительно, в соответствующих координатах экспериментальные точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат; при этом для  $\sigma_0$  находим вполне приемлемое значение  $\approx 300 \text{ эрг/см}^2$  (рис. 9)<sup>54</sup>.

Специальные опыты, поставленные совместно с В. Ф. Чуваевым по методу магнитного ядерного резонанса, показали, что адсорбированная вода присутствует именно в виде адсорбционного слоя, а не в виде жидкой фазы; в этих опытах заведомо отсутствует локальное растворение напряженного материала в вершине трещины (в данном случае — в контактах между кристалликами).

Отметим, что в присутствии монослоя воды прочность пористой высокодисперсной гидроокиси магния падает вдвое, и этому отвечает прибли-

зительно четырехкратное понижение свободной поверхностной энергии: оно обеспечено в рассматриваемом случае именно адсорбцией, поскольку адсорбируемый компонент имеет малое собственное поверхностное натяжение по сравнению с исходным значением  $\sigma$  твердого тела — адсорбента.

Сходные результаты получены, например, при адсорбции этанола на гидроокиси магния<sup>53</sup> и во многих других случаях. Именно адсорбцией воды вызывается значительное понижение прочности всех (обычно гидрофильных) строительных материалов — бетонов и др. и, в частности, мелкозернистого двухводного гипса.

В еще большей степени адсорбционному понижению прочности подвержены дисперсные структуры с точечными «атомными» контактами,

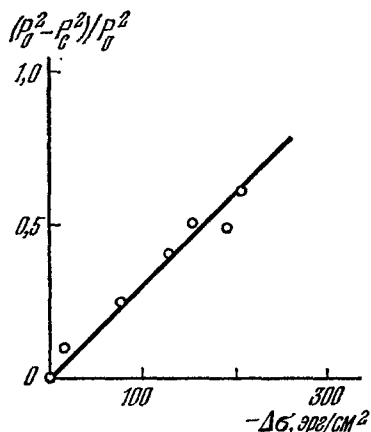


Рис. 9. Сопоставление независимо найденных значений понижения прочности и понижения свободной поверхностной энергии гидроокиси магния в присутствии паров воды<sup>53, 54</sup>.

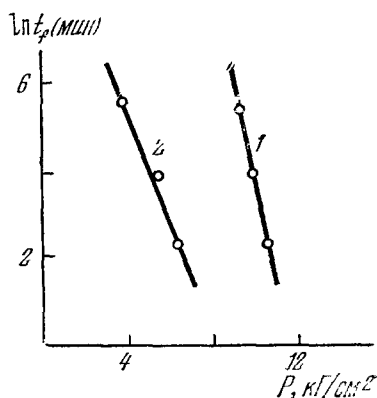


Рис. 10. Зависимость логарифма времени до разрушения от приложенного напряжения  $P$  для окисно-магниевого катализатора в отсутствие реакции (1) и в процессе превращения изопропилового спирта (2)<sup>57, 58</sup>.

образующиеся при удалении жидкой фазы и адсорбционных слоев из коагуляционных структур. Именно эти явления определяют неводостойкость грунтов — их «просадочность», образование плывунов и др.<sup>55</sup>

Адсорбция паров воды, этанола, бензола вызывает понижение прочности синтетических сорбентов — цеолитов, гранулированных с глиняным связующим. Вообще, как показали наши исследования совместно с Л. Я. Марголис<sup>56, 57</sup>, столь распространенные в химической технологии дисперсные пористые материалы — сорбенты, катализаторы, носители — работают в «невыгодных» условиях: по самому принципу гетерогенного катализа в условиях реакции неизбежно понижение свободной поверхностной энергии катализатора; результатом оказывается значительное понижение долговечности гранул (рис. 10). Именно механический износ лимитирует во многих случаях возможности использования катализатора, особенно в интенсивных режимах. С учетом этих обстоятельств разрабатываются методы упрочнения гранул<sup>58</sup>. С одной стороны, это формирование оптимальной дисперсной структуры, лишенной внутренних напряжений с прочными кристаллизационными контактами между частицами, с применением виброформования, оптимальной термообработки и др. С другой стороны — защита контактов между частицами от адсорбционного понижения прочности, например, введением высокодисперсных добавок,



образующих в контактах частиц катализатора соединения, по отношению к которым среда не является поверхностно-активной, при сохранении высокой каталитической активности всей основной действующей поверхности катализатора.

4. Молекулярные кристаллы органических соединений. Молекулярные кристаллы органических соединений, и прежде всего углеводородов, в известном смысле противоположны ионным кристаллам. Здесь, в соответствии с общими представлениями об избирательности понижения поверхностной энергии и прочности под влиянием

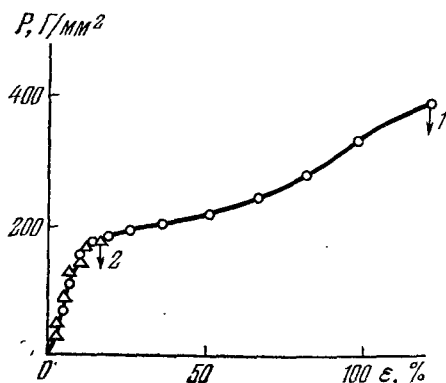


Рис. 11. Деформационные кривые монокристаллов нафталина на воздухе (1) и в присутствии бензола (2) <sup>59</sup>.

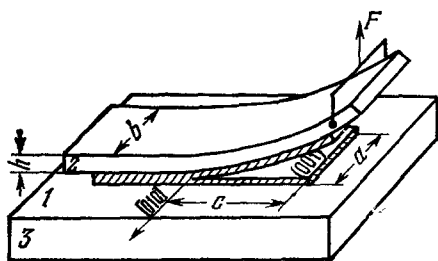


Рис. 12. Схема определения поверхностной энергии кристалла нафталина <sup>60</sup>.

среды, такими родственными средами должны быть неполярные и малополярные органические жидкости. Соответствующие исследования на нафталине, антрацене, уротропине, мочеvine и других органических соединениях проведены в нашей лаборатории Н. В. Перцовым и Е. А. Синевичем с сотрудниками <sup>19, 20, 59-61</sup>.

Весьма наглядны результаты опытов с монокристаллами нафталина; здесь точь в точь воспроизводится то, что мы наблюдаем на монокристаллах цинка — чистых и амальгамированных. В обычных условиях монокристаллы нафталина очень пластичны; при благоприятной исходной ориентировке образцы вытягиваются в тонкую ленту и, обнаруживая заметное упрочнение, разрываются после очень больших удлинений (до 1000% и более!). В присутствии же капли бензола или гептана, насыщенных предварительно нафталином, или же в парах бензола (после некоторой выдержки) такие же монокристаллы оказываются хрупкими и разрываются по плоскости спайности при относительно небольшой предельной деформации (рис. 11).

Для прямых измерений поверхностной энергии нафталина мы использовали метод И. В. Обреимова (в варианте Дж. Гилмана) — расщепление монокристалла по плоскости спайности <sup>60</sup>. Главная трудность применения этого метода к молекулярным кристаллам — их мягкость — была преодолена способом крепления кристалла (рис. 12). Образец в виде тонкой пластинки 1 (толщиной 1,6—2 мм) приклеивался с одной стороны к значительно более жесткой металлической пластине 2, служившей упругим элементом схемы, а с другой — к толстой стеклянной плитке 3, сквозь которую по интерференционным линиям фиксировалось положение вершины трещины в надколотом кристалле. Здесь  $\sigma = 3F^2c^2/Eabh^3$ ,

где  $F$  — максимальное усилие (при котором трещина начинает быстро расти),  $E$  — модуль упругости металлической пластинки 2.

На воздухе, а также в воде — инертных средах — свободная поверхностная энергия оказалась одинаковой и наибольшей:  $\sigma_0 = 60 \text{ эрг/см}^2$ . В самой родственной по химическому составу и строению (т. е. по характеру межмолекулярных взаимодействий) жидкой среде — бензоле — наблюдалось наименьшее значение межфазной энергии  $\sigma \approx 10 \text{ эрг/см}^2$ . В предельных

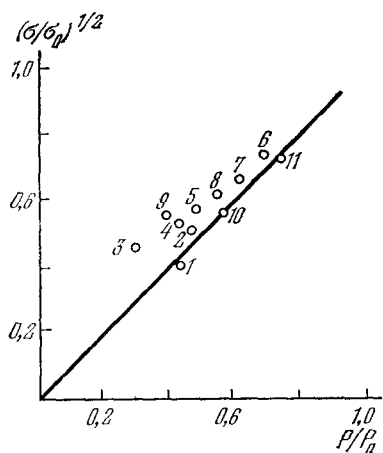


Рис. 13. Сопоставление значений относительного понижения поверхностной энергии монокристаллов нафталина и относительного понижения прочности поликристаллических образцов нафталина в бензоле (1), гептане (2), хлористом метиле (3), хлороформе (4), тетрахлорметане (5), метилом (6), этилом (7), пропилом (8), бутилом (9), третичном бутилом (10) спиртах и в 0,2 М-растворе бутилового спирта в воде (11)

20, 61.

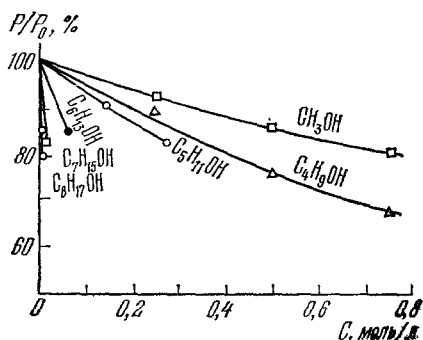


Рис. 14. Относительное понижение прочности поликристаллических образцов нафталина в водных растворах спиртов предельного ряда в зависимости от концентрации<sup>61</sup>.

углеводородах жирного ряда: пентане, гексане, гептане —  $\sigma$  понижается до  $15 \text{ эрг/см}^2$ , в бутиловом спирте — до  $20 \text{ эрг/см}^2$ , тогда как в более полярных этиловом и метилом спиртах — лишь до  $30 \text{ эрг/см}^2$ .

Этим данным полностью соответствуют результаты механических испытаний. Опыты, проведенные на мелкозернистых поликристаллических образцах нафталина в присутствии различных органических жидкостей, показали понижение прочности на 30—50 и даже на 70% — в 3 раза и более. Наиболее эффективными оказались бензол, бутиловый спирт; значительный эффект вызывают предельные углеводороды с недлинной цепью. Более полярные среды с относительно крупными функциональными группами действуют слабее. При контакте с водой — в предельном случае наименее родственной среды — прочность такого гидрофобного твердого тела, как и следовало ожидать, не понижается. Характерно понижение эффективности действия среды на прочность нафталина в ряду возрастающей полярности: пропиловый спирт — пропилен-гликоль — глицерин<sup>19</sup>. Таким образом, для неполярных кристаллов углеводородов среды по их активности во влиянии на поверхностную энергию и прочность располагаются, в соответствии с их родственностью, как раз в обратной последовательности по сравнению с влиянием на гидрофильные ионные кристаллы. Поскольку разрушение поликристаллических образцов носит

хрупкий характер, снова оказывается возможным проверить приложимость соотношения Гриффитса (рис. 13); прямая отвечает уравнению Гриффитса, а наблюдаемые небольшие отклонения экспериментальных точек могут быть связаны с различиями в поведении моно- и поликристаллических образцов.

Опыты с водными растворами типичных поверхностно-активных веществ с дифильными молекулами — спиртов и кислот жирного ряда — показали, что при переходе к каждому последующему гомологу концентрации, отвечающая данной величине эффекта понижения прочности образцов, уменьшается в 3—3,5 раза, в полном соответствии с правилом Траубе о возрастании поверхностной активности с увеличением длины углеводородной цепи (рис. 14). Вместе с тем, если располагать зависимостью понижения прочности от концентрации поверхностно-активного компонента, можно перейти к изотерме адсорбции (поскольку соотношение Гриффитса справедливо и позволяет сделать такой переход, — как для ионных кристаллов). Тогда значение предельной адсорбции позволяет оценить наименьшую площадь на активную молекулу в монослое; эта величина оказалась равной  $a_m = 20\text{--}25 \text{ \AA}^2$  и отвечает геометрии поверхности адсорбента — площади выхода элементарной ячейки нафталина на базисную плоскость<sup>61</sup>.

**5. Полимерные материалы.** Развитые выше представления распространяются также и на закономерности разрушения полимерных материалов в поверхностно-активных средах, изученные Г. В. Карпенко и А. Н. Тынным с сотрудниками, Г. М. Бартевым, Ю. С. Зуевым и др. Установлено, например, что при разрушении органического стекла распространение трещин значительно облегчается в присутствии ацетона; масла, используемые в гидравлических системах, и жидкие топлива могут значительно снижать долговечность и вызывать растрескивание масло- и топливопроводов из различных полимерных материалов, в том числе и тефлона, как известно исключительно инертного к каким-либо воздействиям среды в отсутствие механических напряжений.

Органические полимерные материалы могут быть представлены как неполярными углеводородами (при этом поверхность гидрофобна, например у полиэтилена), так и соединениями, содержащими полярные группы, когда поверхность имеет «мозаичный» характер с определенной долей полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) участков — таков полиметилметакрилат. Разрушение может происходить, в принципе, с разрывом как межмолекулярных связей, так и самих молекулярных цепей; однако в сильно поверхностно-активных средах может обнаруживаться резкое преобладание ослабления межмолекулярных взаимодействий.

Специфика структуры полимеров вызывает тесное объединение рассматриваемых нами эффектов с такими кинетическими процессами, как проникновение молекул среды в исследуемый материал (набухание), ориентация макромолекул и др.

Исследуя совместно с А. Н. Тынным и сотрудниками (см. <sup>62</sup>) избирательность влияния среды на полимерные материалы, мы использовали в качестве основных объектов полиэтилен (ПЭ) и полиметилметакрилат (ПММА). Для ПЭ четко наблюдается усиление эффекта понижения прочности с переходом от полярных сред к родственному этому материалу неполярным средам. Так, при растяжении в метилом спирте прочность образцов падает на 10%, в гексиловом спирте — на 40%, а в углеводородах на 50—60% (в 2—2,5 раза) по сравнению с испытаниями на воздухе. Результаты для ПММА несколько сложнее и разнообразнее. Это связано

с указанной мозаичностью поверхности разрушения в ПММА. Вместе с тем оказываются особенно интересными результаты для однотипных веществ. Так, для гомологического ряда предельных спиртов понижение прочности образцов ПММА монотонно убывает с переходом от метилового спирта к октиловому, т. е. в данном случае обнаруживается зависимость, противоположная той, которая имеет место для ПЭ (рис. 15).

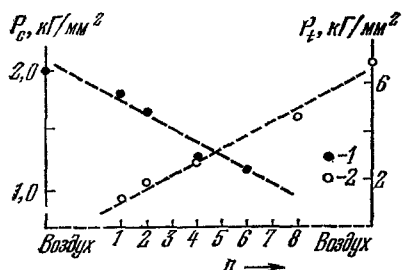


Рис. 15. Влияние спиртов предельного ряда  $C_nH_{2n+1}OH$  на прочность  $P_c$  полиэтилена (1) и на предельное напряжение  $P_t$ , отвечающее времени до разрушения  $t_f = 100$  сек, для полиметилметакрилата (2) <sup>62</sup>.

В. А. Каргиным и П. В. Козловым с сотрудниками (см. <sup>63</sup>) было установлено пластифицирующее влияние очень малых примесей поверхностно-активных веществ, нерастворимых в данном полимере (несовместимых с ним). Эти примеси, в отличие от обычных молекулярно-растворимых пластификаторов, очевидно, адсорбируются на внутренних поверхностях раздела между фазовыми

частицами в дисперсной (микрорегетерогенной) структуре полимерного материала и увеличивают взаимную подвижность фазовых элементов структуры

### III. ВЛИЯНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ОБЛЕГЧЕНИЯ РАЗРУШЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ В АДсорбЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Таким образом, анализ роли химического состава твердого тела и окружающей среды показывает для рассматриваемых нами «умеренных» — обратимых — взаимодействий, когда двухфазная система твердое тело — среда термодинамически устойчива, что практически для всех типов твердых тел существуют такие среды, родственные по химическому составу и строению, которые в большой степени обеспечивают компенсацию обнажающихся при разрушении тела связей на возникающей вновь поверхности (т. е. сильно понижают свободную энергию этой новой поверхности) и тем самым *могут* привести к резкому понижению прочности данного твердого тела. Это обосновывает как весьма широкую общность, так и специфическую избирательность рассматриваемых эффектов.

Вместе с тем эти физико-химические условия сильного понижения межфазной свободной энергии  $\sigma$ , определяя принципиальную возможность эффектов понижения прочности, составляют лишь необходимые, но не достаточные условия. Степень и сама форма влияния среды на механические характеристики твердого тела зависят также от множества других обстоятельств; среди них важная роль принадлежит реальной дефектной структуре данного твердого тела.

#### 1. Влияние реальной (дефектной) структуры

а) *Специфическая роль границ зерен.* Границы зерен в поликристаллическом теле дают самый яркий пример влияния реальной дефектной структуры на степень проявления адсорбционного понижения прочности \*).

\*) С учетом изложенного в предыдущих разделах мы используем термины *поверхностно-активная* или *адсорбционно-активная среда* в широком смысле, имея в виду среду, вызывающую заметное снижение свободной поверхностной энергии твердого тела как при контакте твердого тела с «родственной» жидкой фазой, так и при адсорбции активного компонента; соответственно и понятие «адсорбционное понижение прочности» применяется ко всем этим случаям.

Обладая избыточной свободной энергией  $\sigma_g$ , границы зерен и в отсутствие влияния среды становятся иногда преимущественным путем распространения трещин разрушения, — когда разрушение имеет хрупкий характер и эта величина  $\sigma_g$  играет существенную роль в общем балансе энергетических затрат. Соответственно в условиях значительного снижения работы, идущей на разрушение, при контакте с сильной поверхностно-активной средой роль «запаса»  $\sigma_g$  оказывается особенно существенной: обнаруживается характерная особенность — преимущественно интеркристаллитное разрушение поликристаллических материалов (рис. 16) <sup>18</sup>, вплоть до полной деструкции по границам зерен. Тогда как низкотемпературное хрупкое

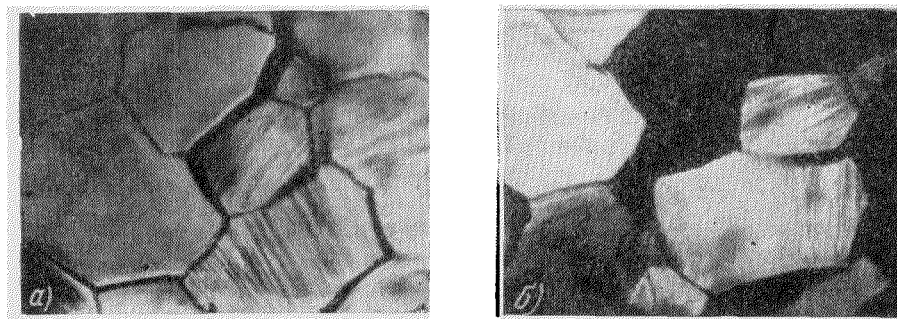


Рис. 16. Разрушение по границам зерен цинка в присутствии галлия после растяжения образца на 0,63% (а) и 0,83% (б) <sup>18</sup>.

разрушение поликристаллического цинка преимущественно транскристаллитное, хрупкое разрушение такого же поликристаллического цинка, обусловленное действием жидкого галлия или ртути, происходит исключительно по границам зерен.

Вместе с тем, если в исходном состоянии пластичность твердого тела (например, металлического монокристалла) *очень* высока, то и в условиях резкого понижения  $\sigma$  может не наступить переход в хрупкое состояние с заметно пониженной прочностью; так, жидкий висмут не охрупчивает, как правило, монокристаллов меди. При переходе же к поликристаллическому телу границы зерен выступают как фактор упрочнения и вместе с тем — понижения пластичности (вследствие торможения движения дислокаций в плоскостях скольжения, концентрации напряжений и пр.). Поэтому в тех же условиях, но для поликристаллического твердого тела эффект понижения  $\sigma$  может оказаться уже достаточным для перехода в хрупкое состояние, например для названной пары медь — висмут.

Возможна, однако, и прямо противоположная причина того, что в поликристаллическом теле понижение прочности при контакте с активной средой может проявляться сильнее, чем для монокристаллов, когда монокристаллы уже в исходном состоянии, без данной среды, очень хрупки, как в случае хлоридов натрия или калия при комнатной температуре. Наряду с другими причинами важным фактором, вызывающим отсутствие проявления действия среды, здесь оказывается высокая скорость продвижения трещин по плоскости спайности (превышающая скорость распространения активных молекул среды).

Обладая избыточной свободной энергией, границы зерен оказываются местами адсорбции поверхностно-активных примесей, как при

росте кристаллов из расплавов и растворов \*), так и в результате диффузии <sup>23,64</sup>. При этом возможны разные случаи. Легкоплавкая примесь с низким собственным поверхностным натяжением может быть сильно поверхностно-активной и энергично адсорбироваться и на внешней поверхности, и на границах зерен, например фосфор в железе. Тогда адсорбция по границам зерен вызывает резкое охрупчивание, так как при разрушении вскрываются поверхности с резко пониженной свободной энергией. Однако, как отмечает Гликман <sup>65</sup>, примесь может адсорбироваться на границах зерен, но не быть сильно поверхностно-активной на свободной поверхности, если это тугоплавкая примесь, обладающая высоким значением собственной поверхностной энергии (например, углерод в железе). Легирование сталей такими элементами, не являясь опасным, может играть положительную роль, вытесняя вредные примеси с границ зерен, в соответствии с представлениями, развитыми В. И. Архаровым <sup>64</sup> и С. Т. Кишкиным (см. <sup>8</sup>).

б) *Некоторые закономерности развития трещин.* Дефекты структуры твердых тел, обуславливающие упрочнение, повышение твердости, долговечности (в обычных условиях), несут вместе с тем уменьшение термодинамической стабильности вследствие накопления в теле избыточной свободной энергии этих дефектов. Соответственно очень часто твердое тело, упрочненное по отношению к обычным условиям, оказывается особенно подверженным вредному влиянию среды <sup>9, 11</sup>.

Напротив, в тех случаях, когда высокая прочность связана с отсутствием дефектов — приближением к идеальному строению, можно ожидать ослабления влияния среды, например на нитевидных кристаллах. Действительно, Рожанский <sup>66</sup> установил ослабление влияния ртути на прочность нитевидных кристаллов цинка с уменьшением их диаметра. Аналогичные явления А. Вествуд (см. <sup>15</sup>) наблюдал и для крупных монокристаллов цинка, не имевших заметных повреждений (однако при повреждении поверхности, а также на бикристаллах эффект понижения прочности имел место). Исследования, проведенные в нашей лаборатории на крупных, тщательно выращенных и подготовленных монокристаллах цинка, позволили наблюдать (для амальгамированных образцов)

типичный переход от пластического состояния к хрупкому по мере увеличения специально вносимого «дозированного» дефекта — укола алмазным индентором с определенным усилием (рис. 17).

Примером количественного анализа совместного влияния среды и дефектов на прочность может служить развитая нами и В. И. Лихтманом <sup>16-18</sup> схема, описывающая особенности разрушения монокристаллов с различной исходной ориентировкой при наличии более или менее заметной деформации перед разрывом.

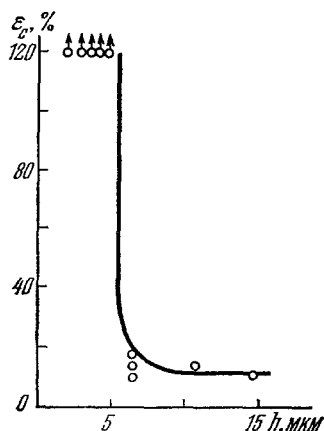


Рис. 17. Влияние дефектов — уколов индентором разной глубины  $h$ , нанесенных на неповрежденные монокристаллы цинка, на проявление охрупчивания — уменьшение предельной деформации  $\varepsilon_s$  в присутствии ртутной пленки (использованная установка позволяла растягивать образцы лишь на 120%) <sup>67</sup>.

\*) Это и позволяет использовать при литье модификаторы, способствующие получению мелкого зерна избирательным торможением скорости роста (модификаторы I рода, в отличие от модификаторов II рода, увеличивающих число центров кристаллизации).

Анализ результатов опытов, проведенных с металлическими, а также с ионными, ковалентными, молекулярными монокристаллами, показал, что для правильного понимания механизма адсорбционного влияния среды следует рассматривать две стадии процесса разрушения кристаллов: 1) постепенное зарождение и развитие «равновесных» микротрещин на основе локальной концентрации деформаций и напряжений, определяемой исходными дефектами структуры и микронеоднородностями пластической деформации, связанными с ее дислокационной природой, и 2) относительно быстрое распространение трещин, утрачивающих равновесность, на все сечение кристалла \*).

Рост трещин на первой стадии, контролируемый протеканием пластических деформаций и, следовательно, действием сдвиговых напряжений  $\tau$ , может быть приближенно описан соотношением

$$c = \beta \tau^2 L^2 / G \sigma, \quad (4)$$

где  $c$  — максимальная длина трещины в данных условиях,  $G$  — модуль сдвига,  $L$  — параметр структуры, отвечающей максимальному расстоянию в плоскости скольжения, в пределах которого идет формирование

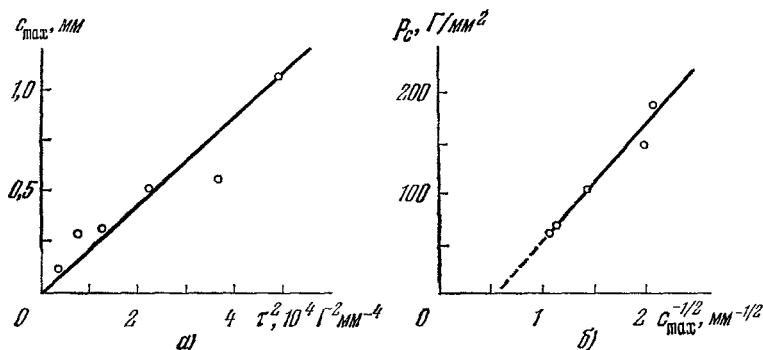


Рис. 18. Зависимости  $c_{\max}$  от  $\tau^2$  (а) и  $p_c$  от  $c_{\max}^{-1/2}$  (б) для амальгамированных монокристаллов цинка<sup>18</sup>.

дислокационных микронеоднородностей (диаметр монокристалла, размер зерна и т. д.),  $\beta$  — безразмерный коэффициент, характеризующий долю упругой энергии, накапливаемой в области формирующейся микронеоднородности, которая при развитии трещины реализуется как работа образования новой поверхности. В условиях хрупкого разрушения (точнее, при относительно малой величине пластической деформации, предшествующей разрушению) коэффициент  $\beta$  приближается по порядку величины к единице, тогда как при переходе от хрупкого разрушения к пластическому он может падать до значений  $\sim 10^{-3}$  и меньше (см. ниже). С указанной зависимостью  $c = c(\tau)$  согласуются результаты непосредственного наблюдения размеров трещин на шлифах амальгамированных монокристаллов цинка (рис. 18)<sup>18</sup>.

Наступление второй стадии — собственно разрушения может быть описано как превращение трещины длиной  $c$  в неравновесную, когда растягивающее напряжение  $p$  (нормальная компонента) достигает

\*) В отличие от микротрещин Гриффитса — полостей эллиптического сечения с постоянной по сечению удельной поверхностной энергией, нами всегда рассматривались трещины с острыми тупиковыми краями и резким спадом  $\sigma$  в этих концах до нуля от постоянного (наибольшего) значения в достаточно широкой части трещины<sup>4</sup>; теория таких трещин в дальнейшем развивалась Баренблаттом<sup>69</sup>, Панасюком<sup>70</sup> и др.

критического значения

$$p_c = \alpha (E\sigma/c)^{1/2} = \alpha (G\sigma/c)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha'$  — безразмерные коэффициенты, по порядку величины не сильно отличающиеся от единицы. Таким образом, величина  $\sigma$  играет существенную роль на обеих стадиях.

Сопоставление выражений  $c(\tau)$  и  $p_c(c)$  приводит к условию постоянства произведения нормальной и сдвиговой компонент напряжения:

$$p_c \tau_c = \text{const} = K^2, \quad K = (\alpha'/\beta^{1/2})^{1/2} (G\sigma/L)^{1/2}, \quad (6)$$

которое представляет собой условие хрупкого разрушения монокристаллов, инвариантное относительно их ориентировки<sup>68</sup>, с учетом двух компонент напряжений, в отличие от известных условий:  $p_c = \text{const}$  (закон Зонке) и  $\tau_c = \text{const}$  (закон Шмида).

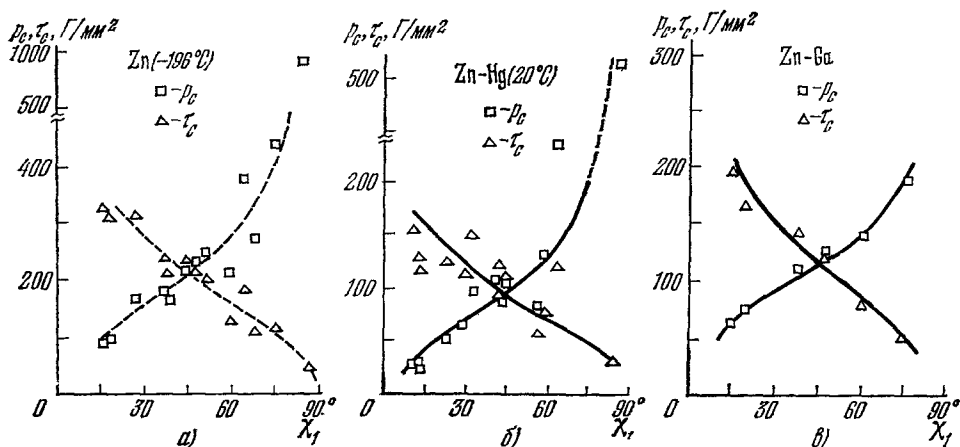


Рис. 19. Зависимость предельных значений нормальных  $p_c$  и скалывающих  $\tau_c$  напряжений при хрупком разрыве различно ориентированных монокристаллов цинка — чистых (а), покрытых ртутью (б) и галлием (в)<sup>18, 24</sup>.

Условие  $p_c \tau_c = \text{const}$  наиболее отчетливо проявляется на монокристаллах, у которых единственная ярко выраженная плоскость скольжения совпадает с плоскостью спайности. В этом случае, если угол между плоскостью скольжения и продольной осью образца равен  $\chi$ , имеем

$$p_c = K (\tg \chi)^{1/2}; \quad \tau_c = K (\ctg \chi)^{1/2}.$$

Действительно, эти соотношения выполняются при разрушении различно ориентированных монокристаллов цинка в условиях как хрупкости, обусловленной присутствием активного жидкого металла (галлия, ртути), так и низкотемпературной хрупкости (рис. 19). Тем самым открывается возможность сопоставления значений поверхностной энергии: в первом случае величина  $K$  оказывается в 2—2,5 раза меньше, чем во втором; это отвечает примерно пятикратному снижению  $\sigma$  при контакте с металлическим расплавом.

2. Влияние условий деформации и разрушения. а) *Роль температуры и скорости деформации.* Влияние температуры сказывается различным образом. Разумеется, эффекты исчезают при затвердевании среды; при этом может обнаруживаться и некоторое упрочнение вследствие образования твердой поверхностной пленки<sup>18</sup>.



Вместе с тем ослабление и исчезновение сильного влияния поверхностно-активной среды на прочность твердого тела часто наблюдается

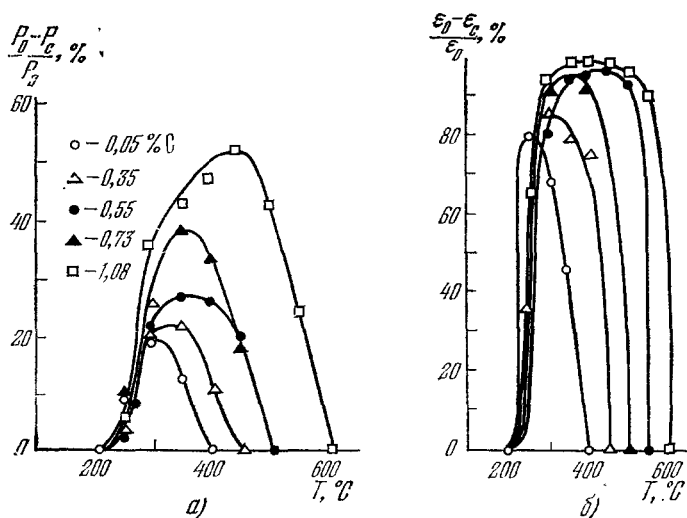


Рис. 20. Температурная зависимость относительного понижения прочности (а) и пластичности (б) углеродистых сталей в присутствии олова<sup>18</sup>.

и при повышении температуры до определенных критических значений; мы назвали это явление порогом вынужденной хладноломкости по аналогии с наблюдаемой в отсутствие влияния среды, но при достаточном понижении температуры «естественной» низкотемпературной хладноломкостью (рис. 20, а также 21, где заштрихованные области охватывают экспериментальные данные для образцов различной чистоты и ориентировки, штрих-пунктирные линии отвечают теоретическому ходу зависимости  $K(T)$ ;  $t_1 = -39^\circ \text{C}$  — точка заморозки ртути)<sup>16-18</sup>.

Такой переход от хрупкости к пластичности обусловлен главным образом облегчением протекания пластических деформаций (движения дислокаций) и преодоления разного рода дефектопрепятствий в плоскостях скольжения, т. е. рассасыванием деформационных микронеоднородностей и залечиванием микротрещин с повышением температуры. В результате при достаточно высокой температуре даже в условиях понижения поверхностной энергии снова восстанавливается пластичность<sup>17,72</sup>. Приближенная схема конкуренции процессов вливания дислокаций в растущую трещину и рассасывания скапливающихся дислокаций (преодоления ими препятствий) приводит к следующему выражению для

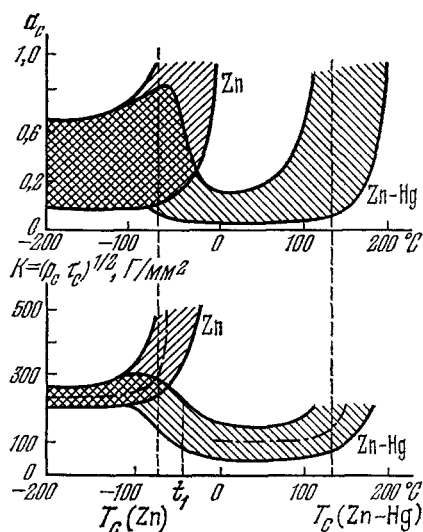


Рис. 21. Температурная зависимость пластичности (предельного кристаллографического сдвига)  $a_c$  и прочности  $K = (\rho_c \tau_c)^{1/2}$  монокристаллов цинка без покрытия и с ртутным покрытием<sup>71</sup>.

прочности монокристаллов при переходе через порог хладноломкости, как обычной низкотемпературной, так и «вынужденной»<sup>18,71</sup>:

$$(p\epsilon_c)^{1/2} = K = (\alpha'/\beta^{1/2}(T))^{1/2}(G\sigma/L)^{1/2} = K_0[\beta(T)/\beta_0]^{-1/4};$$

$$K_0 = (\alpha'/\beta_0^{1/2})^{1/2}(G\sigma/L)^{1/2}; \quad \beta(T) = \beta_0 \exp\{-\exp[Uk^{-1}(T_c^{-1} - T^{-1})]\};$$

здесь  $K_0$  — постоянный уровень прочности при температурах ниже порога хладноломкости, т. е. минимальное значение прочности,  $T_c$  — температура перехода от хрупкости к пластичности:

$$T_c \approx U[k \ln(\nu\lambda b/\dot{\epsilon}hu)]^{-1};$$

$\lambda$  — число точек, в которых возможен «прорыв» дислокационного сегмента через препятствие (в соответствии со схемой Стро<sup>73</sup>),  $\nu$  — частота атомных колебаний,  $b$  — параметр решетки (вектор Бюргерса дислокаций),  $\dot{\epsilon}$  — скорость деформации,  $U$  — энергия активации преодоления дислокациями препятствий, т. е. энергия активации пластического течения с учетом действующих напряжений и возможного дополнительного торможения дислокаций атомами поверхностно-активного компонента, например вследствие их адсорбции на дислокациях. Произведение  $hu$  отражает пространственную и временную неоднородность деформации: ее локализацию в линиях скольжения, расположенных в среднем на расстоянии  $h$  одна от другой, причем в каждый данный момент число активных линий скольжения в  $u$  раз меньше общего их числа. В целом фактор  $hu$  может колебаться в широких пределах, например от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  см. При обычных скоростях деформации логарифмический член в знаменателе составляет примерно 30—35. В соответствии с (4)—(6) резкое уменьшение  $\beta$  в определенном температурном интервале при повышении температуры означает, что лишь малая доля упругой энергии деформационных микронеоднородностей реализуется при этом как работа разрыва связей и создания новой поверхности трещины, тогда как преобладающая часть рассеивается при участии термических флуктуаций. Указанная зависимость  $\beta(T)$  непосредственно наблюдалась при измерении длины трещин на шлифах амальгмированных монокристаллов цинка<sup>71</sup>.

Порог вынужденной хладноломкости наблюдается, наряду с металлами, и для всех других типов твердых тел: ковалентных кристаллов (система германий — золото<sup>20,41</sup> и др.), ионных соединений (например, хлористый натрий в расплаве хлористого алюминия<sup>48</sup>), молекулярных кристаллов (нафталин в углеводородной среде<sup>61</sup>). Иными словами, обычно имеет место ограниченный температурный интервал, в котором наиболее ярко проявляется рассматриваемый эффект: при низких температурах этому препятствует чрезмерная исходная хрупкость данного твердого тела (см. выше) или затвердевание среды, при высоких — чрезмерная пластичность того же тела.

Влияние температуры не исчерпывается этими формами. Так, с повышением температуры увеличивается скорость проникновения атомов среды в зону предразрушения в вершине растущей трещины — это должно усиливать влияние среды. Однако с повышением температуры ускоряется и диффузионное «рассасывание» атомов среды в объеме твердого тела (если ее количество ограничено и если имеется заметная растворимость в твердой фазе); это ослабляет действие среды. Чем выше температура, тем ниже межфазное натяжение на границе твердого тела с расплавом и соответственно может усиливаться понижение прочности. Вместе с тем с ростом температуры уменьшается адсорбция активного компонента из раствора или пара; при этом действие среды ослабевает. Нагревание может также сильно влиять на исходные структурные (и соответственно

механические) свойства твердых тел, вызывая рекристаллизацию, фазовые превращения и т. д., что в свою очередь влияет на степень проявления адсорбционных эффектов.

Аналогично повышению температуры может действовать уменьшение скорости деформации, поскольку за большее время тепловые колебания

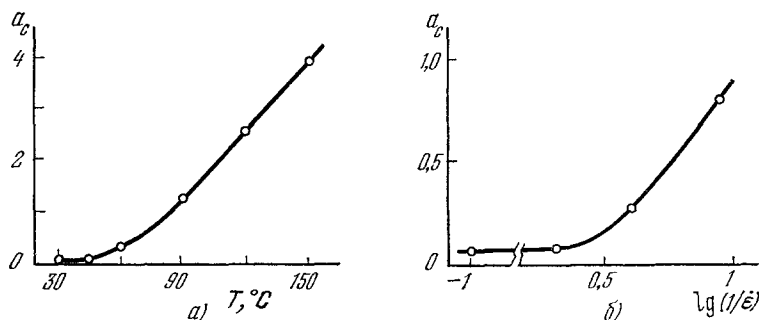


Рис. 22. а) Температурная зависимость пластичности монокристаллов цинка с галлиевым покрытием при постоянной скорости деформации  $30\% \cdot \text{мин}^{-1}$ ; б) зависимость пластичности монокристаллов цинка с галлиевым покрытием от скорости деформации ( $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ ) при постоянной температуре  $50^\circ\text{C}$ .

обеспечивают более полное протекание пластических деформаций (рис. 22 и 23). Наоборот, при значительном увеличении скорости нагружения трещины начинают сильно разветвляться, активный расплав интенсивно поглощается большой новой поверхностью, и распространение главной трещины задерживается. Если же при больших скоростях деформации трещины вынужденно растут так быстро, что активный расплав не успевает проникать в их вершину, то эффект исчезает<sup>9,20</sup>. Совместное действие тепловых колебаний и механических напряжений обуславливает обычно постепенное уменьшение времени до разрушения образца с ростом нагрузки; эти закономерности установлены для различных типов твердых тел С. Н. Журковым с сотрудниками<sup>74</sup>. В условиях контакта с активной средой, например твердого металла с расплавом, при больших напряжениях долговечность может очень резко падать, а при малых практически не изменяется<sup>18,23,75,76</sup>. На кривой длительной прочности появляется излом, связанный с тем же механизмом, что и переход от хрупкости к пластичности при активном растяжении с заданной скоростью деформации (рис. 24).

б) *Закономерности распространения активной среды.* В условиях понижения прочности под действием поверхностно-активной среды скорость распространения трещин лимитируется поступлением атомов (молекул) из этой среды, т. е. скоростью поверхностной диффузии или течения по стенкам трещины к ее вершине. Ю. В. Горюнов, Б. Д. Сумм и авторы (см. <sup>77-79</sup>) сопоставили скорость роста трещин в изгибаемых металлических пластинах при локальном нанесении капли жидкого металла

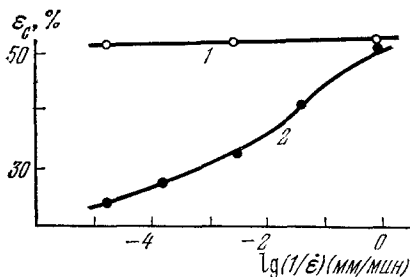


Рис. 23. Зависимость пластичности — предельного удлинения монокристаллов хлористого серебра от скорости растяжения при деформации на воздухе (1) и в растворе хлористого алюминия (2)<sup>19,48</sup>.

и скорость распространения тех же металлов по свободной поверхности пластин (в отсутствие окисных пленок); оказалось, что эти процессы действительно подчиняются сходным закономерностям.

Проникая в трещину, расплав на разных этапах распространяется различными механизмами. Для значительной части трещины (кроме участков, непосредственно примыкающих к ее устью и к вершине), процесс распространения можно рассматривать в ряде случаев как квазистационарное растекание тонкого фазового слоя жидкости по свободной поверхности под действием сил поверхностного натяжения, определяемых

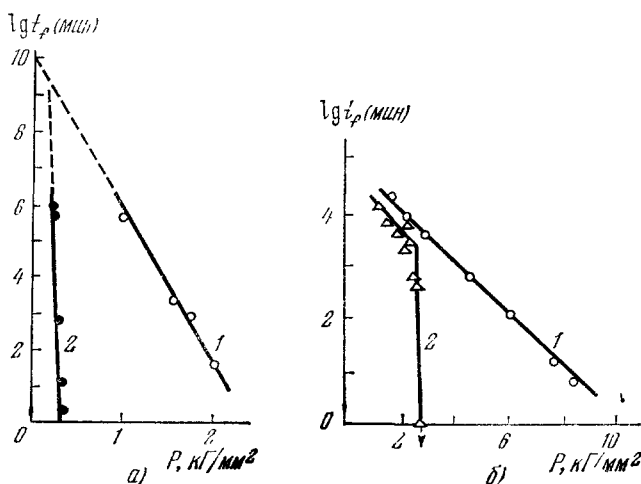


Рис. 24. а) Зависимость долговечности  $t_f$  (сек) монокристаллов цинка от напряжения  $P$  при  $20^\circ\text{C}$  без покрытия (1) и для амальгамированных образцов (2)<sup>18, 75</sup>; б) зависимость долговечности  $t_f$  (сек) поликристаллического кадмия от напряжения  $P$  при  $100^\circ\text{C}$  без покрытия (1) и для гальвированных образцов (2)<sup>18, 75</sup>.

выигрышем в суммарной величине поверхностной энергии при смачивании твердой поверхности расплавом. Наличием в трещине жидкой фазы, деформация которой не требует заметных напряжений, и обуславливает возможность реализации того выигрыша в усилиях при отрыве одной части тела от другой, который связан с понижением свободной энергии на межфазной границе по сравнению со свободной поверхностной энергией данного твердого тела в вакууме (если  $\sigma_{lv} \approx \sigma_{sv}$  и это понижение не обеспечивается адсорбционным слоем; ср. п. 1 гл. II). Вблизи вершины (тупиковой части) трещины преобладает, по-видимому, двумерная диффузия — поверхностная миграция активных атомов. Количественное описание кинетики роста трещины может основываться на представлениях о конкуренции двух процессов — распространения среды вдоль стенок трещины и поглощения атомов среды прилегающим к трещине объемом тела вследствие диффузии, особенно по дефектам структуры. Так, главная стадия вязкого растекания капли жидкого металла с массой  $m$  в виде тонкой фазовой пленки вдоль «дорожки» шириной  $a$  по свободной поверхности твердого металла приближенно описывается выражением

$$x(t) \approx [(3m/2a)(f/\eta\delta\kappa)]^{1/3} t^{1/3},$$

где  $x$  — расстояние, пройденное фронтом жидкой пленки к моменту  $t$ ;  $\eta$  и  $\delta$  — соответственно вязкость и плотность жидкой фазы,  $\kappa \approx 10$  — безразмерный коэффициент, учитывающий профиль слоя вблизи его фронта,

$f = K\sigma_{sv} - (\sigma_{lv} + K\sigma_{sl})$  — уменьшение общей поверхностной энергии системы при смачивании на  $1 \text{ см}^2$ , т. е. движущая сила рассматриваемого процесса растекания,  $K$  — коэффициент шероховатости поверхности. Конечное расстояние  $X$ , на которое распространяется фронт растекающейся пленки, и время окончания процесса  $t_m$  составляют

$$X \approx 1,3 (C_0 D^{1/2})^{-2/5} (f/\eta \delta \kappa)^{1/5} (m/2a)^{3/5};$$

$$t_m \approx 0,7 (C_0 D^{1/2})^{-8/5} (f/\eta \delta \kappa)^{-2/5} (m/2a)^{4/5},$$

где  $C_0$  — наибольшая концентрация адсорбционно-активного компонента в поверхностном слое твердой фазы,  $D$  — коэффициент объемной диффузии.

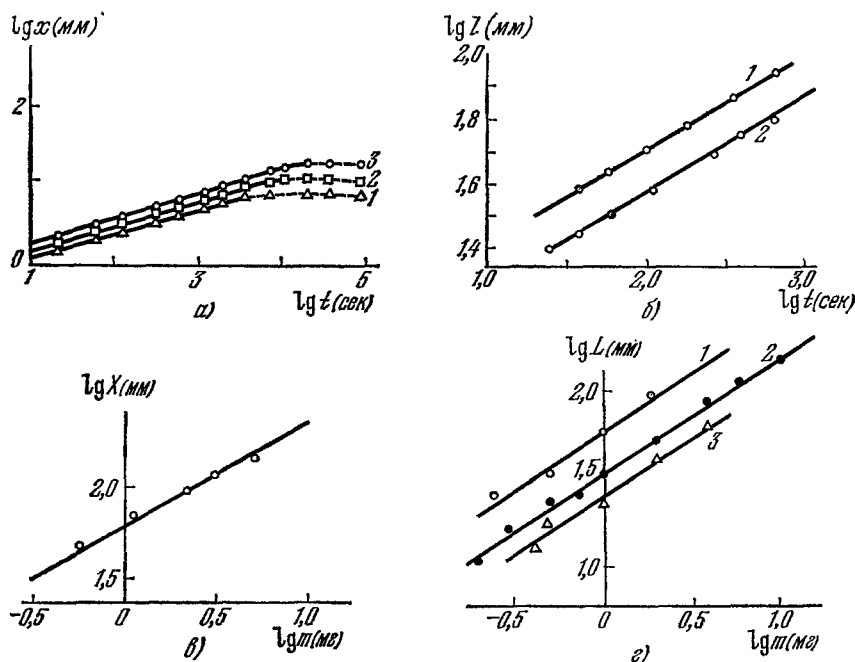


Рис. 25. а) Зависимость расстояния  $x$  (мм), на которое распространилась ртуть на цинке по дорожке шириной  $a = 1$  мм (в одну сторону от нанесенной капли), от времени  $t$  (сек) при массах ртутной капли  $m = 1; 2$  и  $3$  мг; б) рост длины трещины  $l$  (мм) в цинковой пластине толщиной  $d = 1,85$  мм во времени  $t$  (сек) на основной стадии ее развития (в одну сторону от места зарождения) при массах капли ртути  $m = 40$  (1) и  $10$  (2) мг; в) зависимость конечного расстояния  $X$  (мм), на которое распространяется ртуть на цинке по дорожке шириной  $a = 1$  мм (в одну сторону от места нанесения капли) от массы капли ртути  $m$ ; г) зависимость полной конечной длины трещины  $L$  (мм) от массы капли ртути  $m$  (мг) в цинковых пластинах толщиной  $d = 0,8$  (1),  $1,85$  (2) и  $3,0$  мм (3) <sup>78</sup>.

Соответственно кинетика роста трещины в пластине толщиной  $d$  при нанесении капли расплава массой  $m$  и конечная длина трещины  $L$  определяются зависимостями

$$l(t) \approx [(3m/2d) (f/\eta \delta \kappa)]^{1/3} t^{1/3};$$

$$L \approx 2,56 (C_0 D^{1/2})^{-2/5} (f/\eta \delta \kappa)^{1/5} (m/2d)^{3/5}.$$

Приведенные соотношения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 25). Подобного рода зависимости имеют место и для другой формы распространения среды — процессов поверхностной

диффузии адсорбционно-активных атомов по свободной поверхности твердого тела и вдоль стенок трещины.

Наряду с кинетикой распространения среды в процессах адсорбционного понижения прочности очень существенным фактором является возникновение надежного первичного контакта жидкой фазы с некоторым участком обнаженной поверхности данного твердого тела, т. е. смачивание поверхности, освобожденной от окисных и других пленок. Этому способствуют разного рода флюсы и травители: уже следов щелочи достаточно, чтобы капля ртути смочила цинковую пластину на небольшой площади порядка нескольких  $\text{мм}^2$ , — отсюда и начинается распространение трещин, вновь образуемая поверхность которых поглощает затем всю каплю<sup>78-79</sup>. Вместе с тем локальный контакт часто обеспечивается при механическом удалении или повреждении поверхностной пленки<sup>11</sup>.

Обратная сторона вопроса — влияние самого процесса образования (непосредственно в акте разрыва связей) ювенильных поверхностей при разрушении, благоприятствующего смачиванию. Ограничиваясь уже

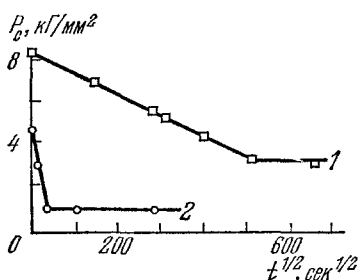


Рис. 26. Зависимость прочности поликристаллического цинка от времени контакта со ртутью (1) и галлием (2) перед приложением нагрузки<sup>20, 80</sup>.

приводившимися примерами (смачивание алюмооксидной керамики и карбидов легкоплавкими металлами), отметим, что в этих специфически неравновесных условиях существенную роль могут играть механо-химические явления.

Относительно быстрое проникновение заметных количеств адсорбционно-активного компонента внутрь твердого тела можно наблюдать и в отсутствие внешних механических воздействий — в процессе миграции по границам зерен \*). В результате адсорбции по границам зерен, подготовленной в процессе такой «пропитки», твердое тело оказывается заранее ослабленным и при последующих испытаниях в контакте с данной

средой обнаруживает меньшую прочность, чем при нагружении сразу же после смачивания. Характерными примерами влияния такой «пропитки» служат: поведение поликристаллического цинка при достаточно длительном контакте с ртутью или жидким галлием (рис. 26), поликристаллического нафталина в контакте с бензолом, поликристаллического хлорида натрия в воде (предварительно насыщенной NaCl) и т. д.<sup>20, 80</sup>. Тем не менее даже эти специфические случаи не дают, очевидно, оснований для выделения особого третьего, «диффузионного» механизма влияния расплава на прочность твердого тела наряду с двумя основными механизмами такого влияния: коррозией в различных формах ее проявления и адсорбционными эффектами (в широком смысле влияния понижения поверхностной энергии), включая и промежуточные явления. Действительно, та или иная форма транспорта активного компонента является обязательным условием и коррозии, и адсорбционного понижения прочности, однако сам по себе такой транспорт инородных атомов еще нельзя рассматривать как непосредственную причину облегчения разрыва связей в твердом теле.

\*) Возможность предельного случая — проникновения жидкой фазы по границам зерен можно формулировать, как известно, в виде условия образования «мулевого двугранного угла»:  $\sigma_g > 2\sigma_{sl}$ ; такого рода «растекание» по границам зерен наблюдается, например, при контакте галлия с цинком, висмута с медью при достаточно высоких температурах и др.

Наконец, в этом кратком перечне основных условий, определяющих степень проявления влияния среды на прочность, следует еще раз подчеркнуть роль напряженного состояния. Как отмечалось выше, *совместное* действие среды и механических напряжений составляет единую общую основу рассматриваемых адсорбционных эффектов. Характерной особенностью данной группы явлений оказывается при этом преимущественное влияние напряженных состояний с преобладанием растягивающих компонент, тогда как в условиях сжимающих напряжений, особенно в поверхностных слоях, действие весьма активной среды может не проявиться. Соответственно часто при контакте с поверхностно-активной средой благоприятствующими, т. е. очень опасными, становятся разнообразные концентраторы напряжений, выточки, резьба и пр.<sup>10</sup>

Таким образом, степень проявления адсорбционного понижения прочности сильно зависит от очень многих факторов и может меняться в самом широком диапазоне. С этим обстоятельством и связаны в основном кажущиеся противоречия в литературных данных о наличии или отсутствии влияния среды в тех или иных случаях.

Следовательно, в тех случаях, когда контакт с адсорбционно-активным расплавом неустраним, для защиты от адсорбционного понижения прочности надо, чтобы хотя бы одно из указанных условий его проявления не было выполнено<sup>26</sup>. Напротив, для полезного применения рассматриваемых эффектов следует выбрать наиболее благоприятную совокупность условий: поликристаллический металл должен подвергаться сложному напряженному состоянию с высокими концентрациями сдвиговых и растягивающих напряжений при многократных воздействиях с достаточно большими скоростями (частотами), однако такими, чтобы при вскрытии ювенильных поверхностей они успевали покрываться тонкими слоями активной среды. Такие условия могут быть осуществлены, например, при обработке резанием различных металлических и неметаллических материалов, в частности при сверлении в присутствии сильно поверхностно-активной по отношению к данному материалу среды (рис. 27)<sup>20,81-83</sup>.

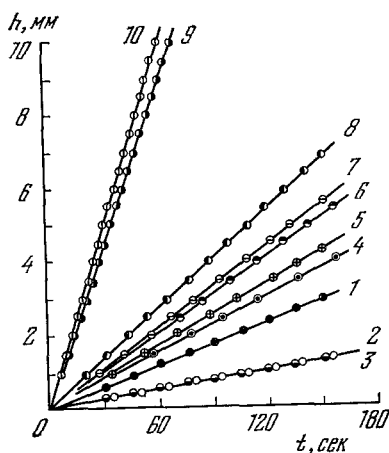


Рис. 27. Зависимость глубины погружения  $h$  сверла в металл от времени  $t$  при сверлении нержавеющей стали 1X18H9T всухую (1), в вазелиновом масле (2), эмульсии (3) и в металлических расплавах: сплаве Вуда (4), олове (5), галлии (6), индии (7), эвтектике In — Ga — Sn (8), эвтектике Sn — Pb (9) и эвтектике Sn — Zn (10)<sup>83</sup>.

3. Самопроизвольное диспергирование твердых тел при очень сильном понижении свободной межфазной энергии. Облегчение механического диспергирования. Рассмотрим теперь особый предельный случай проявления адсорбционных эффектов — без участия механических напряжений; это случай очень сильного понижения удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела конденсированных фаз (в отсутствие неограниченной молекулярной растворимости, т. е. при наличии термодинамически устойчивых межфазных границ), когда оказывается возможным самопроизвольное диспергирован

из этих фаз в другой с образованием лиофильной коллоидно-дисперсной системы. Возникновение таких термодинамически стабильных систем возможно, если прирост свободной энергии системы, связанный с развитием межфазной поверхности при диспергировании, компенсируется вследствие роста энтропии системы при равномерном распределении образующихся частиц в объеме дисперсионной среды, обусловленном включением частиц в броуновское движение<sup>7,16</sup>. Увеличение свободной энергии системы при диспергировании единицы объема будущей дисперсной фазы на  $n$  частичек с линейными размерами  $\delta$  в  $v$  молях жидкости (содержащих  $N = vN_A$  молекул) можно приближенно оценить следующим соотношением<sup>16,18</sup>:

$$\Delta F = n\alpha\delta^2\sigma + kT \{n \ln [n(n + N)] + N \ln [N/(n + N)]\},$$

где безразмерный коэффициент  $\alpha$ , близкий по порядку величины к единице, учитывает форму частиц. Поскольку размеры коллоидных частиц ( $\delta \approx 10^{-6} - 10^{-5}$  см) заметно превышают молекулярные размеры ( $b \approx 10^{-8} - 10^{-7}$  см) и выполняется условие  $N \gg n$ , выражение для  $\Delta F$  принимает следующий вид:

$$\Delta F = n\alpha\delta^2\sigma - kTn [\ln (N/n) + 1],$$

или, с учетом того, что  $n \approx 1/\delta^3$ :

$$\Delta F = \alpha\sigma\delta^{-1} - \beta kT\delta^{-3},$$

где коэффициент  $\beta$  составляет от нескольких единиц до нескольких десятков единиц. Условие  $\Delta F \leq 0$  означает, что диспергирование оказывается энергетически выгодным, но при этом важно, для каких размеров частиц оно выполняется: лишь если определяемая из уравнения  $\Delta F(\delta) = 0$  величина  $\delta = \delta^*$  заметно превышает молекулярные размеры  $b$ , коллоидная фаза может реально присутствовать. Иными словами, условие самопроизвольного диспергирования может быть записано в виде

$$\delta^*/b = (\beta kT/\alpha b^2\sigma)^{1/2} = (\gamma kT/b^2\sigma)^{1/2} \gg 1;$$

Рис. 28. Схема, иллюстрирующая зависимость изменения свободной энергии  $\Delta F$  системы от размера частиц  $\delta$  при самопроизвольном диспергировании тела на частицы коллоидных размеров в условиях сильного понижения свободной поверхностной энергии на границе с дисперсионной средой, при отсутствии или малости истинной (молекулярной) растворимости<sup>18</sup>.

при комнатной температуре оно выполняется, если межфазная энергия  $\sigma$  понижена до значений, не превышающих десятых долей эрг/см<sup>2</sup>.

Данное условие, являясь необходимым, недостаточно однако для образования устойчивой коллоидно-дисперсной системы: требуется еще, чтобы диспергирование не продолжалось вплоть до молекулярных размеров, т. е. чтобы

при приближении  $\delta$  к  $b$  свободная энергия системы снова резко возрастала (рис. 28); это требование отражает сформулированные выше условия ограниченной истинной (молекулярной) растворимости, или, что то же самое, сохранения термодинамически устойчивых межфазных поверхностей при малых, но конечных положительных значениях  $\sigma$ <sup>18,84</sup>.

Простым примером могут служить высокодисперсные пористые структуры с точечными контактами между частицами. В данном случае



(даже и при не очень сильном понижении межфазной энергии) диспергирование тела на составляющие частицы вызывает относительно небольшой прирост свободной энергии системы, так как обнажается лишь площадь сечения контактов, малая по сравнению с общей поверхностью частиц. После же того, как пористое тело раздроблено до составляющих его коллоидных частиц, дальнейшее измельчение резко затрудняется и связано с резким приростом свободной энергии системы, при образовании новой поверхности дроблением самих частиц. Так обнаруживается очевидная возможность минимума на кривой  $\Delta F = \Delta F(\delta)$ , и притом в области отрицательных значений  $\Delta F$ , т. е. возможность существования вполне устойчивой коллоидной системы, возникающей в результате самопроизвольного диспергирования. Разумеется, здесь, строго говоря, в общем случае имеет место лишь относительная термодинамическая стабильность, поскольку предполагается, что практическое отсутствие молекулярной растворимости исключает собирательную перекристаллизацию.

Примером полной термодинамической стабильности спонтанно образующейся коллоидно-дисперсной системы может служить процесс мицеллообразования в водных растворах мылоподобных поверхностно-активных веществ, например неионогенных мыл типа полиэтиленгликолевых эфиров с длинной углеводородной цепью. В данном случае резкий рост  $\Delta F$  при малых  $\delta$  определяется зависимостью  $\sigma = \sigma(\delta)$ ; действительно, дробление мицелл, имеющих оболочку из полярных групп, и соответственно очень низкое значение  $\sigma$  на границе с водой должно привести к вскрытию углеводородных ядер и образованию новых поверхностей раздела углеводород — вода с высоким значением  $\sigma$ , т. е. к резкому росту эффективного значения  $\sigma$  при уменьшении  $\delta$ , поддающемуся количественной оценке на основе приближенной геометрической модели (А. В. Перцов) <sup>84</sup>.

Подобные явления наблюдаются и при самопроизвольном набухании в воде и распускании (коллоидном растворении) некоторых минералов типа бентонитовых глин с характерной слоистой структурой и мозаичной поверхностью частиц, графита в жидком натрии. Один из самых характерных случаев спонтанного образования лиофильных коллоидно-дисперсных систем — это возникновение критических эмульсий (при ограниченной взаимной растворимости компонентов) вблизи температуры смешения <sup>85</sup>.

Подобного рода случаи достаточно распространены в природе и могут играть важную роль (в частности, и в биологических процессах), однако чаще мы встречаемся с такими условиями, когда поверхностная энергия твердого тела на границе со средой понижена хотя и сильно, но еще недостаточно для наступления самопроизвольного диспергирования, — тогда возникает значительное облегчение процессов механического диспергирования — измельчения самых разнообразных материалов.

Например, гранулы пластичного металла — цинка при попытке помола в обычной вибрационной мельнице с шарами лишь «обкатываются» и почти не поддаются помолу, тогда как уже присутствие 1% галлия приводит к 200-кратному увеличению скорости измельчения (рис. 29). Подобное действие оказывает галлий и на процесс измельчения олова,

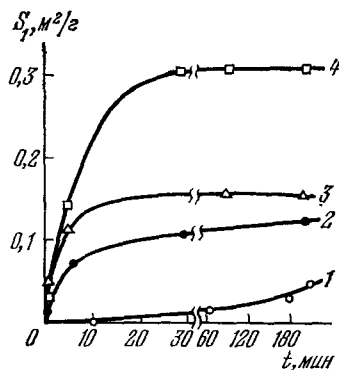


Рис. 29. Зависимость удельной поверхности порошка  $S_1$  от продолжительности измельчения  $t$  для чистого цинка (1) и при введении галлия: 1% (2), 3% (3) и 10% (4) <sup>19,86</sup>.

кадмия, алюминия, висмута \*); заметное ускорение наблюдается также в ряде органических сред и в водных растворах типичных поверхностно-активных веществ (особенно для графита \*\*).

Вообще тонкое измельчение в принципе не может быть чисто механическим процессом: связанное с развитием огромной новой поверхности, оно обязательно требует вмешательства физико-химических факторов для управления явлениями на межфазных границах <sup>23,55</sup>. При этом роль адсорбционного понижения прочности состоит не только в облегчении разрушения на возможно более мелкие частицы без упрочнения (без глубокой аморфизации), но и в предотвращении агрегации, в разрушении коагуляционных контактов, вновь возникающих между частицами. Такое разрушение развивающейся структуры необходимо и в последующих операциях с получаемым тонкодисперсным материалом, в частности для облегчения легкоподвижности, предельно плотной и однородной укладки частиц, при формировании различных деталей, например в порошковой металлургии или в производстве строительных материалов.

4. Облегчение пластических деформаций в твердых телах под влиянием адсорбционно-активной среды. В зависимости от характера межатомных взаимодействий, от реальной структуры тела и условий деформирования может меняться и сама форма проявления адсорбционных эффектов. Если не выполнено какое-либо из необходимых условий резкого понижения прочности и охрупчивания, а понижение поверхностной энергии на границе со средой имеет место, то возможно проявление в известном смысле противоположной формы эффекта — облегчения пластического течения кристалла, *пластифицирования*.

Характерным примером пластифицирующего действия среды может служить подробно исследованное в работах А. Б. Таубмана и Е. К. Венстрем и В. И. Лихтмана с сотрудниками (см. <sup>2,6,18</sup>) понижение предела текучести и коэффициента упрочнения металлических монокристаллов в растворах и парах органических поверхностно-активных веществ, сопровождаемое иногда отчетливо выраженным измельчением пачек скольжения (рис. 30).

Нами были сформулированы представления о том, что наблюдаемое облегчение пластического течения следует считать результатом снижения потенциального барьера, который преодолевается дислокациями при перемещении точек их выхода на поверхности кристалла <sup>16,18,72</sup>. Существование этого барьера связано с процессами перестройки и разрыва межатомных связей, сопровождающими образование новых элементарных ячеек поверхности при зарождении и развитии линий скольжения. Понижению свободной поверхностной энергии при адсорбции поверхностно-активных молекул отвечает уменьшение работы, затрачиваемой в этих процессах. При соответствующих условиях увеличение подвижности

\*) При взаимодействии галлия с оловом наблюдаются глубокие структурные изменения и в отсутствие внешних механических напряжений (лишь за счет внутренних напряжений, энергии дефектов структуры или же в связи с протеканием процесса образования твердого раствора) <sup>18,84</sup>: покрытый тонкой пленкой жидкого галлия монокристалл олова постепенно самопроизвольно превращается в поликристалл, на рентгенограмме исчезают отражения, присущие монокристаллу, и появляется типичная для поликристалла картина.

\*\*) Гурвич <sup>87</sup> наблюдал пептизацию — переход в коллоидную дисперсию свинца при добавлении олеиновой кислоты к неполярному керосину, в котором встряхивалась свинцовая дробь. Однако в этом случае решающую роль играет химическая реакция — образование мягкой пленки — олеата свинца, легко удаляемой при трении. В чистом виде этот случай представляет химическую полировку металлов и стекла, в дальнейшем разработанную И. В. Гребенчиковым.

точек выхода дислокаций приводит к облегчению перемещения и размножения дислокаций в определенном слое металла, примыкающем к поверхности, по крайней мере на глубину, соизмеримую с средней длиной дислокационных сегментов в кристалле. На относительно тонких монокристаллах пластичных металлов с невысокой плотностью дислокаций весь объем образца начинает «чувствовать» поверхность, особенно вблизи предела текучести, где небольшие изменения в сопротивлении деформированию приводят к заметному ускорению течения<sup>88</sup>.

Рассматривая соотношение скоростей процесса накопления дислокаций в приповерхностном слое и процесса преодоления ими поверхностного потенциального барьера, мы показали, что зависимость оптимальной температуры эффекта пластификации  $T_{\text{opt}}$  от скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  может быть представлена в виде

$$T_{\text{opt}} \approx U_a [k \ln (v\dot{\epsilon}/hu)]^{-1},$$

где энергия активации  $U_a$  близка к величине работы образования элементарной ячейки поверхности, т. е.  $U_a \approx b^2\sigma$ . Параметры  $h$  и  $u$ , как и выше (п. 2,а этой главы), учитывают пространственную и временную неоднородность деформации (ее локализацию в линиях скольжения); произведение  $hu$  может составлять  $10^{-3}$ — $10^{-1}$  см. Полагая  $v \approx 10^{12}$  сек<sup>-1</sup> и  $b$  порядка нескольких Å, имеем  $\ln (v\dot{\epsilon}/hu) \approx 12$ —17.

Приведенное соотношение может быть сопоставлено, например, с данными о влиянии температуры и скорости деформации на облегчение пластического течения монокристаллов олова в растворах поверхностно-активных веществ в неполярном вазелиновом масле<sup>18</sup>. Согласно этим данным при комнатной температуре эффект максимален при  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup>, тогда как при 100° С максимальное проявление эффекта наблюдается при  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-1}$  сек<sup>-1</sup>. Подстановка этих значений в указанное соотношение приводит к следующим оценкам:  $\ln (v\dot{\epsilon}/hu) \approx 15$  и  $U_a \approx 0,9 \cdot 10^{-12}$  эрг, правильно отвечающим по порядку величины рассматриваемой схеме; действительно,  $b^2\sigma \approx 10^{-15}$  см<sup>2</sup> · 10<sup>3</sup> эрг/см<sup>2</sup>  $\approx 10^{-12}$  эрг.

Поверхностный барьер, преодолеваемый дислокациями, можно изменить и другими физико-химическими методами; так, поверхностная энергия может быть понижена при электрическом зарядении поверхности (в соответствии с известным уравнением  $\partial\sigma/\partial\phi = -e_s$  и закономерностями электрокапиллярных эффектов, изученных А. Н. Фрумкиным и его школой электрохимиков<sup>89</sup>. Как было показано в работах Лихтмана, Венстрем (см. <sup>6,18,90</sup>) и в последнее время Л. А. Кочановой (см. <sup>19,91</sup>), наблюдается полная аналогия между пластификацией, вызванной адсорбцией

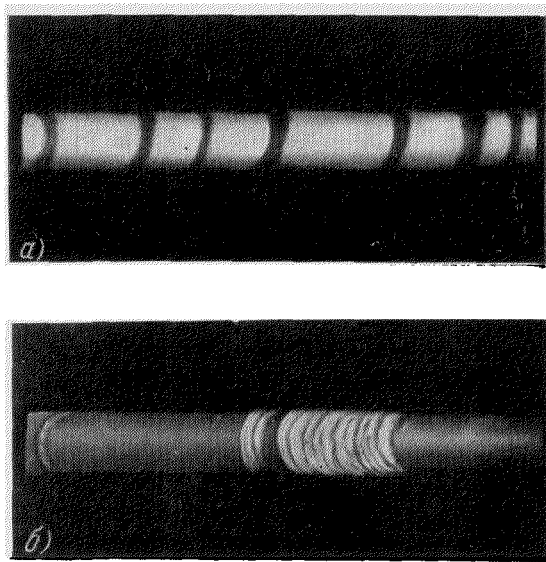


Рис. 30. Следы скольжения на поверхности монокристаллов олова при растяжении на воздухе (а) и в растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле (б).

поверхностно-активных веществ, и пластифицированием в результате электрического заряжения поверхности (рис. 31).

Адсорбционное пластифицирование — весьма универсальный эффект, имеющий место для всех типов твердых тел. Различные органические среды, например углеводороды с относительно крупными молекулами, ускоряют пластическое течение монокристаллов нафталина, если при этом устранено маскирующее действие эффекта понижения прочности и пластичности. Монокристаллы гипса дают резко выраженную ползучесть в парах воды \*). Более того, даже совершенно упруго-хрупкие материалы — неорганические стекла обнаруживают необратимую ползучесть

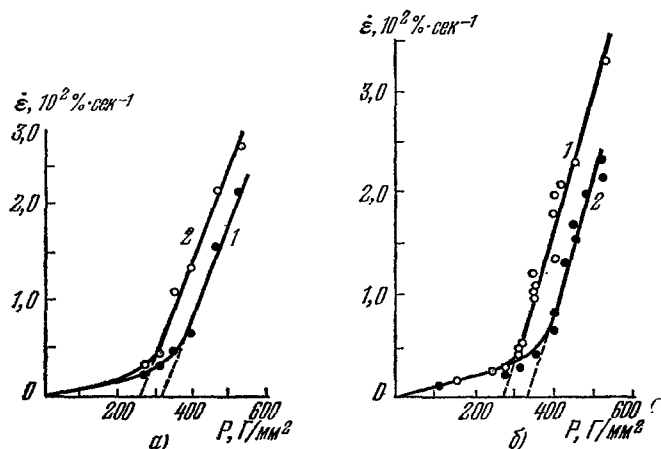


Рис. 31. Зависимость скорости пластической деформации  $\dot{\epsilon}$  монокристаллов свинца в начальной области ползучести от приложенного напряжения  $P$  в 0,01- $N$  растворе  $H_2SO_4$  (а) при потенциале нулевого заряда  $\phi_0 = -0,70$  в (1) и при потенциале  $\phi = -0,87$  в (2) и на воздухе (б) для чистых образцов (1) и покрытых окисной пленкой толщиной 0,25 мк (2) <sup>88,91</sup>.

в присутствии воды при индентировании, когда преобладают сжимающие напряжения <sup>92</sup>. Вообще условия микроиндентирования, когда деформацию испытывают лишь непосредственно прилежащие к поверхности участки тела, очень выгодны для проявления пластифицирования и позволяют наблюдать его по погружению индентора или по геометрии дислокационной розетки как для металлов <sup>93</sup>, так и для ионных кристаллов, при адсорбции активных молекул <sup>82,94</sup> и при наложении электрического поля <sup>95</sup>. В ионных кристаллах и полупроводниках при этом может играть роль также взаимодействие поверхности с заряженными дислокациями, если оно чувствительно к адсорбции ионов на поверхности или вызываемым адсорбцией изменениям в поверхностных энергетических уровнях <sup>82</sup>.

Пластифицирующее влияние поверхностно-активных веществ используется при обработке металлов давлением <sup>96</sup>.

Поверхностно-активные компоненты смазок играют большую роль в узлах трения, помогая автоматически регулировать условия износа <sup>97</sup>.

При интенсивных многократных воздействиях облегчение пластической деформации в поверхностном слое, как показала в нашей лаборатории

\*) Растворяющая среда может вызывать увеличение пластических деформаций в хрупких телах и по другой причине — не из-за понижения сопротивления пластическому течению, а из-за повышения прочности вследствие растворения поверхностного слоя, содержащего дефекты — трещины (эффект Иоффе); в этом случае влияние среды существенно проявляется лишь постольку, поскольку она не насыщена данным веществом.

Т. Ю. Любимова, может привести на определенном этапе и к противоположному результату — появлению дополнительного упрочнения вследствие ускоренного накопления искажений в структуре металла. Прямые электронно-микроскопические наблюдения Б. И. Костецкого с сотрудниками показали, что при этом значительно возрастает плотность дислокаций в поверхностном слое. В соответствующих условиях (температура, напряжение, скорость и т. д.) такую своеобразную «тренировку» можно использовать для улучшения структуры и механических свойств поверхностного слоя. Вместе с тем здесь мы оказываемся уже на границе проявления адсорбционной усталости, всесторонне изученной Г. В. Карпенко с сотрудниками<sup>6,10</sup>, показавшими, что при соответствующем уровне напряжений обусловливаемое адсорбцией ускоренное накапливание дефектов в поверхностном слое при периодических воздействиях после определенного числа циклов может приводить к преждевременному развитию трещин и выходу детали из строя.

\* \* \*

Приведенные примеры не исчерпывают многообразия влияния поверхностно-активных сред на механические свойства твердых тел, а изложенные представления о природе и механизме этих явлений еще далеки от полного объяснения наблюдаемых закономерностей. К числу актуальных задач в этой области следует отнести как развитие всесторонних экспериментальных исследований, особенно в «чистых», воспроизводимых условиях, так и дальнейший теоретический анализ прежде всего механизма элементарных актов разрыва и перестройки связей при участии инородных атомов или молекул. Вместе с тем целесообразно полнее охватить такие «промежуточные» явления, как влияние химической адсорбции на механические характеристики, механическая обработка в условиях протекания на поверхности твердого тела химических, электрохимических и механо-химических реакций и коррозия под напряжением. Несомненное значение представляет изучение влияния активных сред на прочность сцепления по межфазным границам в разнообразных макро- и микрогетерогенных материалах, т. е. процессы «адсорбционного понижения адгезионной прочности» (в отличие от преимущественно описываемого до сих пор «адсорбционного понижения когезионной прочности»). Наконец, наряду с продолжением исследования конструкционных и строительных материалов значительный интерес приобретает переход к новым — геологическим и биологическим — объектам.

Институт физической химии  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, сборник «Доклады на VI съезде физиков», М., Госиздат, 1928; Zs. Phys. 72, 191 (1931).
2. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Изв. ОМОН АН СССР, сер. физ., № 4/5, 531 (1937).
3. П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понижители твердости в бурении, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
4. П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник АН СССР к XXX-летию Великой Октябрьской социалистической революции, т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1947.
5. В. И. Лихтман, УФН 39, 371 (1949); 54, 587 (1954).
6. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, М., Изд-во АН СССР, 1954.
7. П. А. Ребиндер, Новые проблемы физико-химической механики. Доклад на постоянном коллоквиуме по твердым фазам переменного состава совместно с Московским коллоидным коллоквиумом (26.1.1956), М., 1956.

8. С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, С. И. Ратнер, ЖЭТФ 24, 1455 (1954); С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, ДАН СССР 110, 1018 (1956).
9. Я. М. Потак, И. М. Щеглаков, ЖЭТФ 25, 897 (1955).
10. Г. В. Карпенко, Влияние активных жидких сред на выносливость стали, Киев, Изд-во АН УССР, 1955; Прочность стали в коррозионной среде, М., Мангиз, 1963.
11. У. Ростокер, Дж. Мак-Когги, Г. Маркус, Хрупкость под действием жидких металлов, М., ИЛ, 1962.
12. Чувствительность механических свойств к действию среды, под ред. А. Вествуда и Н. Столова, М., «Мир», 1969.
13. А. Вествуд, сборник «Разрушение твердых тел», М., «Металлургия», 1967.
14. А. Вествуд, см. <sup>12</sup>; RIAS Techn. Rept. No 62-15, 65-2, August 1962.
15. А. Вествуд, К. Прис, М. Камдар, см. <sup>12</sup>.
16. Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж. 20, 645 (1958).
17. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, УФН 66, 213 (1958).
18. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, М., Изд-во АН СССР, 1962.
19. Е. Д. Щукин, VI Всесоюзная конференция по коллоидной химии. Тезисы докладов, Воронеж, ВГУ, 1968; Е. Д. Щукин, Н. В. Перцов, V Межвузовская конференция по проблеме прочности и пластичности. Тезисы докладов, Петрозаводск, ПГУ, 1967.
20. Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Физ. и хим. обработки материалов, № 2, 60 (1970).
21. А. А. Жуховицкий, В. А. Григорян, Е. Михалик, сборник «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах». Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965.
22. Liquid Metals. Handbook, ed. by R. N. Lyon, Washington, v. 1, 1950; v. 2, 1952.
23. В. И. Никитин, Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые, М., Атомиздат, 1968.
24. Е. Д. Щукин, Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Кристаллография 4, 887 (1959).
25. В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 116, 769 (1957).
26. Е. Д. Щукин, международный ежегодник «Наука и человечество», М., «Знание», 1970.
27. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, ЖФХ 20, 355 (1946); R. I. Wassink, J. Inst. Metals 95, 38 (1967); W. A. Tiller, T. Takahashi, Acta Met. 17, 483 (1969); С. Н. Задумкин, ДАН СССР 101, 507 (1955); 112, 453 (1957).
28. Б. Я. Пинес, Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР 16, 68 (1943); ЖТФ 22, 1908, 1985 (1952).
29. Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, ДАН СССР 75, 387, 535 (1950).
30. Е. Д. Щукин, В. С. Ющенко, Физ.-хим. мех. материалов 2, 143 (1966); Е. Д. Щукин, В. С. Ющенко, сборник «Поверхностные явления в расплавах», Киев, «Наукова думка», 1968.
31. Е. Д. Щукин, Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, ДАН СССР 167, 631 (1966).
32. В. С. Ющенко, З. М. Полукарова, Е. Д. Щукин, Физ.-хим. мех. материалов 7, 85 (1971).
33. М. И. Чаевский, В. В. Попович, *ibid.* 2, 143 (1966).
34. А. П. Савицкий, Л. К. Савицкая, ДАН СССР 174, 1072 (1967).
35. Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, *ibid.* 123, 1068 (1958).
36. Е. Д. Щукин, З. М. Полукарова, В. С. Ющенко, П. А. Ребиндер, *ibid.* 183, 1381 (1968).
37. А. П. Савицкий, Т. В. Логинова, Изв. вузов (Физика), № 9, 146 (1970).
38. В. И. Лихтман, Л. С. Брюханова, И. А. Андреева, Е. Д. Щукин, Физ.-хим. мех. материалов 5, 433 (1969); И. А. Андреева, В. С. Ющенко, Л. С. Брюханова, Е. Д. Щукин, *ibid.* 6, 66 (1970).
39. А. Н. Фрумкин, ЖФХ 12, 337 (1938).
40. E. N. Pugh, A. R. C. Westwood, T. T. Hitch, Phys. Stat. Sol. 15, 291 (1966).
41. Н. В. Перцов, В. Т. Кручинин, В. С. Ющенко, Е. Д. Щукин, ДАН СССР 199, 391 (1971).
42. В. И. Савенко, А. В. Харитонов, Ю. М. Кошелев, В. И. Гостиков, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, *ibid.* 187, 1096 (1969).
43. Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Ф. Б. Данилова, Авторское свидетельство № 268 231 от 16.12.1968 г.; Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов, Ф. Б. Данилова, Е. А. Сторчак, Алмазы, № 5, 42 (1970).

44. Л. Б. Крапошина, В. В. Поздняков, А. П. Семенов, Физ. и хим. обработки материалов, № 1, 107 (1968).
45. Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита, Киев, «Наукова думка», 1967, стр. 76.
46. Е. Д. Щукин, В. Г. Бравинский, Физ.-хим. мех. материалов 4, 295 (1968).
47. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, Спекание в присутствии жидкой металлической фазы, Киев, «Наукова думка», 1968, стр. 35; В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, А. А. Носонович, ЖФХ 34, 1186 (1960).
48. В. Ю. Траскин, Н. В. Перцов, З. Н. Скворцова, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 191, 876 (1970).
49. Г. И. Логгинов, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 30, 489 (1941).
50. М. С. Асланова, П. А. Ребиндер, *ibid.* 96, 299 (1954).
51. В. Ю. Траскин, З. Н. Скворцова, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Кристаллография 15, 846 (1970).
52. D. Dollimore, G. R. Neal, J. Appl. Phys. 11, 459 (1961).
53. Е. Д. Щукин, М. В. Дукаревич, С. И. Конторович, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 167, 1109 (1966).
54. В. С. Ющенко, М. В. Дукаревич, В. Ф. Чуваев, Е. Д. Щукин, ЖФХ 43, 1556 (1969).
55. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика, М., «Знание», 1958.
56. П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис, ДАН СССР 154, 695 (1964).
57. Е. Д. Щукин, Кинетика и катализ 6, 641 (1965).
58. Е. Д. Щукин, С. И. Конторович, *ibid.* 9, 1133 (1968);
59. Н. В. Перцов, Е. А. Синевич, Е. Д. Щукин, ДАН СССР 179, 633 (1968).
60. А. Г. Скворцов, Е. А. Синевич, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, *ibid.* 193, 76 (1970).
61. Е. А. Синевич, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, *ibid.* 197, 1376 (1971).
62. Е. Д. Щукин, А. И. Сошко, О. А. Микитюк, А. Н. Тынный, Физ.-хим. мех. материалов 7 (2), 33 (1971).
63. П. В. Козлов, Вестн. АН СССР, № 11, 95 (1970).
64. В. И. Архаров, Тр. Ин-та физ. металлов АН СССР (Свердловск) 8, 54 (1946); 12, 94 (1949); 14, 15 (1954); 16, 7 (1955).
65. Е. Э. Гликман, ФММ 26, 233 (1968).
66. В. Н. Рожанский, ФТТ 2, 978 (1960).
67. Л. С. Солдатченкова, Ю. В. Горюнов, Г. И. Деньщикова, З. М. Полукарова, Б. Д. Сумм, Е. Д. Щукин, ДАН СССР 203, 83 (1972).
68. Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, *ibid.* 124, 307 (1959).
69. Г. И. Баренблатт, Г. П. Черепанов, ПММ 24, 667 (1960); 25, 46 (1961); 26, 329 (1962).
70. В. В. Панасюк, Предельное равновесие хрупких тел с трещинами, Киев, «Наукова думка», 1968.
71. Е. Д. Щукин, Л. А. Кочанова, А. В. Перцов, Кристаллография 8, 69 (1963).
72. Е. Д. Щукин, Докл. АН СССР, 118, 1105 (1958).
73. A. N. Stron, Adv. Phys. 6, 418 (1957).
74. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ 23, 1677 (1953); С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ДАН СССР 101, 237 (1955).
75. Л. С. Брюханова, И. А. Андреева, В. И. Лихтман, ФТТ 3, 2774 (1961).
76. Н. И. Иванова, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Физ.-хим. мех. материалов 3, 16 (1967).
77. Е. Д. Щукин, Б. Д. Сумм, сборник «Поверхностная диффузия и растекание», Изд-во АН СССР, 1969.
78. Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов, Г. И. Деньщикова, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм, Коллоидн. ж., 25, 108 (1963); Е. Д. Щукин, Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, А. В. Перцов, *ibid.*, стр. 253; Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, В. Ю. Траскин, Е. Д. Щукин, ФММ 14, 757 (1962).
79. Ю. В. Горюнов, Успехи хим. 33, 1062 (1964).
80. Н. В. Перцов, Н. И. Иванова, Ю. В. Горюнов, Е. Д. Щукин, Физ.-хим. мех. материалов 6 (6), 79 (1970).
81. С. Я. Вейлер, IV Всесоюзная конференция по поверхностным явлениям в расплавах. Тезисы докладов, Кипинев, КГУ, 1968.

82. A. R. C. Westwood, D. L. Goldheim, R. G. Lye, *Phil. Mag.* **17**, 951 (1968).
  83. З. М. Полукарова, В. С. Ющенко, Г. Н. Алешин, Л. С. Брюханова, Е. Д. Щукин, С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Авторские свидетельства № 319381, 339575 и 340683 от 16.04.1970 г.; Е. Д. Щукин, З. М. Полукарова, В. С. Ющенко, Л. С. Брюханова, П. А. Ребиндер, *ДАН СССР* **205**, 86 (1972).
  84. А. В. Перцов, Л. И. Миркин, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, *ibid.* **158**, 1166 (1964); А. В. Перцов, Канд. диссертация (МГУ, 1967).
  85. M. Volmer, *Zs. phys. Chem.*, **125**, 151 (1927); **155**, 281 (1931); **206**, 181; **207**, 307 (1957); Е. Д. Щукин, Н. П. Федосеева, Л. А. Кочанова, П. А. Ребиндер, *ДАН СССР* **189**, 123 (1969).
  86. А. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, *ibid.* **172**, 1137 (1967).
  87. L. Gurwitsch, *Kolloid-Zs.* **33**, 321 (1923).
  88. Е. Д. Щукин, Л. А. Кочанова, сборник «Динамика дислокаций», Харьков, ФТИНТ АН УССР, 1968.
  89. A. N. Frumkin, *Zs. Phys.* **35**, 792 (1926); *J. Colloid. Sci.* **1**, 277 (1946); сборник Юбилейной сессии АН СССР 15.6—3.7.1945 г., М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
  90. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, *ЖФХ* **19**, 1 (1945).
  91. В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Д. И. Лейкис, Е. Д. Щукин, *Электрохимия* **5**, 729 (1969).
  92. Е. Д. Щукин, И. В. Разумовская, Л. С. Цоглин, *Физ.-хим. мех. материалов* **6**, 31 (1970).
  93. Г. И. Фукс, И. Б. Ганцевич, *Коллоидн. ж.* **29**, 304 (1967). А. А. Канаев, В. Н. Львов, С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, *ДАН СССР* **187**, 314 (1969).
  94. Е. Д. Щукин, В. И. Савенко, Л. А. Кочанова, П. А. Ребиндер, *ibid.* **200**, 406, 1329 (1971).
  95. Дж. Вестбрук, см. <sup>12</sup>; С. А. Варчения, И. П. Спальвинь, Г. П. Упит, В. И. Флеров, *ФТТ* **10**, 2195 (1968).
  96. С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, Действие смазок при обработке металлов давлением, М., Изд-во АН СССР, 1960.
  97. И. В. Крагельский, Трение и износ, М., «Машиностроение», 1968, гл. V и VIII.
-