

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

И. КРАМЕР, Л. ДЕМЕР

# Влияние среды на механические свойства металлов

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МЕТАЛЛУРГИЯ

1964

**PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE VOLUME 9**  
**(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)**

GENERAL EDITOR: BRUCE CHALMERS

---

**Effects of Environment on  
Mechanical Properties of  
Metals**

by  
**IRVIN R. KRAMER**

and  
**LOUIS J. DEMER**

**PERGAMON PRESS**  
**OXFORD · LONDON · NEW YORK · PARIS**

И. КРАМЕР, Л. ДЕМЕР

# **Влияние среды на механические свойства металлов**

Перевод с английского  
З. Г. ФРИДМАНА и Т. С. МАРЬЯНОВСКОЙ

Под редакцией  
*Ю. А. ГЕЛЛЕРА*

ИЗДАТЕЛЬСТВО МЕТАЛЛУРГИЯ  
*Москва 1964*

## АННОТАЦИЯ

Брошюра представляет собой обзор литературных данных по влиянию тонких металлических, окисных и подобных им пленок, а также явлений поверхностной адсорбции в растворах, содержащих поверхностно активные вещества, или в электролитах на свойства металлов при испытаниях на растяжение, изгиб, ползучесть, усталость, на величину упругого последействия и внутреннего трения и на способность металлов гасить колебания. Поскольку эти факторы оказывают наибольшее влияние на механические свойства монокристаллов, особое внимание уделяется изучению этих явлений. Одновременно оценивается влияние этих факторов на механические свойства поликристаллических металлов. Проводится критический обзор различных механизмов влияния состояния поверхности на механические свойства металлов.

Брошюра является одним из выпусков серии «Успехи физики металлов» и рассчитана на инженеров — металлосведов и металлофизиков, а также может быть полезна студентам вузов и техникумов.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие редактора русского перевода . . . . .	6
Введение . . . . .	7
Окисные и металлические пленки . . . . .	9
Поверхностно активные вещества и электролиты . . . . .	48
Обсуждение результатов . . . . .	79

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ПЕРЕВОДА

В современной научной литературе все чаще появляются данные о влиянии состояния поверхности металла на его свойства, особенно механические. Именно поэтому настоятельно необходим систематизированный обзор специальной литературы, главным образом зарубежной, в которой приводятся данные по изучению влияния пленок, образующихся на металлах при действии на них различных поверхностно активных веществ. Таким обзором является статья И. Крамера и Л. Демера, которую мы издаем в виде одного из выпусков серии «Успехи физики металлов». Не ограничиваясь, однако, только этой задачей, авторы знакомят читателя с различными методами, применявшимися разными исследователями для изучения механизма этого воздействия. В тех случаях, когда результаты отдельных работ не совпадают или приводят к противоположным выводам, они не излагают своего мнения и не дают критической оценки, ограничиваясь изложением полученных результатов.

Статья представляет определенный интерес, так как знакомит со многими зарубежными работами, выполненными в этой важной области научного исследования.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Начало изучению влияния поверхностных пленок на механические свойства металлов было положено в 1934 г. Роско [1], установившим, что тонкие окисные пленки оказывают сильное влияние на механические свойства монокристаллов кадмия, повышая, как правило, их прочность. С тех пор проведено много экспериментальных работ, что позволило собрать дополнительные факты влияния весьма тонких пленок на механические свойства металлов в определенных условиях. В основном исследовалось влияние пленок на пластические свойства.

Было предпринято несколько попыток рассмотреть общие закономерности изменения механических свойств в связи с поверхностными явлениями. Доклад Глена [2], который, к сожалению, не был опубликован, является, вероятно, единственной попыткой составить содержательный критический обзор работ в этой обширной области. В менее полном обзоре Андраде [3] описываются по существу те же явления. Однако оба эти обзора устарели и ни в одном из них не затрагиваются вопросы, связанные с усталостной прочностью и коррозионной усталостью материалов. В статьях Гилмана [4], Вейнера и Гензамера [5] имеются сжатые обзоры по некоторым специфическим вопросам, касающимся влияния металлических пленок на отдельные механические свойства монокристаллов. Работа Лихтмана, Ребиндера и Карпенко [6] посвящена главным образом влиянию поверхностно активных сред на механические свойства твердых тел.

Наша статья представляет собой обзор современного состояния вопроса о различных явлениях на поверхности металлов и включает экспериментальные данные о влиянии состояния поверхности на свойства металлов при испытаниях на растяжение, изгиб, ползучесть, усталость, на величину ненормального упругого последельствия и внутреннего трения и на способность металлов гасить колебания.

В статье не рассматриваются изменения, вызываемые процессами технологического упрочнения, включая поверхностное легирование и влияние внутренних напряжений, преднамерен-

но создаваемых в поверхностных слоях. Эти процессы довольно широко освещаются в специальной литературе. Кроме того, не рассматриваются такие весьма важные факторы, оказывающие значительное влияние на механические свойства металлов, как размер и форма образца, качество окончательной отделки поверхности, бомбардировка поверхности непроникающими радиоактивными частицами, а также влияние состояния поверхности на поведение металла при износе.

Мы рассматриваем влияние тонких металлических, окисных и подобных им пленок, а также явление поверхностной адсорбции в растворах, содержащих поверхностно активные вещества, или в электролитах на механические свойства металлов. Было установлено, что эти факторы наиболее интенсивно влияют на большинство механических свойств монокристаллов и действуют гораздо слабее на свойства поликристаллических материалов. С целью более подробного выяснения механизмов деформации основное внимание уделялось изучению этих явлений на монокристаллах. Однако было установлено, что эти факторы часто оказывают значительное влияние на некоторые механические свойства поликристаллических металлов и поэтому имеют большое практическое значение.

---



## ОКИСНЫЕ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

Теория дислокаций на той стадии развития, какой она достигла в последние годы, позволяет предсказать характер поведения и влияние твердых поверхностных пленок на механические свойства металлических монокристаллов.

Совершенно очевидно, что такая пленка может влиять на возникновение пластического течения, на скорость упрочнения, на общую форму кривой «напряжение — деформация», а также на характеристики разрушения. Большинство подобных гипотез возникло на основе экспериментальных данных, полученных за эти годы. Тем не менее представляется целесообразным обсудить некоторые идеи, объясняющие основы механизма влияния твердых поверхностно активных пленок на механические свойства, до рассмотрения результатов экспериментальных исследований.

Из теории дислокаций следует, что тонкая поверхностная пленка может оказать существенное влияние на возникновение скольжения в монокристаллах, если это скольжение вызывается в основном источником, расположенным на поверхности. Фишер [7] указывает, что поверхностный источник Франка — Рида может образоваться из сегмента дислокации, один конец которого закреплен, а другой находится на поверхности монокристалла. Можно считать, что такой поверхностный источник закреплен в точке вне кристалла, в результате чего его эффективная длина получается вдвое больше действительной. Критическое напряжение для образования полупетли подобным поверхностным источником составляет

$$\tau_s/G \approx b/2L_s,$$

где  $L_s$  — расстояние от закрепленной точки до поверхности;  
 $G$  — модуль сдвига;  
 $b$  — величина вектора Бюргерса.

Первоначальное напряжение, необходимое для активации источника Франка — Рида внутри кристалла

$$\tau_i/G \approx b/L_i,$$

где  $L_i$  — расстояние между закрепленными точками. Если предположить, что  $L_s$  и  $L_i$  распределены в монокристалле статистически одинаково, то оказывается, что напряжение, необходимое для образования петель дислокаций у обычного поверхностного источника, может составлять около половины того напряжения, которое требуется для образования петель у обычного внутреннего источника. Это подтверждает идею о том, что поверхностные источники могут играть важную роль в деформации металлических монокристаллов. Если течение металла обуславливается поверхностными источниками Франка — Рида, эта возможность возникает после того, как умеренное упрочнение поверхности металлического кристалла сможет создать эквивалентное упрочнение всего монокристалла. В этом случае тонкая поверхностная пленка может повысить максимум вдвое действительное критическое приведенное напряжение сдвига монокристалла.

Далее из теории следует, что дислокация, приблизившаяся к свободной поверхности монокристалла, будет испытывать притяжение, стремящееся удалить ее из монокристалла. Объяснение этого явления, данное Коттреллом [8], состоит в том, что работа, необходимая для продвижения дислокации через решетку, уменьшается вследствие отсутствия правильной структуры на кристаллической поверхности, в результате чего энергия деформации поля напряжений перед дислокацией уменьшается. Окончательное состояние может быть представлено таким образом: по другую сторону границы на равном расстоянии от нее присутствует дислокация противоположного знака. Таким образом, сила притяжения увеличивается по мере того, как дислокация внутри кристалла приближается к поверхности.

Однако поверхность металлического образца не может быть совершенно свободной от всяких загрязнений, особенно если металл находится на воздухе. Практически во всех случаях на поверхности образца образуется тонкая окисная пленка. При наличии такой пленки на поверхности монокристалла можно ожидать, что она будет оказывать влияние на дислокацию, приблизившуюся к поверхности. В этом случае возникают два типа нарушения сплошности структуры монокристалла: между металлическим монокристаллом и поверхностной пленкой и между пленкой и окружающей средой. Можно ожидать, что кристаллическая структура окисной или подобной ей пленки, а также металлической пленки, нанесенной на монокристалл, отличается от структуры основного кристалла по типу кристаллической решетки и, конечно, по расстоянию между атомами, в результате чего создается определенное несоответствие между атомными структурами. Кроме того, упругие свойства пленки и основного монокристалла обычно бывают различными.

При приближении дислокации к покрытой пленкой поверх-

ности реального монокристалла могут создаться следующие ситуации: дислокация будет испытывать притяжение, но с меньшей силой, чем в том случае, если бы поверхность была совершенно чистой; поверхность будет оказывать незначительное влияние на дислокацию или дислокация будет отталкиваться с силой, величина которой зависит от соотношения структурных характеристик и упругих свойств пленки и основного монокристалла. В последнем случае напряжение, необходимое для возникновения процесса скольжения, будет повышаться. Современное представление о разрушении металла предполагает, что концентрация напряжений, вызванная скоплением дислокаций у препятствий, обуславливает достаточно высокие напряжения, способные привести к зарождению трещины. Можно ожидать, что любые факторы, определяющие распределение дислокаций в металлическом монокристалле, будут влиять на характеристики разрушения. Тонкая пленка на поверхности может препятствовать распространению дислокаций через пленку и вызывать их торможение. Возникающая при этом концентрация напряжений будет способствовать образованию трещин и вызывать разрушение при значительно меньшей степени деформации, чем при отсутствии такой пленки.

Все эти идеи, хотя они были рассмотрены лишь схематически, целесообразно использовать для оценки некоторых из выполненных экспериментальных исследований. Это может облегчить понимание влияния тонких твердых поверхностных пленок на механические свойства металлов. В разных работах, проведенных в этой области, было использовано большое количество разнообразных методов испытания. Однако целью всех этих работ являлось получение экспериментальных данных о явлениях, связанных с возникновением, распространением или завершением пластического течения. Рассматриваемые ниже экспериментальные работы излагаются в основном в соответствии с этой классификацией.

### *Влияние пленок на критическое приведенное напряжение сдвига*

В 1934 г. Роско [1] показал на монокристаллической кадмиевой проволоке, что состояние поверхности оказывает исключительно большое влияние на критическое приведенное напряжение сдвига монокристаллов. Он указывает [9], что окисная пленка толщиной менее 20 атомов увеличивает критическое приведенное напряжение монокристаллов кадмия примерно на 50%. С повышением толщины окисной пленки до 1200 атомов первоначальное напряжение сдвига повышается приблизительно на 100%. Он также установил, что при некоторой критической толщине поверхностной пленки эффект ее влияния умень-

шается с увеличением толщины образца. Роско не обнаружил зависимости между влиянием поверхностной пленки и ориентацией монокристаллов. После снятия окисной пленки с поверхности монокристалла щеткой, смоченной разбавленной кислотой, критическое напряжение сдвига понижалось до нормальной величины.

Роско полагал, что наблюдаемое упрочнение не может быть обусловлено прочностью окисной пленки, во-первых, из-за малой ее толщины и, во-вторых, из-за заметного увеличения напряжения течения по мере протекания процесса деформации. Если бы прочность пленки была определяющим фактором, при ее разрушении должно было бы происходить понижение напряжения течения. Было высказано предположение, что наблюдаемое явление свидетельствует о возникновении процесса скольжения на поверхности монокристалла и распространении его внутрь. Роско предположил, что повышение прочности обусловливается залечиванием субмикроскопических трещин с помощью пленки, аналогично поведению каменной соли в воде [10].

Другие исследователи [11], также изучавшие влияние окисных покрытий на критическое напряжение сдвига, вызывающее скольжение в монокристаллах, в подтверждение результатов Роско показали, что при наличии на монокристаллах кадмия, не содержащих азота, тонкой окисной пленки критическое напряжение сдвига повышается с 12 до 30  $г/мм^2$ . Харпер и Коттрелл [12], исследуя влияние различной обработки поверхности на пластические свойства монокристаллов цинка, также подтвердили наличие эффекта упрочнения, обнаруженного Роско. Они показали, что электролитически полированные образцы имели критическое напряжение сдвига приблизительно 33  $г/мм^2$ , тогда как образцы, протравленные в соляной кислоте и выдержанные в атмосфере пара в течение одного часа, имели критическое напряжение сдвига до 65  $г/мм^2$ .

При оценке этих данных необходимо учитывать, что степень повышения критического напряжения сдвига зависит не только от особого состояния поверхности, но в значительной мере и от способа определения критического напряжения сдвига. Критическое напряжение сдвига определяется по-разному: как напряжение, при котором обнаруживается первое заметное отклонение от упругого поведения (что в сильной степени зависит от точности измерения деформации), как точка пересечения упругого участка и начального участка пластической деформации на кривой «напряжение — деформация» при их продолжении или как напряжение при произвольно выбранном значении деформации, которое может колебаться от 0,05 до 0,5%.

Истинный механизм упрочнения, создаваемого поверхностной пленкой, может быть определен в зависимости от того, ка-

кое из двух напряжений — напряжение, вызывающее скольжение, или напряжение, необходимое для продолжения скольжения, — будет возрастать. В одном из первых исследований Харпера и Коттрелла [12], посвященного этому вопросу, была детально изучена самая ранняя стадия пластического течения; она определялась на двух группах монокристаллических образцов: полированных электролитически и слегка протравленных разбавленной соляной кислотой до образования тонкой поверхностной пленки. Напряжение течения измерялось при растяжении на 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0%. В результате было показано, что при скорости деформации приблизительно в  $10^{-2} \text{ сек}^{-1}$  пластическая деформация образцов обеих групп начинается при одном и том же критическом напряжении сдвига и что повышения прочности протравленных образцов не наблюдается до тех пор, пока не осуществится некоторая пластическая деформация. Однако при меньшей скорости деформации ( $10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ ) не наблюдалось никакого различия в поведении полированных и протравленных образцов. Отсюда был сделан вывод, что большая прочность протравленных образцов является результатом динамического эффекта, связанного скорее с величиной и скоростью пластического течения, чем с напряжением, необходимым для начала течения.

Опыты по определению влияния окисных пленок на величину критического напряжения были проведены также на металлах с другой (негексагональной) кристаллической структурой. Такамура [13] сравнил кривые «напряжение — деформация», получающиеся для монокристаллов алюминия, с окисной пленкой различной толщины. Помимо измерения деформации, определялась величина макроскопического закручивания вокруг оси растяжения в процессе пластического растяжения. Опыты проводились на специальном приборе, позволяющем осуществлять такое закручивание. Аналогичное закручивание монокристаллических прутков производилось также Пакстоном и Коттреллом [14]. Результаты, полученные при испытаниях двух монокристаллов алюминия, приведены на рис. 1. Толщина окисного покрытия составляла 100 и 500 Å (кристаллы А и В соответственно). Как сообщает Такамура, критическое приведенное напряжение сдвига равнялось в этих опытах 76 и 174 г/мм<sup>2</sup> (как показано стрелками на рисунке).

В опытах Такамура было установлено, что закручивание монокристалла происходит в процессе пластического растяжения и является весьма чувствительным показателем скольжения. При микроскопическом исследовании образца с более толстой анодной пленкой полосы сдвига не обнаруживались вплоть до предела текучести, в то время как закручивание начиналось при гораздо более низком напряжении. По мнению Такамура, этот факт служит убедительным доказательством того,

что субмикроскопическое тонкое скольжение осуществляется еще задолго до достижения предела текучести, однако при этом дислокации, приближающиеся к поверхности, задерживаются поверхностной пленкой. С этой точки зрения за предел текучести принимается напряжение, при котором поверхностная пленка не может более противостоять давлению заторможенных дислокаций.

Флешер и Чалмерс [15], изучая влияние масштабного фактора на деформацию алюминия, также сделали некоторые выводы относительно влияния окисной пленки. Анализ получен-

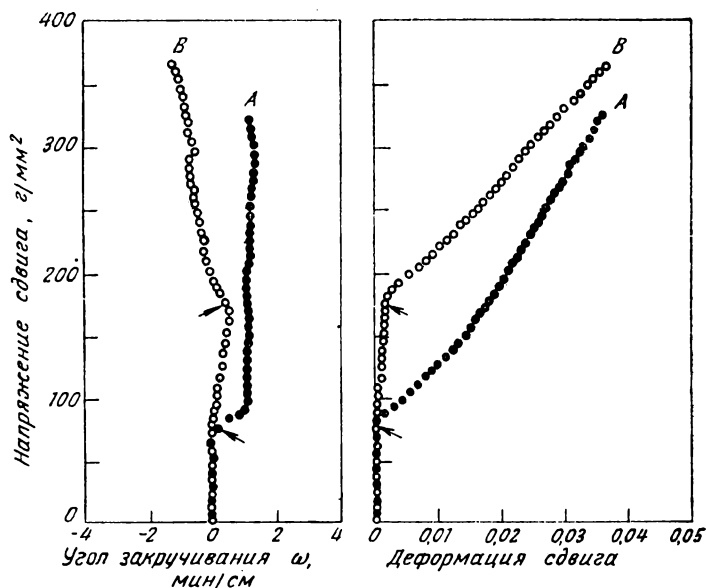


Рис 1. Кривые изменения угла закручивания и деформации сдвига в зависимости от напряжения, полученные для монокристаллов алюминия с окисной пленкой различной толщины [13]

ных ими данных дает возможность установить, что эффективная прочность тонкой окисной пленки при сдвиге приблизительно равна теоретической прочности совершенного твердого тела. Они пришли к выводу, что причиной высокой прочности пленки является либо торможение дислокаций, перемещающихся внутри кристалла, либо подавление поверхностных источников. Согласно Хэду [16], для того чтобы противостоять движению дислокаций, окисная пленка должна иметь больший модуль сдвига, чем основной материал. Этим можно объяснить тот факт, что масштабный фактор оказывает большее влияние на предел текучести алюминия и кадмия [9] и меньшее на медь [17].

Андраде и Гендерсон [18] указывают, что загрязнение поверхности монокристаллов серебра, происходящее при выдержке его на воздухе при комнатной температуре, лишь несколько повышает величину критического напряжения сдвига, но в то же время существенно сказывается на величине упрочнения после значительно более высокой степени деформации.

Влияние различных металлических пленок, осажденных на поверхности металлических монокристаллов, на величину критического напряжения сдвига изучалось рядом исследователей. Липсетт и Кинг [19] установили, что тонкие пленки золота по-

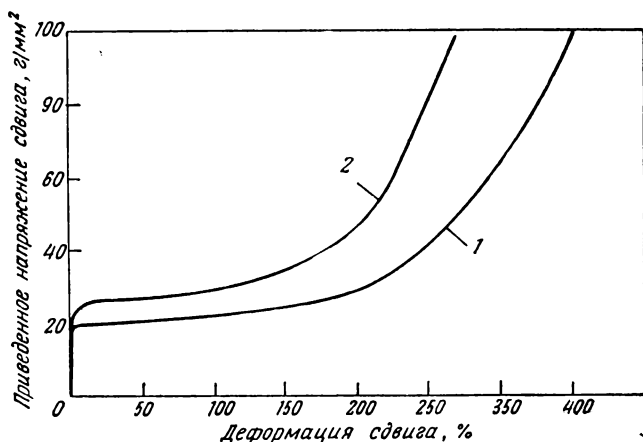


Рис. 2. Кривые деформации образцов, вырезанных из монокристалла кадмия [19]:

1 — образцы, покрытые пленкой золота толщиной 1200 Å; 2 — отожженные образцы

вышают напряжение, при котором начинается пластическая деформация монокристаллов кадмия, примерно на 25% по сравнению с критическим напряжением сдвига для монокристаллов без покрытия. Они показали, что величина напряжения не изменяется с увеличением толщины пленки в пределах от 1500 до 24000 Å и что эффект влияния пленки лишь незначительно возрастает при увеличении скорости деформации до величины, превышающей обычную скорость деформации в четыре раза, а именно до 0,25 мм/мин. Полученные ими экспериментальные кривые приведены на рис. 2. Первоначальные углы между осью образца и плоскостью сдвига  $\chi_0$  и направлением сдвига  $\lambda_0$  соответственно равны 14,5 и 15°.

Гилман и Рид [20] установили, что медные пленки, нанесенные гальваническим путем, смещают вверх кривые растяжения монокристаллов цинка, свинца и олова. Это смещение настолько велико, что его нельзя объяснить только прочностью

меди. Разница между кривыми растяжения при средних степенях деформаций (порядка 10%) больше, чем при малых. Аналогичные результаты были получены для медного, никелевого, золотого и цинкового гальванических покрытий, толщиной от 700 до 6000 Å. Степень влияния медного гальванического покрытия определенной толщины на критическое напряжение сдвига колеблется в зависимости от ориентации монокристаллов (рис. 3). В этой работе наблюдалось также изменение критического напряжения, необходимого для двойникования.

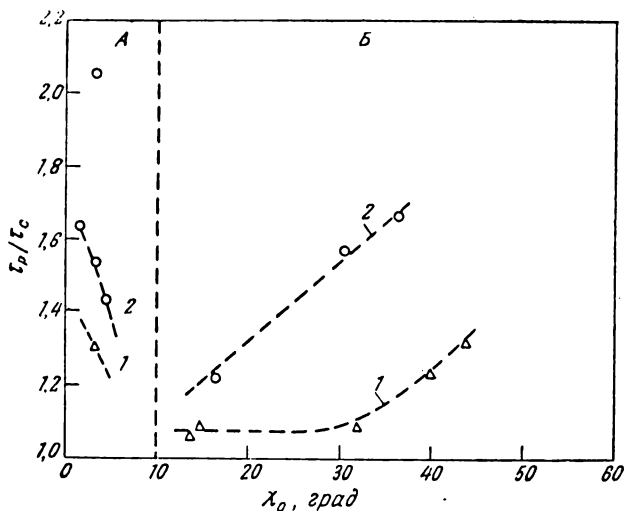


Рис. 3. Изменение критического напряжения монокристаллов цинка, покрытых медной пленкой, в зависимости от ориентации монокристалла [20]:

$\tau_p$  — критическое напряжение сдвига монокристалла с пленкой;  
 $\tau_c$  — критическое напряжение сдвига монокристалла с чистой поверхностью; А — деформация осуществляется путем двойникования; Б — деформация осуществляется путем скольжения;  
 1 — медная пленка толщиной 900 Å; 2 — медная пленка толщиной 3300 Å

Гилман [4] сравнил кривые растяжения, получающиеся для монокристалла цинка, покрытого медной пленкой, и монокристалла с чистой поверхностью (полученной травлением в соляной кислоте) и сделал при этом несколько иные выводы. Анализируя кривые, подобные кривым, приведенным на рис. 4, он установил, что медь либо не оказывает никакого влияния, либо незначительно изменяет начальное напряжение, вызывающее течение монокристалла с покрытием, но что начальная скорость упрочнения у этого кристалла выше, чем у монокристалла с чистой поверхностью. По его мнению, тот факт, что поверхностные пленки незначительно влияют на критическое напряже-



ние течения монокристаллов, свидетельствует о том, что пленки не выдерживают полной нагрузки.

Гарстон, Хоникомб и Гритэм [21] исследовали влияние более толстых металлических пленок (осажденных электролитическим путем), чем те, которые изучал Гилман. Они установили, что никелевое покрытие толщиной  $10\,000\text{ \AA}$  не влияет на прочностные характеристики монокристаллов меди, но что при нанесении дополнительного слоя хрома толщиной  $10\,000\text{ \AA}$

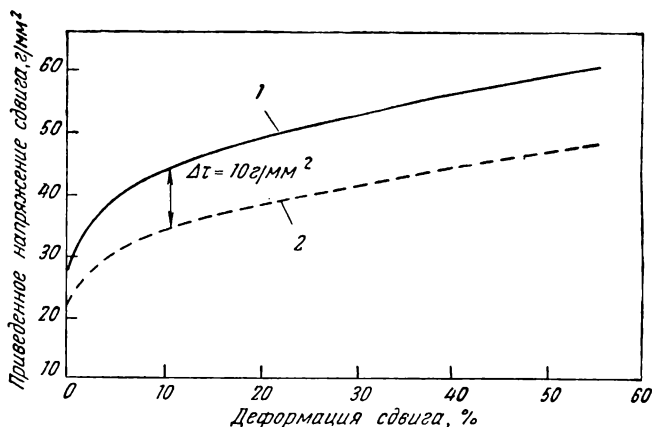


Рис. 4. Кривые деформации монокристалла цинка, покрытого медной пленкой толщиной  $1000\text{ \AA}$  (1) и монокристалла с чистой поверхностью, полученной травлением (2);  $\chi_0 = \lambda_0 = 54^\circ$ ; диаметр монокристалла 4 мм [4]

происходит заметное увеличение критического напряжения сдвига и исчезновение 1-го участка на кривой «напряжение — деформация» (рис. 5). Толщина пленки в этом случае была значительно больше, чем в ранее рассмотренных работах.

Недавно были выполнены два новых исследования, в которых изучалось влияние металлических поверхностных пленок на критическое напряжение сдвига. В отличие от предыдущих исследований, в этой работе образцы нагревались перед испытанием для того, чтобы вызвать заметную диффузию между пленкой и основным металлом; поэтому на их поверхности или в непосредственной близости образовывался легированный слой.

В работе Розы [22] монокристаллы меди, покрытые слоем серебра толщиной  $4 \times 10^{-4}\text{ см}$ , подвергались специальной термической обработке с целью создания поверхностного легированного слоя путем диффузии. При металлографическом исследовании был обнаружен поверхностный легированный слой толщиной  $3 \times 10^{-2}\text{ см}$ , что составляло очень незначительную долю от диаметра монокристалла ( $\sim 9,5\text{ мм}$ ). Данные, полу-

ченные Рози, свидетельствуют о том, что критическое напряжение сдвига, вызывающее начало пластического течения, не меняется в присутствии серебряного гальванического покрытия, но значительно возрастает (примерно на 50%) в случае диффузии серебра из пленки в монокристалл меди с образованием на поверхности слоя сплава  $\text{Cu} - \text{Ag}$ . Первый вывод Рози подтверждает данные Гарстона, Хоникомба и Гритэма [21], второй — свидетельствует в пользу его предположения о том, что начало пластического течения в металлических монокристаллах обуславливается дислокациями, находящимися

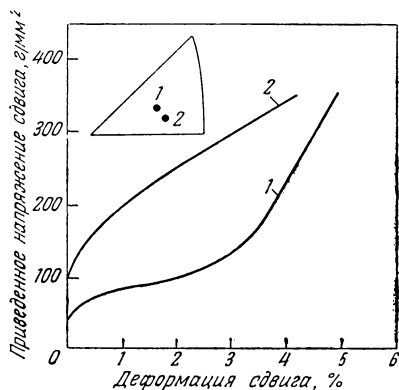


Рис. 5. Влияние поверхностного покрытия на область легкого скольжения у аналогично ориентированных монокристаллов меди [21]:

1 — монокристалл с чистой поверхностью; 2 — монокристалл с двухслойным никельхромовым покрытием

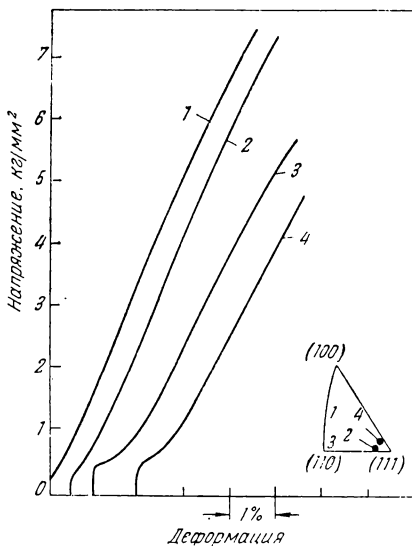


Рис. 6. Кривые деформации монокристаллов меди с различной обработкой поверхности [22]:

1 — после травления в азотной кислоте ( $22,1 \text{ г/мм}^2$ ); 2 — после покрытия пленкой серебра толщиной  $4 \times 10^{-4} \text{ см}$  ( $21,8 \text{ г/мм}^2$ ); 3 — после легирования серебром ( $18,5 \text{ г/мм}^2$ ); 4 — монокристалл сплава меди с серебром ( $0,5\% \text{ Ag}$ ,  $17,8 \text{ г/мм}^2$ )

на поверхности монокристалла, а не дислокациями, располагающимися на внутренних поверхностях (таких, как малоугловые границы).

На основании полученных данных Рози предположил, что повышение критического напряжения при наличии легированного слоя, вероятнее всего, связано с предложенным Коттреллом механизмом закрепления поверхностных дислокаций диффундирующими атомами серебра. По кривым деформации (рис. 6) можно судить о том, что монокристалл сплава меди с  $0,5\% \text{ Ag}$ , выращенный в тех же условиях и имеющий такую же ориентацию, что и монокристаллы меди, обладает примерно таким же высоким критическим напряжением сдвига, как и

монокристалл меди, имеющий поверхностный легированный слой, полученный при диффузии серебра.

Адамс [23] также подтвердил важное значение поверхностных источников дислокаций. Монокристаллы меди с различной концентрацией цинка в поверхностном слое испытывались на растяжение. У монокристаллов с невысоким содержанием цинка в поверхностном слое после небольшой предварительной деформации и отжига при  $200^{\circ}\text{C}$  наблюдалась площадка текучести, в то время как у монокристаллов с большим содержанием цинка в поверхностном слое площадка текучести отсутствовала. Предварительная деформация оказывает влияние на характер течения монокристаллов как с высоким, так и с низким содержанием цинка в поверхностном слое. Известно, что чистая медь не имеет площадки текучести; увеличение содержания цинка повышает критическое приведенное напряжение сдвига. По мере увеличения содержания цинка в поверхностном слое, напряжение, необходимое для активации поверхностных источников дислокаций, также увеличивается [23]. Площадка текучести исчезает, когда содержание цинка достигает такой величины, что напряжение, необходимое для активации источников дислокаций внутри кристалла, становится меньше напряжения, необходимого для активации поверхностных источников. Поэтому в монокристаллах с высоким содержанием цинка в поверхностном слое площадка текучести не выявляется; в этом случае действие поверхностных источников дислокаций может быть подавлено упрочнением за счет легирования.

Данные о величине критического напряжения сдвига, полученные Адамсом [23], показывают, что небольшое легирование поверхности монокристаллов меди цинком оказывает более эффективное действие в отношении их упрочнения, чем легирование большими количествами цинка.

Критическое напряжение сдвига монокристалла меди в зависимости от содержания цинка в поверхностном легированном слое [23] изменяется так:

Критическое приведенное напряжение сдвига, $\text{г/мм}^2$	Содержание цинка в по- верхностном слое, %
56,5	0
75	0,33
101	1
149	8
136	12

Несмотря на некоторый разброс полученных данных, наблюдается отчетливо выраженная тенденция к резкому возрастанию критического напряжения сдвига с увеличением концентрации цинка. Так, критическое напряжение сдвига увеличивается в среднем с  $50\text{—}60 \text{ г/мм}^2$  для чистой меди до  $100 \text{ г/мм}^2$  при увеличении содержания цинка в поверхностном слое

до 1%. Затем критическое напряжение сдвига повышается значительно медленнее и достигает лишь  $150 \text{ г/мм}^2$  при увеличении концентрации цинка в поверхностном слое до 8%. Адамс [23] считает, что упрочнение монокристаллов, в которых действуют поверхностные источники дислокаций, создается непосредственно за счет цинка. Цинк препятствует процессу образования дислокационных петель в поверхностном легированном слое. В случае, когда внутренние поверхностные источники дислокаций становятся активными, цинк косвенно влияет на упрочнение поверхностного слоя: легированная поверхность не мешает процессу образования петель дислокаций, а только препятствует их выходу после того, как они уже образовались. В этом случае легированная поверхность не является очень эффективным упрочнителем. Поверхностный слой может задерживать первую петлю, однако, согласно Коттреллу [8], другие петли будут скапливаться позади него, повышая напряжение у первой петли во столько раз, сколько дислокаций содержится в заторможенной группе, и эффект упрочнения поверхности перекрывается совместным действием этих петель. Поэтому, если поверхностные источники вдвое эффективнее внутренних, то критическое напряжение сдвига для меди может вначале быстро повыситься до величины, превышающей вдвое первоначальное значение, а затем лишь медленно возрастать по мере дальнейшего увеличения содержания цинка.

Удаление поверхностного слоя с невысоким содержанием цинка значительно снижает прочность и вызывает исчезновение площадки текучести. Кроме того, монокристаллы с поверхностью, легированной цинком, должны иметь такое же критическое напряжение сдвига как и однородные монокристаллы  $\alpha$ -латуни, с тем же содержанием цинка, что и в легированном поверхностном слое. При проведении такого сравнения Адамс [23] получил удовлетворительное совпадение значений критического напряжения сдвига.

#### *Критическое напряжение двойникования в металлических монокристаллах*

Для монокристаллов кадмия, как и для монокристаллов цинка, наблюдалось влияние поверхностной пленки на процесс двойникования. Например, Гилман [24] наносил методом электролитического осаждения поликристаллическую пленку меди толщиной  $\sim 4000\text{--}5000 \text{ \AA}$  на предварительно очищенную (после погружения на 5 мин. в 10%-ный раствор HCl) поверхность монокристалла цинка. Это заметно увеличивало критическое напряжение, необходимое для возникновения двойникования в монокристаллах, ориентированных таким образом, что первоначальная деформация путем сдвига является ничтожной. Увеличение напряжения, необходимого для возникновения

двойниковогоания при растяжении, колебалось приблизительно в пределах от 40 до 100%. Гилман указывает, что это явление вряд ли связано только с механической прочностью меди, поскольку напряжение, возникающее в пленке при нагружении, составляет  $\sim 1500 \text{ кг/см}^2$ , тогда как предел прочности чистой меди колеблется обычно в пределах около  $23 \text{ кг/мм}^2$ , а предел текучести еще значительно ниже. Вероятно, этот эффект вызван взаимодействием между цинком и медной пленкой. Гилман предположил, что обнаруженное явление можно объяснить с позиций дислокационной теории двойниковогоания, предложенной Коттреллом и Билби [25].

Кинг [26] получил аналогичные результаты при изучении влияния состояния поверхности на характер двойниковогоания в монокристаллах кадмия. Однако в этом случае поверхностная пленка состояла из окиси либо гидроокиси. Он наблюдал увеличение отношения напряжения, необходимого для возникновения двойниковогоания в окисленном образце, к напряжению, необходимому для возникновения двойниковогоания в неокисленной части того же монокристалла (отношение напряжений двойниковогоания). Ориентация монокристаллов изменялась в таких пределах, чтобы пластическая деформация путем скольжения не могла в них осуществиться до начала процесса двойниковогоания. Отношение напряжений двойниковогоания повышалось по мере увеличения длительности окисления и стремилось к предельному значению (30%). Отношение напряжений двойниковогоания у образцов, покрытых гидроокисной пленкой, нанесенной электролитическим путем, увеличилось до 50%. Удаление поверхностного слоя в каждом случае снижало напряжение двойниковогоания до первоначального значения.

Более детальное исследование влияния медной пленки на характер двойниковогоания монокристаллов цинка было проведено Гилманом и Ридом [20]. Частично эти данные представлены на рис. 3. Они иллюстрируют влияние ориентации на отношение критического напряжения двойниковогоания для монокристалла с покрытием к критическому напряжению двойниковогоания для монокристалла с чистой поверхностью. Установлено, кроме того, что медная пленка изменяет вид полос двойниковогоания, образующихся в монокристаллах цинка. В образцах монокристалла с чистой поверхностью наблюдались более широкие полосы двойниковогоания, чем в образцах с покрытием. Гилман и Рид считают, что разница в ширине полос двойниковогоания может отражать непосредственное влияние медной пленки на рост двойников. С другой стороны, пленка может влиять только на зарождение полос двойниковогоания, а разница в их толщине обусловлена тем, что большинство двойников в той части монокристалла, где имеется покрытие, образуется при более высоком напряжении, чем двойники, возникающие в части образца с чистой поверхностью.

## *Влияние пленок на форму кривой напряжение — деформация*

Андраде и Гендерсон [18] отмечают, что окисная пленка, повышая до некоторой степени критическое напряжение сдвига монокристалла серебра, оказывает значительно более сильное воздействие после того, как образец пластически деформировался (путем скольжения) на несколько десятков процентов. В одном характерном случае влияние очень тонкой окисной пленки на деформационное упрочнение монокристалла оказалось столь большим, что после деформации 20% прочность монокристалла повысилась в 10 раз, по сравнению с прочностью монокристалла с чистой поверхностью. Длина первого участка на кривой деформации также уменьшилась.

Гилман и Рид [20] указывают, что разница между напряжениями сдвига для чистой и покрытой медью частями монокристалла цинка получается обычно при критическом напряжении сдвига меньше, чем после удлинения на 10%. Данные их испытаний для двух серий монокристаллов приведены на рис. 7. Первоначальная скорость деформационного упрочнения у монокристалла с покрытием выше, чем у монокристалла с чистой поверхностью (рис. 7, а). При больших степенях деформации скорость упрочнения монокристалла с покрытием уменьшается и затем в значительном интервале деформаций обе кривые идут почти параллельно друг другу. Путем соответствующего анализа Гилман [4] показал, что тонкие пленки при обычных условиях нанесения покрытия не намного прочнее основного материала. Допустив, что механическая прочность самой пленки обуславливает разницу в прочности двух монокристаллов, Гилман показал, что для этого пленка должна была бы выдерживать напряжение, превышающее в 20 раз нормальный предел текучести меди. Он проверил прочность осажденных поликристаллических пленок и нашел, что они не намного прочнее основного материала. Очевидно, упрочняющее влияние пленки обуславливается взаимодействием между пленкой и монокристаллом, как указывалось ранее [1].

По мнению Гилмана [4], это взаимодействие заключается в том, что пленка препятствует движению дислокаций, в результате чего создаются заторможенные группы. Это приводит к возникновению внутреннего напряжения обратного знака, действующего на источники дислокаций, которое несколько уменьшает влияние приложенного напряжения. Приложенное напряжение должно возрасти с увеличением степени деформации, которое происходит со скоростью несколько больше обычной, и до тех пор, пока заблокированные дислокации не пройдут через поверхностную пленку. К этому моменту создается устойчивое состояние, когда скорость прохождения дислокаций через пленку равняется скорости их перемещения внутри

монокристалла к поверхности. В результате монокристаллы с покрытием упрочняются при более высоком напряжении, чем монокристаллы с чистой поверхностью.

В опытах Гилмана и Рида [20] поверхностная медная пленка не отслаивалась от поверхности монокристалла даже пос-

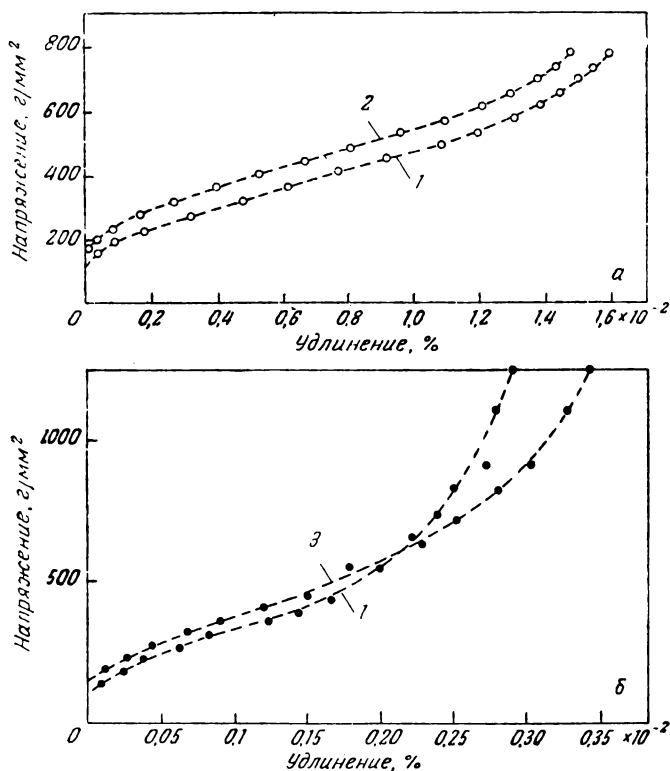


Рис. 7. Кривые растяжения монокристаллов цинка [20]:  
1 — монокристалл с чистой поверхностью; 2 — монокристалл с поверхностной медной пленкой толщиной 900 Å; 3 — монокристалл с поверхностной медной пленкой толщиной 750 Å

ле удлинения его на 20%, по-видимому, она пластически деформировалась без разрушения.

Влияние ориентации монокристаллов на форму кривой деформации становится ясным при сравнении рис. 7, а ( $\chi_0 = 40^\circ$ ,  $\lambda_0 = 44^\circ$ ) и 7, б. Монокристаллы, у которых углы  $\chi_0$  и  $\lambda_0$  равны  $13^\circ$  и  $19^\circ$  соответственно (рис. 7, б), первоначально деформировались путем скольжения, а затем, когда в результате поворота плоскостей базиса  $\chi$  уменьшился, они стали деформироваться путем двойникования. Это наблюдалось внача-

ле в непокрытых пленкой частях монокристалла и привело к увеличению скорости упрочнения, в результате чего произошло пересечение двух кривых.

Данные Гилмана [4], полученные им для другой серии покрытых медью монокристаллов цинка, представлены на рис. 8. В этом случае скорость упрочнения монокристаллов цинка с

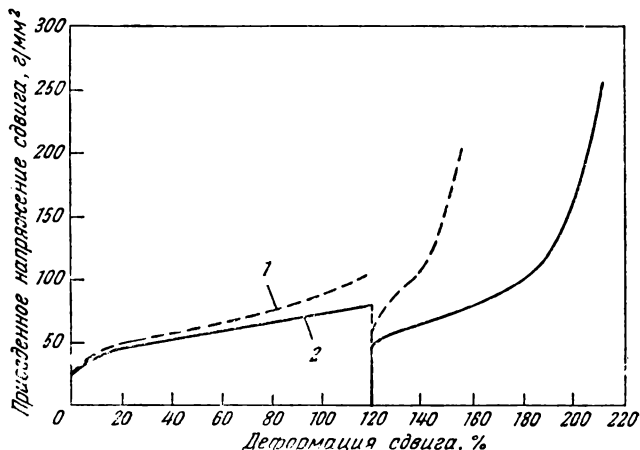


Рис. 8. Кривые деформации монокристаллов цинка с медной поверхностной пленкой толщиной  $850 \text{ \AA}$  (1) и с чистой поверхностью полученной травлением (2);  $\chi_0 = \lambda_0 = 27^\circ$ ; диаметр монокристаллов 4 мм. При деформации сдвига, равной 120%, нагрузка снималась; затем оба монокристалла выдерживались при комнатной температуре в течение 24 ч для осуществления процесса возврата, после чего снова нагружались [4]

покрытием увеличивается с повышением степени деформации быстрее, чем скорость упрочнения монокристаллов с чистой поверхностью.

Липсетт и Кинг [19], исследуя влияние золотых пленок на свойства монокристаллов кадмия, указывают, что они изменяют форму кривых деформации. Авторы также установили, что влияние пленки на форму кривой деформации зависит от ориентации монокристалла. Кривые деформации для одной серии испытанных ими монокристаллов представлены на рис. 2. Следует указать, что кривая деформации покрытого пленкой образца вначале повышается до значений, лежащих выше кривой деформации образца с чистой поверхностью, а затем располагается над ней на одном и том же уровне до тех пор, пока не будет достигнута деформация сдвига 200%. После этого начинается быстрое увеличение скорости упрочнения. Такое поведение типично для монокристаллов, у которых угол  $\chi_0$  равен примерно  $15^\circ$ . Для монокристаллов с более высокими значениями



угла  $\chi_0$  и для пленок толщиной  $\sim 12000$  Å кривые деформации монокристаллов — покрытых пленкой и с чистой поверхностью — вначале резко отличаются по своему положению друг от друга, а затем по мере увеличения степени деформации путем скольжения обе кривые постепенно сближаются. На рис. 1 были приведены типичные кривые деформации, полученные Такамурой [13] при исследовании влияния анодных поверхностных

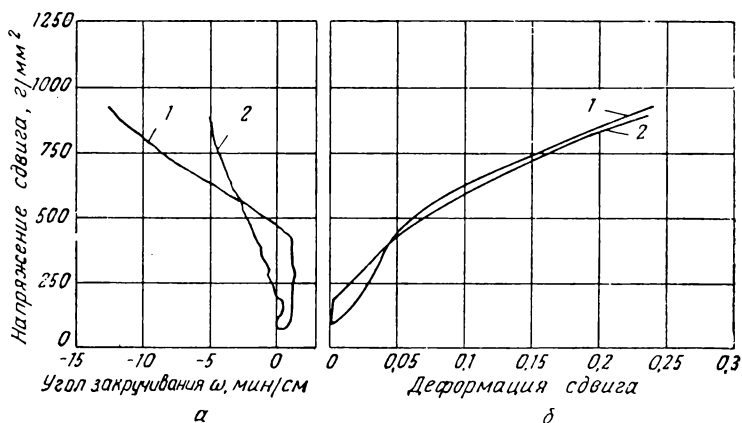


Рис. 9. Кривые изменения угла закручивания (а) и деформации сдвига (б) в зависимости от напряжения, полученные для монокристаллов алюминия с анодным покрытием различной толщины [13]:

1 — толщина пленки 100 Å; 2 — толщина пленки 500 Å

пленок на пластическую деформацию алюминия. Такамура установил, что поверхностные пленки обычно повышают целиком всю кривую деформации. Однако иногда для монокристаллов с осями, располагающимися близко к границе  $\{001\}$ — $\{111\}$  стереографического треугольника, получались кривые деформации, пересекающиеся при некоторых степенях деформации. При больших степенях деформации кривая деформации монокристалла с более толстым покрытием располагалась ниже кривой деформации монокристалла с более тонким покрытием (рис. 9).

Было замечено также, что кривая деформации образца с более толстой анодной пленкой не имеет первого участка в отличие от кривой для образца с более тонкой пленкой. Такамура объяснял пересечение кривых на рис. 9 различием в количестве образующихся в этих двух образцах неоднородных участков структуры, таких как полосы сброса и особенно «полосы вторичного сдвига» [27], которые способствуют интенсивному упрочнению. Поверхностная пленка препятствует развитию таких неоднородных участков структуры.

В опытах с металлом, имеющим кубическую гранецентрированную решетку, Гарстон, Хоникомб и Гритэм [21] установили, что покрытие монокристалла меди пленкой приводит к исчезновению первого участка на кривой деформации, в отличие от кривой деформации образца без покрытия (см. рис. 5). Однако кривые деформации этих двух монокристаллов сближаются после того, как деформация сдвига превысит 3%.

Рози [22] исследовал монокристаллы меди, покрытые слоем серебра и монокристаллы меди, поверхность которых была очи-

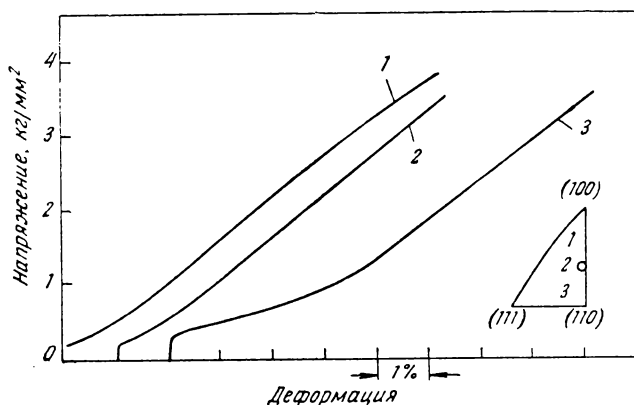


Рис. 10. Кривые деформации монокристаллов меди одинаковой ориентации с различной обработкой поверхности [22]:

1 — после травления в азотной кислоте ( $13,1 \text{ г/мм}^2$ ); 2 — после покрытия серебряной пленкой, толщиной  $4 \times 10^{-4} \text{ см}$  ( $13,4 \text{ г/мм}^2$ ); 3 — с легированным серебром поверхностным слоем ( $11,6 \text{ г/мм}^2$ )

щена травлением. Осажденная серебряная пленка не влияет ни на коэффициент деформационного упрочнения, ни на общую форму кривой деформации, тогда как пленка медно-серебряного сплава, полученная путем диффузии, вызывает не только значительное уменьшение коэффициента упрочнения при деформации путем сдвига, но также приводит к появлению области легкого скольжения (см. рис. 6). Это имеет место несмотря на то, что при выбранной ориентации монокристаллов в самом начале пластического течения обычно происходит множественное скольжение.

Испытания другой серии монокристаллов, ориентированных таким образом, чтобы обеспечить возникновение области легкого скольжения (рис. 10), показали, что простое серебряное покрытие вызывает небольшое уменьшение области легкого скольжения, но не оказывает никакого влияния на упрочнение при деформации путем сдвига на последующих стадиях пластического течения.

При поверхностном легировании область легкого скольжения распространяется до более высоких значений деформации и величина общего упрочнения при деформации путем сдвига, связанная как с легким скольжением, так и с областью более интенсивного упрочнения, уменьшается. Рози сделал вывод, что влияние поверхностного легирования на пластические свойства металлических монокристаллов аналогично влиянию, которое оказывает легирование основного металла на критическое на-

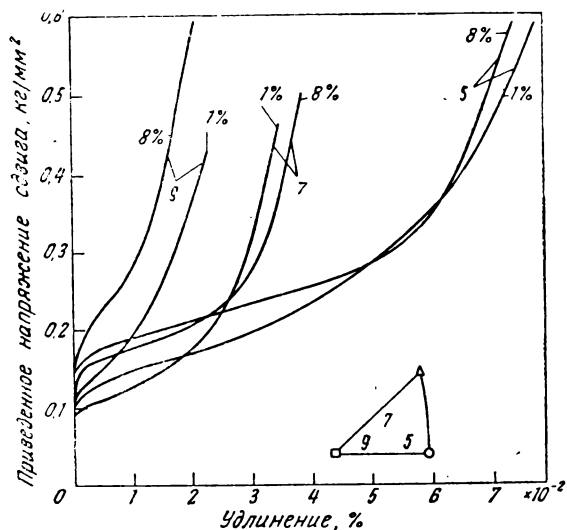


Рис. 11. Кривые деформации трех пар монокристаллов различной ориентации, но с одинаковым содержанием цинка в поверхностном слое [23]

пряжение сдвига при течении, и что величина легкого скольжения возрастает, а упрочнение при деформации путем сдвига, связанное с полной кривой растяжения, уменьшается.

. При наложении кривых растяжения, полученных Адамсом [23] для монокристаллов с одинаковой ориентацией (и исключении площадок текучести, образующихся в результате промежуточных отжигов при низких температурах), можно изучить влияние различного содержания цинка в поверхностном слое монокристаллов меди на форму кривых деформации.

На рис. 11 совмещены некоторые кривые деформации, полученные Адамсом, что позволяет сравнить кривые деформации для трех пар монокристаллов с различной ориентацией, которая выбиралась таким образом, чтобы кривые имели различную величину области легкого скольжения. Для каждой пары рассмотрено влияние увеличения содержания цинка в поверхностном слое в пределах от 1 до 8%. Увеличение содержания цинка,

помимо повышения критического напряжения сдвига при течении, увеличивает область легкого сдвига (в тех случаях, когда таковая существует), но не оказывает значительного влияния на скорость упрочнения после этой стадии деформации. Однако последний эффект зависит в некоторой степени от ориентации монокристаллов, выбранных для сравнения.

Рози [29] изучил влияние содержания примесей в твердом растворе на общую форму кривой деформации при сдвиге. Из анализа данных этой работы следует, что чем выше содержание примесей, тем больше протяженность первого участка. Хотя, как указывает Рози, этот вывод кажется на первый взгляд противоречащим результатам, полученным Люке и Ланге [30], а также Андраде и Гендерсоном [18], которые не наблюдали первого участка на кривых растяжения алюминия и никеля технической чистоты, тем не менее, исходя из природы присутствующих примесей в этих материалах (особенно для алюминия), можно предположить, что не все они способны образовывать твердые растворы. Согласно выводам Рози, можно ожидать, что нерастворимые примеси, особенно если они располагаются в участках вблизи дислокаций, образующих границы блоков мозаики, будут препятствовать движению дислокаций. В результате среднее расстояние между плоскостями скольжения уменьшится, что, в свою очередь, приведет к увеличению скорости упрочнения, возникающего сразу после начала пластического течения. Этим объясняется отсутствие первого участка на кривых деформации для материалов технической чистоты с включениями второй фазы. Увеличение протяженности первого участка на кривых деформации с повышением содержания примесей сопровождается повышением предела текучести, что, вероятно, вызывается закреплением источников дислокаций атомами примесей в соответствии с механизмом, предложенным Коттреллом [8] или Сузуки [31].

### *Влияние скорости деформации на форму кривых «напряжение — деформация»*

Как указывает Гилман [4], влияние поверхностных пленок на прочность металлов зависит от скорости деформации. Он изучал влияние скорости деформации на прочность цинковых монокристаллов, покрытых медью. Толщина медной пленки составляла 600 Å. При увеличении скорости деформации с  $3 \times 10^{-5}$  до  $3 \times 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  напряжение, соответствующее 0,05% удлинения, увеличивалось для монокристалла с чистой поверхностью (полученной травлением) на 1,5%, а для монокристалла с медной пленкой на 9,5%. С другой стороны, Липсетт и Кинг [19] не обнаружили заметного усиления влияния золотой пленки на прочность кадмиевых монокристаллов при увеличении скорости растяжения в четыре раза. Поэтому представляется

целесообразным продолжить исследование влияния скорости деформации на прочность монокристаллов с покрытием и получить дополнительные экспериментальные данные.

### *Микроструктурные признаки деформации*

В некоторых работах по изучению влияния состояния поверхности на свойства металлов при испытании на растяжение, рассматривалось влияние поверхностных пленок на структурные признаки деформации. Эти данные имеют большое значение, поскольку помогают понять механизм влияния поверхностных пленок.

Гилман [4] исследовал рентгенографическим путем участки монокристаллов цинка, покрытых и не покрытых медью и деформированных растяжением. Исследование проводилось сравнением кривых, снятых на рентгеновском спектрометре в медном излучении. У монокристаллов с медным покрытием поверхностные слои деформировались более интенсивно по сравнению с монокристаллами с чистой поверхностью. Кроме того, было установлено, что у монокристаллов, покрытых медью, наибольшие искажения решетки наблюдаются у поверхности, а не внутри монокристалла. Локальное искажение решетки у поверхности благодаря существованию пленки свидетельствует о наличии локальной концентрации дислокаций, которая создается вследствие того, что пленка препятствует выходу их на поверхность монокристалла. Кроме того, Гилман указывает, что у поверхности монокристалла возникают как упругие, так и пластические искажения решетки, чем и объясняется влияние пленки на скорость упрочнения.

Такамура [13], исследуя влияние окисной пленки на свойства алюминиевых монокристаллов, обнаружил специфическое изменение микроструктуры, связанное с наличием поверхностной пленки. Как указывалось выше, поверхностная пленка подавляет развитие полос сброса и полос вторичного скольжения. Он обнаружил, что пленка препятствует появлению тонких линий скольжения. Это явление наблюдалось также Брауном и Хоникомбом [28]. Кроме того, на алюминиевых монокристаллах, покрытых анодными пленками толщиной более  $300 \text{ \AA}$ , часто наблюдалось появление необычных следов скольжения. Это явление предположительно объяснялось скоплением дислокаций под поверхностной пленкой.

Липсетт и Кинг [19] исследовали микроструктуру монокристаллов кадмия после различной степени деформации растяжением с целью установить различие в структуре образцов, покрытых и не покрытых золотом. Исследование монокристалла, частично покрытого золотой пленкой, после растяжения его на 9% показало, что в не покрытом золотом участке образовалось

большое количество полос скольжения, располагающихся довольно равномерно по длине участка с чистой поверхностью. В области, покрытой золотом (путем распыления), было обнаружено лишь несколько изолированных полос скольжения. Кроме того, Липсетт и Кинг сделали следующее важное наблюдение. Ступеньки скольжения, образующиеся на поверхности в тех участках, где линейные дислокации прошли через пленку, были чистыми, острыми и широкими и имели одинаковый вид как

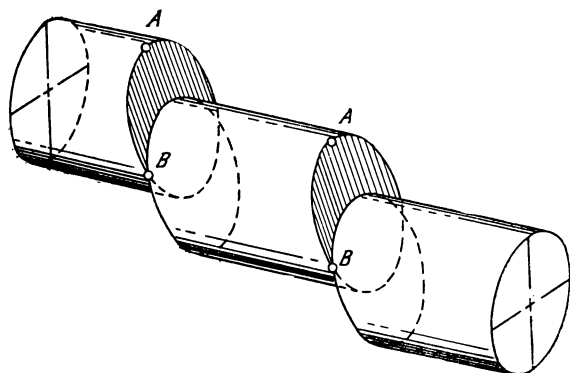


Рис. 12. Схема процесса скольжения в монокристалле кадмия. В точке *A* происходит разрушение пленки золота; в точке *B* начинается отслаивание [19]

в образцах, покрытых пленкой, так и в не покрытых (рис. 12, точка *A*). С боковых сторон монокристалла в местах выхода винтовых дислокаций наблюдалось различие в структуре монокристаллов, не покрытых и покрытых пленкой. В монокристаллах с чистой поверхностью в участках, соответствующих точкам (см. рис. 12), линии скольжения отсутствовали, так как образования ступенек скольжения не происходило. В монокристаллах же, покрытых пленкой, наблюдались отчетливые линии скольжения. При относительно небольших степенях растяжения на поверхности монокристалла появлялись волнистые линии, параллельные направлению скольжения. По мере увеличения степени деформации волнистые линии становились все более грубыми, и этот процесс продолжался до тех пор, пока вся пленка или значительная часть ее не отслаивалась от поверхности вследствие ослабления сил сцепления. Таким образом, пленка не обладает высоким сопротивлением касательным напряжениям в ее плоскости. Линейные дислокации проходят через пленку легче, чем винтовые. Пленка оторвется от монокристалла прежде, чем винтовые дислокации смогут пройти через нее, тогда как при прохождении линейных дислокаций не наблюдается аналогичного нарушения сцепления пленки с мо-

нокристаллом. Липсетт и Кинг полагают, что с помощью полученных ими данных можно объяснить и другие явления, наблюдавшиеся при деформации покрытых пленками монокристаллов. В частности, можно объяснить вывод Гилмана и Рида [20] о том, что поведение монокристаллов при деформации зависит от формы поперечного сечения и от ориентации направления скольжения в этом поперечном сечении.

Чалмерс и Девис [32] деформировали до 0,5% алюминиевый монокристалл, благоприятно ориентированный для осуществления легкого скольжения, и исследовали его по методу Шульца. После отжига отчетливо различимые пятна Лауэ разделились на изолированные параллельные полосы. Это позволяет предположить, что в исследованной области образуются ряды линейных дислокаций одинакового знака. По мнению этих исследователей, дислокации имеют такой знак, что в процессе пластической деформации путем растяжения они удаляются от поверхности. Тем самым подтверждается гипотеза о том, что дислокации, приходящие в движение на ранних стадиях пластической деформации монокристаллов, зарождаются источниками Франка—Рида, один конец которых может свободно перемещаться на поверхности монокристалла.

Весьма тщательное исследование процесса деформации поверхностных пленок на твердых телах было проведено Бремом и Эвансом [33]. Для того чтобы отчетливее представить себе механизм, посредством которого пленка препятствует деформации, они проводили опыты на монокристаллических пленках; эти пленки наносились вакуумным испарением на поверхность монокристаллов так, чтобы кристаллические решетки пленки и лежащего под ней монокристалла имели параллельную ориентацию. Таким образом, пограничное несоответствие между двумя решетками может быть сглажено образованием двухразмерной сетки дислокаций, размеры которой определяются степенью несоответствия. Исследователи стремились установить факторы, определяющие легкость прохождения дислокаций через границу. С этой целью пленки с решеткой гранецентрированного куба наносили на монокристаллы серебра таким образом, чтобы они были определенно ориентированы по отношению к монокристаллам, после чего монокристаллы испытывали на растяжение. Затем пленки отдирали от монокристаллов и исследовали под электронным микроскопом в проходящем пучке электронов. Для того чтобы изучить поведение пленок в различных условиях, были проведены дополнительные опыты с поликристаллическими пленками на монокристаллах серебра; ориентированными пленками на поликристаллических образцах палладия и монокристаллическими пленками на аморфных веществах.

Выводы, полученные Бремом и Эвансом, невозможно подробно описать в нашей статье. Заметим только, что полученные

ими экспериментальные данные согласуются с предположением, что поведение металлической пленки при деформации определяется ее взаимодействием с дислокациями, возникающими из источников, располагающихся внутри материала, на который она наносится. Источники создают дислокационные петли на активных плоскостях скольжения и поведение пленки при деформации зависит от того, смогут ли эти дислокации проникнуть внутрь пленки и пройти через нее.

Было установлено, что легкость перехода дислокаций внутрь пленки зависит от характера взаимодействия пленки и основного материала (с точки зрения образования сплавов); структуры пленки; различия в модулях упругости тонкой пленки и основного материала; степени несоответствия между кристаллическими решетками пленки и основного материала.

Брэм и Эванс [33] показали, что перемещение дислокаций в поликристаллической пленке, нанесенной на монокристалл, чрезвычайно затруднено вследствие беспорядочного расположения плоскостей скольжения в пленке. Поэтому при деформировании происходит ее растрескивание по направлению следов скольжения в лежащем под ней монокристалле.

Хэд [16] проанализировал, какие силы будут возникать в случае, когда винтовая дислокация в основном материале приблизится к поверхности, на которой имеется тонкая пленка с другим модулем упругости. Он показал, что, когда поверхностная пленка обладает более высоким модулем упругости, чем основной материал, то приближающаяся к поверхности дислокация сперва притягивается (пока не будет достигнуто некоторое критическое расстояние), а затем отталкивается от поверхности. Величина критического расстояния зависит от соотношения модулей упругости и толщины пленки. Хотя Хэд рассматривал только винтовые дислокации, однако он полагает, что аналогичные условия будут соблюдаться и при перемещении линейных дислокаций.

Брэм и Эванс [33] показали, что отношение модулей сдвига действительно оказывает влияние на переход дислокаций из основного материала в пленку. Однако важнейшим фактором, влияющим на переход дислокаций из основного материала в ориентированную пленку, является различие параметров решеток.

Сетки дислокаций, образующиеся на поверхности раздела между основным материалом и пленкой, создают мощные барьеры для прохождения дислокаций, лежащих в активной плоскости скольжения, так как дислокации барьера лежат в той же плоскости. Эффект влияния таких барьеров усиливается с увеличением количества дислокаций, переходящих из основного материала в пленку. Интенсивность этого процесса зависит непосредственно от степени несоответствия между обеими решетками.



## Влияние состояния поверхности на разрушение

Имеется несколько работ по влиянию состояния поверхности на разрушение металлических монокристаллов. Гилман [34] обнаружил, что после нанесения тонкой ( $\sim 3000 \text{ \AA}$ ) медной пленки на монокристаллы цинка они становятся значительно более хрупкими при комнатной температуре. Медное покрытие наносилось на поверхность монокристаллов электролитическим путем. В одном случае было замечено, что покрытие снижает напряжение, вызывающее разрушение монокристаллов.

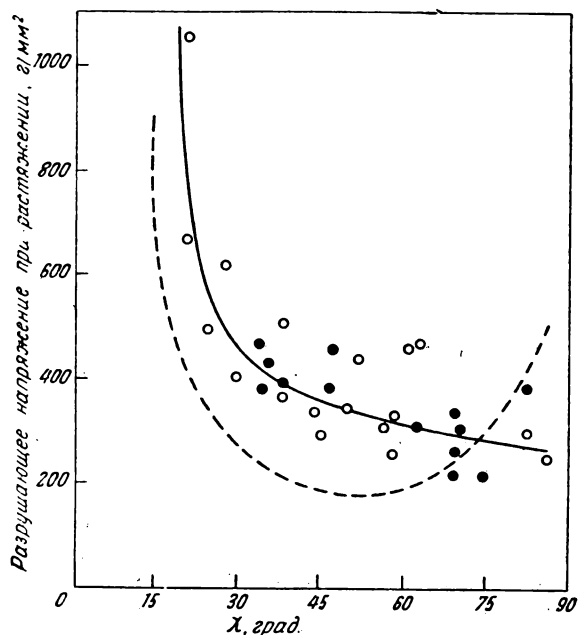


Рис. 13. Изменение разрушающего напряжения при растяжении монокристаллов цинка с медным покрытием в зависимости от ориентации монокристаллов [35]:

- — данные, полученные в предыдущих работах;
- — данные, полученные при исследовании;
- — кривая изменения разрушающего напряжения монокристаллов с медным покрытием;
- - - кривая изменения разрушающего напряжения монокристаллов с чистой поверхностью

Гринау и Ридер [35] исследовали влияние поверхностных пленок на величину напряжения, вызывающего хрупкое разрушение путем отрыва по плоскостям спайности в различных условиях. Было изучено влияние медной пленки, нанесенной электролитически, на величину напряжения, необходимого для

разрушения различно ориентированных монокристаллов цинка путем отрыва по плоскостям спайности при растяжении их при  $-196^\circ$ . Полученные результаты представлены на рис. 13. Наблюдается некоторый разброс экспериментальных данных, однако из их рассмотрения следует, что монокристаллы, покрытые пленкой и ориентированные таким образом, что угол  $\chi_0$  лежит между  $20^\circ$  и  $70^\circ$  ( $20^\circ < \chi_0 < 70^\circ$ ), разрушаются по плоскостям спайности при напряжении примерно вдвое более высоком, чем напряжение, при котором разрушаются монокристаллы с чистой поверхностью. Кроме того, отмечается, что величина пластической деформации перед разрушением у монокристаллов, покрытых пленкой, значительно меньше по сравнению с монокристаллами без пленок. Разброс экспериментальных данных мешает сделать правильный вывод о влиянии высоких значений  $\chi_0$ . Увеличение разрушающего напряжения объясняется закреплением свободных концов источников Франка — Рида на поверхности монокристаллов цинка пленкой, нанесенной электролитическим путем.

По данным Винера и Гензамера [36], при испытании на растяжение при комнатной температуре монокристаллов цинка (ориентированных таким образом, что  $\chi_0 = 3^\circ$ ) нормальное разрушающее напряжение увеличивается примерно на 40% в результате нанесения на поверхность монокристаллов пленок меди, золота, окиси цинка, олова или цинка толщиной более 500 Å. При увеличении толщины пленок сверх этой величины повышение разрушающего напряжения уже не зависит от толщины пленки. Оно не зависит также и от типа поверхностного покрытия. Общее удлинение увеличивается вдвое. Деформация осуществляется в основном путем двойникования, которое сопровождается скольжением по плоскости базиса, происходящим как до, так и после двойникования, а также скольжением по плоскости базиса внутри двойников. Металлографическое исследование показало, что покрытые пленкой монокристаллы имеют больше двойников и они более равномерно распределены.

Винер и Гензамер [37] установили также, что разрушающее напряжение покрытых пленкой монокристаллов ( $\chi_0 = 83^\circ$ ) снижается примерно на 50% по сравнению с монокристаллами с чистой поверхностью, что согласуется с данными Гринау и Ридера [35]. Предварительное сжатие приводит к образованию двойников, которые, в свою очередь, повышают разрушающее напряжение как для не покрытых, так и для покрытых пленкой монокристаллов. Эти данные, так же как и результаты опытов по удалению пленки и изучению влияния предварительной деформации и возврата, объясняются скоплением дислокаций у барьеров. В этом процессе двойники играют важную роль, так как они изменяют путь движения дислокаций и действуют как барьеры.

В развитие описанных выше работ Винер [37] исследовал влияние твердых сред на течение и разрушение одинаково ориентированных монокристаллов цинка в широком интервале температур. Однородные, плотно пристающие медные поверхностные пленки были нанесены на чистую поверхность цинковых монокристаллов электролитическим путем. Толщина пленок, определенная по изменению веса, колебалась в пределах от 2000 до 4000 Å. Испытание на растяжение проводилось в интервале температур от  $-196$  до  $+100^\circ$  со скоростью деформации, равной  $5 \times 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . Установлено, что у монокристаллов, ориентированных таким образом, что угол  $\chi_0 = 3^\circ$ , поверхностная пленка способствует повышению как предела текучести, так и напряжения, вызывающего разрушение по плоскостям спайности. Последнее возрастает более интенсивно, чем предел текучести. Критическая температура хрупкости монокристаллов, как покрытых пленкой, так и не покрытых, лежала между  $60$  и  $70^\circ$ . Это связывается с началом интенсивного скольжения, которое наступает после окончания процесса образования некоторого определенного количества двойников.

Критическая температура перехода из пластичного состояния в хрупкое часто определяется как точка пересечения кривых изменения предела текучести и сопротивления отрыву в зависимости от температуры. Однако в данном случае температура пересечения кривых не совпадает с критической температурой хрупкости. Температура пересечения кривых для монокристаллов с чистой поверхностью и покрытых пленкой равна  $-80$  и  $-100^\circ$  соответственно (рис. 14). Винер связывает температуру, при которой происходит пересечение кривых с изменением интенсивности процесса двойникования в зависимости от температуры. Ниже точки пересечения кривых разрушающее напряжение не зависит от температуры; выше — оно заметно возрастает с ее повышением. Установлено, что процесс двойникования играет существенную роль при разрушении путем отрыва по плоскостям спайности, не покрытых и покрытых пленкой монокристаллов (ориентированных таким образом, что угол  $\chi_0 = 3^\circ$ ). Разрушающее напряжение связано со средним приведенным максимальным расстоянием между двойниками. Было установлено, что чем меньше деформация, осуществляемая путем двойникования, тем больше среднее приведенное максимальное расстояние между двойниками и тем меньше разрушающее напряжение.

Винер указывает, что у кристаллов, ориентированных таким образом, что угол  $\chi_0 = 83^\circ$ , поверхностная пленка служит барьером для дислокаций и уменьшает разрушающее напряжение, которое уже не зависит от температуры (рис. 15). В этом случае критическая температура хрупкости совпадает с температурой, при которой происходит пересечение кривых изменения предела

текучести и разрушающего напряжения. Поверхностная пленка повышает критическую температуру хрупкости на  $20^\circ$ , с  $50$  до  $70^\circ$ .

Винер [37] исследовал также влияние большого количества различных газообразных и жидких сред на хрупкое разрушение монокристаллов цинка, у которых плоскость базиса располага-

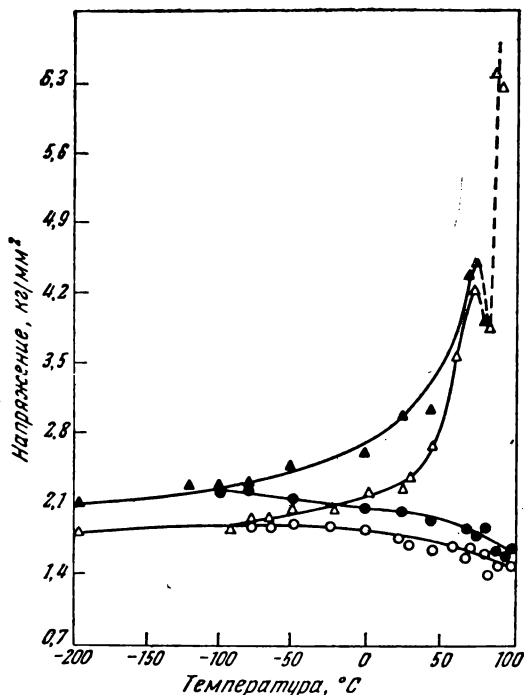


Рис. 14. Изменение напряжения течения ( $\sigma_y$ ) и разрушающего напряжения ( $\sigma_F$ ) монокристаллов цинка ( $\chi_0 = 3^\circ$ ) в зависимости от температуры испытания [37]:

$\Delta$  —  $\sigma_F$ ,  $\circ$  —  $\sigma_y$  — для монокристаллов с чистой поверхностью;  $\blacktriangle$  —  $\sigma_F$ ,  $\bullet$  —  $\sigma_y$  — для монокристаллов с поверхностной пленкой

лась близко к оси растяжения ( $\chi_0 = 3^\circ$ ). Он заметил, что повышение сопротивления отрыву наблюдается только в том случае, когда на поверхности цинковых монокристаллов образуется плотно пристающая пленка толщиной более  $200\text{--}300 \text{ \AA}$ .

### Влияние поверхностной пленки на ползучесть

Как было показано Андраде и Рэндаллом [38], состояние поверхности играет существенную роль в процессе ползучести металлических монокристаллов. Они исследовали ползучесть

монокристаллов кадмия в некоторых электролитах и показали, что скорость ползучести увеличивается, по-видимому, вследствие удаления окисной пленки, препятствующей ползучести. Подробно вопрос о влиянии электролитов будет рассмотрен в третьей части нашего обзора, хотя это деление и является несколько произвольным. В этом разделе будут рассмотрены только работы по влиянию окисных и металлических пленок на

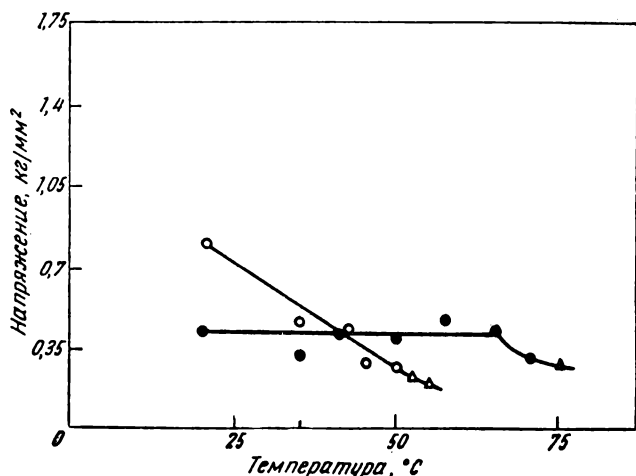


Рис. 15. Изменение напряжения течения ( $\sigma_y$ ) и разрушающего напряжения ( $\sigma_F$ ) монокристаллов цинка ( $\chi_0 = 83^\circ$ ) в зависимости от температуры испытания [37]:

$\Delta$  —  $\sigma_y$ ,  $\circ$  —  $\sigma_F$  — для монокристаллов с чистой поверхностью;  $\blacktriangle$  —  $\sigma_y$ ,  $\bullet$  —  $\sigma_F$  — для монокристаллов с поверхностной пленкой

ползучесть металлов, хотя хронологически им предшествовало несколько исследований по влиянию электролитов.

Одной из первых работ по влиянию окисных и металлических пленок является исследование Пайкуса и Паркера [39], изучавших действие подобных пленок на скорость ползучести цинка и никеля марки А на второй стадии ползучести. Было изучено поведение как монокристаллов, так и поликристаллических образцов цинка. Скорость ползучести различно ориентированных монокристаллов цинка значительно уменьшается при наличии тонкой медной пленки. После удаления медной пленки скорость ползучести возрастает до величины, соответствующей скорости ползучести монокристаллов без пленки. На рис. 16 приведена кривая ползучести для одного из испытанных монокристаллов. Было изучено также изменение скорости ползучести в зависимости от температуры для поликристаллических и мо-

нокристаллических образцов цинка с медной поверхностной пленкой и без нее (рис. 17).

Многочисленные опыты с поликристаллическими образцами однозначно показали, что тонкая пленка меди не влияет на ползучесть поликристаллического цинка. Во всех опытах имела

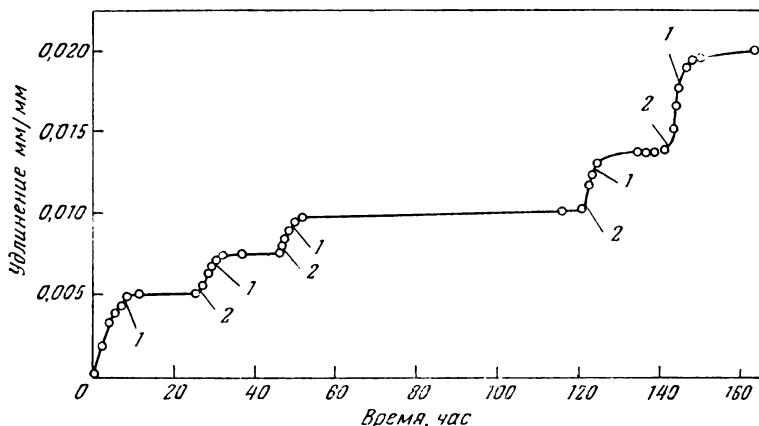


Рис. 16. Влияние тонкого медного покрытия на скорость ползучести монокристалла цинка [39]:

1 — после нанесения медной пленки на монокристалл; 2 — после удаления медной пленки с монокристалла

место диффузия между цинком и медью. Поэтому поверхностная пленка представляла собой сплав меди с цинком. Однако исследование Свитланда и Паркера [40], изучавших влияние окисной пленки на ползучесть алюминия марки 2S и тянутой меди, показало, что сопротивление ползучести этих материалов возрастало при наличии такой пленки.

Можно было бы предположить, что влияние меди на ползучесть монокристаллов цинка вызвано увеличением диаметра образцов на толщину покрытия. Однако Пайкус и Паркер, рассмотрев величины возникающих напряжений, показали, что это маловероятно. Кроме того, если бы это предположение было справедливо, не существовало бы различия в поведении монокристаллов, покрытых и не покрытых пленкой, в зависимости от температуры.

Миттгер [41], проведя соответствующий расчет, показал, что поверхностная пленка воспринимает 3% от приложенного напряжения. Эта величина не столь значительна и не может быть причиной наблюдаемого семикратного уменьшения скорости ползучести; однако этот факт свидетельствует о том, что увеличение диаметра может играть некоторую роль.

Гилман и Рид [20] показали, что сопротивление ползучести, а также механические свойства монокристаллов цинка, олова

и свинца изменяются при нанесении на них (электролитическим путем или испарением) пленок меди, золота, цинка и серебра. Пленки меди и серебра толщиной  $\sim 2000 \text{ \AA}$ , нанесенные испарением, уменьшают скорость ползучести монокристаллов цинка.

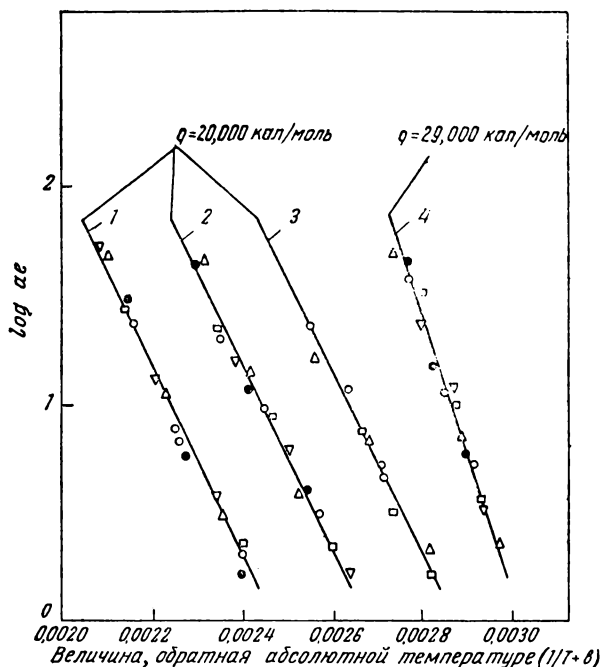


Рис. 17. Изменение скорости ползучести в зависимости от температуры для поликристаллических и монокристаллических образцов цинка с медной пленкой и без нее [39]:

$\epsilon$  — скорость ползучести;  $a$  и  $b$  — постоянные; 1 — поликристаллические образцы без покрытия; 2 — поликристаллические образцы с медным покрытием; 3 — монокристаллы без покрытия; 4 — монокристаллы с покрытием

Авторы обнаружили, что сразу после нанесения пленок наблюдается незначительный эффект упрочнения, однако спустя несколько дней происходит уже значительное упрочнение монокристаллов. Медные пленки, нанесенные на монокристаллы цинка в процессе испытания на ползучесть, снижают скорость ползучести в зависимости от толщины пленки. Такое влияние пленок на процесс ползучести может быть объяснено исходя из предположения, что медное покрытие воспринимает часть нагрузки.

Коффин и Вейман [42] провели количественное исследование влияния состояния поверхности на ползучесть монокристаллов

цинка при постоянной нагрузке. На основании анализа кривых ползучести, полученных для монокристаллов цинка, не покрытых и покрытых окисной пленкой, они сделали вывод, что упрочнение монокристаллов при наличии непрерывной окисной пленки наблюдается только при небольших нагрузках. При появлении в такой пленке трещин металл ползет с обычной скоростью. По мнению авторов, эти факты подтверждают теорию о том, что окисная пленка снижает нагрузку на металл, принимая часть ее на себя. Однако эти факты могут быть объяснены, исходя и из того, что в растрескавшейся пленке облегчается перемещение дислокаций.

Для определения механизма упрочнения металлов за счет поверхностной пленки, Миттгер и Рид [43] изучали влияние различных пленок на ползучесть монокристаллов кадмия. Особое внимание уделялось влиянию толщины пленок и динамическому эффекту. Были исследованы гидроокисные пленки, а также пленки из синтетических пластмасс, формвара и вулкалока. Испытание на ползучесть было выбрано из-за чувствительности этого метода испытания к различным факторам. Скорость ползучести была принята порядка  $0,01/\text{ч}$  при деформации, равной  $\sim 0,01$ . На основании полученных данных и теоретических соображений авторы высказали предположение, что ни блокировка поверхностных источников дислокаций, ни упругое отталкивание дислокаций гидроокисной пленкой, ни наличие макроскопических напряжений, связанных с гидроокисной пленкой, не объясняют наблюдаемый эффект упрочнения.

Авторы полагают, что полученные ими результаты можно объяснить исходя из примитивной механической модели, хотя в этом случае эффект упрочнения не должен изменяться по линейному закону в зависимости от толщины пленки или зависеть от ориентации монокристаллов и скорости деформации. Эта механическая модель предполагает, что в результате релаксации касательных напряжений в активных плоскостях скольжения в металле нагрузка передается на пленку до тех пор, пока последняя не начнет деформироваться и не создадутся условия для осуществления скольжения. Авторы предполагают существование взаимодействия между дислокациями и пленкой. Такой механизм феноменологически эквивалентен примитивной механической модели при малых скоростях деформации. Это согласуется с наблюдаемым в некоторых случаях относительно небольшим динамическим эффектом при испытании образцов с более толстой ( $600 \text{ \AA}$ ) гидроокисной пленкой.

Большинство рассмотренных выше исследований выполнялось на монокристаллах или поликристаллических образцах чистых металлов или однофазных сплавов. Эффект упрочнения наблюдался также и у более сложных сплавов при нанесении на них твердых поверхностных пленок. Так, например, Касилль



и Гаррисон [44] сообщают, что сопротивление ползучести сплавов никеля с 20% Сг при 1080° значительно повышается в результате нанесения керамического покрытия.

Кассиль, Ричмонд и Тайге [45] испытывали также на ползучесть при разных температурах и напряжениях хромо-никелевые сплавы, покрытые керамикой. При покрытии  $\text{SeO}_2$  с фриттой скорость ползучести плоских образцов при 1080° и напряжении в 0,4 кг/мм<sup>2</sup> снизилась на 50%. Однако при испытании на ползучесть при 980° и напряжении в 1,54 кг/мм<sup>2</sup> эмалевые покрытия оказываются вредными.

### *Внутреннее трение и необычный эффект последствия*

Шапиро и Рид [46] определяли внутреннее трение не покрытых и покрытых окисной пленкой монокристаллов кадмия методом составного кварцевого осциллятора. Окисную пленку наносили, погружая монокристаллы кадмия в раствор азотно-кислого кадмия. Авторы установили, что окисная пленка вызывает значительно более быстрое повышение внутреннего трения с увеличением амплитуды колебаний, особенно в том диапазоне амплитуд, в котором обычно при испытании наблюдается повышение внутреннего трения. После удаления пленки и повторного испытания монокристалла были получены такие же значения внутреннего трения, как и до окисления. Шапиро и Рид указывают, что эти результаты не позволяют объяснить влияние окисной пленки на пластические свойства противодействием образованию дислокаций на поверхности образца.

Баррет [47] впервые обнаружил необычный эффект последствия в металлах. Хорошо известно, что металлическая проволока, подвергнутая пластической деформации кручением, раскручивается с такой скоростью, что за равные промежутки времени (в логарифмическом масштабе) осуществляется равная деформация. Баррет показал, что такое явление имеет место при кручении монокристаллических и поликристаллических проволок железа и цинка, как покрытых окисной пленкой, так и свежезачищенных. Однако, если в процессе последствия внезапно подействовать на покрытую окисной пленкой проволоку, которая была предварительно пластически деформирована кручением, каким-нибудь травителем, то вместо обычного эффекта последствия наблюдается необычайное кратковременное явление: проволока закручивается вместо того, чтобы раскручиваться (рис. 18).

Аналогичные результаты были получены для поликристаллических цинковых проволок и проволок из обезуглероженной мягкой стали. Наблюдаемый кратковременный переход от раскручивания к закручиванию может быть предсказан, если признать, что плотно пристающая окисная пленка является препятствием движению дислокаций. Во время скручивания

проволоки дислокации накапливаются под поверхностью раздела окись — металл. В результате действия кислоты дислокации выходят на поверхность. После осуществления кратковременного эффекта закручивания вновь наблюдается обычный эффект последствия (т. е. проволока раскручивается), который осуществляется уже с меньшей скоростью и может быть также объяснен освобождением скопившихся под поверхностью дислокаций. Последующие исследования показали общий характер наблюдаемого ненормального эффекта упругого последствия.

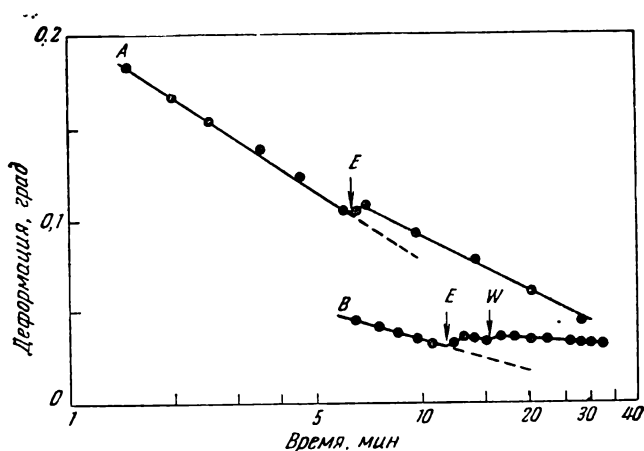


Рис. 18. Кривые последствия монокристаллов цинка с окисной пленкой, подвергнутых предварительной пластической деформации кручением. В точке *E* вода заменялась травителем, который оказывал действие до конца испытания (кривая *A*) или в точке *W* травитель опять заменялся водой (кривая *B*) [47]

В этих работах были подробно рассмотрены факторы, влияющие на это явление.

Баррет [48] исследовал поликристаллическую проволоку кадмия, с окисными пленками на поверхности, полученными анодированием или другим способом; проволока была предварительно пластически деформирована кручением. Баррет обнаружил также ненормальное закручивание (аналогичное наблюдавшемуся раньше в опытах с железной и медной проволоками) при удалении пленки с поверхности травлением. В этом исследовании опыты проводились с такой точностью, что можно было обнаружить влияние пленок, образующихся на воздухе при комнатной температуре за какие-нибудь доли часа. Эти окисные пленки продолжали оказывать свое влияние даже после того, как проволока подвергалась умеренной пластической деформации. Предварительная холодная деформация увеличивает ско-

рость раскручивания при обычном последствии. При более разбавленном травителе кратковременный ненормальный эффект последствия протекает медленнее. Контрольные испытания показали, что это явление не связано с тепловыми колебаниями.

Идельсон и Робертсон [49] также исследовали влияние поверхностной окисной пленки на релаксацию поликристаллических проволок кадмия после кручения. Они рассмотрели влияние таких факторов, как металлургические особенности производства металла, состояние пленки и время. Им удалось доказать воспроизводимость ненормального эффекта последствия и установить, что этот эффект зависит непосредственно от присутствия пленки и ее упругих свойств. Авторы дали два объяснения наблюдаемому эффекту: одно, исходя из двухкомпонентной механической модели, другое — на основании представлений о создании препятствий движению дислокаций.

Дополнительные данные, подтверждающие, что ненормальный эффект последствия связан с созданием барьеров на пути движения дислокаций, были получены Ченом [50]. Он наблюдал непосредственно под микроскопом образование полос скольжения в предварительно деформированных монокристаллах алюминия высокой чистоты при удалении окисной пленки.

Кохардт [51] наблюдал ненормальный эффект последствия при нагреве подвергнутых кручению металлических проволок. Отожженные поликристаллические проволоки алюминия, меди, серебра и никрома закручивались в атмосфере гелия на угол, соответствующий поверхностной сдвиговой деформации в 2%. Затем проволоки освобождались и при комнатной температуре наблюдался обычный эффект последствия. Спустя 20 мин проволоки быстро нагревали до температур от 300 до 700°, пропуская электрический ток. При комнатной температуре все проволоки раскручивались. При повышенных температурах алюминиевая проволока продолжала раскручиваться, но с большей скоростью; серебряная и медная проволоки начали закручиваться, причем серебряная проволока закручивалась более интенсивно. Нихромовая проволока сначала стала закручиваться, а затем после довольно большой деформации снова начала раскручиваться. Кохардт (как и предыдущие исследователи) объяснил полученные результаты образованием скоплений дислокаций под окисной пленкой вблизи поверхности в результате пластической деформации. При нагреве металла снижается напряжение, необходимое для прорыва дислокаций через окисную пленку. После прорыва дислокаций проволока должна опять закручиваться, что и наблюдалось в случае меди и серебра. Кохардт предположил, что поведение алюминия (который продолжал раскручиваться) вызвано наличием плотно пристающей окисной пленки. Сложное поведение никрома осталось необъясненным.

## *Общая пластичность и прочность*

Некоторые исследователи изучали влияние поверхностных пленок на общую пластичность, прочность и пластическую деформацию металлов и сплавов. Логан [52] исследовал влияние хромового покрытия на свойства стали SAE 4130 (0,3% С и 1% Cr) при испытании на ударное растяжение, изгиб и раздавливание. Он установил, что покрытие хромом существенно снижает относительное удлинение, истинное напряжение в начале разрушения и отношение исходной поперечной площади образца к площади в момент начала разрушения. Эти свойства снижаются с увеличением толщины покрытия. В другом исследовании, проведенном Кеннеди [53], изучалось влияние кадмиевого покрытия на поведение стали SAE 4340 (0,4% С и 8% Cr) при повышенных температурах и наличии концентраторов напряжения.

Мориссет [54] обобщил имеющиеся данные по влиянию покрытия хрома на свойства стали. Особое внимание было уделено структуре покрытия и влиянию технологии процесса осаждения хрома на механические свойства стали.

Форм и Болдуин [55] исследовали влияние хрупкого поверхностного слоя на свойства пластичных металлов на примере окисленного иодидного титана высокой чистоты, азотированной нержавеющей стали марки AISI 303, охрупченной водородом рафинированной меди, покрытой хромом меди, цементованной углеродистой стали марки SAE 1020 (0,2% С) и поверхностно закаленной после индукционного нагрева стали марки SAE 4340 (0,4% С и 3% Cr). Из полученных данных следует, что хрупкий поверхностный слой на пластичном материале по существу эквивалентен «потенциальному» надрезу. Эта точка зрения подтверждается следующими фактами:

1. У всех исследованных металлов с хрупким поверхностным слоем при испытании на растяжение наблюдалось преждевременное его растрескивание. Образующиеся трещины создают на образце кольцевой надрез несмотря на то, что распространение трещин с поверхности в глубь образца происходит на более поздней стадии испытания.

2. Пластичность металла с хрупким поверхностным слоем изменяется в зависимости от толщины слоя почти таким же образом, как и от глубины надреза в отсутствие хрупкого поверхностного слоя. Такая аналогия имеет место у металлов как чувствительных, так и нечувствительных к надрезу.

Форм и Болдуин [55] указывают, что приведенное выше простое объяснение влияния хрупкого поверхностного слоя на пластичную сердцевину (с точки зрения поведения основного металла при испытании его на растяжение при наличии надреза) может усложниться, если принять во внимание другие факторы. Например, некоторые гальванические покрытия настолько хрупки,

что могут преждевременно разрушаться при испытании на растяжение. Другие же покрытия обладают настолько слабым сцеплением с основным металлом, что отслаиваются раньше, чем образуется надрез в основном металле. Кроме того, в процессе создания охрупченного поверхностного слоя возникают остаточные напряжения, которые могут привести к тому, что вокруг образующейся (при испытании на растяжение металлов с хрупким поверхностным слоем) трещины возникнет иное напряженное состояние, чем у надреза, полученного механической обработкой. Таким образом, влияние поверхностного слоя в значительной степени зависит от типа и свойств покрытия или от условий обработки поверхности.

### *Влияние поверхностной пленки на усталостную прочность*

Вероятно, ни одно исследование, посвященное проблеме усталости, не может так помочь пониманию механизма этого явления и содействовать предотвращению усталостных разрушений, как работы, в которых изучалось влияние состояния поверхности. За последние годы особое внимание уделялось изучению деформации в процессе усталости и механизма зарождения и распространения трещин. Было получено много интересных данных по проблеме усталости металлов. Однако относительно мало внимания уделялось влиянию поверхностных пленок на усталость металлов. По этому вопросу имеется ограниченное количество работ, проводившихся главным образом с прикладной целью. В общем окисная или металлическая поверхностная пленка может вызывать повышение усталостной прочности или долговечности в том случае, если покрытие обладает более высокой прочностью или твердостью по сравнению с основным металлом и не отличается чрезмерной хрупкостью. Повышенная хрупкость может привести к преждевременному образованию трещин в покрытии, в результате чего возникает концентрация напряжений, способствующая ускоренному разрушению.

Усталостная прочность анодированных алюминиевых сплавов изучалась в работах [56—59]. Было установлено, что наличие твердой анодированной пленки снижает усталостную прочность одного из сплавов более чем на 50%, тогда как пленка, полученная анодированием в хромовой кислоте, повышает усталостную прочность и долговечность сплавов. При испытании на усталость при изгибе [60] было установлено, что анодированное покрытие значительно снизило усталостную прочность одного из алюминиевых сплавов.

Исследование влияния покрытий на свойства армко-железа [61] показало, что керамические покрытия повышают усталостную прочность и долговечность металла при напряжениях выше предела выносливости. В другой работе [62] исследовались по-

крытые керамикой нержавеющие стали. Было изучено также влияние неорганического покрытия на усталостную прочность свинцовых сплавов [63].

Одним из обычных методов улучшения состояния поверхности является нанесение гальванических покрытий. Наиболее широко распространенными процессами являются хромирование стали и алюминия и анодирование алюминия; более редко производится покрытие стали оловом и цинком. В работах [64—68] изучалось влияние хромирования на усталостную прочность стали. Результаты определяются, по-видимому, рядом факторов, включающих скорость осаждения хрома, толщину слоя и режим термической обработки после нанесения слоя. В общем хромирование снижает предел выносливости; отношение предела выносливости к пределу прочности уменьшается с увеличением твердости стали. Покрытие должно быть тонким и после нанесения слоя хрома необходимо проводить термическую обработку. Основным вопросом, который должен быть изучен, является определение роли величины и характера остаточных напряжений, создающихся в покрытии.

Влияние кадмиевого покрытия на усталостную прочность стали мало изучено. Однако по данным немногочисленных исследований [69—72] кадмирование не приводит к значительному снижению предела выносливости. Горячее цинкование, по-видимому, существенно влияет на предел выносливости стали, тогда как цинковое покрытие, нанесенное электролитическим путем, не оказывает вредного влияния.

Имеется мало данных по влиянию хромирования на свойства алюминия. Бирволд [73] сообщает результаты испытания на усталость при круговом изгибе с постоянным моментом образцов дуралюмина, протравленных и покрытых толстым слоем хрома. Было показано, что травление снижает усталостную прочность на 15%, которая восстанавливается после нанесения хромового покрытия толщиной 0,08 мм. В другой работе [74] были проведены статические испытания и испытания на усталость материалов, применяемых в самолетостроении, покрытых хромом и никелем. Во всех случаях, за исключением полированного никелевого покрытия, при испытании на воздухе наблюдалось снижение усталостной прочности.

Плакирование снижает долговечность алюминия, так как внешняя оболочка обычно изготавливается из материала менее прочного, по сравнению с сердцевиной. Хотя плакирующий материал составляет небольшую долю от общей толщины листа, он оказывает существенное влияние на долговечность. Брик и Филлипс [75] показали, что плакирование снижает долговечность примерно на 35%. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [76—79].

Сузуки [80] изучал фигуры деформации, образующиеся на поверхности медного покрытия при испытании на усталость. По-

крытие наносилось электролитически на медные сплавы. Основное внимание уделялось изучению фигур деформации, создаваемых образующимися на поверхности образца точками, расположению этих точек и величине максимального критического напряжения сдвига. Влияние покрытия на усталостную прочность, очевидно, не исследовалось.

Литература по коррозионной усталости и влиянию жидких металлических сред настолько обширна, что не может быть рассмотрена в небольшом обзоре.

Из краткого обзора работ по влиянию твердых поверхностных пленок на усталость металлов следует, что имеется очень немного фундаментальных исследований, специально посвященных влиянию окисных и металлических пленок. Между тем проблема эта заслуживает внимания вследствие большой практической важности и научного интереса.

---

## ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ЭЛЕКТРОЛИТЫ

### *Основные теоретические предпосылки*

Химическое и физическое состояние поверхности имеет важное значение при рассмотрении влияния поверхностно активных веществ и электролитов на механические свойства материалов. Однако этот вопрос не может быть рассмотрен достаточно полно в нашем обзоре; здесь будут освещены лишь некоторые наиболее важные стороны этой проблемы.

Так как поверхность сжимается самопроизвольно и при этом происходит выделение свободной энергии, то для растяжения поверхности необходимо произвести работу. При решении вопросов, связанных с поверхностными явлениями, почти всегда вместо свободной энергии рассматривают гипотетическое натяжение. Принимают, что это натяжение действует во всех направлениях параллельно поверхности и равно свободной поверхностной энергии. Такое поверхностное натяжение имеет ту же размерность, что и поверхностная энергия (*масса/время*). Работа, затрачиваемая при растяжении  $1 \text{ см}^2$  поверхности (натяжение такой поверхности равно  $\gamma \text{ дин/см}$ ), составляет  $\gamma \text{ эрг/см}^2$  и равна свободной поверхностной энергии. Гиббс [81] указывает, что в твердых телах поверхностное натяжение и поверхностное напряжение являются разными понятиями. Поверхностное напряжение характеризует работу, которую необходимо затратить для деформации поверхности, а поверхностное натяжение — работу, которую необходимо затратить для создания новой поверхности. Будут ли эти две величины различаться в числовом выражении, зависит от статистической механики распределения атомов или молекул на поверхности [82]. В общем поверхностное напряжение и поверхностное натяжение одинаковы у жидких тел и отличаются друг от друга у твердых. Орован [83] приводит простые доводы в пользу того, что у гомеоплярного кристалла поверхностное напряжение может быть скорее сжимающим, чем растягивающим, в то время как расчеты, проведенные Ленардом-Джонсом и Дентом [84], показывают, что у ионных кристаллов типа каменной соли поверхность находится в растянутом состоянии. Шуттельворс [85] произвел более точный расчет для кристаллов инертных газов и щелочных галлоидов и показал,



что величина поверхностного напряжения (хотя его знак точно не известен) значительно отличается от величины поверхностной энергии. Этот вывод, подтверждающий различие между поверхностным напряжением и поверхностным натяжением, весьма важен, так как многие исследователи, изучающие поверхностные явления в твердых телах, полагают, что они должны быть равны. Вопрос еще более усложняется, если учесть наличие дислокаций или заблокированных групп дислокаций у поверхности. В этом случае имеет место локальная концентрация поверхност-

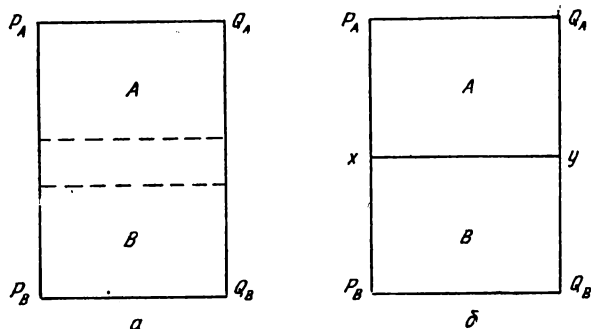


Рис. 19. Схема Гиббса для определения «поверхностного избытка» [81]

ных напряжений в участках атомного масштаба. Кроме того, вследствие влияния дислокаций, располагающихся под поверхностью (на глубине, равной по меньшей мере среднему расстоянию между дислокациями) возникают еще дополнительные квазиповерхностные напряжения. Напряжения распространяются еще дальше в глубь кристалла, если имеются заблокированные группы дислокаций.

Изменение концентрации одного из компонентов в растворе или в газовой смеси у поверхности называется адсорбцией. Адсорбция считается положительной, когда концентрация одного из компонентов на поверхности увеличивается, и отрицательной при уменьшении концентрации компонента.

Для случая растворов Гиббс [81] определяет явление адсорбции или «поверхностного избытка» как процесс, в результате которого общее содержание одного из компонентов в фактически существующей системе превышает его содержание в идеальной системе. В фактически существующей системе [рис. 19, а] горизонтальные пунктирные линии обозначают (примерно) пределы существования переходной области между фазами А и В. Линия, перпендикулярная плоскости, вращается таким образом, что в результате создается объем с площадью поперечного сечения А, перпендикулярной поверхности. Объем ограничивается плоскостями  $P_A Q_A$  и  $P_B Q_B$ , параллельными физической поверхности,

которые проводятся в точке, где состав каждой фазы становится таким же, как и в центре. В этом объеме будет содержаться определенное количество каждого компонента. В идеальной системе (рис. 19, б) фазы разделены математической плоскостью  $xу$ , параллельной физической поверхности; состав обеих фаз остается абсолютно неизменным вплоть до поверхности раздела. Количество каждого компонента в идеальной системе зависит от положения поверхности  $XУ$ .

Гиббс, исходя из термодинамических свойств этой системы, вывел следующее уравнение:

$$d\gamma = SdT - F_1d\mu_1 - F_2d\mu_2 \dots - F_id\mu_i, \quad (1)$$

где  $S$  — энтропия;

$F_i$  — поверхностный избыток компонента  $i$ ;

$\mu_i$  — химический потенциал.

Для системы, состоящей из двух компонентов (растворителя и растворяющегося вещества), при постоянной температуре

$$d_\gamma = -F_1d\mu_1 - F_2d\mu_2, \quad (2)$$

если поверхность  $XУ$  располагается таким образом, что избытка первого компонента нет

$$d_\gamma = -F_2d\mu_2. \quad (3)$$

Обозначим коэффициент активности второго компонента через  $f_2$ , а его молярную концентрацию через  $N_2$ , тогда

$$d_\gamma = -RTF_2d \ln f_2N_2, \quad (4)$$

где

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_iN_i. \quad (5)$$

Уравнение (4) может быть переписано следующим образом:

$$F_2 = - \frac{f_2N_2}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial (f_2N_2)}. \quad (6)$$

Для идеальных и разбавленных растворов, когда их концентрация пропорциональна молярной концентрации и  $f_2 = 1$

$$F_2 = - \frac{C_2 \partial \gamma}{RT \partial C_2}. \quad (7)$$

Способность жидкости смачивать поверхность может характеризоваться углом контакта  $\theta$  (рис. 20). При  $\theta = 0$  твердое тело смачивается полностью, при  $\theta$ , равном какому-нибудь определенному значению, твердое тело смачивается частично. Угол контакта может быть измерен сквозь жидкость путем конвекции. По Самнеру [86] зависимость между углом контакта и поверхностным натяжением выражается следующим уравнением:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta, \quad (8)$$

где  $S$ ,  $V$  и  $L$  твердая, газообразная и жидкая фазы.

Дапре [87] показал, что обратимая работа сцепления  $W_A$  жидкой и твердой фаз связана со свободной поверхностной энергией следующим выражением:

$$W_A = \gamma_{S^0} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}, \quad (9)$$

где  $\gamma_{S^0}$  — свободная энергия на поверхности раздела твердая фаза — вакуум.

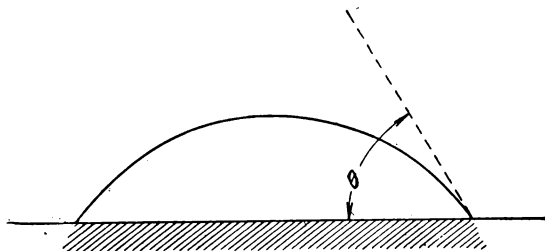


Рис. 20. Метод определения угла контакта

Обратимая работа сцепления жидкости —  $W_C$  равна

$$W_C = 2\gamma_{LV}. \quad (10)$$

Сопоставляя уравнения (8) и (9), получим

$$W_A = (\gamma_{S^0} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV}(1 + \cos \theta), \quad (11)$$

где выражение  $\gamma_{S^0} - \gamma_{SV}$  характеризует уменьшение свободной энергии при помещении твердого тела в насыщенный пар жидкости.

Купер и Наталль [88] определили условия растекания жидкости  $b$  по твердому (или жидкому) телу  $a$ :

для случая растекания  $S > 0$ ;

для случая отсутствия растекания  $S \leq 0$ ,

где

$$S = \gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{ab}), \quad (12)$$

а также

$$S = W_A - W_C \quad (13)$$

или

$$S = \partial F / \partial \sigma,$$

где  $F$  — свободная энергия системы;

$\sigma$  — площадь поверхности.

Сопоставляя уравнения (9), (10) и (13) получим:

$$S = - \frac{\partial F}{\partial \sigma} = \gamma_{S^0} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}. \quad (14)$$

Многие исследователи объясняют влияние поверхностно активных веществ проникновением жидкости в мельчайшие трещины или капилляры. Такая трактовка вопроса основывается на раз-

нице в давлении  $\Delta P$  поперек мениска в трубке радиусом  $r$  и на его связи с углом контакта  $\theta_A$ :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}. \quad (15)$$

Для случая, когда материал смачивается полностью ( $\cos \theta = 1$ ),

$$\Delta P_{\text{макс}} = \frac{2\gamma}{r}. \quad (16)$$

В случае небольших капилляров, или микротрещин  $\Delta P$  может быть очень большим.

При погружении металла в среду, содержащую органические молекулы с полярными группами, вначале происходит притяжение молекул к поверхности так называемыми «силами зеркального изображения», а затем — химическое взаимодействие молекул с поверхностными атомами адсорбирующего металла. Дабрисэй [89] и Праттон [90] установили, что жирные кислоты взаимодействуют со многими металлами, образуя соли, но только после образования окиси металла.

Тайнгль [91] показал, что для образования солей металла необходимо также присутствие воды.

Недавно Смит с сотрудниками [92, 93, 94] установили, что чистые, сухие, свободные от окиси металлы могут реагировать с жирными кислотами при обычной температуре, образуя пленки мыла металлов, но только при наличии свежееобразованной после резки или шабрения поверхности. Такая механически активированная поверхность сохраняется недолго и быстро исчезает, а реакция не происходит на старой поверхности. Авторы связывают это явление с эффектом Крамера [95, 96]. Эффект этот связан с особым свойством свежееобразованной металлической поверхности; у такой поверхности работа выхода электрона при комнатной температуре значительно ниже, чем у старой. Крамер показал, что такие электроны могут быть определены с помощью видоизмененного счетчика Гейгера. Энергия подобного электрона оценивается примерно в четыре электронавольта. Этой энергии вполне достаточно для осуществления реакции между стеариновой кислотой и медью с образованием стеарата меди. Свободная энергия этой реакции равна 46,86 ккал/моль и поскольку каждый электрональт эквивалентен 23 ккал/моль, то вполне достаточно энергии для осуществления этой реакции.

Скорость образования пленок мыла металлов на их поверхности не всегда бывает большой, поэтому во многих случаях не образуется сплошного мономолекулярного слоя. Доби и Монке [97] показали, что при обычных температурах только четвертая часть молекул в адсорбированном медью мономолекулярном слое стеариновой кислоты связана химически с поверхностью. Однако Смит с сотрудниками установил, что нормальная нона-

декановая кислота, выделяющаяся в растворах циклогексана, взаимодействует со свежееобразованными после резки поверхностями меди, свинца, алюминия и магния и образует сплошную мономолекулярную пленку.

Цисман с сотрудниками [98] обнаружили, что во многих случаях, когда время погружения металла мало, образуются смешанные пленки, состоящие из растворителя и мыла жирной кислоты. Для того чтобы на поверхности металла, погруженного в раствор гексадекана, образовался сплошной мономолекулярный слой докосиламина ( $C_{22}H_{45}NH_2$ ), необходима выдержка в течение 20 час.

### *Влияние поверхностно активных веществ*

Давно известно, что поверхностные пленки или двойные электрические слои изменяют поверхностную энергию жидких и твердых тел. Поэтому вполне вероятно, что такие пленки влияют и на механические свойства твердых тел. Это явление было подробно изучено в Советском Союзе Ребиндером и его сотрудниками на монокристаллах и поликристаллических образцах металлов и неметаллов. Термин «эффект Ребиндера» означает, что при погружении твердых тел (с окисной пленкой и без нее) в раствор некоторых полярных веществ (называемых поверхностно активными веществами), например олеиновой кислоты или цетилового спирта, происходит изменение механических свойств.

Ребиндер в 1926 г. впервые обнаружил влияние подобных поверхностно активных веществ при измерении твердости минералов маятниковым прибором. В дальнейшем [99, 100] было показано, что поверхностно активные вещества влияют и на текучесть металлов. Было установлено, что ползучесть свинцовых, оловянных и медных листов под постоянной нагрузкой при испытании их в углеводородной (парафиновой) ванне, значительно увеличивается при добавлении к ванне небольших количеств поверхностно активных веществ: цетилового спирта, нормального раствора валерьяновой или гентановой кислот, стеариновой, олеиновой, пальмитиновой и церотиновой кислот. Как и в случае неметаллов, степень разупрочнения зависит от концентрации активного вещества и длины активной молекулы. Особый интерес представляет обнаруженная зависимость между изменением механических свойств и концентрацией раствора [100, 102, 103]. На рис. 21 показано изменение ползучести монокристаллов олова в зависимости от концентрации поверхностно активных веществ; в табл. 1 приводятся данные по изменению предела текучести.

Предел текучести с увеличением концентрации раствора сначала уменьшается, а затем вновь повышается. Изменение скорости ползучести с концентрацией также свидетельствует о наличии эффекта разупрочнения.

Таблица 1

Механические свойства	Содержание олеиновой кислоты в вазелиновом масле, %				
	0	0,1	0,2	0,5	1
Предел текучести, $г/мм^2$ . . . . .	250	210	145	180	200
Коэффициент наклепа . . . . .	0,54	0,42	0,11	0,21	0,24
Ширина полосы скольжения, $мк$ . . . . .	52	38	36	8,5	9,5

Примечание. Диаметр кристалла 0,76—0,96 мм;  $41^\circ < \chi_0 < 48^\circ$ ;  $\epsilon = 4,8\%$  мин<sup>-1</sup>

Авторы полагают, что максимум на кривых изменения предела текучести и скорости ползучести в зависимости от концентрации полярных молекул соответствует образованию мономолекулярного слоя. Концентрация раствора, соответствующая макси-

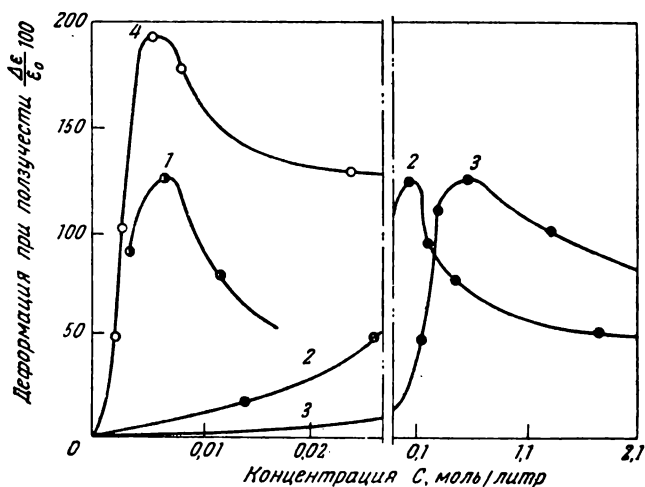


Рис. 21. Ползучесть монокристаллов иода в растворах различных поверхностно активных веществ. Растворитель — октан [6]:

1 — раствор стеариновой кислоты; 2 — раствор каприловой кислоты; 3 — раствор пропионовой кислоты; 4 — раствор олеиновой кислоты

муму, уменьшается с увеличением молекулярного веса гомологических органических веществ в 1,3—1,4 раза для каждой связи —  $CH_2$ . Указывается, что природа растворителя также играет большую роль. Установлена зависимость между степенью снижения сопротивления ползучести и предела текучести и ориентацией монокристаллов. Наибольшее разупрочнение наблюдалось, когда угол  $\chi_0$  был равен  $45^\circ$ .

Лихтман с сотрудниками [103] показали, что интенсивность воздействия поверхностно активных веществ на характеристики течения металлов существенно изменяется в зависимости от температуры и скорости деформации (рис. 22). Они исследовали влияние поверхностно активных веществ на механические свойства монокристаллов олова и свинца. В этих опытах величина адсорбционного эффекта характеризовалась понижением разрушающего напряжения. При  $20^\circ$  максимальный адсорбционный эффект наблюдается при скорости деформации порядка  $250\% \text{ мин}^{-1}$ . При повышении температуры до  $100^\circ$  кривая сме-

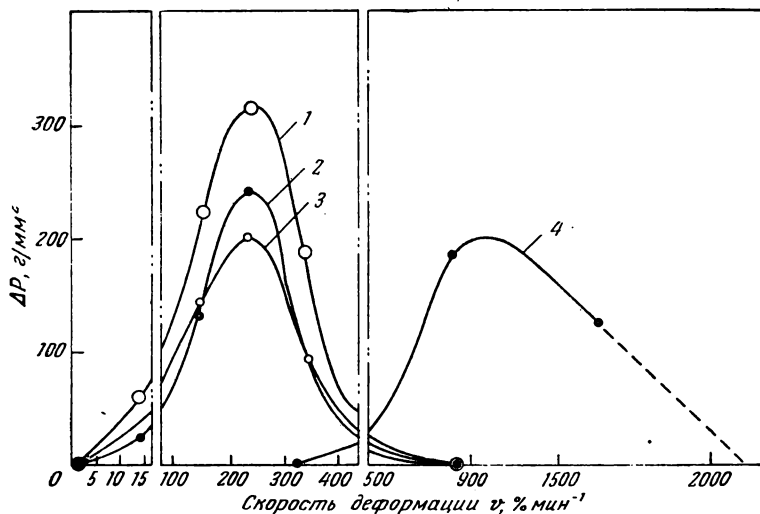


Рис. 22. Изменение величины адсорбционного эффекта, выраженное в понижении разрушающего напряжения ( $\Delta P$ ), в зависимости от скорости деформации и температуры [103]:

1 — олеиновая кислота,  $20^\circ$ ; 2 — пальметиновая кислота,  $20^\circ$ ; 3 — цетиловый спирт,  $20^\circ$ ; 4 — олеиновая кислота,  $100^\circ$

щается и максимальный адсорбционный эффект наблюдается уже при скорости деформации  $1000\% \text{ мин}^{-1}$ . Тип поверхностно активного вещества, по-видимому, не влияет на величину скорости деформации, соответствующей максимальному адсорбционному эффекту. Олеиновая и пальметиновая кислоты и цетиловый спирт дают максимум адсорбционного эффекта для монокристаллов свинца при одной и той же скорости деформации. Для монокристаллов олова максимум адсорбционного эффекта при  $20^\circ$  получается при скорости деформации  $5\% \text{ мин}^{-1}$ , а при  $100^\circ$  максимум адсорбционного эффекта наблюдается при  $500\% \text{ мин}^{-1}$ .

Полученные результаты, по мнению исследователей, свидетельствуют о том, что физическая адсорбция играет важную

роль. В то время как олеиновая и пальмитиновая кислоты могут образовывать химические соединения (олеат и пальмитат свинца), цетиловый спирт не дает никаких соединений. Уменьшение адсорбционного эффекта объясняется изменением характера адсорбции. Предполагается, что при высоких температурах может иметь место химическая адсорбция, в результате чего подвижность адсорбированных молекул уменьшается. В связи с этим количество молекул, способных проникнуть в микротрещины (присутствие которых на поверхности предполагается обязательным), уменьшается.

Влияние поверхности активных веществ на размер полос скольжения в деформированных монокристаллах олова, свинца и алюминия изучалось сотрудниками Ребиндера. Масленников [104], применив метод микрокино съемки (64 кадра в секунду), установил, что в присутствии поверхностно активных веществ образуются весьма тонкие, равномерные полосы скольжения шириной 3—4  $\mu\text{к}$ , тогда как при испытании на воздухе ширина образующихся полос скольжения равна  $\sim 50 \mu\text{к}$ . В результате изучения под электронным микроскопом окисных реплик, полученных с монокристаллов алюминия, деформированных на 75% в парафиновом масле, Масленников показал, что при увеличении от 14000 до 16000 раз ширина полос скольжения, хотя и колеблется в значительных пределах, но не превышает 1000  $\text{\AA}$ . Некоторые полосы скольжения имели ширину менее 200  $\text{\AA}$ . При деформировании образца в ванне, содержащей поверхностно активное вещество, систематический сдвиг по одной октаэдрической системе плоскостей скольжения отсутствует. Исходя из полученных данных, автор предположил, что при осуществлении пластической деформации в среде, содержащей поверхностно активные вещества, скольжение на начальной стадии деформации осуществляется по нескольким системам скольжения. Он обнаружил также наличие микротрещин, ширина которых колебалась от 200 до 1000  $\text{\AA}$ .

Кроме того, были определены и другие свойства монокристаллов цинка и олова [104] и было показано, что при испытании на воздухе и в неполярном парафиновом масле получается один и тот же предел текучести. После добавления к маслу 0,2% олеиновой кислоты, прочность образцов уменьшается вдвое, соответственно скорость ползучести может увеличиться в 5—10 раз. Одновременно увеличивается количество пачек скольжения и уменьшается их ширина, так же как это имело место при испытании на растяжение. Кроме того, оказалось, что при заданной скорости деформации монокристаллы, деформируемые в растворе олеиновой кислоты, обладают меньшей электропроводностью. При снятии нагрузки электропроводность образцов увеличилась до нормального значения. Полагают, что эти данные свидетельствуют о залечивании микротрещин.



Позднее другие исследователи пробовали повторить и объяснить опыты Ребиндера с монокристаллами. Кемслей [105] пытался установить влияние поверхностно активных веществ на предел текучести и электропроводность монокристаллов олова и не обнаружил какого-либо эффекта.

Ребиндер и Лихтман [104] объясняют результаты, полученные Кемслеем, малой скоростью деформации, принятой в его опытах, и загрязненностью парафинового масла.

Другие исследователи также потерпели неудачу при попытке подтвердить влияние поверхностно активных веществ на электропроводность. В то же время влияние поверхностно активных веществ на предел текучести было подтверждено.

Влияние поверхностно активной среды на деформацию и связанное с ней изменение электросопротивления металлических монокристаллов проверялось в работе [107]. Монокристаллы цинка и олова подвергались растяжению с большой скоростью на воздухе и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелине. Было показано, что удлинение монокристаллов, испытанных в поверхностно активном растворе, вдвое превышает удлинение монокристаллов, испытанных на воздухе (независимо от ориентации монокристаллов). Однако при заданной степени деформации электросопротивление монокристаллов не зависит от среды, в которой производилась деформация. Результаты этой работы позволяют предположить, что данные Ребиндера об изменении электросопротивления являются спорными вследствие того, что сравнение электросопротивления, полученного при испытании на воздухе и в активной среде, проводилось, возможно, не при одном и том же удлинении.

### *Влияние электролитов*

Влияние водных растворов, содержащих электролиты, на механические свойства соприкасающихся с ними металлов (при изменении приложенного напряжения или без изменения его) изучалось многими исследователями. Ребиндер и Вестрем [108] первыми показали, что твердость (при измерении ее индентором) и другие механические свойства металлов изменяются под влиянием различных электролитов. Исследователи установили, что твердость таких материалов, как пирит, графит, таллий, цинк, свинец и теллур изменяется в зависимости от падения потенциала на поверхности раздела твердое тело — раствор. Кривые изменения твердости (рис. 23) или растягивающего напряжения при заданной степени деформации в зависимости от приложенного потенциала напоминают электрокапиллярную кривую для поверхности раздела ртуть — электролит. Максимальные значения этих механических свойств получаются при максимальном значении электрокапиллярного эффекта, который наблюдается при

потенциале, соответствующем незаряженной поверхности (но не при нулевом потенциале). Твердость определялась по затуханию амплитуды колебаний маятника, подобного маятнику Герберта.

Электрокапиллярный эффект может быть измерен с помощью прибора, схема которого показана на рис. 24. Длинная трубка *A* с ртутью, вытянутая в капилляр *B*, погружена в водный раствор. В результате поверхностного натяжения в капиллярной трубке появляется поверхность раздела. Разница между верхним и нижним уровнями ртути является мерой поверхностного натяжения на поверхности раздела. При приложении напряжения между слоем ртути *C* и столбом ртути *D* происходит изменение поверхностного натяжения. Величина, на которую столб ртути

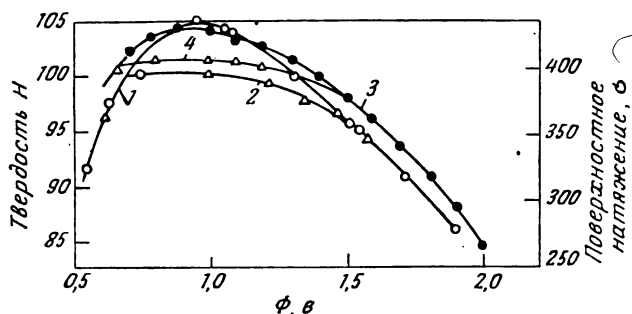


Рис. 23. Изменение твердости *H* и поверхностного натяжения  $\sigma$  таллия в зависимости от величины падения потенциала  $\Phi$  [108]:

1 — твердость в 1-н. растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 — твердость в том же растворе с добавкой изоамилового спирта (0,185 моль/л); 3 — поверхностное натяжение амальгамы таллия (41,5% Тl) в 1-н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 — поверхностное натяжение амальгамы таллия в том же растворе с добавкой изоамилового спирта (0,175 моль/л)

должен переместиться для того, чтобы уровень ртути в капиллярной трубке вернулся в исходное состояние, характеризует изменение поверхностного натяжения. Было показано, что если вначале ртуть заряжена положительно по отношению к раствору, а затем она постепенно приобретает все больший отрицательный заряд, то поверхностное натяжение сперва увеличивается, пока не достигнет максимума, а затем начинает падать.

Ниже приводится термодинамическое уравнение электрокапиллярного эффекта, выведенное впервые Липпманом [109]:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_s = -e_s, \quad (17)$$

где  $e_s$  плотность заряда на поверхности раздела, а  $\sigma$  — свободная поверхностная энергия.

Кривые изменения твердости в зависимости от величины падения потенциала (рис. 25) имеют такую же параболическую форму как электрокапиллярная кривая.

Рис. 24. Прибор для измерения электрокапиллярного эффекта

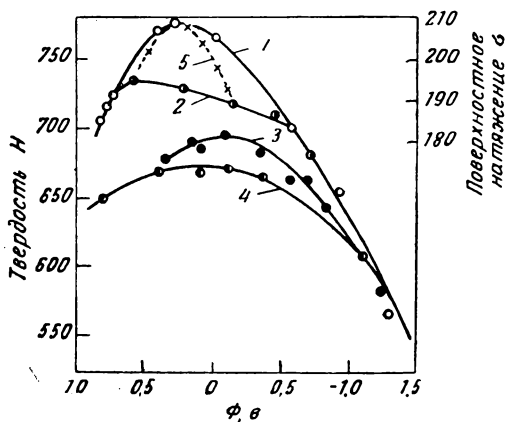
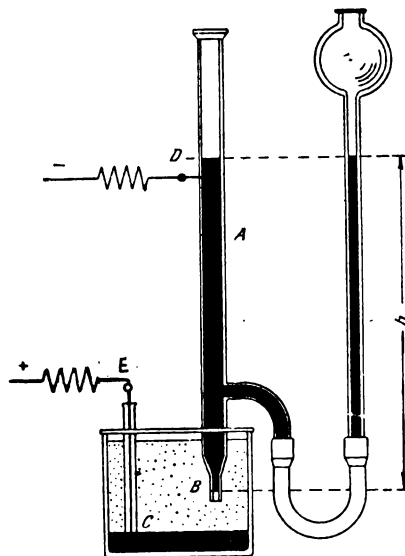


Рис. 25. Изменение твердости и поверхностного натяжения теллура в зависимости от величины падения потенциала [6]:

1 — твердость в 1-н. растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 — твердость в том же растворе с добавкой изоамилового спирта (0,185 моль/л); 3 — твердость в том же растворе с добавкой соли тиокарбаминовой кислоты (0,5 моль/л); 4 — твердость в том же растворе с добавкой пирогаллола (1 моль/л); 5 — поверхностное натяжение расплавленного теллура в расплаве  $\text{KCl} + \text{LiCl}$  при  $550^\circ$

Максимум твердости получается для незаряженной поверхности, у которой

$$\partial\sigma/\partial\Phi = e_s = 0.$$

Добавление поверхностно активных веществ к водному раствору сульфата натрия снижает максимальную твердость. Было

изучено влияние поляризации на твердость теллура в 1-н. растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  (см. рис. 25). Максимум на кривой твердости совпадает с максимумом на кривой поверхностного натяжения для расплавленного теллура. При добавлении изоамилового спирта твердость теллура снижается и максимум на кривой смещается в анодную область.

Электрокапиллярный эффект изучался в дальнейшем при испытании на ползучесть металлических монокристаллов (110). Монокристаллы свинца и олова перед испытанием на ползучесть подвергались катодной поляризации ( $\Phi = 3,5$  в) для восстановления окисной пленки. Кислая среда ( $\text{pH} = 2,8$ ) исклю-

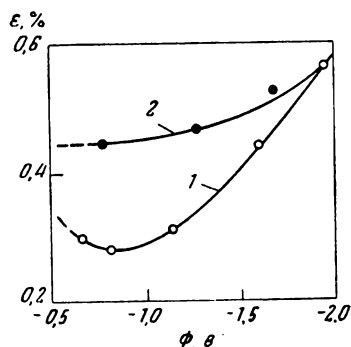


Рис. 26. Электрокапиллярные кривые облегчения деформации ползучести монокристаллов свинца [110]. Испытания проводились в водных растворах:  
1 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1-н.); 2 — 0,1-н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,07$  моль/л  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$

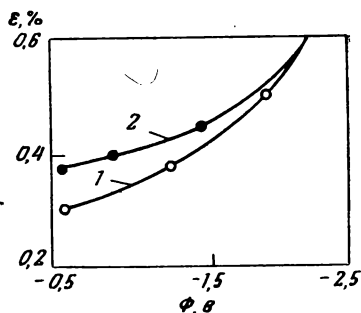


Рис. 27. Электрокапиллярные кривые облегчения деформации ползучести монокристаллов олова [110]. Испытания проводились в водных растворах:  
1 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1-н.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01-н.); 2 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1-н.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01-н.) + 3,3 моль/л  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

чала возможность повторного образования окисных пленок. Монокристаллы испытывались в водных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1-н) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01-н), к которым добавлялся гексадецилбензосульфат натрия ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ). На рис. 26 и 27 показано изменение деформации ( $\epsilon$ ) после растяжения в течение 5 ч. Эти кривые находятся в полном соответствии с электрокапиллярными кривыми твердости и поэтому характеризуются наличием минимума вместо максимума при  $e_s = 0$ . Для исследованных металлов были получены только катодные ветви кривых, так как в анодной области происходит образование окисных пленок. Гексадецилбензосульфат натрия увеличивает скорость ползучести, причем его влияние проявляется наиболее резко в районе минимума. По мере увеличения поляризации, независимо от знака заряда, эффективность влияния органического соединения уменьшается и доходит до 0 при напряжении в  $-1,8$  в для оло-

ва и —2 в для свинца. Ребиндер и Венстрем объясняют полученные ими результаты тем, что процесс адсорбции влияет главным образом на образование микротрещин, а не на разрушение окисных пленок, как это полагают другие исследователи. Они указывают, что в их опытах монокристаллы деформировались в условиях длительной катодной поляризации, что исключает возможность образования окисных пленок. Типичные электрокапиллярные кривые могут быть получены только в отсутствие окисных пленок. Их результаты находятся в полном соответствии с данными работы Пфютценрейтера и Мазинга [111], которые исследовали золото и платину. В то же самое время указывается, что наличие окисных пленок и их толщина могут вызвать значительные изменения в величине адсорбционного эффекта [112].

Влияние электролитов на механические свойства металлов изучалось также Андраде с сотрудниками и другими исследователями. Андраде и Рэндэлл [38, 106] впервые обнаружили, что при погружении монокристалла кадмия в нитрат кадмия скорость ползучести вначале увеличивается, а затем ползучесть быстро прекращается. Для того чтобы пластическое течение началось опять, необходимо приложить вдвое более высокое напряжение. В растворе нитрата цинка упрочнение происходит сразу. Было показано также, что скорость ползучести кадмиевых монокристаллов увеличивается в 20 раз при погружении их в растворы, которые применяются для гальванического покрытия. На поликристаллических проволоках эти явления не наблюдались. В одной из последних работ [106] Андраде указывает, что увеличение скорости ползучести металлов при погружении их в электролит наблюдается только у тех образцов, на которых вначале имелась окисная пленка. Как указывается в других работах [113, 114] влияние электролитов на монокристаллы цинка объясняется разрушением окисной пленки, а в случае наличия нитратного иона — разрушением гидроокисной пленки.

Влияние процессов образования и разрушения пленки на ползучесть монокристаллов кадмия с чистой поверхностью изучалось Филлипсом и Томпсоном [115]. В их опытах монокристаллы кадмия вначале растягивались в дистиллированной воде (точка *A* на рис. 28), после чего добавляли 0,5-н. раствор  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Вскоре после этого скорость деформации снижалась и продолжала уменьшаться до определенной величины (точка *B* на рис. 28). В этот момент нитрат был заменен 2%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость ползучести немедленно стала возрастать. Добавление раствора нитрата кадмия увеличивало скорость ползучести (рис. 29) в том случае, когда монокристалл перед испытанием подвергался анодной обработке, в результате чего на нем образовывалась толстая пленка гидроокиси. Влияние добавки раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (при  $t = 0$ ) на ползучесть кадмиевого монокристалла, предварительно покрытого электролитическим путем

пленкой гидроокиси, иллюстрируется кривой *a*. Через 120 сек скорость деформации увеличилась в 6,3 раза. Последующее взвешивание показало, что толщина пленки уменьшилась. После 147 сек выдержки добавили 2%-ный раствор серной кислоты; скорость ползучести быстро уменьшилась (кривая *б*).

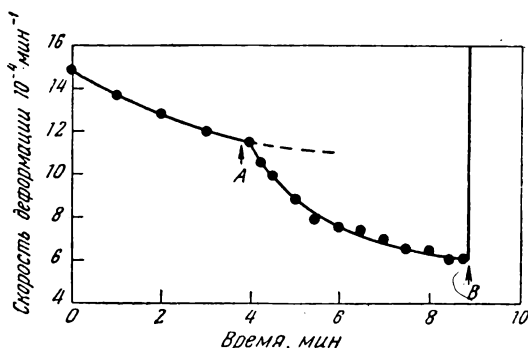


Рис. 28. Влияние процесса образования пленки на ползучесть монокристалла кадмия [115]

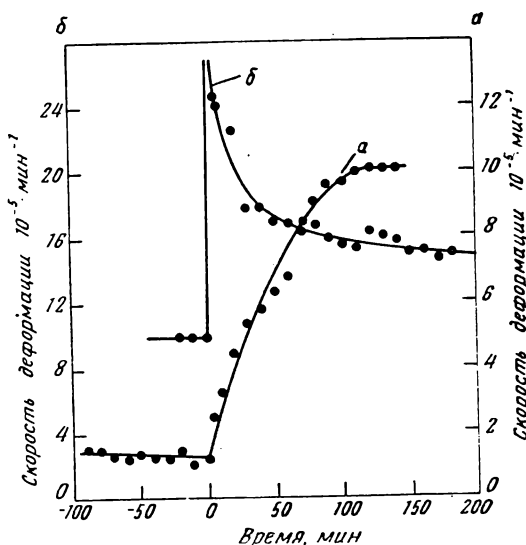


Рис. 29. Влияние раствора нитрата кадмия на ползучесть монокристалла кадмия с пленкой гидроокиси на поверхности [115]

Филлипс и Томпсон [115] заметили, что в момент разрушения тонкой пленки гидроокиси происходит мгновенное расширение образца. Разрушение пленки оказывает, по-видимому, такое же влияние на скорость ползучести, как внезапное небольшое повы-

шение нагрузки. Гидроокисные пленки наносились на монокристаллы кадмия погружением их в воду, содержащую воздух. Монокристаллы испытывались на ползучесть под постоянной нагрузкой в воде, до тех пор пока не устанавливалась постоянная скорость ползучести. Затем монокристаллы подвергались попеременно действию дистиллированной воды или 2%-ного раствора серной кислоты (рис. 30). Каждый раз, заменяя воду кислотой, наблюдали мгновенное расширение (двойные линии, перпендикулярные оси абсцисс на рис. 30); заменяя кислоту водой, наоборот, никакого расширения не наблюдали (линии, перпендикулярные оси абсцисс на рис. 30).

Пфютценрейтер и Мазинг [111] исследовали влияние приложения потенциала на ползучесть различных металлов, по той же

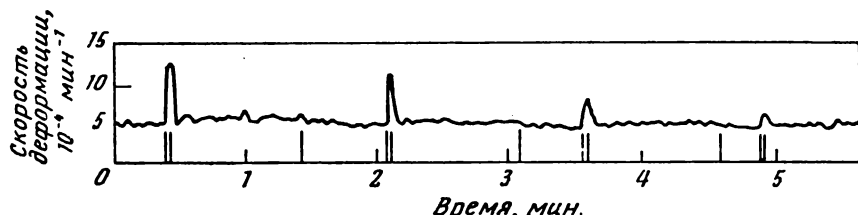


Рис. 30. Кратковременное расширение монокристалла кадмия при погружении его в раствор серной кислоты во время испытания на ползучесть [115]

методике, что и Ребиндер. При испытаниях большого количества монокристаллов свинца, цинка, серебра, золота и платины (растягиваемых равномерно по сечению) они установили, что после того как прибавляют электролит, скорость ползучести меняется. При приложении потенциала между образцом и электролитом получающаяся кривая изменения установившейся скорости ползучести в зависимости от величины потенциала напоминает электрокапиллярную кривую.

Андраде и Рэндэллу [114] удалось показать, что даже без приложения напряжения электролит сам по себе оказывает значительное влияние на механические свойства монокристаллов. Скорость ползучести как монокристаллов цинка, так и монокристаллов кадмия значительно изменялась под воздействием растворов сульфата металла, несмотря на то, что получающиеся данные отличались между собой по величине. Отношение ( $R$ ) скорости течения при погружении образца в электролит к скорости течения при испытании без электролита достигало 9,6; в некоторых случаях величина этого отношения колебалась между 2 и 3,5. При испытании нагрузка повышалась ступенчато (причем каждый раз увеличивалась на небольшую величину) до тех пор, пока не начиналось медленное течение образца; затем после достижения определенной степени деформации добавлялся элек-

тролит. Предварительная деформация свыше 10% не влияет на скорость течения:

Предварительная степень деформации, % . . . . .	0—9	10—24	25—49	50—80
Отношение $R$ . . . . .	1,4	3,3	3,4	3,4
Количество испытаний . . . . .	8	10	16	4

В растворах азотной кислоты различной концентрации (1:500 и 1:50) отношение  $R$  составило 1,6 и 7 соответственно. Вода и пересыщенные растворы цианистого кадмия и иодистого кадмия не влияют на ползучесть монокристаллов кадмия.

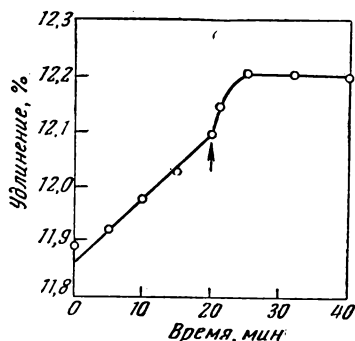


Рис. 31. Ползучесть монокристалла кадмия (угол  $\psi$  равен  $32^\circ$ ) в растворе нитрата кадмия [114]. Стрелка указывает момент погружения образца в раствор нитрата кадмия

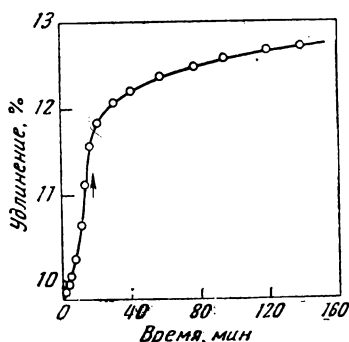


Рис. 32. Ползучесть монокристалла кадмия (угол  $\psi$  равен  $48^\circ$ ) в растворе нитрата цинка [114]. Стрелка указывает момент погружения образца в раствор нитрата цинка

Поведение монокристаллов кадмия при испытании на ползучесть в растворе азотнокислого кадмия отличается в некотором отношении от их поведения в растворе сернокислого кадмия. Даже если скорость ползучести монокристалла немедленно увеличивается при погружении его в раствор азотнокислого кадмия (также как и в растворе сульфата кадмия), то после пятиминутной выдержки течение образца почти совершенно прекращается (рис. 31). Азотнокислый цинк не вызывает начального увеличения скорости ползучести кадмия (рис. 32). Наблюдается непрерывное уменьшение скорости ползучести. По-видимому, ион кадмия действует на окисную пленку, имеющуюся на поверхности кадмиевых монокристаллов, таким образом, что ослабляет ее влияние; однако ион цинка не оказывает такого действия [114]. Нитратные ионы наслаиваются сверху на поверхностную окисную или гидроокисную пленку, в результате чего увеличивается сопротивление течению и повышается критическое напряжение сдвига.



## Исследование механизма разупрочнения

Одним из основных вопросов, возникших на ранней стадии исследования влияния электролитов и поверхностно активных веществ на механические свойства, является вопрос о механизме, вызывающем снижение прочностных характеристик. Поскольку поверхностные пленки (полученные в результате химической реакции или электролитическим путем) повышают прочность монокристаллов, то некоторые исследователи полагают, что уменьшение прочности происходит вследствие разрушения этих пленок. Решение вопроса затруднено тем, что на всех металлах, за исключением золота, на воздухе обычно образуется окисная пленка. Тот факт, что получить образцы, не имеющие поверхностных пленок, не удается, не позволяет установить, соответствуют ли прочностные характеристики металла, определенные при испытании в электролите или поверхностно активной среде, прочностным свойствам металла, у которого поверхностный слой не оказывает сопротивления движению дислокаций. Не вызывает сомнения, что разрушение поверхностной пленки само по себе должно приводить к снижению прочности монокристаллов.

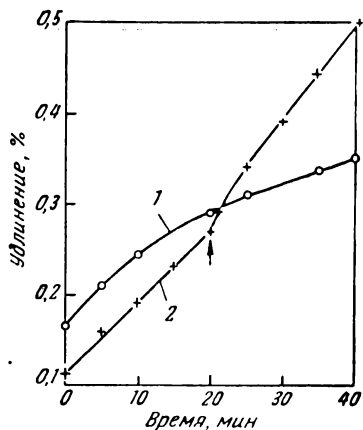


Рис. 33. Кривые ползучести монокристаллов кадмия (угол  $\Phi$  равен  $22^\circ$ ), очищенных от поверхностной пленки (1) и с обычной поверхностью (2). Стрелка указывает момент, когда в испытательную камеру вводился электролит [114]

Была сделана попытка [114] получить данные, которые позволили бы ответить на этот вопрос. Монокристаллы кадмия очищались от поверхностной окисной пленки путем нагрева в вакууме при давлении  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст. [116]. В результате такой обработки поверхность монокристаллов получалась не гладкой. При испытании на ползучесть в растворе сульфата кадмия образцов, которые не подвергались нагреву в вакууме, отношение скоростей течения ( $R$ ) получилось равным 1,5. У образцов, очищенных от окисной пленки, никакого изменения скорости ползучести не наблюдалось (рис. 33). Необходимо указать, что после введения сульфата кадмия скорость ползучести монокристаллов с обычной поверхностью намного превышает скорость ползучести монокристаллов, очищенных от поверхностной пленки. Если очищенные от поверхностных пленок монокристаллы действительно имели поверхность без каких-либо следов пленки, то можно было бы ожидать, что в некоторый период времени при

отсутствии дополнительного эффекта, вызываемого электролитом, скорость деформации обоих кристаллов была бы одинаковой. К сожалению, испытания проводились только в течение 20 мин и поэтому неизвестно, изменялась ли скорость ползучести образцов при более длительном времени испытания.

Гарпер и Коттрелл [12] изучали влияние состояния поверхности на деформацию монокристаллов цинка в электролите и в среде, содержащей поверхностно активные вещества. Они пришли к выводу, что полярные молекулы уничтожают упрочняющее действие окисной пленки. Пять монокристаллов были сильно окислены паром, а затем деформировались при постоянной нагрузке в течение 37 мин при приведенном напря-

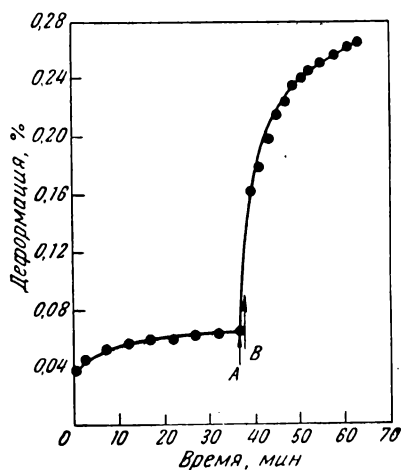


Рис. 34. Кривая ползучести монокристалла цинка с окисленной поверхностью [12]

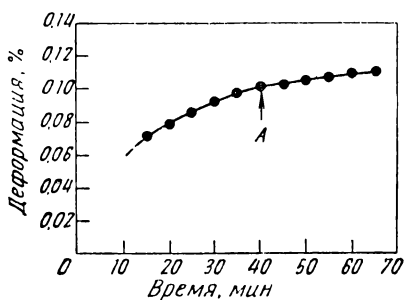


Рис. 35. Кривая ползучести монокристалла цинка с полированной поверхностью [12]

жении сдвига, равном  $70 \text{ г/мм}^2$ , после чего они погружались в ванну с разбавленной соляной кислотой (точка A на рис. 34 соответствует моменту погружения, точка B — моменту, когда образец вынимали). Скорость ползучести немедленно увеличивалась с последующим кратковременным усилением течения образца (рис. 34). В аналогичных опытах с электрополированными образцами (которые испытывались при постоянном напряжении  $39 \text{ г/мм}^2$  в течение 40 мин) наблюдалось небольшое, но заметное уменьшение скорости ползучести, при погружении их в соляную кислоту (точка A на рис. 35). У образца, который после травления в соляной кислоте был вымыт, высушен и снова нагружен при напряжении  $42 \text{ г/мм}^2$ , не наблюдалось никакого изменения скорости ползучести при новом погружении его в соляную кислоту после 30 мин испытания.

Гарпер и Коттрелл указывают (в противоположность выводам Ребиндера и его сотрудников), что ползучесть монокристаллов цинка изменялась при добавлении олеиновой кислоты к па-

парафиновому маслу только в том случае, когда образцы имели окисленную поверхность. На рис. 36 приведена кривая ползучести образца цинка при напряжении в  $63,5 \text{ г/мм}^2$ . Точка *A* соответствует моменту погружения образца в парафиновое масло; после пятиминутной выдержки скорость течения увеличивалась. После того как парафиновое масло было заменено 0,2%-ным раствором олеиновой кислоты в парафиновом масле (этот момент отмечен точкой *B* на рис. 36), происходит дальнейшее увеличение скорости ползучести. Парафин вызывает увеличение скорости ползучести только при испытании сильно окисленных образцов; для увеличения скорости ползучести слабо окисленных образцов необходимо ввести олеиновую кислоту. Было по-

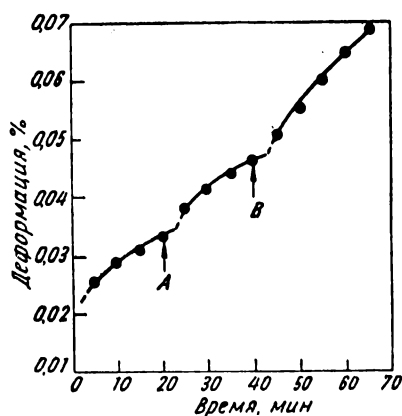


Рис. 36. Кривая ползучести монокристалла цинка с окисленной поверхностью [12]

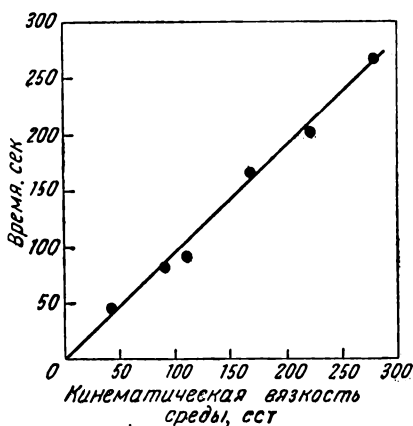


Рис. 37. Изменение времени, протекающего до начала увеличения скорости ползучести, в зависимости от кинематической вязкости среды [12]

казано, что скорость ползучести сильно окисленных монокристаллов цинка увеличивается также при погружении их в керосин или этиловый спирт, тогда как полированные или травленные образцы не реагируют на действие этих веществ. Гарпер и Коттрелл высказывают предположение, что эффект разупрочнения связан с проникновением поверхностно активного вещества в поверхностную пленку. Они исходили из того факта, что при погружении образцов в керосин или спирт скорость ползучести мгновенно увеличивалась, а при погружении в парафиновое масло возрастание скорости ползучести начиналось лишь спустя некоторое время. В одной серии опытов керосин добавлялся в различных пропорциях к парафиновому маслу; в этом случае и была получена линейная зависимость между кинематической вязкостью среды и временем, протекающим до начала увеличения скорости ползучести (рис. 37). Хотя на первый взгляд эта

зависимость кажется правильной, однако активность парафинового масла и керосина позволяет предположить, что в этих веществах имелись полярные молекулы. Так, например, при дальнейшем добавлении загрязненного керосина концентрация полярных молекул увеличится, вследствие чего возрастание скорости ползучести начнется раньше.

Клинкенберг, Люкке и Мазинг [117] подтвердили результаты, полученные Ребиндером и его сотрудниками. В их опытах скорость ползучести монокристаллов олова и золота, поверхность которых была очищена от окисных пленок путем электролитической полировки, значительно повышалась при испытании в 1%-ном растворе олеиновой кислоты в парафиновом масле. Аналогичные результаты были получены и с монокристаллами кадмия. Эти данные подтверждают, по-видимому, ту точку зрения, что повышение скорости ползучести или общее понижение кривой растяжения под влиянием поверхностно-активных веществ происходит не только у образцов с поверхностной пленкой. У большинства металлов при выдержке их на воздухе немедленно образуется окисная пленка: в ванне для электролитической полировки образец является анодом и можно полагать, что на нем будет сохраняться окисная пленка. Однако, это не относится к золоту, так как известно, что в обычных условиях, на нем не образуется окисная пленка.

Клинкенберг с сотрудниками [117] показали, что скорость ползучести поликристаллического золота увеличивается при испытании в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты, по сравнению с испытанием в парафиновом масле (рис. 38). Хотя экспериментальные данные, полученные с образцом золота, совершенно определенно опровергают ту точку зрения, что поверхностно-активные вещества влияют на пластическое течение металла только в присутствии окисной пленки, однако они не исключают возможности влияния кислорода, воды или других веществ, конденсирующихся на поверхности.

Следующая попытка решить спорный вопрос о том, влияют ли поверхностно-активные вещества на механические свойства металлов в отсутствие окисной пленки на поверхности монокристаллов, была предпринята Рожанским и Ребиндером [118], которые очень тщательно исследовали это явление. Они испытывали как покрытые окисной пленкой, так и очищенные от окисной пленки образцы в вакууме и разреженных парах различных полярных и неполярных веществ. В результате было показано, что поверхностно-активные вещества оказывают наиболее интенсивное влияние в случае испытания монокристаллов, покрытых окисной пленкой. Скорость ползучести в этиловом спирте при оптимальном давлении возрастала в 100 раз по сравнению с вакуумом. При испытании монокристаллов, очищенных от поверхностных пленок, поверхностно-активные вещества оказывали более слабое действие, если только образцы не были слишком

хрупкими. Исследователи предположили, что концентрация напряжений, возникающая у концов образцов, очищенных от пленок, или у трещин в окисной пленке значительно усиливает влияние поверхностно активных веществ. Они отвергли объяснение Андраде и Харпера (которые считают, что поверхностно активные вещества устраняют упрочняющее действие окисной пленки) по тем причинам, что монокристаллы, очищенные от поверхностных пленок, также несколько разупрочнялись в присутствии поверхностно активных веществ, а также и потому, что уменьше-

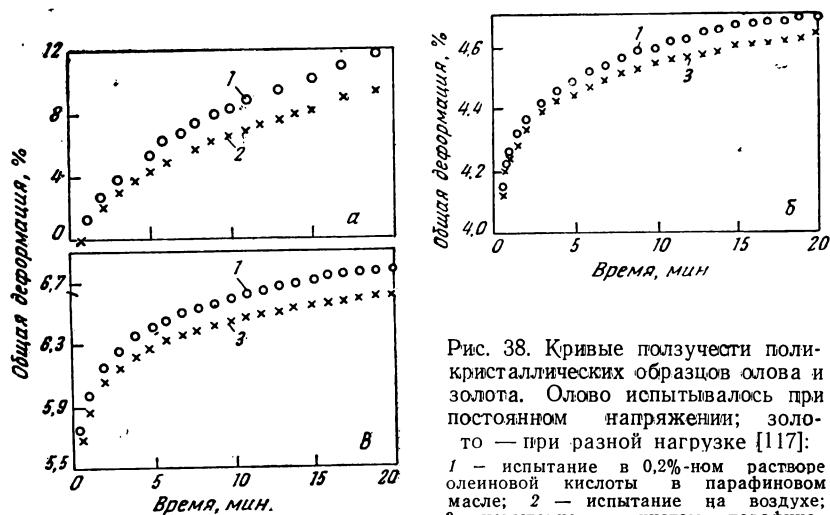


Рис. 38. Кривые ползучести поликристаллических образцов олова и золота. Олово испытывалось при постоянном напряжении; золото — при разной нагрузке [117]:

1 — испытание в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в парафиновом масле; 2 — испытание на воздухе; 3 — испытание в чистом парафиновом масле;

а — олово, длина образца 100 мм, диаметр образца — 1,02 мм, напряжение 2 кг/мм<sup>2</sup>; б — золото, длина образца 50 мм, диаметр образца 0,1 мм, нагрузка 70 г; в — золото, размеры образца те же, нагрузка 80 г

ние прочности под влиянием таких веществ во много раз превосходило эффект повышения прочности за счет окисной пленки.

Крамер в недавно опубликованной работе [119] приводит убедительные доказательства в пользу того, что разупрочняющее действие поверхностно активных веществ связано с химической адсорбцией. Эта точка зрения находится в противоречии с мнением советских исследователей, которые в своей недавно опубликованной работе [6] утверждают, что влияние поверхностно активных веществ обусловливается физической адсорбцией. Они указывают, например, что цетиловый спирт не дает химической адсорбции на свинце, однако при испытании монокристаллов свинца в растворах цетилового спирта наблюдалось понижение предела текучести. В работе Крамера монокристаллы алюминия, меди, цинка и свинца деформировались на 1% после предварительной химической или электролитической полировки. Образцы после полировки немедленно помещались (на сутки) в различ-

ные растворители высокой чистоты, которые содержали поверхностно активные вещества в количестве, обеспечивающем (как было показано раньше) изменение механических свойств металлических образцов. Во всех случаях (включая испытания свинца в цетиловом спирте) в растворе присутствовала соль металла с органическим поверхностно активным веществом (табл. 2). Наличие металлов в растворе может быть объяснено только растворением продуктов реакции поверхностно активных веществ с металлическим образцом.

Таблица 2

Раствор	Металл	Результат
0,1-н. раствор каприловой кислоты в бензоле	Медь	Образуется мыло металла
0,05-н. раствор каприловой кислоты в гексадекане	То же	То же
Насыщенный раствор стеариновой кислоты в бензоле	» »	Не образуется мыло металла
0,01-н. раствор стеариновой кислоты в бензоле	» »	Образуется мыло металла
0,006-н. раствор олеиновой кислоты в парафиновом масле	» »	То же
0,25-н. раствор каприловой кислоты в гексадекане	Цинк	» »
0,1-н. раствор каприловой кислоты в парафиновом масле	» »	» »
0,006-н. раствор олеиновой кислоты в парафиновом масле	» »	» »
0,75-н. раствор каприлового спирта в гексадекане	Алюминий	» »
1,0-н. раствор каприлового спирта в гексадекане	» »	» »
0,5-н. раствор каприлового спирта в парафиновом масле	» »	» »
0,1-н. раствор каприловой кислоты в бензоле	» »	» »
0,01-н. раствор стеариновой кислоты в бензоле	» »	» »
0,005-н. раствор стеариновой кислоты в парафиновом масле	» »	» »
0,006-н. раствор олеиновой кислоты в парафиновом масле	» »	» »
0,003-н. раствор цетилового спирта в парафиновом масле	Свинец	» »

Крамер [119] показал также, что при растяжении монокристаллов алюминия в растворе стеариновой кислоты в парафиновом масле изменяются протяженность и наклон первого и второго участков кривой деформации, однако приведенное критическое напряжение сдвига остается без изменения. С повышением концентрации стеариновой кислоты до 0,002 моль/л протяженность первого и второго участков кривой увеличивается, а

наклон уменьшается. Еще большее увеличение концентрации стеариновой кислоты приводит к уменьшению протяженности и увеличению наклона этих участков. При добавлении стеарата алюминия к раствору, содержащему 0,002 моль/л стеариновой кислоты, протяженность и наклон первого и второго участков кривой растяжения получаются такими же, как у монокристаллов алюминия, подвергнутых растяжению в чистом парафиновом масле. Согласно Крамеру, вначале происходит обычный процесс физической адсорбции полярных молекул на поверхности. Однако в присутствии воды или кислорода или [93, 94] при наличии пластической деформации может возникнуть химическая реакция с образованием мыла металлов. Образующиеся таким образом мыла металлов не остаются на поверхности, так как они находятся в динамическом равновесии, и спустя некоторый заданный промежуток времени часть мыльных молекул перейдет в раствор, тогда как другая часть останется в адсорбированном состоянии. В результате произойдет растворение металла на поверхности и, как следствие, уменьшение количества дислокаций в заблокированных у поверхности группах. Растворение мыла металлов можно также связывать с понижением поверхностной энергии, поскольку силы связи между соседними атомами должны уменьшиться. Уменьшение количества дислокаций у поверхности приведет к ослаблению взаимодействия между группами дислокаций и уменьшению числа образующихся препятствий Ломер — Коттрелла, в результате чего снизится коэффициент упрочнения. Поскольку характеристики пластического течения металлов определяются легкостью прохождения дислокаций через кристалл, удаление дислокаций химическим путем приведет к уменьшению напряжения течения и увеличению скорости ползучести. В таком случае механизм воздействия поверхностно активных веществ по существу не отличается от процесса удаления поверхностного слоя при электролитической полировке [120]. Эффективность влияния поверхностно активных веществ будет зависеть от скорости растворения образующегося мыла металлов и будет определяться концентрацией раствора, природой растворителя, длиной и типом органических молекул, типом полярных групп и энергией адсорбции.

Приняв, что разупрочняющий эффект поверхностно активных веществ является результатом химической адсорбции и последующего растворения мыла металлов, можно объяснить форму кривой ползучести (рис. 21), а также другие явления, связанные с действием поверхностно активных веществ. При низкой концентрации поверхностно активных веществ скорость достижения полярными молекулами металлической поверхности невелика, однако скорость растворения мыла металлов может быть большой. Количество растворяющегося металла и, следовательно, количество дислокаций, удаляющихся из заблокированных групп, соответственно мало. При увеличении концентрации по-

верхностно активных веществ скорость адсорбции полярных молекул повышается и количество молекул мыла металлов, переходящих в раствор, также увеличивается. Однако при достижении некоторой концентрации поверхностно активных веществ скорость растворения мыла металлов начнет уменьшаться вследствие насыщения раствора молекулами мыла металлов. Эта концентрация соответствует максимуму кривой. Короче говоря, на восходящей ветви кривой (см. рис. 21) интенсивность разупрочняющего эффекта определяется скоростью адсорбции, которая повышается с увеличением концентрации поверхностно активных веществ. На нисходящей ветви кривой интенсивность разупрочняющего эффекта определяется скоростью десорбции металлов. Скорость десорбции в этом случае будет уменьшаться с увеличением концентрации полярных молекул. В общем, для данного растворителя и данного металла растворимость мыла металлов будет уменьшаться с увеличением длины цепи органической молекулы. Растворимость, конечно, зависит также и от наличия двойных и тройных связей, боковых ответвленных групп и др. Таким образом, можно ожидать, что с увеличением длины цепи молекулы поверхностно активного вещества максимум на кривой сдвинется в сторону более низких концентраций (см. рис. 21). Кроме того, помимо разупрочняющего эффекта, связанного с растворением металла на поверхности, наблюдается тенденция к упрочнению монокристаллов вследствие интенсивной адсорбции мыла металлов. Окончательный результат будет зависеть от различия в воздействии двух конкурирующих процессов. При очень высоких концентрациях, близких к концентрации насыщенного раствора, будет происходить общее упрочнение монокристалла.

В другой работе Крамера и Демера [121] влияние состояния поверхности на характерные участки (I, II и III) кривой растяжения изучалось путем растяжения алюминиевых монокристаллов в электролитической ванне, что позволяло осуществлять растворение металла с поверхности в процессе деформации. Опыты проводились при  $3^\circ$  и плотности тока  $\sim 0,2 \text{ а/см}^2$ . При таких условиях скорость растворения металла с поверхности составляла  $0,0076 \text{ мм/мин}$ . При скорости деформации, равной  $10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ , протяженность первого и второго участков кривой растяжения увеличивалась, а наклон их уменьшался, по сравнению с кривыми растяжения, полученными при испытании образцов в воде при той же температуре и скорости деформации. Напряжение, при котором начинается третий участок кривой растяжения, также понизилось (рис. 39). Отмеченные выше изменения в характере протекания деформации зависят от скорости деформации и скорости растворения металла на поверхности. При скорости деформации  $10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  и плотности тока  $\sim 0,2 \text{ а/см}^2$  параметры, характеризующие протекание деформации, также изменяются, но в меньшей степени. Наблюдается такой эффект мгновенного осво-



бождения дислокаций. При повышении плотности тока в процессе деформации наблюдается внезапное удлинение образца. На рис. 40 приведена типичная кривая «нагрузка — деформация», полученная при скорости деформации в  $10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  и начальной силе тока в 2 а. В начале третьего участка кривой растяжения сила тока уменьшилась до 1,5 а, а затем внезапно была

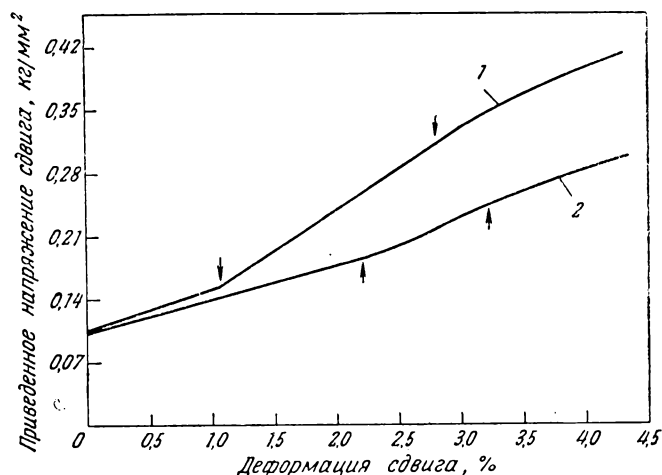


Рис. 39. Кривые растяжения алюминия при 3° С и скорости деформации  $10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ :  
1 — испытание в воде; 2 — испытание в электролитической ванне [120]

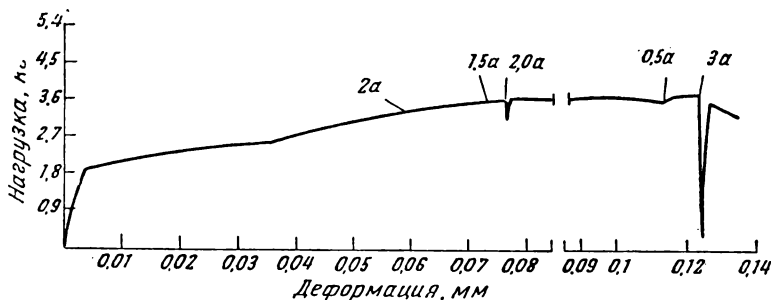


Рис. 40. Кривая деформации монокристалла алюминия при 3° С в электролитической ванне. Нарушение непрерывности хода кривой происходит при изменении силы тока в электролитической ванне [120]

вновь повышена до 2 а. В этот момент произошло мгновенное снижение нагрузки вследствие быстрого удлинения образца. Во время дальнейших испытаний при силе тока в 2 а наклон кривой «нагрузка — деформация» начал медленно уменьшаться. При снижении силы тока до 0,5 а, наклон кривой упрочнения начал

опять увеличиваться. Повышение силы тока до 3 а привело к резкому падению нагрузки и после повышения нагрузки до исходной величины наклон кривой резко уменьшился. Ни в одном случае при понижении силы тока с высокого значения до низкого не наблюдалось нарушения непрерывного хода кривой.

Исследователи [120] считают, что явление внезапного освобождения дислокаций служит доказательством наличия заблокированных групп у поверхности. При повышении силы тока в электролитической ванне скорость удаления металлических ионов увеличивается или, иными словами, свободная энергия поверхности в участках расположения дислокаций уменьшается. В таком случае напряжение, создающееся у скоплений дислокаций, становится достаточным для их освобождения.

В другой серии опытов Крамер [119] получил данные, свидетельствующие о том, что на первом участке кривой растяжения большая часть дислокаций задерживается у поверхности. Монокристаллы алюминия деформировались в области первого участка кривой растяжения, затем нагрузка снималась и с поперечного сечения образца путем электролитической полировки удался слой металла толщиной 1,02 мм. После повторного приложения нагрузки критическое приведенное напряжение сдвига и протяженность первого участка кривой растяжения получились такими же, как и у исходного образца.

На основании экспериментальных данных Крамер считает, что существующие теории упрочнения должны быть изменены с учетом существенного влияния, оказываемого поверхностью на характеристики пластического течения металлов. Он предположил, что создающиеся у поверхности скопления дислокаций (в первичной и вторичной системах скольжения) могут взаимодействовать между собой и существенно влиять на наклон и протяженность первого и второго участков кривой деформации.

#### *Влияние поверхностно активных веществ и электролитов на свойства поликристаллических металлов*

Можно предположить, что поверхностно активные вещества и электролиты оказывают на механические свойства поликристаллических металлов такое же действие, как и на механические свойства монокристаллов. По-видимому, больше всего исследований работ в этой области было проведено Ребиндером и его сотрудниками [6].

Закошикова [121] исследовала полоски поликристаллической меди (0,04 мм) и показала, что после растяжения до напряжения 7—12 кг/мм<sup>2</sup> и последующего разгрузки с той же скоростью имеет место значительное упругое последствие и гистерезис.

Ребиндер и Венстрем [122] исследовали ползучесть полосок оловянной фольги и свинцовых и медных образцов в чистом вазелиновом масле и керосине, содержащих различные поверхно-

стно активные вещества. Валерьяновая кислота, гептановая кислота, цетиловый спирт и стеариновая кислота значительно снижают величину удлинения до разрушения. Время до разрушения уменьшилось примерно на 50% и на кривой изменения времени до разрушения в зависимости от концентрации поверхностно активного вещества получился такой же минимум, как и в случае испытания монокристаллов. Указывается, что величина зерна играет значительную роль; с увеличением зерна скорость ползучести повышается.

Раствор поверхностно активного вещества в неполярном растворителе понижает усталостную прочность стали [123] при испытании на кручение с изгибом. При наличии в вазелиновом масле 0,2% олеиновой кислоты усталостная прочность стали снизилась более чем на 50% (табл. 3). Однако в случае обдувки стали дробью или азотирования поверхностно активные вещества не оказывали практически никакого влияния.

Т а б л и ц а 3

Среда	Число циклов до разрушения млн.			Среднее
	1	2	3	
Вазелиновое масло или воздух . . .	1,64	1,73	1,60	1,66
Вазелиновое масло и 0,2% олеиновой кислоты . . . . .	0,62	0,59	0,90	0,70

Сато [124, 125] в своем исследовании по влиянию различных сред указывает, что разрушающее напряжение стали сначала уменьшается с увеличением поверхностного натяжения раствора, а затем, с дальнейшим увеличением поверхностного натяжения, увеличивается. Он также установил, что модуль упругости уменьшается на 20%.

Бенедикс [126] указывает, что при адсорбции жидкостей механическая прочность и объем твердых тел, включая и металлы, изменяется. Так, например, вода уменьшает прочность стекла на 23%, а отпущенной стали на 22%, тогда как бензин повышает прочность стали на 27%. Нити из двуокиси кремния или проволоки платины удлиняются при попружении в воду, и сокращаются до исходной длины после просушки. Степень удлинения кварца в различных жидкостях увеличивается с повышением поверхностного натяжения жидкости. Возможно, что это явление, названное Бенедиксом «ликвострикцией», связано с изменением энергии на поверхности раздела твердое тело — жидкость и может быть использовано в качестве метода измерения энергии на поверхности раздела твердого тела и жидкости.

Вероятно, явления, наблюдаемые при испытании металлов в вакууме или специально создаваемых атмосферах, тесно связа-

ны с действием пленок из органических соединений и электролитов. Все материалы при выдержке в обычной атмосфере быстро покрываются маслянистой пленкой, часто смешанной с водой. Эта пленка адсорбируется из содержащихся в воздухе жирных масел и воды и содержит большое количество полярных молекул и ненасыщенных углеводородов. Предполагается, что такие пленки могут оказывать такое же влияние, как и растворы, содержащие поверхностно активные вещества, или электролиты, если пленка содержит растворимые электролиты. К сожалению, имеется очень мало работ, в которых изучалось бы влияние пониженного давления на механические свойства металлов.

Гауч и Сопвис [127] определяли усталостную прочность различных металлов при растяжении — сжатии на машине Хайга, приспособленной для испытания образцов при давлении в  $10^{-3}$  мм рт. ст. На основании полученных данных строились кривые усталости. Предел выносливости свинца повысился более чем в два раза, тогда как предел выносливости меди и латуни увеличился на 13 и 26% соответственно. Было установлено, что снижение прочности связано с наличием кислорода и водяного пара. Ни один из газов не является очень эффективным сам по себе [128, 129].

Водсворс [130] установил, что при понижении давления от атмосферного до  $10^{-5}$  мм рт. ст., долговечность меди, алюминия и золота увеличивается в 20; 10 и 1 раз соответственно. Водяной пар уменьшает долговечность алюминия, но не оказывает никакого влияния на медь. Кислород снижает долговечность меди и алюминия, однако присутствие водяного пара не влияет на полученные результаты. Изменения в составе атмосферы, по-видимому, не влияют на усталостную прочность золота. Влияние газов на алюминий, по-видимому, связано с увеличением скорости распространения трещин; время зарождения трещин остается постоянным независимо от того, проводились испытания в вакууме или на воздухе.

Сноуден и Гринвуд [131] недавно определяли изменение усталостной прочности и поверхностной деформации свинца при испытании на воздухе и в неполном вакууме. Было установлено, что долговечность очень чистого свинца значительно повышается при испытании его в вакууме при давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Образцы, испытанные на воздухе, разрушались по границам зерен при небольшой поверхностной деформации, тогда как на поверхности образцов, испытывавшихся в вакууме, наблюдалось образование ряда борозд, располагающихся по направлению максимального напряжения сдвига; разрушение этих образцов происходило по некоторым из борозд. Наличие усталостных трещин на поверхности образцов, испытанных на воздухе, приводит, по-видимому, к снижению поверхностных напряжений и соответственно к уменьшению поверхностной деформации.

В работе Шаниана [132], изучавшего влияние среды на дли-

тельную прочность некоторых промышленных сплавов (включая низколегированные стали и различные сверхпрочные сплавы), было показано, что исследованные материалы при испытании на воздухе имели более высокое сопротивление ползучести и выдерживали более длительное время до разрушения, чем при испытании в вакууме или в атмосфере азота, кислорода или гелия. Сплавы, характеризующиеся относительно невысокой пластичностью, показали более высокую чувствительность к воздействию среды при испытании надрезанных образцов (по сравнению с гладкими образцами). Сплав, который способен упрочняться при наличии надреза в одной атмосфере, может разупрочняться в другой.

Шаниан и Ахтер [133] определяли также длительную прочность никелевого сплава с 20% Cr и никрома V. При высоких температурах и малой скорости деформации сплав показал более высокую прочность при испытании на воздухе, чем при испытании в вакууме, однако при низких температурах и большой скорости деформации наблюдается обратная зависимость. При длительных испытаниях при высоких температурах происходит заметное упрочнение сплава с одновременным увеличением пластичности. Было высказано предположение, что механизм влияния атмосферы на прочность сплава зависит от двух конкурирующих процессов; упрочнения за счет окисления и разупрочнения вследствие понижения поверхностной энергии, вызываемой адсорбцией газа; адсорбция снижает работу, необходимую для распространения трещины.

Расчеты, проведенные Ахтером и Фоксом [134], показали, что скорость адсорбции в вакууме, вероятно, настолько мала (примерно ниже на два порядка), что даже при длительных испытаниях на свежих поверхностях (вновь образующихся при распространении трещины), не успевает создаться насыщенный слой. При более кратковременных испытаниях время, в течение которого может образоваться насыщенный слой, уменьшается еще больше. Это объясняет наблюдаемое различие в прочности при испытании на воздухе и в вакууме.

Никелевые трубы при испытаниях на длительную прочность при 815° имели [135] более высокую длительную прочность на воздухе, чем в аргоне. В недавно опубликованном обзоре [136] приводятся дополнительные данные о влиянии различных сред, в том числе газовой атмосферы, на поведение сталей и различных сплавов в широком интервале температур.

Пикус и Паркер [137] показали, что скорость ползучести никеля при испытании на воздухе ниже, чем при испытании в водороде или азоте. Установлено, что скорость ползучести меди и алюминия на воздухе ниже, чем в гелии [138]. Фористьер и Кларкс [139] установили, что разрушение тонких проволок при испытании их в различных газовых атмосферах происходит при более низком напряжении, по сравнению с испытанием в вакууме. Они

объяснили полученные ими данные «конденсацией» газов на поверхности. Недавно Ахтер [140] опубликовал данные о результатах испытания никеля в азоте, вакууме (при давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст.) и на воздухе при 650 и 815°. В азоте время до разрушения образцов было меньше, чем при испытании в вакууме и на воздухе. Время до разрушения уменьшается с увеличением чистоты азота. При 650° и напряжении в 7,0 кг/мм<sup>2</sup> образцы выдержали до разрушения 102 ч в вакууме, 78 на воздухе и 30 ч в азоте. Так как нитрид азота неустойчив при 650°, то Ахтер предположил, что уменьшение времени до разрушения при испытании в азоте происходит вследствие отсутствия упрочняющего эффекта кислорода, а адсорбция азота способствует увеличению скорости распространения трещины. Это вызывает преждевременное разрушение металла. На образцах, испытанных в азоте, наблюдается большее количество трещин, чем на образцах, испытанных в двух других средах.

---

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхность металла находится в самых различных состояниях, что может изменять механические свойства. Установлено, что характеристики пластического течения металлов при испытании на растяжение, сопротивление ползучести, усталостная прочность и внутреннее трение значительно изменяются в зависимости от состояния поверхности. Это явление присуще как чистым металлам, так и сложным сплавам и наблюдается как у монокристаллических, так и у поликристаллических материалов.

В общем, поверхностная пленка повышает предел текучести и скорость упрочнения при наклепе. Часто у монокристаллов первый участок кривой деформации, а иногда и второй участок, исчезают совсем. Скорость ползучести монокристаллов понижается в присутствии твердых поверхностных пленок; для поликристаллических материалов влияние пленки на скорость ползучести точно не установлено. Поликристаллические металлы, испытанные в атмосфере, способствующей окислению образца, обычно обладают более высоким сопротивлением ползучести, чем материалы, испытанные в «инертной» атмосфере. Однако изменения, вызываемые поверхностными явлениями, могут вуалироваться упрочняющим эффектом, возникающим за счет внутреннего окисления, которое может иметь место в процессе испытания.

Усталостная прочность металлов в общем увеличивается при наличии твердой пленки, если только она не растрескивается. Однако усталостная прочность обычно повышается также и при испытании образцов в вакууме или «в инертной» атмосфере.

Поверхностно активные вещества в общем уменьшают прочностные характеристики как монокристаллов, так и поликристаллических материалов. Могут быть некоторые сомнения в отношении снижения предела текучести, однако снижение кривой пластического течения доказано совершенно определенно. Сопротивление ползучести и усталостная прочность монокристаллов и поликристаллических материалов уменьшаются и иногда весьма значительно. До сих пор неясным остается вопрос о влиянии поверхностно активных веществ при наличии у металла чистой поверхности.

Электролиты оказывают четко выраженное влияние на механические свойства металлов. Почти все исследования, проведенные в этой области, посвящены изучению влияния электролитов на сопротивление ползучести. Влияние электролитов не однозначно и зависит, по-видимому, от типа пленки, образуемой продуктами реакции между металлом и электролитом, и от того, имеется окисная пленка на поверхности металла или нет. В некоторых случаях сопротивление ползучести понижается, а в других случаях — повышается. В настоящее время нельзя еще предложить единой теории, которая позволила бы предсказать влияние электролита, но, по-видимому, чем выше реакционная способность металла во все время испытания, тем ниже сопротивление ползучести. Очевидно, в том случае, когда продукты реакции образуют плотно пристающую к поверхности образца пленку (которая препятствует выходу дислокаций на поверхность образца), сопротивление ползучести повышается.

Было предложено несколько механизмов влияния окисной и металлической пленок на механические свойства металлов:

1. Окисление поверхностных трещин.
2. Принятие поверхностной пленкой части приложенной нагрузки на себя.
3. Закрепление источников дислокаций, расположенных на поверхности.
4. Образование скоплений дислокаций у поверхности.

Гипотеза залечивания трещин, образующихся на поверхности металла, окисной пленкой не получила распространения главным образом потому, что не имеется подтверждающих ее данных.

Идея о способности пленки принимать на себя часть приложенной нагрузки высказывалась рядом исследователей. Прimitивная механическая модель предполагает, что нагрузка на пленку передается путем релаксации напряжения сдвига в активной плоскости скольжения до тех пор, пока пленка не начнет деформироваться и не создадутся условия для осуществления процесса ползучести. В соответствии с этой моделью приращение приложенного напряжения сдвига, необходимое для начала течения монокристалла с поверхностной пленкой [42], должно равняться:

$$\Delta\tau = \frac{4hS_1}{d}, \quad (18)$$

где  $S_1$  — удельное сопротивление пленки сдвигу;

$h$  — толщина пленки;

$d$  — диаметр образца.

Согласно этому уравнению интенсивность влияния поверхностной пленки прямо пропорциональна ее толщине и не зависит от скорости деформации. Кроме того, на кривой изменения напряжения течения должен быть незначительный перегиб, если только пленка не оказывается значительно прочнее монокристал-



ла. Эта гипотеза, по-видимому, соответствует некоторым экспериментальным данным, полученным в отдельных работах, и справедлива для ограниченного интервала толщины покрытий. Однако, если рассмотреть влияние всех экспериментальных факторов, то дислокационная модель является наиболее подходящей.

Закрепление поверхностных источников дислокаций влияет главным образом только на критическое приведенное напряжение сдвига, вызывающее течение металла. Блокировка дислокаций, образуемых внутренними источниками дислокаций, у поверхности также влияет на критическое приведенное напряжение сдвига. Кроме того, последний фактор может влиять на протяженность всей области пластической деформации. Один и тот же экспериментальный факт — повышение приведенного критического напряжения сдвига — обуславливается обоими механизмами и каждый из них имеет своих сторонников. Основное затруднение заключается в постановке эксперимента, который позволил бы разделить влияние обоих механизмов. Представляется, что такой опыт должен быть направлен главным образом на определение самого ничтожного отклонения кривой растяжения от прямолинейного закона упругой деформации, а не на явления, имеющие место в области больших пластических деформаций.

Изменение напряжения течения на основании проведенных до сих пор опытов может с одинаковым успехом объясняться как закреплением поверхностных источников дислокаций, так и блокировкой дислокаций, образуемых внутренними источниками и поверхностной пленкой.

На основании работ, в которых изучалось влияние поверхностной пленки на хрупкое разрушение монокристаллов, было предложено объяснение, основывающееся на образовании скоплений дислокаций у барьеров [43]. В монокристаллах с гексагональной решеткой, при низких значениях угла  $\chi_0$  поверхностная пленка оказывает влияние на процесс двойникования, уменьшая расстояние между двойниками и, следовательно, расстояние между источниками дислокаций и барьерами. В результате наблюдается повышение разрушающего напряжения. При высоких значениях угла  $\chi_0$  процесс двойникования развивается менее интенсивно и поверхностная пленка действует как более эффективный барьер, чем в монокристаллах с чистой поверхностью. В результате образуются более крупные скопления дислокаций, вследствие чего разрушающее напряжение снижается.

Для объяснения разупрочняющего действия поверхностно активных веществ было предложено несколько теорий. Ребиндер и его сотрудники [6] предположили, что это явление связано с наличием микротрещин на поверхности. В соответствии с этой теорией поверхностно активные вещества физически адсорбируются на поверхности и могут мигрировать к основанию трещины. В результате создается большое давление в соответствии с урав-

нением, выведенным для давления, развивающегося в капиллярах:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}.$$

При малом радиусе  $r$  давление может быть очень большим. На основании рассмотрения нижеследующих фактов это объяснение является спорным. Было показано [141], что весьма чистые жидкости с низким поверхностным натяжением всегда смачивают ( $\theta = 0$ ) твердые тела с высокой поверхностной энергией. Присутствие адсорбированного слоя должно увеличивать угол контакта  $\theta$ . Поверхностное натяжение будет также уменьшаться в присутствии адсорбированного слоя. Таким образом  $\Delta P$  в приведенном уравнении должно уменьшаться в присутствии поверхностно активных веществ, а не увеличиваться. Кроме того, максимальное значение должно получаться в чистом растворителе, так как в этом случае  $\cos \theta$  равен единице.

Разупрочняющее действие поверхностно активных веществ объясняется также удалением окисной пленки, которая (если она присутствует) способствует повышению прочности. Однако исследование, проведенное на золоте (которое не имеет окисной пленки), показало, что поверхностно активные вещества уменьшают сопротивление ползучести золота. Данный факт, по-видимому, безусловно исключает эту гипотезу.

Мазинг [111, 117] объясняет разупрочняющее действие поверхностно активных веществ понижением поверхностной энергии. В соответствии с этой точкой зрения

$$\frac{V_2}{V_1} = \exp\left(\frac{-\Delta\gamma\Delta A}{kT}\right), \quad (19)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — скорости деформации при испытании в инертной среде и среде, содержащей поверхностно активные вещества или в электролите соответственно;

$\Delta A$  — увеличение площади поверхности;

$\Delta\gamma$  — изменение поверхностной энергии.

В настоящее время не представляется возможным оценить справедливость этого уравнения, так как изменение поверхностного натяжения у твердых тел при погружении их в жидкие поверхностно активные вещества не изучено.

Крамер [119] обнаружил мыло металлов в растворах, содержащих поверхностно активные вещества при погружении в них металлов. Он предположил, что разупрочняющее действие поверхностно активных веществ связано с процессом химической адсорбции, скорость которого определяется скоростью перехода металла в раствор путем растворения соли металла. Таким образом, ионы металлов удаляются из участков расположения скоплений дислокаций. Этот процесс облегчает дислокациям выход на поверхность. Термодинамически это эквивалентно умень-

шению поверхностной энергии или сил связи между ионами металлов в участках расположения дислокаций.

Результаты многих опубликованных исследований трудно рассмотреть надлежащим образом вследствие невозможности учесть действие многих важных факторов, которые могут оказывать влияние на поверхностные явления. При изучении влияния поверхностно активных веществ необходимо применять по возможности наиболее чистые растворители, не содержащие следов полярных молекул. Необходимо также применять весьма чистые соединения полярных молекул, если требуется изучить специфическое действие определенных химических веществ. Следует, кроме того, обращать внимание на качество подготовки поверхности. Как указывалось выше, мыла металлов не будет образовываться в обычных условиях, если не обеспечен контакт кислорода или молекул воды с поверхностью. Разница в результатах, полученных различными исследователями, может быть объяснена невозможностью учесть именно это обстоятельство. Имеется ряд других деталей, которые могут в значительной степени влиять на получающиеся результаты. Так, например, обработка, применяемая в некоторых исследованиях для получения чистой поверхности, используется в других исследованиях для создания окисной пленки на образце.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Roscoe R. *Nature*, 1934, 133, 912.
2. Glen J. W. Atomic Energy Research Establishment. Report M/TN 22, Harwell, 1953, 31.
3. Andrade E. N. da C. *Inst. of Metals Monograph and Report Series* No. 13, 1953, 133—143.
4. Gilman J. J. *ASTM. STR* No. 171, 1955, 3—13.
5. Weiner L. C., Gensamer M. J. *Inst. of Metals*, 1956—57, 85, 441—448.
6. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В. Влияние поверхностно активной среды на процессы деформации металлов. Изд-во АН СССР, 1954.
7. Fisher J. C. *Discussion Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.)*, 1954, 194, 531.
8. Cottrell A. H. *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, 1953.
9. Roscoe R. *Phil. Mag.* 21 ser., 1936, 7, 399.
10. Иоффе А. Ф. *Физика кристаллов*. Госиздат, 1929.
11. Cottrell A. H., Gibbons D. F. *Nature*, 1948, 162, 488.
12. Harper S., Cottrell A. H. *Proc. Phys. Soc. B*63, 1950, 331—345.
13. Takamura J. *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 1956, 18 (3), 255—279.
14. Paxton H. W., Cottrell A. H. *Acta Met.*, 1954, 2, 3.
15. Fleischer R. L., Chalmers B. *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.*, 1958, 212 (2), 265—274.
16. Head A. K. *Proc. Phil. Mag.*, 1953, 44, 92.
17. Suzuki H., Ikeda S., Takeuchi S. *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, 11, 382.
18. Andrade E. N., Henderson C. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*244, 1951, 177—203.
19. Lipsett F. R., King R. *Proc. Phys. Soc., (B)*, 1957, 70 (6), 608—620.
20. Gilman J. J., Read T. A. *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.*, 1952, 194, 875—883.
21. Garstone J., Honeycombe R. W. K., and Greetham G. *Acta Met.*, 1956, 485—494.
22. Rosi E. D. *Acta Met.*, 1957, 5, 348—350.
23. Adams M. A. *Acta Met.*, 1958, 6, 327—338.
24. Gilman J. J. *Nature*, 1952, 169, 149—150.
25. Cottrell A. H., Bilby B. A. *Phil. Mag.*, 1951, 42, 573.
26. King R. *Nature*, 1952, 169, 543—544.
27. Honeycombe R. W. K. *J. Inst. Metals*, 1951, 80, 49.
28. Brown A. F., Honeycombe R. W. K. *Phil. Mag.*, 42, 1951, 7, 1146—1149.
29. Rosi F. D. *Trans. AIME*, 1954, 200, 1009—1020.
30. Lücke K., Lange H. Z. *Metallk.*, 1952, 43, 55.
31. Suzuki H. *Science Reports of the Research Institute, Tohoku University, Japan*, A4, No. 5, 1952, 455.
32. Chalmers B., Davis R. S. *Conf. Dislocations Mech. Properties Crystals*, 1956, Lake Placid, John Wiley, 1957, 232—233.
33. Brame D. R., Evans T. *Phil. Mag.*, 1958, (33), 3, 971—986.

34. Gilman J. J. Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1951, 191, 1148—1149.
35. Greenough G. B., Ryder D. A. J. Inst. Metals, 1956, 84, 467—470.
36. Weiner L. C., Gensamer M. K. J. Inst. Metals, 1956—57, 85, 441—448.
37. Weiner L. C. Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1958, 212, 342—343.
38. Andrade E. N., Randall R. E. Y. Nature, 1948, 162, 890—891.
39. Pickus M. R., Parker E. R. Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1951, 191, 792.
40. Sweetland E. D., Parker E. R. J. Appl. Mech., 1953, 20, 30—32.
41. Metzger M. Discussion Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.), Engrs., 1952, 194, 532.
42. Coffin E. D., Weiman A. L. J. Appl. Phys., 1953, 24, (3), 282—289.
43. Metzger M., Read T. A. Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1958, (2), 212, 236—243.
44. Cuthill J. R., Harrison W. N. US OTS., R. B. 121493, 1956, 53.
45. Cuthill J. R., Richmond J. C., Tighe N. J. Indust. Heating, 1957, 24 (3), 582, 584, 586, 588.
46. Shapiro S., Read T. A. Phys. Rev., 1951, 82 (2), 341.
47. Barrett C. S. Acta Met., 1953, 1, 2—7.
48. Barrett C. S. Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1953, 197, 1652—1654.
49. Edelson B. I., Robertson W. D. Acta Met., 1953, 2, 583—590.
50. Chen N. K. Discussion Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1953, 197, 1661.
51. Cochardt A. W. Acta Met., 1955, 3, 607—608.
52. Logan H. L. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1951, 46, 472—479.
53. Kennedy E. M. Jr. WADS TR—58—108 (Pt. 1), 1957, 40.
54. Morisset P. Chrome Dur, 1957, 28—39.
55. Form G. W., Baldwin W. M. Jr. Proc. ASTM, 56, 1956, 645—661.
56. Stickley G. W., Howell F. M. Jr. Proc. ASTM, 1950, 50, 735.
57. Savage E. G., Sampson E. G., Curran J. K. R. A. E. TN MET. 1954, 200.
58. Шрейдер А. В., Бялобжеский А. В., Загриценко З. Т., Серебренников В. Б. Металловедение и обработка металлов, 1956, 4, 14—20.
59. Никишев А. С., Курганов Г. В., Яржемская Н. И. Металловедение и обработка металлов, 1957, 12, 66—68.
60. Bennett J. A. Proc. ASTM, 1955, 55, 1015—1020.
61. Plankenhorn W. J. Amer. Ceramic Soc., 1954, 37, 281—288.
62. Womeldorph W. J., Plankenhorn W. J., Bennett D. G. A. F. Tech. REP., 6092, 1950.
63. Ferguson L., Bouton G. M. Symp. on Stress—Corrosion Cracking of Metals, AIME—ASTM, 1945.
64. Hogan H. L. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1949, 43.
65. Cabbie G. M. Jr. Bull. of Va. Poly. Inst. Engrg. Expt. Sta. Ser. 82, XLVI (1), 1952.
66. Williams C., Hammond R. A. F. Metal Industry, 1955, 86, 435.
67. Williams C., Hammond R. A. F. Inst. Metal Finishing, Trans., 1956—57, 34, 317—353.
68. Борисов В. С., Наумов Ф. Н. Металловедение и обработка металлов, 1956, 12, 50—56.
69. Harvey W. E. Metals and Alloys, 1932, 3, 69—72.
70. Dolan T. J., Benninger H. H. Proc. ASTM, 1940, 40, 658—659.
71. Sopwith D. G., Gough H. J. J. Iron Steel Inst., 1937, 135, 315—339.
72. Zappfe C. A., Haslem M. E. Trans. Amer. Soc. Metals, 1947, 39, 241—258.
73. Beerwald A. Metall. Abstract 10 (7), 1943.

74. Palge H., James J. H., Williams F. S. *Product Engineering*, 1953, 24 (12), 162—167.
75. Brick R. M., Phillips A. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1941, 29.
76. Russell H. W., Jackson L. R., Grover H. J., Beaver W. W. *NACA*, T. N. 1485, 1948.
77. Smith F. C., Brueggeman W. C., Harwell R. H. *NACA T. N.* 2231, 1956.
78. Sebesty J. J., Edwards J. O. J. *Inst. Metals*, 1956, 84, 291—297.
79. Hunter M. S., Fricke W. G. Jr. *Proc. ASTM*, 1954, 54, 717—736.
80. Suzuki M. J. *Inst. Metals*, 1956—57, 85, 206—208.
81. Gibbs J. W. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Collected Works*, 1928, 315.
82. Herring C. *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Gomer and Smith; University of Chicago Press, 1953, 5.
83. Orowan E. Z. *Phys.*, 1932, 79, 573.
84. Lennard-Jones J. E., Dent B. M. *Proc. Roy. Soc.*, 1928, A121, 247.
85. Shuttleworth R. *Proc. Soc. A* 63, 1950, 444.
86. Sumner C. G. *Symposium on Detergency*, Chem. Publ. Co., N. Y., 1937, 15.
87. Dupre A. *Theorie Mechanique de la Chaleur* P369 Paris: Gauthier—Villars, 1869.
88. Cooper W. A., Nuttall W. H. J. *Agric. Sci.*, 1915, 7, 219.
89. Dubrissay R. C. R. *Acad. Sci.*, 1940, 210, 533.
90. Prutton C. F. et al. *Industr. Engng. Chem.*, 1947, 37, 90.
91. Tingle E. D. *Trans. Faraday*, 1950, 46, 98.
92. Smith H. A., Allen K. A. J. *Phys. Chem.*, 1954, 58, 449.
93. Smith H. A., Fort T. J. *Phys. Chem.* 62 (1958), 519.
94. Smith H. A. and McGill R. M. J. *Phys. Chem.*, 1957, 61, 1025.
95. Kramer J. Z. *Physik*, 1949, 125, 739.
96. Kramer J. Z. *Physik*, 1950, 128, 538.
97. Dobry A., Mahncke H. *Nature*, 1954, 174, 507.
98. Levine O., Zisman W. A. J. *Phys. Chem.*, 1957, 61, 1188.
99. Ребиндер П. А. *Бюллетень АН УССР. Химия*, 1936, 639—704.
100. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К. *Бюллетень АН УССР. Физика*, 1937, 531—548.
101. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В. *ДАН УССР*, 1954.
102. Аубман А. Б., Венстрем Е. К. *ДАН УССР*, 1956, 2.
103. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Янова Л. П. *ДАН СССР*, 1947, 8, 56.
104. Ребиндер П. А., Лихтман В. И., Масленников Б. М. *ДАН УССР*, 1941, 32.
105. Kemsley D. S. *Nature*, 1949, 163, 381.
106. Andrade E. *Nature*, 1949, 164, 538.
107. Рожанский В. Н., Горюнов Ю. В., Декартова Н. В. *Журнал физической химии*, 1957, 31, 882—886.
108. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К. *Журнал физической химии*, 1945, 19, 1; *ДАН СССР*, 1949, 2, 68.
109. Lippmann G. *Ann. Chim. Phys.*, 1875 (5), 5, 494.
110. Венстрем Е. К., Ребиндер П. А. *Журнал физической химии*, 1952, 12, 26.
111. Pfutzenreuter A., Masing G. *Metallkunder*, 1951, 42, 361.
112. Рожанский В. Н., Ребиндер П. А. *ДАН СССР*, 1953, 1, 91.
113. Menter J. W., Hall E. O. *Nature*, 1950, 165, 611.
114. Andrade E., Randall R. *Proc. Phys. Soc.*, (B), 1952, 65, 445.
115. Phillips D. J., Thompson N. *Proc. Phys. Soc.*, (B), 1950, 839.
116. Andrade E., Randall R., Makin M. *Proc. Phys. Soc.*, 1950, 63, 990.
117. Klinkenberger V., Lücke K., Masing G. *Metallkunder*, 1958, 44, 362.

118. Рожанский В. Н., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1953, 91, 362.
  119. Крамер I. R. Private Communication, 1959.
  120. Крамер I. R., Демер L. J. Private Communication, 1958.
  121. Лихтман В. И., Закощикова. ДАН СССР, 1949, 4, 66.
  122. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К. Изв. АН СССР, 1937, 531.
  123. Коровский Ш. Я. ДАН СССР, 1948, 8, 59.
  124. Sato M. Ark. Fys., 1956, 10, 37.
  125. Sato M. Ark. Fys., 1956, 10, 45.
  126. Benedicks C. Rev. de Metallurgie, 1949, 46, 291.
  127. Gough H. J., Sopwith D. G. J. Inst. Metals, 1932, 49, 93.
  128. Gough H. J., Sopwith D. G. J. Inst. Metals, 1935, 56, 55.
  129. Gough H. J., Sopwith D. G. J. Inst. Metals, 1946, 72, 415.
  130. Wadsworth N. J. Proceeding of the Symposium on Internal Stresses and Fatigue in Metals. Elsevier Publishing Co., 1959, 382.
  131. Snowden K., Greenwood J. Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1958 (5) 212, 626—627.
  132. Shahanian P. Trans. Amer. Soc. Metals, 1956, 48, 952—967.
  133. Shahanian P., Achter M. Trans. Amer. Soc. Metals Preprint No., 1, 1957, 69, 11.
  134. Achter M. R., Fox H. W. Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., 1959, 215, 295—296.
  135. Mchenry H. T., Probst H. B. N. A. C. A. Techn. Note 3987, 1958, 23.
  136. High Temperature Materials, John Wiley, New York, 1959.
  137. Pickus M. R., Parker E. R. Special Technical Publication No. 108, ASTM, 1951, 26.
  138. Sweetland E. D., Parker E. R. J. Appl. Mech., 1953, also ASM, 75, 1953, 30.
  139. Forestier H., Clauss A. Rev. de Metallurgie, 1955, 52, 961.
  140. Achter M. R. Private Communication, 1960.
  141. Fox H. W., Hare E. F., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1955, 1097, 59.
-

Редактор издательства *Е. И. Левит*  
Технический редактор *Р. Я. Гинзбург*

---

Сдано в производство 12/X 1963 г.  
Подписано в печать 16/1 1964 г.  
Бумага 60×90<sup>1/16</sup> — 2,75 бум. л.=5,50 печ. л.  
Уч.-изд. л. 5,22

Заказ 1837	Изд. № 3790
Тираж 3220	Цена 37 коп.
Тематический план 1964 г. п. 200	

---

Издательство Металлургия  
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14  
Московская типография № 12  
«Главполиграфпрома» Государственного комитета  
Совета Министров СССР по печати  
Цветной бульвар, 30.



37 коп.