

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

В. И. Лихтман и Е. Д. Щукин

В процессах деформации и разрушения твердых тел чрезвычайно важную роль могут играть малые количества поверхностью-активных веществ, присутствующие в окружающей среде или содержащиеся в самом теле как его компонента. В основе этого явления, получившего название эффекта Ребиндера, лежит понижение свободной энергии новых поверхностей, возникающих и развивающихся в процессе деформации и разрушения твердого тела, вызываемое обратимой (физической) адсорбцией поверхностью-активных молекул или атомов и существенно облегчающее развитие этих новых поверхностей, что приводит к значительному снижению усилий, необходимых для деформирования и разрушения тела¹⁻¹⁷.

Адсорбция может протекать различными путями: адсорбционные слои могут образовываться на внешних поверхностях тела непосредственно за счет поступления поверхностью-активного вещества из окружающей среды, либо эти слои могут возникать на внутренних микроповерхностях (на стенах микротрещин) благодаря быстрому проникновению адсорбционно-активных атомов внутрь тела путем поверхностной диффузии (миграции) вдоль дефектов кристаллической структуры — границ блоков и зерен, полых дислокационных ядер и т. п.^{4, 5, 11, 15, 16, 18}. Линейные и двумерные дефекты структуры, с избыточной свободной энергией, служат местами избирательной адсорбции поверхностью-активных атомов, приходящих с внешней поверхности или из объема тела, что ведет к изменению поведения этих дефектов в процессе деформации тела — например, изменяет их подвижность, или способствует их росту с образованием развитой свободной поверхности^{15, 19}.

Эти эффекты изменения механических свойств твердого тела под влиянием адсорбции не имеют отношения к процессам коррозии (в том числе — межкристаллитной коррозии в поликристаллических телах), поскольку вызываются химически неактивными средами или примесями, присутствующими в весьма малых количествах^{5, 11}; эти эффекты не связаны и с растворением, так как исследуемые тела или совершенно нерастворимы в данных средах, или же (если средою служит тонкое расплавленное металлическое покрытие) растворимость их невелика и, вследствие малой массы покрытия, не может привести к сколько-нибудь существенному изменению всего образца. Отметим также, что описываемые эффекты относятся к поверхности самого металла и не связаны с наличием на поверхности образцов окисных пленок, которые могут оказывать лишь побочное влияние^{5, 20}.

Проявление адсорбционного эффекта изменения механических свойств твердого тела зависит от ряда физико-химических факторов, прежде всего — от степени поверхностной активности данной среды (компоненты) по отношению к данному телу^{6, 11-14}, то есть от абсолютного понижения свободной поверхности энергии, происходящего в результате адсорбции. Вместе с тем, очень большое влияние на проявление

ние эффекта оказывают условия проведения опыта, и в первую очередь — температура и скорость деформации^{10, 21–24}. В зависимости от этих факторов эффект воздействия поверхностно-активных веществ на деформационные и прочностные свойства может выражаться в ряде существенно различных форм^{13, 14, 24}. Так, адсорбционно-активная среда может пластифицировать твердое тело (металлический образец); при этом понижается предел текучести и коэффициент упрочнения в опытах при растяжении с постоянной скоростью, или увеличивается скорость ползучести при испытаниях с постоянной нагрузкой^{5, 23, 24}. В других случаях адсорбция ведет к появлению у весьма пластичных тел (металлических монокристаллов) крайней хрупкости при резко пониженной прочности^{11, 12, 22, 25}. При определенных условиях твердое тело под влиянием сильно поверхностно-активной среды может обнаружить склонность к самопроизвольному диспергированию на частицы коллоидных размеров^{6, 11–14}.

Влияние адсорбции на деформационные и прочностные свойства твердых тел находит важное практическое использование в процессах обработки металлов давлением^{26, 27} и резанием²³, в процессах тонкого измельчения твердых тел^{7, 8} и т. д. Изучение этих явлений — одна из составных частей новой, пограничной области науки — физико-химической механики твердых тел, развивающейся П. А. Ребиндером и его сотрудниками, возникшей на грани между молекулярной физикой, физикой твердого тела, физической химией и механикой сплошных сред и ставящей своей целью получение тел с заданной структурой и механическими свойствами и обоснование рациональных методов механической обработки твердых тел с использованием физико-химических факторов^{6, 29}.

Наиболее интересный и, в то же время, простой объект изучения влияния поверхностно-активных веществ — металлические монокристаллы, в том числе монокристаллы весьма чистых металлов. В этом случае оказывается возможным выявить самые общие и характерные закономерности наблюдаемых явлений, неосложненные влиянием границ зерен, наличием границ между различными твердыми фазами и другими побочными факторами. К подобным объектам наиболее эффективно приложима на существующем этапе ее развития современная теория пластической деформации кристаллических тел — теория дислокаций, позволяющая дать анализ механизма воздействия среды на деформационные и прочностные характеристики тела^{13–15, 19, 30}, — главным образом в терминах полуколичественного описания. Именно такие опыты и будут рассмотрены в данном кратком обзоре.

Явление пластифицирования металлических монокристаллов под влиянием органических адсорбционно-активных сред было описано в ряде работ^{3–5, 9}. Авторами использовались обычно разбавленные растворы в неполярной углеводородной среде (например, в вазелиновом масле) различных предельных и непредельных спиртов и кислот жирного ряда и некоторых их замещенных, то есть таких веществ, молекулы которых имеют полярную группу и длинную углеводородную цепь (олеиновая кислота, пальмитиновая кислота, цетиловый спирт и т. д.). Опыты с монокристаллами олова, алюминия, свинца проводились как при растяжении с постоянной скоростью на приборе типа Поляни, так и при растяжении с постоянной нагрузкой. В первом случае влияние среды выражается в значительном, почти в два раза, понижении предела текучести (или кристаллического скальвающего напряжения) и коэффициента упрочнения (рис. 1); во втором, — в возрастании в несколько раз скорости пластического течения. Под влиянием адсорбции изменялся

и характер следов скольжения на поверхности кристаллов; особенно отчетливо это выражено у монокристаллов олова, обнаруживших своеобразное явление резкого измельчения пачек скольжения при растяжении в активной среде⁵.

В ряде работ была подробно изучена зависимость величины эффекта пластификации от характера полярной группы и от концентрации поверхностно-активной компоненты в растворе^{5, 31}. Были выяснены общие закономерности влияния поверхностно-активных веществ на деформацию металлов в зависимости от молекулярных свойств и химического строения этих веществ.

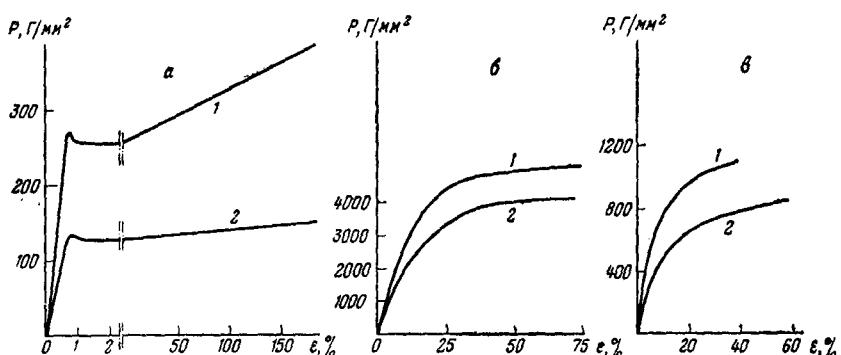


Рис. 1. Кривые растяжения монокристаллов: а — олова в инактивной среде (кривая 1) и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты (кривая 2)⁵; б — алюминия в инактивной среде (кривая 1) и в 0,3%-ном растворе цетилового спирта (кривая 2)⁵; в — свинца в инактивной среде (кривая 1) и в 0,2%-ном растворе пальмитиновой кислоты (кривая 2)¹⁰

В качестве внешней среды применялись растворители: октан, бензол, вода и растворы в них (в интервале концентраций от 0 до 100%) поверхностно-активных веществ — жирных кислот, спиртов и аминов, эфиров, галоген- и тиолпроизводных, а также мылоподобных коллоидных электролитов — натриевых солей цетилбензосульфоновой и диалкилированной сульфоянтарной кислоты — смачиватели: сульфонол $C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3Na$, аэрозоль ОТ $C_8H_{17}OOC \cdot CH_2 \cdot CHSO_3Na \cdot COO \cdot C_8H_{17}$ и аэрозоль МА $C_6H_{13}OOC \cdot CH_2 \cdot CHSO_3Na \cdot COO \cdot C_6H_3$. Углеводороды тщательно освобождали от полярных примесей, поверхностно-активные вещества очищали многократной перегонкой или перекристаллизацией.

Исследования проводились на монокристаллах олова и свинца. Эффект влияния активной среды оценивался по относительному увеличению деформации образца в поверхностно-активной среде ϵ по сравнению с инактивной средой — чистым растворителем ϵ_0 за одинаковые интервалы времени, то есть величиной $\delta\epsilon = [(\epsilon - \epsilon_0)/\epsilon_0] \cdot 100\% = f(c)$ для растворов разных концентраций в процессе ползучести монокристаллов.

Растворы поверхностно-активных веществ в углеводородах (в октане и в бензоле) во всех случаях обнаруживают более или менее резко проявляющийся концентрационный оптимум действия. Быстро достигая с увеличением концентрации растворов максимума, величина эффекта далее постепенно снижается вплоть до наименьших значений в чистом поверхностно-активном компоненте $c=100\%$.

Как видно из табл. 1, максимальная величина эффекта $\delta\epsilon_m$ на монокристаллах олова и концентрация поверхностью-активного компонента, отвечающая атому максимуму c_m , характерным образом связаны с молекулярными свойствами активного компонента. Величина эффекта в углеводородных средах определяется исключительно природой полярных групп поверхностно-

ТАБЛИЦА 1

Значения максимальной величины эффекта пластификации и соответствующей концентрации поверхностно-активного компонента для различных органических поверхностно-активных сред

Среда	$\delta\epsilon_m$, %	C_m , моль/кг	Среда	$\delta\epsilon_m$, %	C_m , моль/кг
Растворитель октан			Лаурилхлорид	33	2,10
Пропионовая кислота	123	0,59	Пропилсульфид	43	2,22
Каприловая кислота	122	0,12	Аэрозоль ОТ	95	0,044
Стеариновая кислота	126	0,0071	Растворитель бензол		
Олеиновая кислота	190	0,0065	Пропионовая кислота	120	3,90
<i>n</i> -Пропиловый спирт	120	1,63	Растворитель вода		
Додециловый спирт	118	0,20	<i>n</i> -Пропиловый спирт	49	4,10
Октиламин	102	0,42	Аэрозоль ОТ		
Метиллаурат	38	1,50	Аэрозоль МА		
			Сульфонол		
					Максимум отсутствует

активных молекул. Наиболее резко адсорбционный эффект выражен в растворах жирных кислот и спиртов в октане, причем максимум его в обоих гомологических рядах почти одинаков и составляет 120—125%.

Значительный адсорбционный эффект обнаруживают также аэрозоль ОТ и октиламин: $\delta\epsilon_m = 95$ и 102% соответственно; гораздо меньший эффект дают соединения со слабо полярными группами — сложные эфиры, галогени и тиопроизводные, у которых $\delta\epsilon_m$ составляет соответственно: 38% у метиллауруата, 33% у лаурилхлорида и 48% у пропилсульфida.

Вместе с тем, предельная величина эффекта при оптимальной концентрации совершенно не зависит от длины углеводородной цепи поверхностно-активных молекул. Независимо от положения гомолога в ряду жирных кислот значение $\delta\epsilon_m$ остается неизменным и составляет 122—125%, аналогично тому, что наблюдается и в ряду жирных спиртов. Этот результат находится в соответствии с тем, что углеводородные растворители, и в частности октан, являются по отношению к олову инактивными средами.

Однако, если длина углеводородных цепей совершенно не сказывается на максимальной величине адсорбционного эффекта, то концентрации C_m , при которых достигается максимум действия растворов поверхностно-активных веществ, подчиняются зависимости, аналогичной правилу Траубе, но с меньшим коэффициентом. Как видно из табл. 1, в ряду пропионовая — каприловая — стеариновая кислоты эти концентрации соответственно составляют 0,59; 0,12 и 0,0071 моль/кг, уменьшаясь на каждое CH_2 -звено в 1,3—1,4 раза.

Определяющая роль полярных групп поверхностно-активных молекул во влиянии на деформацию ползучести металлических монокристаллов в углеводородных средах наглядно подтверждается также повышенной эффективностью действия непредельного соединения — олеиновой кислоты. По сравнению со стеариновой кислотой величина $\delta\epsilon_m$ у нее возрастает с 126 до 190%. Аналогичным образом введение в цепь молекулы спирта двойной связи резко повышает его активность, у аллилового спирта по сравнению с пропиловым эффект возрастает со 120 до 182%.

Существенно сказываются на эффективности действия поверхностно-активных веществ молекулярные свойства растворителя. При замене октана бензолом концентрация раствора, отвечающая максимуму действия добавки — пропионовой кислоты, смещается от $C_m = 0,59$ моль/кг до $C_m = 3,9$ моль/кг, то есть увеличивается в 6,5 раз, причем величина эффекта не изменяется. В водных растворах, например пропилового спирта, в резуль-

тате взаимодействия полярных групп не только смещается концентрация c_m , отвечающая максимуму действия (с 1,68 до 4,10 моль/кг), но одновременно резко падает и величина эффекта: со 120 до 49 %. Следует иметь в виду, что в этом случае эффект включает влияние также и растворителя — воды, которая, являясь по отношению к олову активной средой, сама дает эффект, составляющий 16 %.

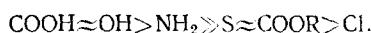
Аналогичные закономерности наблюдаются также и для свинца.

Приведенные экспериментальные данные, устанавливающие зависимость эффекта пластифицирования металлов от состава внешней среды, не только подтверждают чисто адсорбционную природу эффекта, но и показывают, что влияние поверхностно-активных веществ характеризуется закономерностями, свойственными процессу адсорбции на жидкых поверхностях раздела. Как было показано³², при адсорбции из углеводородных растворов на границе с водой поверхностная активность органических молекул определяется главным образом работой выталкивания из раствора на поверхность раздела их полярных групп при очень слабом влиянии длины углеводородных цепей, сольватирующихя растворителем. Эти измерения проводились с высшими гомологами поверхностно-активных веществ, не растворимыми в воде, вследствие чего исключалось распределение их между фазами и возможность значительной адсорбции из водной фазы. Для деформационного поведения олова и свинца в органических поверхностно-активных средах как раз характерна полная нечувствительность к влиянию молекул углеводородов. Это делает обоснованным проведение аналогии между адсорбцией из углеводородных растворов на границе с водой и на поверхности металлов.

Сравнение изотерм понижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma=f(c)$ на границе раздела между растворами в октане и водой с изотермами $\delta\sigma=f(c)$ активных веществ, исследованных на олове и свинце, указывает на полную общность закономерностей влияния адсорбционно-активных веществ на величину свободной энергии жидких поверхностей раздела и на облегчение деформации металлических монокристаллов.

Эти закономерности таковы:

а. Полярные группы поверхностно-активных молекул по их эффективности располагаются в ряд:



б. Деформационная активность в гомологических рядах возрастает по правилу Траубе с тем же небольшим коэффициентом 1,2—1,3, что и поверхностная активность в октане, в котором он равен 1,1—1,2³².

в. Двойные связи в углеводородных цепях поверхностно-активных молекул ведут себя как слабые полярные группы и потому сильно повышают поверхностную активность вещества.

г. Поверхностная активность органических соединений в более сильно поляризующемся, по сравнению с октаном, бензоле резко снижается³³, и соответственно этому деформационная активность растворов поверхностно-активных веществ в бензоле ниже, чем в октане. В полярном растворителе — воде деформационная активность поверхности-активных веществ резко снижается. Это снижение энергии взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью металла вполне соответствует тому, что поляризация в воде полярных групп и их гидратация³⁴ значительно снижают поверхностную активность органических веществ в водных растворах.

Эти результаты показывают, что попытки некоторых авторов^{35—37} привлечь для объяснения влияния внешней поверхностно-активной среды на деформацию металлов чисто химические истолкования явлений совершенно необоснованы.

Однако следует иметь в виду, что приведенные данные еще недоста-

точны для полного истолкования причин возникновения максимумов на изотермах пластифицирования металлов.

В ряде работ^{5,10,23,24} была изучена также зависимость пластифицирующего действия среды от температуры и скорости деформации.

При анализе механизма пластифицирующего действия органических поверхностно-активных сред необходимо учесть следующие обстоятельства¹⁴.

1. Поскольку нормальная диффузия крупных органических молекул внутрь металла невозможна, и их проникновение в металл осуществляется лишь по дефектам структуры (стенкам микротрешин) путем двумерной миграции,— в основе эффекта лежит чисто поверхностное взаимодействие образца со средой. Это взаимодействие выражается в снижении свободной энергии σ поверхности образца под влиянием обратимой адсорбции из окружающей среды.

2. Сравнительно со значениями свободной поверхностной энергии использованных металлических монокристаллов (~ 500 — 1000 эрг/ $см^2$) понижение ее в данных опытах, при адсорбции органических веществ, невелико — порядка нескольких десятков эрг/ $см^2$, то есть не превышает десятой доли исходного значения σ .

3. Эффект пластифицирующего действия наблюдается обычно в определенных ограниченных интервалах температур и скоростей деформации¹⁰ и обусловливается, следовательно, некоторым термически активируемым процессом. Данной температуре отвечает оптимальная, с точки зрения величины эффекта, скорость деформации (рис. 2).

Так как пластическое течение кристалла есть процесс перемещения дислокаций в плоскостях скольжения и выход их на поверхность, а эффект пластификации вызван чисто поверхностными явлениями, то в качестве основной причины наблюдаемого эффекта следует рассматривать, очевидно, взаимодействие дислокаций с свободной поверхностью кристалла^{13,14,16,19}.

Будучи термодинамически неустойчивым дефектом (обладая избыточной свободной энергией), дислокация стремится выйти на поверхность кристалла. Применение теории упругости позволяет оценить величину силы, с которой притягивается к поверхности расположенная параллельно поверхности краевая дислокация: эта сила (так называемая «сила зеркального изображения») обратно пропорциональна расстоянию от поверхности, т. е. определяется слабо изменяющимся логарифмическим потенциалом³⁸. Вместе с тем, выход дислокации (то есть завершение сдвига в данной плоскости скольжения) сопровождается появлением ступеньки, ширина которой в данной точке контура плоскости скольжения равна составляющей вектора Бюргерса, лежащей в плоскости скольжения нормально к контуру. Создание каждой новой ячейки поверхности требует затраты работы $\leq b^2\sigma$, где b — вектор Бюргерса дислокации (единичная трансляция). Этот потенциальный барьер простирается вглубь кристалла лишь на расстоянии около полуширины дислокации (порядка нескольких b), то есть имеет значительную

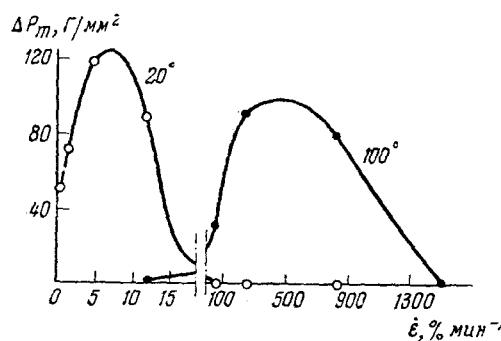


Рис. 2. Зависимость величины адсорбционного эффекта от скорости растяжения $\dot{\epsilon}$ для монокристаллов олова при разных температурах по данным¹⁰; величина эффекта ΔP_m выражена как разность пределов текучести в инактивной и в активной средах

крутизну, и в непосредственной близости от поверхности определяемая им сила, препятствующая выходу дислокации, может преобладать над выталкивающей «силой зеркального изображения»¹⁹.

Рассмотрим на контуре активной плоскости скольжения некоторую точку M , в которой вектор Бюргерса дислокации перпендикулярен к контуру и ступенька достигает максимальной ширины $\approx b$. В процессе пластического течения кристалла за одну секунду через эту точку проходит v дислокаций и при прохождении каждой из них в районе точки M образуется новая поверхность $\approx b^2$, обладающая свободной энергией $\approx b^2\sigma$. Эту величину и следует, по-видимому, приписать активационной энергии процесса в отсутствие приложенных напряжений.

Условие равенства числа приходящих и уходящих дислокаций в точке M выражается при этом уравнением:

$$v = v \exp(-U/kT),$$

где $v \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ — дебаевская частота колебаний решетки, а величина U равна $b^2\sigma$ за вычетом работы внешних сил A . Тогда определяемая данным соотношением температура $T_1 = b^2\sigma/k \ln v/v$ соответствует «верхней температурной границе» существование рассматриваемого потенциального барьера: при $T \geq T_1$ выход дислокаций на поверхность кристалла не требует приложения сколько-нибудь значительных дополнительных усилий; при более низких температурах необходима работа внешних сил. Можно ожидать, что именно вблизи T_1 , когда A мало, даже малое понижение σ , уменьшая A до нуля, наиболее существенно скажется на пластических свойствах кристалла, то есть температура, оптимальная по величине эффекта пластификации $T_{\text{opt}} \approx T_1$.

Введенный в рассмотрение параметр v определяется скоростью деформации и ее микронеоднородностью (локализацией сдвигов в ряде линий скольжения) и при средних ориентировках кристаллов может быть приближенно оценен следующим образом^{15, 18, 29}: $v \approx \epsilon hu/b$; здесь ϵ — относительная скорость растяжения, h — среднее расстояние между линиями скольжения, а фактор микронеоднородности деформации u имеет смысл отношения общего числа линий скольжения к числу активных в каждый данный момент (вообще говоря, значения величины hu могут колебаться в довольно широких пределах, например, от 10^{-1} до 10^{-3} см).

Таким образом, оптимальная температура эффекта пластификации в случае рассмотренной модели оказывается связанной со скоростью деформации следующим образом¹⁴:

$$T_{\text{opt}} \approx \frac{b^2\sigma}{k \ln (\gamma b/\epsilon hu)}. \quad (1)$$

При $\epsilon = 10\% \text{ мин}^{-1}$ логарифмический член в знаменателе составляет $\sim 20 - 25$, а подстановка $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $\sigma = 10^3 \text{ эрг/см}^2$ дает для величины активационной энергии $\sim 0,5 - 0,6 \text{ eV}$ — это означает, что при данных условиях $T_{\text{opt}} \sim 300^\circ\text{K}$; повышение ϵ на два порядка величины должно сместить T_{opt} примерно до 400°K .

Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными¹⁰ для понижения предела текучести монокристаллов олова (см. рис. 2), согласно которым адсорбционный эффект максимален при комнатной температуре, если скорость растяжения $\epsilon = 5 - 10\% \text{ мин}^{-1}$ и при 100° , если $\epsilon \sim 500\% \text{ мин}^{-1}$.

В создании эффекта пластификации значительная роль может принадлежать подповерхностным (имеющим одну точку закрепления) источникам дислокаций, напряжение начала работы которых значительно ниже, чем у источников с двумя закрепленными точками³⁹. Известно, что тонкая поликристаллическая пленка, нанесенная на поверхность монокристалла, а также легирование тонкого поверхностного слоя

способны заметно увеличить предел текучести образца, тормозя работу этих источников⁴⁰⁻⁴². Наоборот, при понижении σ естественно ожидать повышения активности подповерхностных источников и уменьшения предела текучести. Поскольку взаимодействие такого источника с поверхностью сводится к последовательному «прочерчиванию» вторым (незакрепленным) концом отрезка дислокации поверхности кристалла, то есть образованию ступеньки на поверхности, соотношение (1) остается справедливым; параметр v сохраняет тот же порядок величины и приобретает смысл числа оборотов в секунду подповерхностного источника (дислокационной спирали в механизме Франка — Рида³⁸).

Рассмотренная модель не может быть, однако, непосредственно приложена к случаю пластификации металлических монокристаллов под влиянием расплавленных металлических покрытий при повышенных температурах и весьма малых скоростях растяжения^{23,24} (см. ниже): по-видимому, в этом случае входящие в соотношение (1) параметры (энергия активации, частота колебаний) имеют несколько иной физический смысл и величину. Не исключено, что важную роль играет здесь взаимодействие дислокаций с поверхностными дефектами, блокирующими отдельные точки на контуре плоскости скольжения; потенциальный барьер становится при этом выше и приобретает иное выражение, но по-прежнему остается короткодействующим и существенно зависящим от σ .

Быть может, механизм действия адсорбционно-активной среды связан также с процессом зарождения источников дислокаций. Однако вопрос о зарождении источников и тем более — о влиянии на этот процесс величины σ еще не вполне ясен.

Таким образом, эффект пластификации, представляющий собой лишь один из случаев воздействия адсорбционно-активных сред на механические свойства твердого тела, уже сам по себе сложен и многообразен, связан с существованием целого спектра активационных энергий, и может наблюдаться в разных интервалах температур и скоростей деформации.

3

Органические среды являются слабо поверхностью-активными: как было отмечено выше, уменьшение свободной поверхностной энергии при адсорбции из таких сред достигает лишь несколько десятков эрг/см². Как было показано Ребиндером и его сотрудниками, по отношению к металлам несравненно более активными средами могут быть расплавы других, более легкоплавких металлов (а также, вероятно, некоторых солей и других соединений)^{6,11,12,22,25}. Очень большой интерес в связи с рассматриваемым вопросом представляют работы Кишкина и Потака⁴³⁻⁴⁶, в которых подчеркивается адсорбционный характер понижения прочности металлов под влиянием легкоплавких металлических расплавов.

Закономерности воздействия таких сильно поверхностью-активных сред на деформационные и прочностные свойства монокристаллов различных металлов были изучены в ряде работ, выполненных за последние годы в Отделе дисперсных систем Института физической химии АН СССР и на кафедре коллоидной химии МГУ. Как было показано в этих работах, в присутствии сильно адсорбционно-активной среды может наступить качественное изменение механических свойств металла: высоко пластичный металлический монокристалл, способный деформироваться на сотни процентов, становится хрупким; прочность его при этом резко понижается. Подобное действие оказывает, в частности, расплавленное олово на монокристаллы цинка и кадмия^{11,12}, ртуть — на монокристаллы цинка^{22,47-50} и олова^{21,22,24,51}, жидкий галлий — на цинк^{17,25}, кадмий²⁵ и олово⁵².

Металлические монокристаллы, служащие объектом исследований, выращивались по методу зонной кристаллизации⁵³ из весьма чистых препаратов (с содержанием основного металла 99,99 и 99,999%), а в некоторых случаях — в целях изучения влияния примесей — из технических материалов, либо из чистого металла с малой присадкой другого металла^{49, 50}. Образцы имели диаметр от 0,5 до 1 мм и широкий диапазон кристаллографических ориентировок. Адсорбционно-активный металл наносили на поверхность образцов в виде тонкого покрытия (обычно толщиною порядка нескольких микрон) электролитически^{11, 12}, либо химически — вытеснением из раствора соли^{22, 47—50}, либо механическим способом^{25, 52}. Растяжение образцов с покрытием и без покрытия проводилось в широком диапазоне температур и скоростей деформации как на приборе типа Поляни, так и при постоянной нагрузке. Главные результаты, полученные в этих опытах, состоят в следующем.

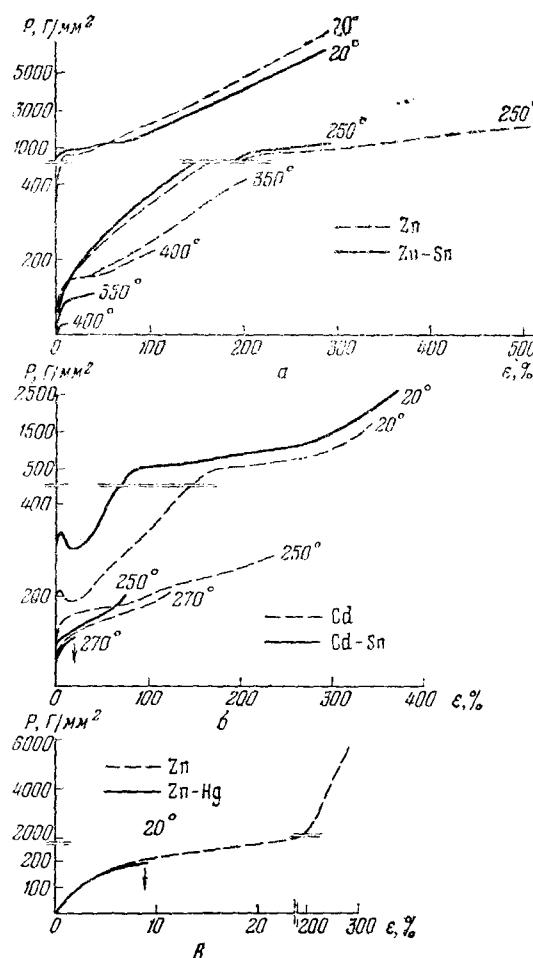


Рис. 3. Зависимость истинных растягивающих напряжений P от относительного удлинения ϵ : а — для монокристаллов цинка без покрытия и с оловянным покрытием. Начальная ориентировка кристаллов $\chi_0 = 44^\circ$, скорость растяжения $\dot{\epsilon} = 15\% \text{ мин}^{-1}$ ¹²; б — для монокристаллов кадмия без покрытия и с оловянным покрытием. Начальная ориентировка кристаллов $\chi_0 = 39^\circ$, скорость растяжения $\dot{\epsilon} = 15\% \text{ мин}^{-1}$ ¹²; в — для монокристаллов цинка без покрытия и с ртутным покрытием. Начальная ориентировка кристаллов $\chi_0 = 48^\circ$, скорость растяжения $\dot{\epsilon} \sim 15\% \text{ мин}^{-1}$ ¹⁵

после амальгамирования обнаруживают десятикратное (и более) уменьшение предельной деформации и, разрываясь при напряжениях $\sim 200 \text{ г/мм}^2$ (и ниже), дают зеркальный скол по плоскости спайности (0001)^{22, 47—50}. Аналогичное действие оказывает на величину предельной деформации и на разрывные напряжения монокристаллов цинка и кадмия расплавленное олово; при достаточно больших скоростях деформа-

и таким же образом действует ртуть на монокристаллы олова^{21, 22, 24, 51}.

Жидкий галлий является по отношению к цинку, по-видимому, еще более сильной поверхности-активной средой, чем олово и ртуть: предельная деформация достигает в этом случае лишь нескольких процентов или даже долей процента²⁵. Особенно интересен случай кадмий—галлий²⁵: известно, что монокристаллы кадмия весьма пластичны даже при очень низких температурах и высоких скоростях деформации и не дают скола по плоскости спайности, однако при нанесении галлия те же монокристаллы при комнатной температуре и относительно небольших скоростях растяжения ($\approx 200\%/\text{мин.}$) хрупко рвутся, обнаруживая зеркальный скол по плоскости базиса.

Проявление охрупчивающего действия поверхности-активного металлического расплава существенно зависит от температуры и скорости деформации^{11, 12, 15, 19, 21, 22, 51}. Отметим, прежде всего, что при понижении температуры ниже точки плавления эвтектики металл — покрытие данный эффект постепенно исчезает, очевидно, в связи с уменьшением подвижности адсорбционно-активных атомов и невозможностью быстрой их миграции по вновь развивающимся поверхностям. Такова нижняя граница эффекта охрупчения на шкале температур.

Существует, вместе с тем, и верхняя температурная граница, положение которой для данной пары металлов — покрытие значительно сильнее: зависит от скорости деформирования. Так, в случае амальгамирования цинка при обычных скоростях растяжения $\approx 10\%/\text{мин.}$ пластичность и нормальная прочность вновь восстанавливаются с повышением температуры примерно до $T_c \approx 150^\circ$ (рис. 4); в пределах относительно узкого переходного интервала температур $\Delta T \approx 40-50^\circ$ наблюдается своеобразная «частичная хрупкость», когда образец, покрытый глубокими полураскрытыми трещинами, обнаруживает, тем не менее, значительную деформируемость. При уменьшении скорости деформации интервал перехода от хрупкости к пластичности смещается в сторону более низких температур. Присутствие в монокристаллах легирующих примесей действует в обратном направлении, повышая температуру перехода T_c .

В случае цинк—олово эффект охрупчения при скоростях растяжения $\approx 10\%/\text{мин.}$ распространяется от температуры плавления покрытия вплоть до температуры плавления цинка^{11, 12} (иными словами, температура перехода T_c оказывается как бы выше этой последней); более того, с повышением температуры эффективность действия покрытия в этом случае даже возрастает (см. ниже). Однако при уменьшении скорости до $\sim 10^{-4}\text{ мин.}^{-1}$ хрупкость при всех температурах исчезает²² (то есть температура перехода T_c становится ниже точки плавления покрытия, но при этом покрытие уже твердое, и эффект отсутствует).

В случае олово — ртуть охрупчивающее действие покрытия на монокристаллы, выращенные из весьма чистого металла, достаточно отчет-

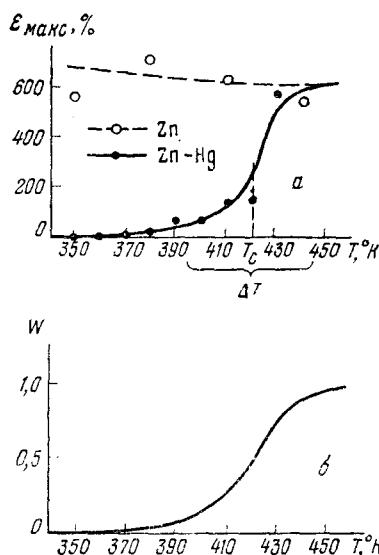


Рис. 4. *a* — Зависимость предельной деформации до разрыва ϵ_{\max} от температуры для монокристаллов цинка без покрытия и с ртутным покрытием при $\gamma_0 \approx 45^\circ \text{ c} = -15\% \text{ мин.}^{-1}$; *b* — теоретически рассчитанная зависимость «вероятности пластического течения» от температуры для амальгамированных монокристаллов^{15, 22}

ливо и воспроизводимо проявляется при комнатной температуре, лишь при очень высоких скоростях растяжения (до 10^5 — 10^6 мин.⁻¹); если же скорости деформирования невелики, то температура перехода T_c оказывается лежащей около 0° или ниже (см. рис. 5). По-видимому, именно с этой особенностью положения T_c связан тот факт, что проявление охрупчивающего действия ртути на монокристаллы олова при комнатной температуре оказывается очень чувствительным к степени чистоты олова.

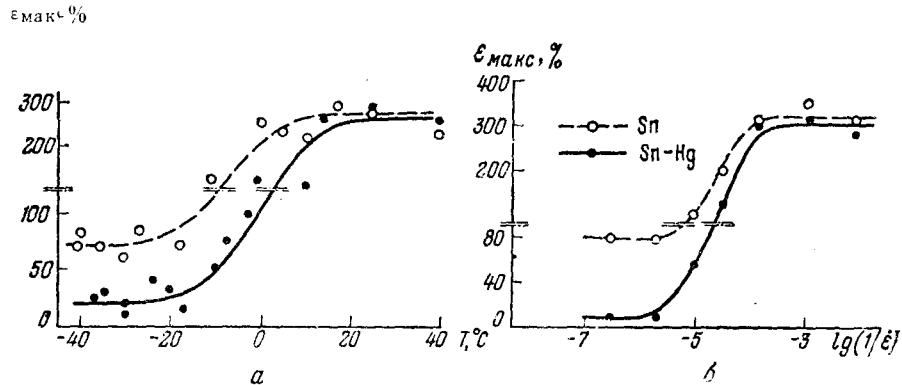


Рис. 5. а — Зависимость предельной деформации до разрыва ϵ_{\max} от температуры для монокристаллов олова без покрытия и с ртутным покрытием при $\dot{\epsilon}_{\max} = \text{const}$; б — зависимость ϵ_{\max} от скорости растяжения $\dot{\epsilon}$ при $T = \text{const}$ ^{21, 24}

Для выяснения механизма охрупчивающего действия расплавленного покрытия большую роль играют следующие обстоятельства.

1. Понижение свободной поверхностной энергии на границе между металлом и его насыщенным раствором в другом, жидком металле, может быть весьма значительным ϵ , ^{11, 12, 14} — это сотни эрг/см².

2. Поскольку речь идет о развитии трещин разрушения внутри кристалла, эффект является объемным и требует быстрого проникновения адсорбционно-активных атомов к поверхности внутренних микрополостей путем нерегулярной диффузии (миграции) вдоль дефектов кристаллической структуры ^{14, 15}.

3. Эффект проявляется практически сразу же после нанесения покрытия на монокристалл; следовательно, нормальная (объемная) диффузия не является здесь определяющим фактором.

4. При соответствующей скорости деформации эффект наблюдается в широком температурном интервале от точки плавления покрытия (точнее — эвтектики металл — покрытие) T_m до точки плавления основного металла T_M либо — до температуры перехода T_c , и в пределах этого интервала величина эффекта от температуры не зависит. Это говорит о том, что обусловливаемый присутствием покрытия процесс хрупкого разрушения сам по себе не является термически активируемым процессом *.

5. Переход от хрупкости к пластичности в присутствии покрытия имеет очень большое сходство (особенно, в случае цинк — ртуть) с аналогичным переходом в отсутствие покрытия при пониженных температурах; этот последний переход можно назвать порогом естествен-

* Изличие эффекта с температурой в случае цинк — олово (при обычных скоростях растяжения и относительно высоких температурах) связано, по-видимому, с резким возрастанием растворимости цинка в олове и, соответственно, с дальнейшим падением со свободной поверхностной энергии на границе металл — расплав: действительно, при высокой концентрации основного металла в металле жидкого покрытия условия на границе раздела фаз приближаются к условиям на межфазной границе металла — расплав в однокомпонентной системе, в последнем же случае свободная энергия границы раздела может составлять лишь несколько десятков эрг/см².

ной хладноломкости, в отличие от смещенного в сторону повышенных температур порога — вынужденной хладноломкости, обусловленной действием адсорбционно-активной среды. Можно полагать, что при прочих равных условиях положение этого порога определяется в первую очередь единственным параметром — величиною свободной поверхностной энергии σ^{21} .

Таким образом, при выяснении механизма охрупчивающего действия сильно адсорбционно-активной среды на металлические кристаллы следует исходить прежде всего из анализа механизма хрупкого разрушения этих монокристаллов в отсутствие такой среды; описание условий перехода от хрупкости к пластичности при наличии покрытия требует, в свою очередь, сопоставления с аналогичным явлением для чистого металла.

В настоящее время для пары цинк — ртуть мы располагаем наиболее подробными данными^{22, 42, 47–50}. Этими данными мы и воспользуемся главным образом при обсуждении механизма охрупчивающего действия среды.

В ряде работ убедительно показано, что даже при очень низких температурах хрупкий разрыв монокристаллов цинка по плоскости спайности не является абсолютно хрупким, — в том смысле, что ему всегда предшествует некоторая пластическая деформация^{47–50, 54, 55}. При температуре жидкого азота и обычных скоростях деформации $\sim 10\% \text{ мин.}^{-1}$ предельный кристаллографический сдвиг a_c для образцов с диаметром $L_0 \sim 1 \text{ мм}$ составляет от нескольких процентов до нескольких десятков процентов, в зависимости от исходной ориентировки кристалла (угла χ_0 между осью образца и плоскостью скольжения (0001), которая совпадает в данном случае с плоскостью спайности). Зависимость a

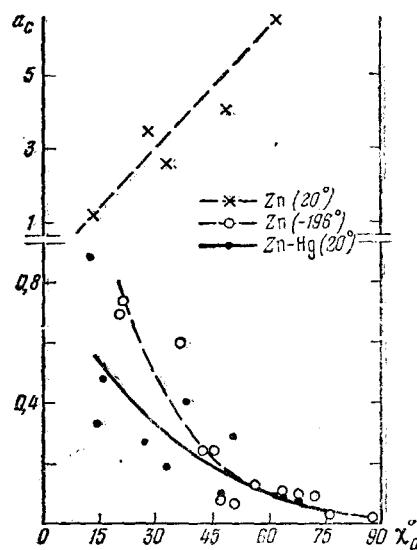


Рис. 6. Ориентационная зависимость предельного кристаллографического сдвига a_c для монокристаллов цинка без покрытия и с ртутным покрытием. χ_0 — исходное значение угла между плоскостью базиса и осью образца^{47–50}

от χ_0 для разрыва монокристаллов цинка при температуре жидкого азота имеет характер, прямо противоположный тому, который наблюдается при обычных температурах (без покрытия): в первом случае a_c резко падает с ростом χ_0 , тогда как во втором случае большим углам χ_0 отвечает больший кристаллографический сдвиг a_c (рис. 6).

Закон Зонке, утверждающий, что хрупкий разрыв различно ориентированных монокристаллов происходит при достижении определенной величины нормальных к плоскости спайности напряжений $p_c = \text{const}$, оказывается совершенно неприменимым к разрыву монокристаллов цинка при температуре жидкого азота. Именно, с увеличением угла χ_0 значения p_c резко возрастают (рис. 7, а), тогда как значения достигаемых к моменту разрыва скальвающих напряжений τ_c — существенно уменьшаются (приблизительно обратно пропорционально росту p_c). Совершенно те же закономерности наблюдаются и для разрыва амальгированных монокристаллов цинка при комнатной температуре (рис. 7, б), но значения p_c и τ_c при этом в два с лишним раза ниже. Аналогичные закономерности имеют место и для разрыва монокристаллов цинка и кадмия в присутствии жидкого галлия²².

Известно, что действительные напряжения отрыва по плоскостям спайности p_c на несколько порядков величины меньше так называемого «теоретического» значения $p_{\text{теор.}} \sim (E\sigma/b)^{1/2}$, вычисляемого на основании той или иной модели межатомных сил для идеальной, не содержащей нарушений, кристаллической решетки; здесь E — модуль Юнга, σ — удельная свободная поверхностная энергия и b — постоянная решетки. Такое расхождение связывается обычно с присутствием в реальном кристалле различных дефектов структуры, и прежде всего — микротрещин. Невыполнимость закона Зонкс и обнаруженная зависимость a_c , p_c и τ_c от χ для хрупкого разрушения монокристаллов цинка позволяет сделать следующий шаг в объяснении механизма хрупкого разрушения и уточнения роли p и τ .³⁰

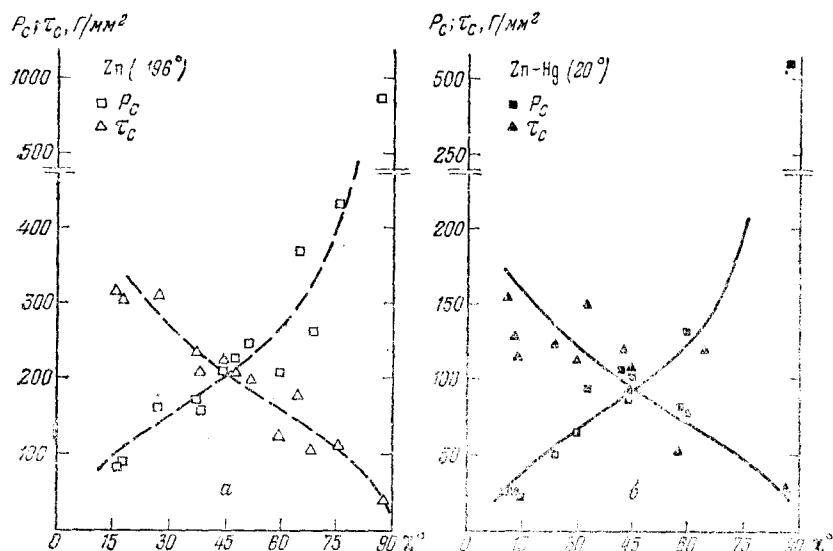


Рис. 7. Ориентационная зависимость разрывных значений нормальных (p_c) и складывающих (τ_c) напряжений для монокристаллов цинка; *а* — без покрытия при температуре жидкого азота; *б* — с ртутным покрытием при комнатной температуре. χ — угол между плоскостью базиса и осью образца в момент разрыва. Чистота материала — 99, 999 и 99,99% Zn 15, 30, 49, 50

Именно, естественно предполагать, что в процессе пластического течения под действием скользящих напряжений τ возникают и развиваются те дефекты, которые затем, при достижении ими определенных размеров и при соответствующем уровне нормальных (растягивающих) напряжений p_c , становятся «опасными», то есть приводят к появлению макроскопических трещин разрушения, распространяющихся на все сечение кристалла. В таком случае, в процессе разрушения следует различать по крайней мере две основные стадии: стадию *A*, предшествующую появлению опасных трещин пластической деформации (в свою очередь, распадающуюся, по-видимому, на несколько различных этапов) и стадию *B* более или менее быстрого распространения одной или нескольких близко расположенных и сливающихся опасных трещин на весь образец; в случае хрупкого разрыва начало стадии *B* выражено очень отчетливо, и сама она протекает весьма быстро.

На стадии *A* основная роль принадлежит скользящим напряжениям и обусловливаемой ими пластической деформации. Решающее значение имеет при этом то обстоятельство, что пластическая деформация кристалла развивается всегда крайне неоднородно как в пространстве (в объеме кристалла), так и во времени. Пространственные неод-

нородности деформации это локализация ее в узких линиях (или полосах) скольжения, распространение этих линий лишь на часть периметра плоскости скольжения (то есть накопление в кристалле незавершенных, локальных сдвигов), фрагментация и блокообразование в кристалле, появление полос деформации и полос перегиба (сбросообразование), возникновение двойниковых границ и прослоек и т. д. Временная неоднородность деформации выражается, например, в неодновременности появления линий скольжения, различных ускорениях и замедлениях процесса — вплоть до ярко выраженных быстрых деформационных скачков и т. д.

Микрооднородности деформации тесно связаны с дислокационной природой пластического течения. Локальные деформации могут достигать очень высоких относительных значений и приводить к значительным местным нарушениям решетки кристалла, резкому ослаблению связей в решетке на более или менее заметном интервале (то есть к появлению зародышей разрушения с теми или иными эффективными размерами c), а также к формированию новых барьеров — препятствий для сдвигообразования; границ блоков (дислокационных сеток), сидящих дислокаций, дефектов упаковки, двойниковых границ и т. п. Вместе с тем, определенные формы деформационных микронеоднородностей, в том числе незавершенные, не распространяющиеся на все сечение кристалла сдвиги (то есть дислокационные скопления в одной или в ряде близко расположенных плоскостей скольжения), формирующиеся перед различными препятствиями в плоскости скольжения, ведут к появлению резких локальных концентраций напряжения, во много раз превосходящих приложенное скальвающее напряжение $\tau^{15,19,30,56,57}$. Эти высокие локальные напряжения, в свою очередь, могут приводить к возникновению и постепенному развитию микротрещин — равновесных зародышей разрушения («равновесность» понимается здесь в том смысле, что величина данного дефекта c при имеющемся уровне приложенных нормальных напряжений не достигает еще на стадии A того критического значения, когда дефект становится опасным и распространяется на весь кристалл в виде трещины отрыва)*.

Характер зародышей разрушения и степень их развития (эффективная величина c) на разных этапах стадии A существенно зависят от природы кристалла и от условий деформирования. В случае простого базисного скольжения в монокристаллах цинка при низких температурах, а также и при обычных температурах — на начальных этапах деформации, то есть при невысоких значениях сдвига a и скальвающих напряжений τ , когда процесс рассасывания локальных деформаций и высоких напряжений протекает недостаточно интенсивно**, можно воспользоваться следующей схемой.

Пусть под действием скальвающего напряжения τ кристалл претерпел в плоскости скольжения сдвиг на величину A , который не распространился, однако, на все сечение кристалла вследствие присутствия того или иного достаточно прочного («непреодолимого») препятствия O в плоскости скольжения (рис. 8)***. Основной областью локализации сдвига оказывается при этом интервал $MO=s$ вдоль плоскости скольжения.

* «Равновесная» в указанном смысле слова трещина не является, разумеется, обратимой, — при снятии напряжения она, вообще говоря, сохраняется.

** Существенно, чтобы это имело место хотя бы в одной полосе скольжения: именно здесь и будет тогда происходить развитие зародыша разрушения до опасной величины.

*** Такими препятствиями для горизонтальных дислокационных рядов, о которых идет речь, лежащих в одной или в нескольких близко расположенных плоскостях скольжения, могут служить в монокристалле сидячие дислокации, вертикальные дислокационные стенки (наклонные границы с малым углом разориентировки) и др.

Величина s зависит, очевидно, от исходного соскальзывания Δ , которое, в свою очередь, определяется общим, достигнутым к данному моменту, удельным пластическим сдвигом a . При этом с точки зрения выяснения причины разрыва кристалла нас интересует в первую оче-

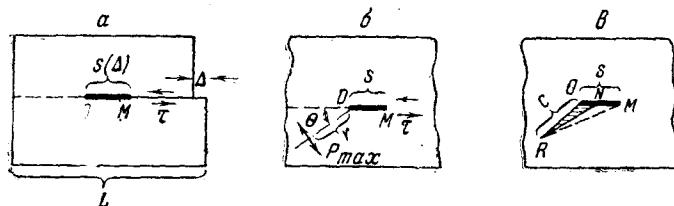


Рис. 8. а — Возникновение незавершенного локального сдвига в иллюстрации скольжения; б — концентрация нормальных напряжений вблизи области незавершенного локального сдвига; в — возникновение микротрещины в области максимальной концентрации растягивающих напряжений³⁰

редь наибольшая возможная при данных условиях величина $s_{\max} = L$. В хорошо отожженном кристалле $L=0$. Можно полагать, что на первом этапе стадии A величины Δ и L монотонно растут с увеличением сдвига a — вначале очень быстро, затем медленнее. Этот этап (A') характеризуется высоким значением коэффициента упрочнения и накоплением в кристалле относительно большой упругой энергии формирующихся неоднородностей. При некоторой величине кристаллографического сдвига $a=a_0$, отвечающей на деформационной кривой скальвающему напряжению τ_0 , формирование незавершенных сдвигов приостанавливается, поскольку их упругие поля, препятствующие продолжению сдвигообразования в пределах данных линий скольжения, становятся настолько интенсивными, что при данном уровне скальвающих напряжений дальнейшему скольжению оказывается выгоднее идти в других сечениях кристалла, не со-

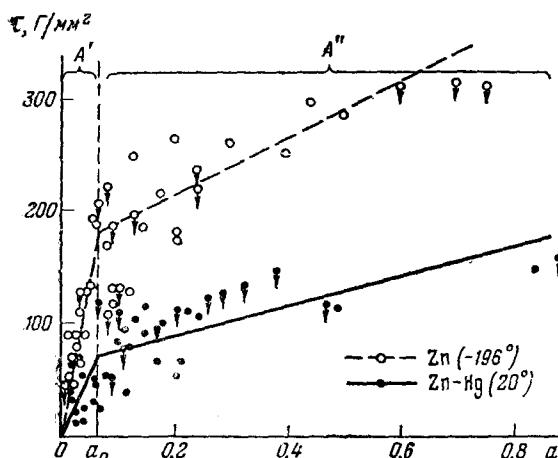


Рис. 9. Зависимость скальвающих напряжений τ от кристаллографического сдвига a для различно ориентированных монокристаллов цинка без покрытия (при температуре жидкого азота) и с ртутным покрытием (при комнатной температуре). Стрелочками отмечены точки, отвечающие моменту разрыва, ломаные линии соответствуют усредненной форме кривых $\tau(a)$. Чистота материала — 99,999 и 99,99% Zn^{48,60}

содержащих столь прочных препятствий. По-видимому, L может достичь при этом значения, близкого по порядку величины к диаметру монокристалла L_0 .

Сдвигу a_0 , при котором оканчивается этап A' , отвечает на деформационной кривой монокристалла характерный излом (рис. 9). Последующий этап A'' , в продолжение которого максимальная величина неоднородностей сдвига изменяется значительно медленнее, характеризуется заметным уменьшением коэффициента упрочнения.

Поле напряжений вокруг рассматриваемого дефекта с протяженностью $MO = s(\Delta)$ можно уподобить упругому полю надреза с длиной s , парал-

ельного приложеному скальвающему напряжению τ . Как показывает теория упругости^{57, 68}, максимальные растягивающие напряжения возникают при этом вдоль линий, отклоненной от плоскости надреза на угол θ , где они достигают величины $r_{\max} \sim \tau (s/r)^{1/2}$; здесь r — расстояние данной точки от вершины надреза.

Пусть в области максимальной концентрации напряжений возникает трещина *NOR* длиною c (см. рис. 8). Тогда высокая концентрация напряжений будет снята на площади $\approx cs$. В отсутствие трещины плотность упругой энергии в районе интервала *MO* была равна $w = p^2/2E \approx \tau^2 s/2Er = w(r)$. Убыль энергии при раскрытии трещины (на единицу длины в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа) составляет примерно $(\tau^2 s^2/2E) \ln(c/r_0)$; здесь нижний предел интегрирования r_0 (порядка нескольких b) определяется неприменимостью соотношений теории упругости в непосредственной близости от точки *O*; b — трансляционная постоянная решетки.

Вместе с тем, образование трещины требует затраты работы $\sim 2cs$ на создание новой свободной поверхности. Общий прирост энергии оказывается равен $\Delta W = 2c\sigma - (\tau^2 s^2/2E) \ln(c/r_0)$. Функция $\Delta W(c)$ имеет минимум при $d(\Delta W)/dc = 2s - \tau^2 s^2/2Ec = 0$. Следовательно, при накоплении в плоскости скольжения на интервале $s = s(\Delta)$ незавершенных сдвигов в кристалле может возникнуть равновесная клиновидная трещина величиною $c \approx \tau^2 s^2/4E\sigma$. Поскольку нас интересует случай наибольшей возможной длины c , в полученному выражение следует подставить $s_{\max} = L(a) \leq L_0$.

Совершенно аналогичное выражение для c может быть получено в терминах теории дислокаций, поскольку образование незавершенного сдвига Δ есть, очевидно, не что иное, как формирование скопления $n = \Delta/b$ дислокаций. Действительно $n \approx \pi(1 - \mu)L\tau/Gb$, где G — модуль сдвига и μ — коэффициент Пуассона⁵⁸; согласно⁵⁷, при слиянии n дислокаций возникает трещина длиною

$$c \approx n^2 G b^2 / 8\pi(1 - \mu)\sigma, \text{ то есть } c \approx \{\pi(1 - \mu)/8\}(\tau^2 L^2/G\sigma).$$

Таким образом, следует полагать, что при приложении в плоскости скольжения скальвающего напряжения τ в кристалле может возникнуть равновесная трещина с размером вплоть до $c = \beta\tau^2 L^2/E\sigma$, где безразмерный коэффициент β по порядку величины не сильно отличается от единицы, а L монотонно возрастает на первом этапе стадии *A* от 0 до некоторой конечной величины, приближающейся по своему порядку к диаметру кристалла L_0 — тем большей, чем больше величина сдвига a_0 на данном этапе *A'**

Самый начальный момент возникновения зародышевой микротрещины, не имеющей еще вполне развитой свободной поверхности, можно представить себе как процесс объединения первых (ведущих) дислокаций скопления с образованием узкого полого дислокационного ядра^{15, 19, 66}. По-видимому, такие полые ядра могут образовываться уже при очень малых τ и a и играют большую роль в проникновении адсорбционно-активных атомов внутрь кристалла. С ростом τ постепенно развивается равновесная микротрещина величины $c = c(\tau)$. В случае цинка расколы по плоскости базиса чередуются при этом с расколами по плоскости призмы; в конечном счете, направление распространения трещины оказывается близким к плоскости базиса^{14, 15, 30}.

Итак, мы рассмотрели предшествующую разрыву стадию *A*, на которой

* Весьма грубая оценка a_0 может быть дана следующим образом. Поскольку $\Delta/s \sim \tau/G$, максимальная величина Δ_{\max} при $s \sim L_0$ составляет $\sim L_0\tau/G \sim 10^{-5}$ см (скопление из нескольких сотен дислокаций); с другой стороны, в конце этапа *A'*, значение Δ_{\max} не превышает, по-видимому, слишком сильно величины $a_0 h$, где h — расстояние между линиями скольжения. Полагая, $a_0 \sim \Delta_{\max}/h$ находим при $h \sim 10^{-3}$ см, $a_0 \sim 10^{-2}$, что приблизительно согласуется по порядку величины с данными опыта (см. рис. 9).

главную роль играют скальвающие напряжения и неоднородности пластической деформации.

На стадии B , весьма кратковременной в рассматриваемом случае хрупкого разрыва, решающая роль принадлежит нормальным напряжениям.

Стадия B наступает при таком сдвиге a_c , когда величина нормальных к плоскости трещины [в данном случае — к плоскости (0001)] напряжений p оказывается достаточной для превращения трещины в опасную — неравновесную, то есть при $p_c(c) = a(E\sigma/c)^{1/2}$, где α — некоторый безразмерный коэффициент, не сильно отличающийся от единицы^{15, 59}.

Подставляя найденное значение максимально возможной величины трещины $c(\tau)$ в выражение $p_c(c)$, мы получаем вместо закона Зонке новое соотношение²⁹:

$$p_c \tau_c = K^2; K = \gamma' V E \sigma / L = \gamma V E \sigma / L, \quad (2)$$

где безразмерные коэффициенты γ' и γ по порядку величины близки к 1; $K = \text{const}$ на стадии A'' и возрастает при $a_c < a_0$. Полученное соотношение можно характеризовать как «условие постоянства произведения нормального и скальвающего напряжений» при хрупком отрыве.

В сочетании с «геометрическими» условиями $\tau_c = P_c \sin \chi$, $\cos \chi$, $P_c =$

Рис. 10. Ориентационная зависимость чистых разрывных напряжений P_c для монокристаллов цинка без покрытия (при температуре жидкого азота) и с ртутным покрытием (при комнатной температуре); кривые отвечают условию $P_c \tau_c = \text{const}$. Чистота материала 99,999 и 99,99% Zn^{49, 50}

$= P_c \sin^2 \chi$ и $p_c \tau_c = \operatorname{tg} \chi$, где P_c — истинное растягивающее напряжение и χ — угол наклона плоскости базиса к оси образца в момент разрыва, находим:

$$p_c = K V \operatorname{tg} \chi; \tau_c = K V \operatorname{ctg} \chi; P_c = K \sin^{-3/2} \chi \cos^{-1/2} \chi. * \quad (3)$$

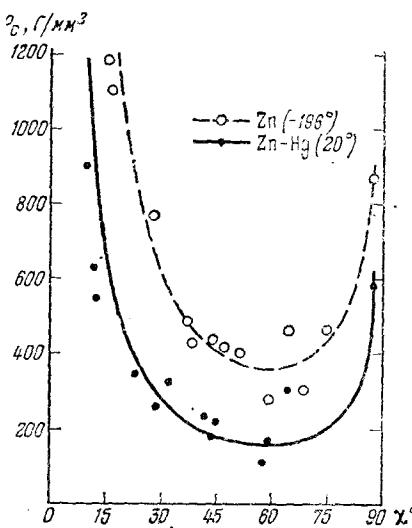
Соотношения (3) хорошо выполняются как в случае разрыва чистых монокристаллов цинка при температуре жидкого азота **, так и в случае

* В рассматриваемой схеме размеры плоскости скольжения отождествлены с диаметром монокристалла, который в действительности является лишь малой осью плоскости скольжения, имеющей форму эллипса; это означает, по существу, что соотношения (2) и (3) относятся к распространению неоднородностей сдвига вдоль малой оси эллипса, т. е. к скоплениям винтовых дислокаций. В случае краевых дислокаций следовало бы принять в качестве максимальных размеров области локализации неоднородностей сдвига большую ось эллипса. Условия (2) и (3) записываются тогда в виде:

$$p_c \tau_c = K^2 \sin \chi_0; p_c = K \operatorname{tg}^{1/2} \chi \sin^{1/2} \chi_0 \text{ и } \tau_c = K \operatorname{ctg}^{1/2} \chi \sin^{1/2} \chi_0.$$

С этим обстоятельством могут быть связаны некоторые наблюдаемые отклонения от условия $p_c \tau_c = \text{const}$, особенно при малых углах χ , а также значительный разброс экспериментальных данных. Впрочем, сопоставление с экспериментом показывает, что условие $p_c \tau_c = \text{const}$ вполне приемлемо в качестве первого приближения.

** Согласно (2), $K \sim L^{1/2}$; поскольку значение L приближается на стадии A'' по порядку величины к диаметру монокристалла L_0 и при данной степени чистоты материала составляет, видимо, определенную часть L_0 , можно считать, что $K \sim L_0^{-1/2}$. Действительно, это подтверждается как в наших опытах^{47, 50}, так и при сопоставлении с данными других авторов^{54, 55} о хрупком разрыве монокристаллов цинка при пониженных температурах^{49, 50}.



растяжения амальгамированных монокристаллов, при комнатной температуре (рис. 10)^{14, 15, 30, 47-50}. В первом случае получаемое из опытов значение $K = (P_c \tau_c)^{1/2} \equiv (P_c \sin^{3/2} \chi \cos^{1/2} \chi)_{\text{средн.}} = 209 \text{ Г/мм}^2$, а во втором — 95 Г/мм^2 , согласно (2), это отвечает понижению свободной поверхностной энергии цинка в присутствии ртути примерно до величины:

$$\sigma_{\text{Zn-Hg}} = \sigma_{\text{Zn}} / (K_{\text{Zn}} / K_{\text{Zn-Hg}})^2 \sim 10^3 / (209 / 95)^2 \sim 200 \text{ эрг/см}^2.$$

Хорошее совпадение экспериментальных значений P_c для различных ориентированных монокристаллов с условием (3) показывает, что в этих опытах разрыв происходил при $a_c > a_0$, когда процесс формирования неоднородностей в основном уже завершен, и $L \approx \text{const}$. Действительно, кривые напряжение — деформация почти во всех случаях обнаруживают более или менее развитую стадию A'' . Если же разрыв происходит при очень малых деформациях $a_c < a_0$, как это имело место в опытах⁵⁵ с монокристаллами цинка диаметром 6 мм для крайних ориентировок $\chi \geq 60^\circ$, то стадия A'' не достигается, — напряжения P_c оказываются при этом больше, чем следует из условия (3), и значения $(P_c \tau_c)^{1/2}$ монотонно растут с уменьшением a_c ^{49, 50}.

Изучение закономерностей хрупкого разрушения легированных монокристаллов цинка^{49, 50}, показало, что и в этом случае условие $P_c \tau_c = \text{const}$ остается справедливым в широком диапазоне ориентировок — как для разрыва образцов без покрытия при -196° , так и для амальгамированных образцов при комнатной температуре (и в том, и в другом случае разрыв происходит, как правило, на стадии A''). В обоих случаях прочность с увеличением содержания примеси возрастает примерно одинаково (см. табл. 2); вместе с тем, величина сдвига a_0 , отвечающего характерному излуку деформационной кривой (т. е. протяженность стадии A') падает.

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные значения величины K и характерного сдвига a_0 , отвечающего перелому на кривой τ (а), для монокристаллов цинка различной чистоты без покрытия (при температуре жидкого азота) и с ртутным покрытием (при комнатной температуре)⁴⁹

Степень чистоты цинка	Диаметр образцов L_0 , мм	$K = (P_c \sin^{3/2} \chi \cos^{1/2} \chi)_{\text{средн.}}$, Г/мм^2		$a_0, \text{мм}$	$\frac{a_0}{a_0'}$	$f = \frac{K'^2 Z'_0}{K^2 Z_0}$ при -196°
		немальгам. при -196°	амальгам. при 20°			
Zn 99,999%	0,9 $\approx L'_0$	209 = K'	$\frac{99}{97}$	$6 \div 7 = a'$	1	1
Zn 99,99%	0,54	316	153	3	$\sim 0,5$	0,72
Zn + 0,2% Cd	0,54	263	124	$2 \div 3$	$\sim 0,4$	0,63
Zn техническ.	0,9	361	230	2	$\sim 0,3$	0,5
Zn + 0,5% Cd	0,54					

Известно, что при прочих равных условиях легированные кристаллы деформируются более однородно, чем чистые. Вместе с тем, их коэффициент упрочнения значительно выше. Отсюда следует, что рост локальных сдвигов происходит в легированных кристаллах менее интенсивно и приостанавливается при меньших значениях a_0 , чем в случае чистых кристаллов. Таким образом, при этом же диаметре легированные кристаллы характеризуются меньшим значением L на стадии A'' , что и подтверждают данные табл. 2.

Подчеркнем, что и в случае легированных образцов, при общем росте K , значения K для амальгамированных кристаллов, разрываемых

при комнатной температуре, оказываются приблизительно вдвое (или несколько больше) пониженными сравнительно с значениями K для образцов без покрытия, растягивавшихся при -196°

Итак, представления о значительном понижении свободной энергии новых поверхностей, развивающихся в процессе разрушения, в хорошем согласии с данными опытов объясняют резкое уменьшение пластичности и прочности амальгамированных монокристаллов цинка. Описанная схема приложима, очевидно, и к анализу других пар металлов — покрытие: цинк — олово, кадмий — галлий и т. д.

Сопоставляя исследованные пары металл — покрытие с бинарными диаграммами плавкости, оказалось возможным установить полуэмпирическое правило, указывающее, будет ли данный металл M_1 сильно поверхностью-активным по отношению к другому, более тугоплавкому металлу M_2 , или нет¹⁷. Именно, адсорбционное понижение прочности, отвечающее значительному снижению σ , наблюдается в том случае, когда M_1 имеет малую, но конечную область растворимости в твердом состоянии в металле M_2 . Наоборот, эффект как правило, не наблюдается, если эта область очень широка, или же если она вовсе отсутствует.

4

Как было отмечено выше, присутствие расплавленного сильно адсорбционно-активного покрытия существенно смешает порог хладноломкости в сторону более высоких температур. Для неамальгамированных монокристаллов цинка переход от хрупкости к пластичности при обычных скоростях растяжения монокристаллов наблюдается примерно при -50° ⁶⁰. При этой температуре отдельных протекает уже настолько интенсивно, что процесс рассасывания неоднородностей деформации (дислокационных скоплений) и высоких локальных концентраций напряжения приводит к уменьшению размеров равновесных зародышей разрушения c при том же уровне скальвающих напряжений t ; величина K начинает возрастать. Вместе с тем, снижение коэффициента упрочнения ведет к тому, что теперь величина $(pt)^{1/2}$ достигает своего опасного значения (нового, повышенного значения K) лишь при очень больших деформациях * — деформируемость резко возрастает, и хрупкий разрыв оказывается невозможным.

В присутствии сильно адсорбционно-активной среды (амальгамированный цинк) размер зародышевых микротрещин $c(t)$ при том же уровне t возрастает, а уровень опасных нормальных напряжений $F_c(c)$ при той же величине c падает. То и другое, согласно (2), ведет к уменьшению K (пропорционально корню из σ). Теперь, даже в условиях нормальной и повышенной температур, уже на ранних стадиях деформации (пока скальвающие напряжения не достигли такой величины, когда они смогут существенно понизить активационную энергию преодоления дислокациями препятствий), $(pt)^{1/2}$ может достичь опасной величины (нового, резко пониженного значения K), и происходит хрупкий разрыв. Однако, при дальнейшем увеличении температуры (в случае цинк — ртуть до $\sim 150^\circ$ при скорости растяжения $\sim 10\% \text{ мин.}^{-1}$) отдельных протекает уже столь интенсивно и коэффициент упрочнения столь мал, что и при резко пониженном значении σ равновесные зародыши разрушения возникают слишком поздно и слишком малы для превращения в опасные на ранних стадиях деформации. Снова несколько увеличивается K , и это новое повышенное значение достигается благодаря очень низкому коэффициенту упрочнения лишь после очень большого растя-

* Существенно, что при этом становятся велики скальвающие напряжения: рассасывание неоднородностей деформации идет тогда особенно интенсивно (активационная энергия преодоления дислокациями препятствий существенно уменьшается за счет работы, совершаемой приложенным напряжением).

жения,— амальгамированный кристалл становится пластичным. В работах^{15, 19} дан приближенный количественный анализ условий перехода от хрупкости к пластичности в отсутствие и при наличии сильно адсорбционно-активной среды на основе дислокационной модели формирования скоплений с учетом преодоления дислокациями препятствий и найдено выражение для критерия деформируемости монокристалла в зависимости от T , ε и σ . Полученные оценки для температуры перехода T_c и ширины переходного интервала ΔT вполне согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 4).

Таким образом, и естественный, и вынужденный порог хладноломкости имеют, по-видимому, общую природу — и лишь резкое различиеное расположение на шкале температур параметра σ определяет их относительную величину*. Сpecially интересна с этой точки зрения пара кадмий — галлий: естественный порог хладноломкости в данном случае вообще не наблюдается.

Специфическое действие расплавленного покрытия обнаруживается и после перехода через порог вынужденной хладноломкости (при достаточно высоких температурах или очень малых скоростях растяжения) и может проявляться при этом в двух существенно различных формах.

Так, в случае цинк — олово в опытах на ползучесть²³ при очень малых скоростях $\sim 10^{-4}$ мин.⁻¹ обнаружено, что в присутствии расплавленного покрытия скорость ползучести заметно возрастает (см. табл. 3), — это пластифицирующее действие подобно аналогичному действию органических поверхностно-активных сред (см. выше), — при иных условиях деформации оно маскировалось эффектом охрупчения. Аналогичное явление наблюдается при малых скоростях ползучести и в случае цинк — ртуть²⁴ (рис. 11).

Однако при несколько больших скоростях ползучести (по-прежнему, в отсутствие эффекта охрупчения) ртуть оказывает на монокри-

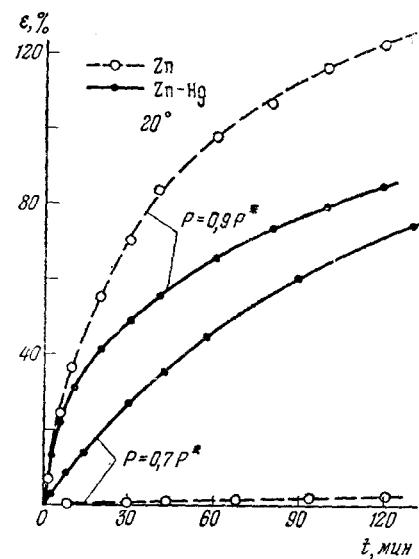


Рис. 11. Кривые ползучести монокристаллов цинка при комнатной температуре без покрытия и с ртутным покрытием при напряжениях, составляющих 0,7 и 0,9 от предела текучести; $\chi_0 \sim 45^\circ$ ²⁴

ТАБЛИЦА 3

Скорость установившейся ползучести монокристаллов цинка без покрытия ($\dot{\epsilon}_0$) и с оловянным покрытием ($\dot{\epsilon}$)²³

Температура, °C	P , Г/мм ²	$\dot{\epsilon}_0$, мин ⁻¹	$\dot{\epsilon}$, мин ⁻¹	$\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$
200	76	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	0,3
280	51	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	6,0
350	19	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$	15,0

* Некоторым дополнительным фактором является, по-видимому, легирующее действие ртути при переходе от комнатной к повышенным температурам коэффициент упрочнения амальгамированных монокристаллов падает значительно медленнее, чем у неамальгамированных. Это, в свою очередь, способствует проявлению охрупчивающего действия покрытия.

сталлы цинка упрочняющее действие, повышая коэффициент упрочнения (рис. 11). Подобный эффект связан, очевидно, с обычным легирующим действием ртути как примеси и при данной скорости деформирования имеет свою верхнюю температурную границу проявления (определенную активационной энергией взаимодействия дислокаций в цинке с атомами ртути); соответственно, при данной температуре эффект упрочнения должен наблюдаться лишь при не слишком малых скоростях растяжения,— в противном случае преобладает эффект пластифицирования.

Легирующее действие ртути на монокристаллы цинка обнаруживается в некоторой степени и ниже порога вынужденной хладноломкости (увеличение коэффициента упрочнения в этом случае лишь способствует проявлению эффекта охрупчения). Особенно же отчетливо упрочняющее действие ртути наблюдается при низких температурах, когда покрытие — твердое и адсорбционные эффекты исчезают^{19, 42}.

5

Ребиндер показал, что при очень сильном понижении свободной поверхностной энергии твердое тело при малой истинной растворимости в данной среде может обнаружить самопроизвольное диспергирование на частицы коллоидных размеров $\delta_m \sim 10^{-6}$ см, т. е. порядка размеров микроблоков структуры. Развитие данных представлений показывает, что величина σ должна быть понижена при этом до единиц и десятых долей эрг/см², тогда увеличение свободной энергии системы за счет создания новой большой поверхности может компенсироваться выигрышем в конфигурационной энтропии системы^{13, 14 *}. В работе даны кинетический и термодинамический критерии самопроизвольного диспергирования тела и показано, что процесс значительно облегчается (требует меньшего понижения σ), если учесть свободную энергию внутренних поверхностей раздела в твердом теле в его исходном состоянии — упругую энергию границ блоков (дислокационных сеток) и других дефектов структуры.

Рассмотрим тело с линейным размером L . Пренебрегая небольшими числовыми коэффициентами, считаем его поверхность равной $A_0 \sim L^2$ и объем $V_0 \sim L^3$. Общее число микроблоков, находящихся на поверхности, составляет примерно L^2 / δ_m^2 , а вероятность отделения каждого из них пропорциональна $v \exp(-U_A / kT)$, где U_A — активационная энергия процесса, а v — частота тепловых колебаний блока.

За 1 секунду с поверхности отделяется при этом $q \approx (L^2 / \delta_m^2) \cdot v \exp(-U_A / kT)$ частиц. Примем условно, что тело способно к диспергированию, если процесс его измельчения оканчивается за время $t^* \sim 1$ год = $3 \cdot 10^7$ сек. При этом среднее число частиц, отделяющихся в секунду, должно составить $q^* \approx L^3 / \delta_m^3 t^*$.

Тогда вероятность процесса диспергирования, или точнее, «меру диспергируемости тела» можно определить как отношение

$$M_D = q / q^* = (v t^* \delta_m / L) \cdot \exp(-U_A / kT).$$

Склонность к диспергированию соответствует, очевидно, условию $M_D \gg 1$, или, что то же, условию $D_i \leq 1$, где безразмерный критерий D_i равен:

$$D_i = U_A / kT \ln (v t^* \delta_m / L). \quad (4)$$

* В связи с рассматриваемым вопросом значительный интерес представляют работы по теории лиофильных коллоидов Фольмера⁶², в которых для случая эмульсий дается анализ возможности образования термодинамически устойчивых коллоидных систем при весьма низких значениях межфазной энергии.

Вообще говоря, активационная энергия процесса U_A определяется работой образования новой поверхности за вычетом, во-первых, работы внешних сил (или внутренних упругих полей, обусловленных локальными концентрациями напряжений около дефектов) и, во-вторых, члена $T\Delta S$, где ΔS — прирост энтропии частицы при переходе ее в коллоидный раствор. Предположим, однако, что диспергирование идет в отсутствие внешних сил (самоизвольно); пренебрежем также работой внутренних упругих полей и выигрышем в энтропии, — это приведет к некоторой переоценке величины U_A , которую можно записать в этом случае в форме $U_A \sim \sigma \delta_m^2$. Тогда в качестве условий самопроизвольного диспергирования следует принять приближенное условие:

$$\text{Di}_0 = \sigma \delta_m^2 / kT \ln(\nu t^* \delta_m / L) \leq 1. \quad (5)$$

Логарифмический член в знаменателе нетрудно оценить исходя из следующих соображений. Частота колебаний ν определяется по порядку величины размером δ_m и скоростью звука $c_{\text{зв}}$: $\nu \sim c_{\text{зв}} / \delta_m$. Следовательно, $\ln(\nu t^* \delta_m / L) = \ln(c_{\text{зв}} t^* / L) = \ln(10^5 \cdot 3 \cdot 10^7 / 1) \approx 30^{13}$.

Выбор численного значения t^* , очевидно, мало критичен, так же как и величины L .

При комнатной температуре уравнение (5) приводит к условию $\sigma \leq 4 \cdot 10^{-14} \cdot 30 / \delta_m^2$ или грубо, $\sigma \leq 10^{-12} / \delta_m^2$ эрг/см². Это означает, что в принятом нами смысле тело способно диспергировать на частицы $\delta_m \sim 10^{-6}$ см, если σ уменьшено до 1 эрг/см² или ниже.

Полученное условие говорит, однако, лишь о кинетике процесса в случае его термодинамической возможности; именно, если процесс диспергирования термодинамически выгоден, то при выполнении неравенства (5) он будет идти достаточно интенсивно.

Рассмотрим теперь качественно изменение свободной энергии системы ΔF при диспергировании твердого тела в жидкости на частицы коллоидных размеров: $\Delta F = \sigma \Delta A - T\Delta S$, где ΔA — прирост свободной поверхности частиц, а ΔS — увеличение энтропии системы. Пренебрегая, как и выше, небольшими числовыми коэффициентами, можно записать ΔA в виде $\Delta A \sim n \delta_m^2$, где $n = V_0 / \delta_m^3$ — число коллоидных частиц в растворе.

Пусть N_1 молей твердого вещества растворены в N_2 молях жидкости, тогда энтропия смешения равна:

$$\Delta S = -kN_A(N_1 + N_2) \left\{ \frac{N_1}{N_1 + N_2} \cdot \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + \frac{N_2}{N_1 + N_2} \cdot \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right\},$$

где N_A — число Авогадро. При $N_1 \ll N_2$ имеем $\Delta S = -kN_A N_1 \cdot (\ln(N_2/N_1) + 1)$. Произведение $N_A N_1$ есть в данном случае число частиц твердой фазы n , а логарифмический член мало критичен и составляет примерно 10 — 15. Таким образом, $\Delta S \approx (10 \div 15) nk$.

Для изменения свободной энергии имеем: $\Delta F = n \sigma \delta_m^2 - n(10 \div 15) kT$; эта величина становится отрицательной, если

$$\sigma \leq (10 \div 15) \cdot kT / \delta_m^2, \quad (6)$$

что при комнатной температуре дает примерно $\sigma \leq 0,5 \cdot 10^{-12} / \delta_m^2$ эрг/см². Следовательно, для обеспечения термодинамической выгодности процесса диспергирования на частицы $\delta_m \sim 10^{-6}$ см σ должно быть понижено не меньше, чем до десятых долей эрг/см². Большая жесткость полученного условия сравнительно с критерием (4) оправдывает запись этого последнего в сугубо приближенной форме (5).

Тем не менее, и более жесткое условие (6) не является еще достаточным условием возможности процесса. Действительно, при весьма малых δ_m существенные изменения в рассматриваемую картину внесет учет равно-

весия между коллоидными частицами и веществом, находящимся в состоянии истинного раствора, а также наличие заряда на поверхности частиц. Величина ΔF по мере уменьшения δ_m снова начинает возрастать, возможно, что она вообще не будет иметь минимума, тогда коллоидное состояние при данных условиях неосуществимо; возможно, что несмотря на невыполнимость условия $\Delta F = 0$, минимум будет, но он будет положительным, — тогда коллоидное состояние метастабильно, и лишь в случае выполнения условия $\Delta F = 0$ величина ΔF при некотором, еще меньшем δ_m должна иметь отрицательный минимум, соответствующий устойчивому коллоидному состоянию.

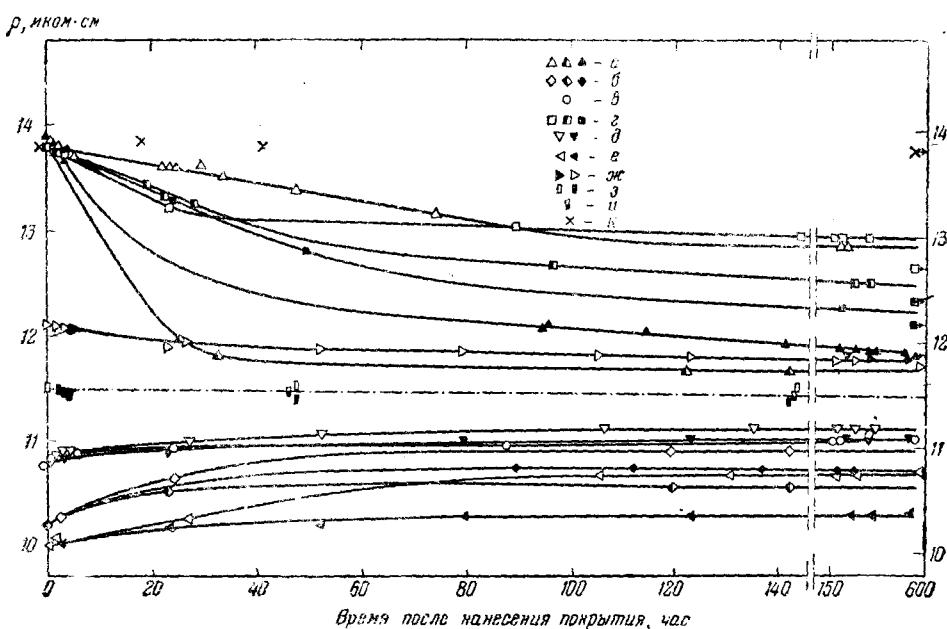


Рис. 13. Изменение удельного электрического сопротивления ρ различно ориентированных монокристаллов олова после нанесения галлиевого покрытия. Точки, отмеченные стрелочками, получены через 1800–2100 часов⁶²,

Кристалл	$\lambda^o_{[001]}$	Диаметр, мм	Кристалл	$\lambda^o_{[001]}$	Диаметр, мм
a Sn — I/1,2,3	18	0,520	e Sn — XI/11,12	80	1,04
б Sn — II/1,2,3	75	0,615	ж Sn — XII/11,12	~45	1,04
в Sn — III/3	62,5	~0,8	з Sn — XIII/1,2	поликрист.	~0,6
г Sn — V/1,2,4	20	0,583	и Sn — XIV/5	поликрист.	~1,0
д Sn — X/11,12	63	1,04	к Sn — V/3	20	0,583 (не галлирован)

Длина образцов 21–24 мм.

Существенные ограничения накладывает на возможность процесса диспергирования и микроструктура данного твердого тела: процесс практически не будет иметь места, если эта структура слишком крупна сравнительно с термодинамически возможным размером δ_m , или же если характер дефектов между блоками микроструктуры не допускает проникновения адсорбционно-активных молекул даже на малую глубину. Впрочем, в последнем случае можно рассматривать последовательное, ячейка за ячейкой, развитие поверхности частицы δ_m^2 , подобно тому, как это сделано в работе⁶³. Подчеркнем, что в кристаллических телах микроструктура есть не что иное, как дислокационная структура; ее характер определяется условиями, при которых вырос монокристалл или поликристаллический агрегат, и пластическими деформациями, которые он претерпел. С другой стороны,

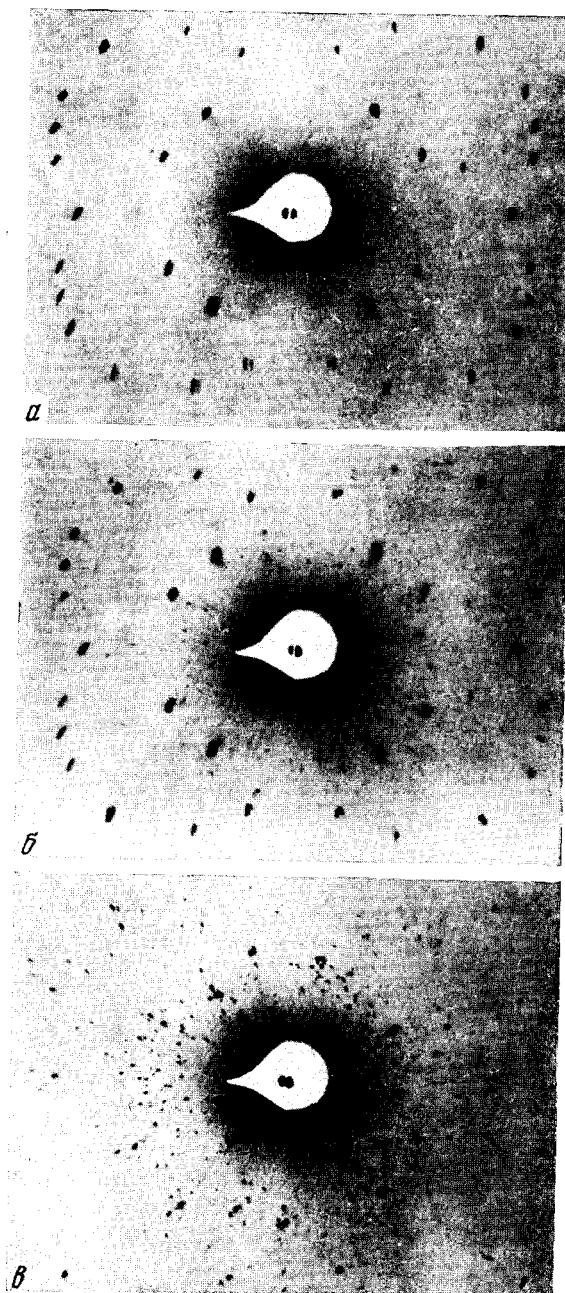
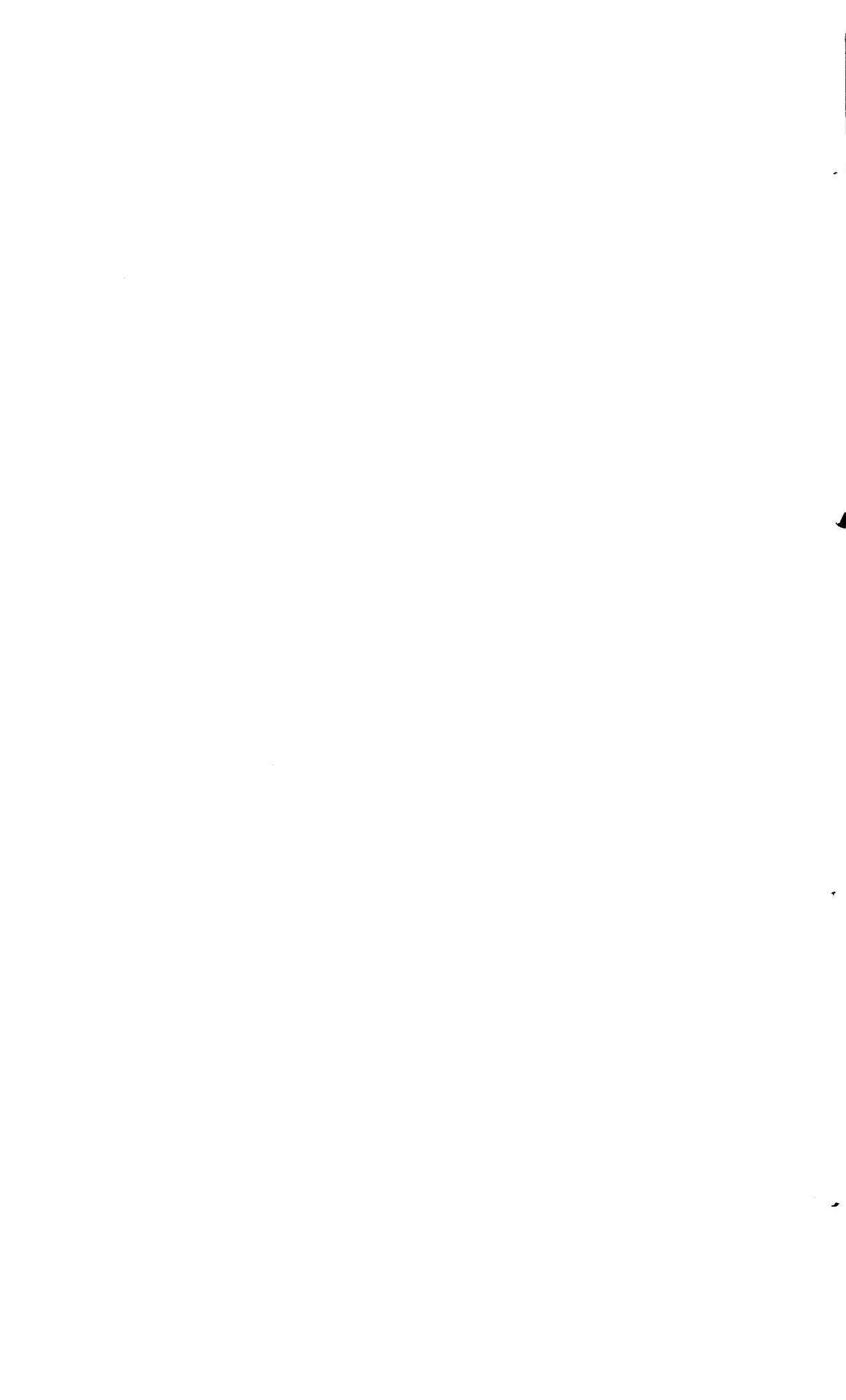


Рис. 12. Лауэграммы одного и того же участка моно-
кристалла олова: *а* — до нанесения покрытия на обра-
зец, *б* — через 5 часов и *в* — через 316 часов после нане-
сения галлиевого покрытия⁵²



учет освобождения упругой энергии, связанной с существованием микроструктуры (дислокационных горизонтальных рядов, вертикальных стенок дислокаций и т. п.) при распаде тела на коллоидные частицы ведет к облегчению выполнения условий (4) и (6).

Действительно, в предельно наклепанных металлах плотность дислокаций может достигать величины $\sim 10^{11}$ — 10^{12} см^{-2} , а соответствующая запасенная упругая энергия — величины $\sim 10^8 \text{ эрг/см}^2$ и более. Это означает, что на каждый элемент объекта с линейным размером $d_m \sim 10^{-6} \text{ см}$ приходится до 10^{-10} эрг . Если бы вся эта упругая энергия могла бы быть использована на создание новой поверхности, диспергирование оказалось бы возможным уже при относительно очень высоких значениях $\sigma \sim 10 \text{ эрг/см}^2$ и выше.

Быть может, к рассматриваемому случаю очень сильного понижения σ приближаются по своему характеру весьма интересные специфические явления, обнаруженные на паре олово — галлий^{24, 64}.

Через несколько суток после нанесения галлия монокристаллы олова совершенно утрачивают прочность и пластичность и легко раздавливаются в порошок. Исходные пятна на лауэграммах таких образцов (в отсутствие каких-либо внешних механических воздействий) постепенно исчезают, и картина приближается к рентгенограмме, даваемой поликристаллом (рис. 12), монокристалл распадается на отдельные резко разориентированные блоки. Это подтверждают и измерения электрического сопротивления галлированных монокристаллов олова (рис. 13): у образцов, ориентированных так, что их исходное сопротивление мало (то есть при больших углах $\lambda_{[001]}$ между тетрагональной осью и осью образца), величина сопротивления с течением времени возрастает, тогда как у монокристаллов с высоким исходным сопротивлением (когда тетрагональная ось близка к оси образца) электрическое сопротивление после нанесения покрытия постепенно падает; в обоих случаях величина удельного сопротивления стремится к значению, отвечающему поликристаллическому олову.

При низких температурах, когда разориентированные блоки оказываются прочно спаянными тончайшими прослойками затвердевшего галлия, такие образцы становятся значительно более прочными чем исходный материал^{52, 64}.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Доклад на VI съезде русских физиков, М., 1928.
2. P. Rehbinder, Ztscr. f. Phys., **72**, 191 (1931).
3. П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник, посвященный 30 летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, **1**, 129 (1947).
4. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, Сер. физ., **17**, 313 (1953).
5. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, М., 1954.
6. П. А. Ребиндер, Новые проблемы физико-химической механики, Доклад на постоянном коллоквиуме по теплым фазам переменного состава совм. с Моск. коллоидным коллоквиумом, 26.I.1956.
7. П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1284.
8. V. Lichitman, P. Rehbinder, Proc. of the 2-Intern. Congress of Surface Activity, London, 1957, стр. 492.
9. В. И. Лихтман, Усп. физ. наук, **39**, 371 (1949); **54**, 587 (1954).
10. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Л. П. Ячова, ДАН, **56**, 827 (1947).
11. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 1278 (1956).
12. Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Физ. металл. и металловед., **8**, 288 (1959).
13. Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, IV Всесоюзная конференция по коллоидной химии, тезисы докл., Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 128.
14. Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **20**, 645 (1958).
15. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. физ. наук, **66**, 213 (1953).
16. В. Н. Рожанский, там же, **65**, 387 (1958).
17. Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН, **123**, 1068 (1958).
18. Е. Д. Щукин, Изучение неоднородностей пластической деформации металлических монокристаллов, Диссертация, Москва, 1957.

19. Е. Д. Щукин, ДАН, **118**, 1105 (1958).
20. В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, **91**, 129 (1953).
21. Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, ДАН, **128**, 1003 (1959).
22. В. Н. Рожанский, Ю. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, 769 (1957).
23. В. А. Лабзин, В. И. Лихтман, ДАН, **121**, 443 (1958).
24. Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Инж. физ. журн., **2**, 3 (1959).
25. Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН, **127**, 784 (1959).
26. С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, 985 (1956).
27. С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, ЖТФ, **28**, 2025 (1958).
28. Г. И. Епифанов, Физические основы влияния внешней среды на процессы деформации и разрушения металлов при резании, Диссертация, Москва, 1954.
29. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика, Изд. Знание, М., 1958.
30. Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, ДАН, **124**, 307 (1959).
31. А. Б. Таубман, Е. К. Венстрем, Труды 3-й конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 52.
32. А. Б. Таубман, ДАН, **74**, 759 (1950).
33. А. Б. Таубман, Ztschr. f. phys. Chem., **161**, 129 (1932).
34. А. Б. Таубман, ЖФХ, **26**, 389 (1952).
35. Д. Б. Гогоберидзе, Твердость и методы ее измерения, Машгиз, 1952.
36. Е. Н. da C. Andrade, Nature, **164**, 536, 1127 (1949).
37. Е. Н. da C. Andrade, R. Randall, M. Makin, Proc. Roy. Soc., **63**, 712 (1950).
38. А. Х. Коттрелл, Дислокация и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1958.
39. J. S. Fisher, Trans. AIMME, **194**, 531 (1952).
40. В. И. Лихтман, В. С. Островский, ДАН, **93**, 105 (1953).
41. G. B. Geepoongh, D. A. Ryder, J. Inst. Metals, **84**, 467 (1956).
42. Л. С. Брюханова, Е. Д. Щукин, Инж. физ. журн., **1**, 116 (1958).
43. С. Т. Кишкун, В. В. Николенко, С. И. Ратнер, ЖТФ, **24**, 1455 (1954).
44. С. Т. Кишкун, В. В. Николенко, ДАН, **110**, 1018 (1956).
45. Я. М. Потак, И. М. Щегляков, ЖТФ, **25**, 897 (1955).
46. Я. М. Потак, Хрупкие разрушения стали и стальных деталей, Оборонгиз, 1954.
47. В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **120**, 757 (1958).
48. Л. С. Брюханова, Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, ФГТ, **1**, 1148 (1959).
49. Л. А. Кочанова, И. А. Андреева, Е. Д. Щукин, ДАН, **126**, 1304 (1959).
50. Л. А. Кочанова, И. А. Андреева, Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, Инж. физ. журн., **2**, 45, 1959.
51. Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, Там же, **2**, 77 (1959).
52. Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **128**, 269 (1959).
53. В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **67**, 93 (1949).
54. Е. Шмид, В. Босе, Пластичность кристаллов, ГОНТИ, 1938.
55. A. Deguchié, G. B. Geepoongh, J. Inst. Metals, **84**, 337 (1956).
56. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., **A220**, I (1953); J. Phys. Soc. Japan, **10**, 650 (1955).
57. A. N. Stroh, Proc. Roy. Soc., **A 223**, 404 (1954); Phil. Mag., **2**, 1 (1957); Phil. Mag., **3**, 597 (1958).
58. J. D. Eshelby, F. C. Frank, F. R. N. Nabarro, Phil. Mag., **42**, 351 (1951).
59. A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., **A 221**, 163 (1920).
60. Л. А. Кочанова, И. А. Андреева, Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, Межинститутский семинар по жаропрочности, Тезисы докладов, Киев, 1959, стр. 48.
61. P. Rehbinder, Disc. Faraday Soc., **18**, 151, 221 (1954).
62. M. Volmer, Ztschr. f. phys. Chem., **125**, 151 (1927); **A 155**, 281 (1931).
63. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, ОТН, **1955**, № 9, 53.
64. Е. Д. Щукин, Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Кристаллография, **4**, 887 (1959).
65. В. Н. Рожанский, ДАН, **123**, 618 (1958).
66. Г. Нейбер, Концентрации напряжений, Гостехиздат, 1947.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии АН СССР