

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ
МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Сообщение I (опытная часть)

Л. В. Никитин

Институт точной механики и оптики. Ленинград

Введение

Электрохимические методы контроля над различными процессами путем измерения э. д. с. соответствующих цепей как в технике, так и в лабораторной практике получили в настоящее время весьма широкое применение.

Трудность, заключающаяся в создании соответствующего гальванического элемента, в котором хотя бы одно из веществ было „активным“ в отношении данного процесса, в целом ряде случаев успешно может быть преодолена рационально выбранным устройством гальванического элемента.

Весьма заманчивым было изучение таких цепей, в которых деформируемый металл является одним из электродов гальванической ячейки.

Согласно существующим взглядам деформация обычного поликристаллического металла связана с рядом превращений в состоянии и строении металла. Согласно существующим теориям частично некоторые стороны так называемый „упругой деформации“ и в гораздо большей степени пластической деформации объясняются изменением степени дисперсности. Такая точка зрения на деформацию развита академиком Иоффе и его школой.¹

Напомним, что еще в начале настоящего столетия была высказана Бейбли теория особого измельчения вещества, теория так называемых „аморфных прослоек“, которая вызвала много возражений, особенно с термодинамической точки зрения, но в последнее время модернизирована Степановым,² который показал, что энергия деформации может локализоваться в небольших объемах вдоль плоскостей скольжения и вызвать в этих небольших объемах сильное повышение температуры, достаточное для перевода вещества в особое состояние, аналогичное „расплавленному“.

Несомненно, что состояние такого промежуточного вещества зависит для данного образца от ряда факторов, в частности, от скорости повышения температуры, а также от скорости охлаждения.

Кроме увеличения степени дисперсности материала на плоскостях скольжения и перевода его, быть может, частично, в другое „аморфное“ состояние, необходимо учесть еще ряд явлений, связанных с пластической деформацией, как то: изменение удельного объема, вращение отдельных кристаллических обломков внутри следов скольжения, изменение удельной теплоемкости и т. д.³

Однако, став на коллоидно-химическую точку зрения, нужно признать, что свойства металла, в первую очередь, зависят от величины его степени дисперсности. В качестве примеров, иллюстрирующих эту мысль, приведем несколько особенно характерных; например Томпсон⁴ предложил формулу для вычисления предела упругости в зависимости от числа кристаллитов и поверхностного натяжения металла.*

Ряд данных по связи между механическими свойствами металла и степенью дисперсности приводит в своей известной работе „Наука о коллоидах“ Во. Оствальд,⁵ причем указывается, что является совершенно необходимым учитывать, как степень дисперсности кристаллитов, так и вещества прослоек.

Интересна работа Зауэрвальда и его сотрудников,⁶ которые показали на большом числе примеров, что при пластической деформации металла на плоскостях скольжения

* $P = Kn^{1/3}T$, где P — предел упругости; K — коэффициент пропорциональности; n — число кристаллитов; T — поверхностное натяжение.

появляется вещество с большей упругостью пара и что холодная обработка снижает температуру перекристаллизации.

Изменение степени дисперсности, изменяя ряд свойств вещества, очевидно, изменяет также запас свободной энергии вещества.

Здесь можно привести данные работ, которые хотя и были произведены над неметаллическими объектами, но все же являются ценными для понимания причин изменения электродного потенциала (э. п.) металла при его деформации.

Интересны работы Мааса, Джонсона и Липсетта,⁷ которые непосредственно сумели определить в очень чувствительном калориметре теплоты растворения вещества в разной степени дисперсности и показать, что теплоты растворения в этом случае будут различны.

Различный запас свободной энергии вещества в состоянии разного измельчения может быть учтен измерением э. д. с. цепей, составленных по типу:

Кристаллы	I электролит	II электролит	Кристаллы
Высоко дисперс- ные	C_1	C_2	Мало дисперсные

I электролит, находящийся в равновесии с высокодисперсным веществом, имеет концентрацию $C_1 > C_2$ — концентрации электролита, находящегося в равновесии с мало-дисперсными кристаллами.

Подобные цепи исследовались экспериментально рядом авторов, например Штейнме-ром,⁸ Когеном.⁹

Термодинамические указанные цепи изучались Leo Soep.¹⁰

Зависимость электродных потенциалов металлов от их состояния

Первые опыты по влиянию состояния металла на его электродный потенциал были произведены Спрингом,¹¹ который, составляя цепи из металла, холодно обработанного и термически обработанного, помещенных в растворы их солей, наблюдал заметную разность потенциалов, причем холодно-обработанный металл всегда, за исключением висмута, был электроотрицательнее подвергнутого дополнительной тепловой обработке.

Эти разности не велики и для большинства металлов (за исключением висмута) лежат в пределах 1 mV.

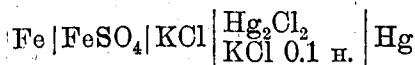
Следующая работа, заслуживающая внимания, принадлежит Тамману и Вильсону,¹² которые изучали влияние на э. п. поверхностной обработки металла. В 55 случаях обнаружено, что металл, подвергнутый обработке, был электроотрицательнее, чем мягкий: в 15 случаях было обнаружено обратное.

Весьма интересная попытка произведена Андерсеном¹³ с целью характеризовать более точно э. п. металлов употреблением монокристаллов с точно дефинированным состоянием.

Выводы Андерсена оспаривались Штрауманисом,¹⁴ который не нашел различия в потенциалах искусственно приготовленных поверхностей монокристаллов цинка.

Фольмер¹⁵ показал, что не только переход ионов из металла в раствор зависит от степени дисперсности металла, но и на обратный переход также влияет указанная причина, меняющая условия поляризации электрода.

Из рассмотренных нами работ с точки зрения задач настоящего исследования наиболее важной является работа Ричардса и Бера,¹⁶ которые исследовали цепь:



при различных состояниях железного электрода.

Авторы произвели опыты с непосредственными измерениями э. п. при растяжении железной проволоки.

Первые же опыты показали непостоянство э. п., колебания наблюдались до 0.005 V. Постукивание обуславливало внезапное возрастание э. п. до 0.003—0.004 V. Приложенная нагрузка не вызывала правильного и единообразного изменения э. п.

При последовательно увеличивающейся нагрузке замечена некоторая правильность: зайчик гальванометра после нагрузки быстро возвращается в первоначальное положение, причем отклонения зайчика с последовательно уменьшающейся нагрузкой делаются все меньшими и меньшими.

Было сделано предположение о возможном изменении э. п. в силу повышения температуры; последнее было проверено несколько примитивным образом. Растягиваемая проволока было вне электролитического сосуда нагрета до красного каления. Очевидно в силу теплопроводности проволока, находящаяся в электролите, также нагревалась до некоторой степени.

Отклонения при этом до 0.015 В совпадали с максимальными отклонениями, наблюдаемыми при растяжении проволоки. При охлаждении проволоки э. п. принимал начальное значение. Однако свое заключение о влиянии температуры авторы считают в высокой мере гипотетическим.

Авторы, учитывая большую разницу между механической работой растяжения и электрической, приходят к подтверждению мысли, что внешние слои растягиваемого образца приобретают больший э. п.

В 1933 г. на основании развитой ранее идеей¹⁷ влияния степени дисперсности вещества на равновесие гетерогенных систем мною была поставлена в ВЭТА работа по изучению изменения э. п. при растяжении металлов.

Совместно с В. Г. Сочевановым¹⁸ было произведено исследование изменения э. п. образцов из железа, латуни и сплава „из цинкуали“ (Zn, Cu, Al) при их растяжении.

Результаты предварительных опытов* показали для указанных материалов вполне закономерное изменение э. п. с деформацией.

В качестве примера приведу кривые изменения э. п. и удлинения с нагрузкой для латунного образца (рис 1). Аналогичные результаты были получены для железа и сплава цинкуали.

Природа явления и влияние ряда условий механической деформации на э. п. образцов не были выяснены результатами работы, которые нами характеризовались как предварительные.

В заключение настоящего обзора отметим, что ряд исследований показал связь между предыдущим наклепом и коррозионными свойствами образца.¹⁹

В настоящей работе я ставил себе цель, с одной стороны, выяснить более подробно влияние на э. п. различных условий деформации и, с другой, выяснить причины этого явления. Предварительное сообщение о работе опубликовано в „Докладах Академии Наук СССР“.²²

Методика испытаний

Основной трудностью работы являлась необходимость иметь потенциалы испытуемых образцов достаточно постоянными, особенно принимая во внимание, что изменение э. п. в ряде случаев при механической деформации не превышает 1 мВ. Производились испытания меди, серебра и железа.

При определении электродного потенциала меди необходимо учесть, что медь на воздухе быстро покрывается окисным фильмом (см. также опыты Флеминга²⁰). Например, согласно Констаблю, при пропускании над восстановленной медью смеси сероводорода и воздуха, при определенном соотношении между этими веществами, поверхность меди сейчас же покрывается цветами побежалости. Однако, если предварительно медь была подвергнута действию воздуха, цвета побежалости при действии указанной смеси уже не образуются.

При интенсивной механической обработке меди напильником и шкуркой можно ждать такого повышения температуры, которая вызовет образование окисного слоя. Поэтому в наших опытах механическая обработка образца растягивалась на более продолжительное время, чем это принято обычно.

Мы отказались после механической обработки от какого-либо протравливания меди, так как некоторое количество протравителя может быть задержано в порах металла и тем самым не только изменит значение э. п., но и сделает его неустойчивым.

В случае необходимости термической обработки образца для снятия существующего наклепа нагревание производилось в течение часа в электрической печи при температуре в 500° в атмосфере CO₂.²¹

* Экспериментальная часть этой работы выполнена главным образом В. Г. Сочевановым.

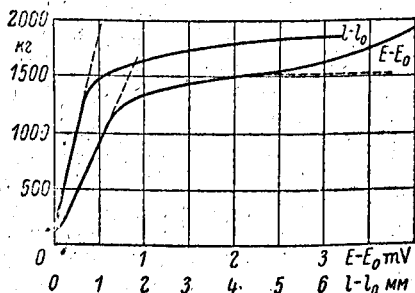


Рис. 1. Изменение э. п. и удлинений в зависимости от нагрузки для латунного образца.

Эта температура вполне достаточна по данным ряда авторов (например, Курдюмов) для снятия наклепа.

Нагревание на воздухе и в атмосфере азота (до более высокой температуры) влечет за собою, по всей вероятности, образование соединений меди с кислородом и азотом, распространяющихся в толщу образца и обуславливающих невозможность добиться стабильного значения потенциала.

Обычно те образцы считались удовлетворительными и подвергались дальнейшим испытаниям, которые в течение двух часов давали отклонения не более 0.4 mV, в течение же 20 минут до начала испытания не более 0.04 mV.

Медные образцы помещались в 0.1 н. раствор CuSO_4 . Медные образцы брались обычно следующих размеров: длина цилиндрической выточки — 12 мм, диаметр — 8 мм.

Остальные размеры обычные, принятые при испытаниях в прессе Гагарина на растяжение при помощи реверса (общая длина образца 25 см).

Электроды, испытуемый и вспомогательный, представляющий собой медную полоску, пропускались через корковую пробку, которая заливалась менделеевской замазкой. На пробку надевалась цилиндрическая стеклянная трубка, край промазывался менделеевской замазкой. Сосуд наполнялся электролитом; на поверхность электролита в опытах с железом помещалось вазелиновое масло слоем толщиной около 1 см.

В стойке реверса, в котором укреплялся испытуемый образец, и к вспомогательному электроду прикреплялись медные проводники, идущие к обычной компенсационной схеме Поггендорфа с двумя магазинами, общее сопротивление которых было 100 000 Ω .

Вторым веществом, которое изучалось, было серебро. Однако в виду отсутствия достаточного количества серебра деформации подвергались серебряные полоски, толщиной в 0.13 см, шириною 0.61 см, длиною в 8 см.

В концевых частях серебряных пластинок просверливались дырки, которые позволяли с помощью болтиков укрепить полоски в медных цилиндрических частях, отпиленных от разорванных медных образцов.

Монтаж электрода произведен аналогично медному образцу.

Испытания серебряных образцов производились в 0.1 н. растворе AgNO_3 ; последним материалом, подвергавшимся испытаниям, было железо. Описанию опытов с железом посвящено отдельное сообщение.

Все испытания были приведены на прессе Гагарина. Образцы укреплялись в специальном реверсе. Верхняя часть реверса производила постоянное, с момента укрепления в нем образца, незначительное растяжение образца.

Опытные данные

Испытания медных образцов производились путем:

- 1) непрерывного растяжения образцов вплоть до разрыва;
- 2) растяжением образцов до заданного предела и затем оставлением под нагрузкой;
- 3) периодической нагрузкой и разгрузкой образцов.

Опытные данные собраны в таблицах. Всего было испытано 38 образцов, которые дали аналогичные результаты. В таблицах за краткостью места приводятся результаты испытаний только образцов, наиболее отличающихся друг от друга.

Для того чтобы дать представление о порядке получаемых величин, приведем таблицы, показывающие результаты испытаний для мягкой и наклепанной меди.

В таблицах приняты следующие обозначения: E_0 — начальный потенциал испытуемого образца относительно вспомогательного электрода; t — время в минутах, протекшее от начала деформации; C — давление в кг/мм^2 ; l — l_0 — удлинения в сантиметрах, наблюдаемые при давлении; ΔE — изменение электродного потенциала испытываемого образца (знак — указывает изменение в отрицательную сторону); E — суммарное изменение потенциала от начала опыта.

В графе 1 приводится краткая характеристика металла. Приводимый опытный материал показывает, что заметные и сравнительно быстрые изменения электродного потенциала (э. п.) наблюдаются вблизи предела пропорциональности; чем более наклепан металл, тем ранее до предела пропорциональности начинается изменение э. п. (например рис. 2).

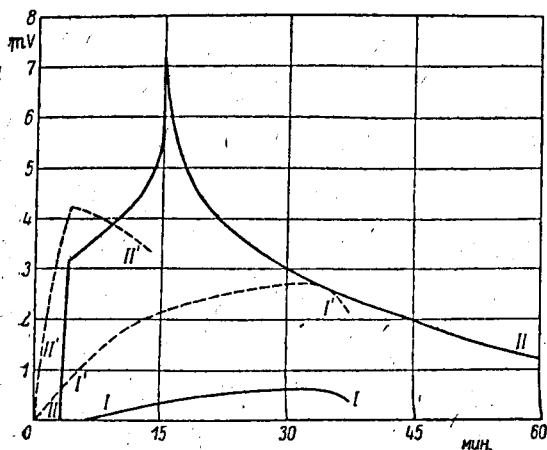


Рис. 2. Изменение э. п. для жесткой меди (II, II') и мягкой меди (I, I') в зависимости от времени.

Изменение нагрузки во времени показано соответственно кривыми (II', II') и (I', I'). Часть кривой II, II' показывает изменение э. п. образца после разрыва.

ние в течение некоторого времени э. п. испытываемых образцов. Некоторое уменьшение нагрузки происходило в силу изменения, при заданной нагрузке пресса, линейных размеров образца.

Однако они не были велики.

Для образца 8, по достижении заданной нагрузки, производилась быстрая их разгрузка, и э. п. определялся уже для ненагруженного образца.

Переходя к рассмотрению опытных данных, прежде всего необходимо заметить, что после прекращения растяжения образца, при нагрузке, которую в ряде случаев можно считать постоянной (или которая несколько уменьшается за счет сравнительно небольшого удлинения, получаемого образцом), электродные потенциалы перестают изменяться в сторону отрицательных значений и, наоборот, делаются более положительными, возвращаясь к первоначальным своим значениям, но однако их не достигая.

Разница в скорости принятия положительных э. п. незначительна для образцов, находящихся под „постоянной“ нагрузкой или быстро разгруженных.

Для большинства образцов основное изменение э. п. происходит в течение 15—25 минут. Образцы в течение часа наблюдений не принимают своих прежних до деформации значений э. п., а остаются более отрицательными примерно на 0.3 мВ (рис. 4).

Суммарные изменения э. п. (E) для сильно наклепанного металла имеют гораздо большую величину, чем для мягкой меди (например для образца 4 при разрыве $E = -7.18$ мВ, а для образца 1 не достигло 1 мВ).

После разрыва э. п. делается более положительным; однако до своего первоначального значения не доходит в пределах одного часа наблюдений. Интересное наблюдение было сделано при испытании образца 2. При испытании образца 9 кривая э. п. претерпела характерный скачок — в этот момент растяжение образца было приостановлено на несколько минут. Возобновившаяся деформация не могла сразу вернуть э. п. его прежнего значения, и только в момент разрыва наблюдается резкое возрастание э. п. (рис. 3).

Образцы 5, 6, 7, 8, 11, 12 и 13 подвергались механической нагрузке и затем, при той же или несколько меньшей нагрузке, производилось измерение

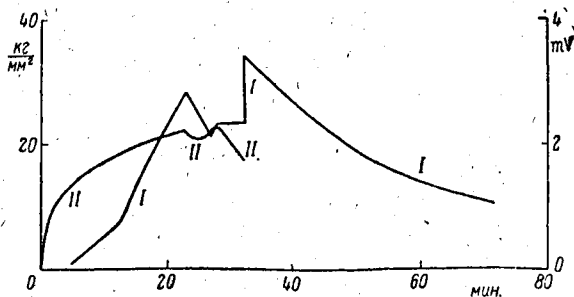


Рис. 3. Изменение э. п. (I—I—I) и нагрузки (II—II—II) в зависимости от времени для медного образца.

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытаний медных образцов путем непрерывного растяжения

№№ образцов и E_0 mV	№№ наблю- дений	Испыт. время в минутах t	Нагрузка в кг/мм ² P	Удлинения в см $l-l_0$	ΔE mV	E mV	Примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
$E_0 = 0.04$ мягкая медь	1	7	10.8	0.02	-0.10	-0.10	Образцы мягкой меди № 1 и № 1' дали при испытании ана- логичную картину. Предельн. измене- ние электродн. потен- циала E было для образца 1 - 0.4 mV и 1' - 0.8 mV
	2	18	16.0	0.24	-0.24	-0.84	
	3	18	18.0	0.35	-0.06	-0.40	
	4	22	20.0	0.50	-0.08	-0.48	
	5	26	21.4	0.65	-0.06	-0.54	
	6	31	22.0	0.88	-0.08	-0.62	
	7	34	21.6	1.01	0.00	-0.62	
	8	36	20.0	1.08	+0.06	-0.56	
	9	37	16.8	1.16	+0.10	-0.46	
Р а з р ы в							
$E_0 = -0.02$ сильно наклепан- ная медь	1	4	31.5	0.11	—	—	Рис. 2, кривая 1 и
	2	—	30.0	0.18	-5.00	-5.00	
	3	5	28.0	0.23	-0.80	-5.80	
	4	6	27.0	0.26	-0.60	-6.40	
	5	—	25.0	0.30	-0.40	-6.80	
	6	7	24.0	0.32	-0.20	-7.00	
	7	8	Р а з р ы в		-1.00	-8.00	
	8	9			+1.00	-7.00	
	9	12	Р а з р ы в		+1.00	-6.00	
	10	20			+1.00	-5.00	
	11	29	Р а з р ы в		+1.29	-3.80	
	12	34			+0.80	-3.00	
	13	44	Р а з р ы в		+1.00	-2.00	
	14	54			+0.40	-1.60	

Начальные изменения э. п. тем больше, чем большей деформации подвергался образец (например образец 6: максимальное изменение э. п. — 2.6 mV, а для образца 5 только 0.16 mV).

При сопоставлении максимальных изменений э. п. для мягкой меди [образец 1 ($E_{\max} = -2.68$ mV, табл. 1) и образец 8 ($E_{\max} = -0.62$ mV, рис. 4)] необходимо отметить, что скорость деформации в последнем случае была во много раз меньше первого.

Испытания образцов путем периодических нагрузок их и разгрузок были произведены над образцами как мягкой электролитической меди (образцы 16 и 17), так и наклепанной (образцы 14, 15).

Приведем прежде всего результаты, полученные для наклепанных образцов рис. 5.

Испытания производились следующим образом: испытуемый образец нагружался так, чтобы получить за пределом пропорциональности удлинение

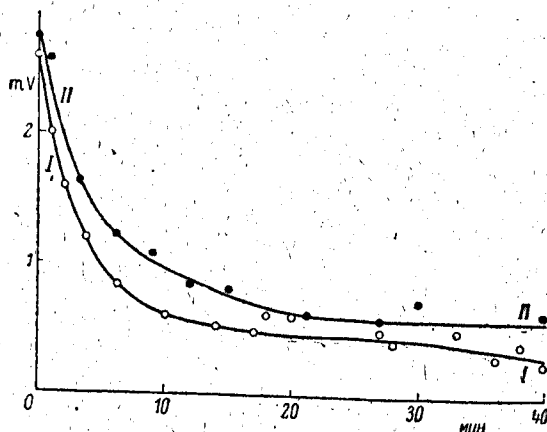


Рис. 4. Изменение э. п. для образцов 6 (I) и 8 (II) в зависимости от времени.

ТАБЛИЦА 2

Результаты испытания медного образца 16 путем последовательных нагрузок и разгрузок

№№ наблюдений	Истекшее время в мин. t	Нагрузка кг/мм ² P	Удлинения в см $l-l_0$	ΔE мВ	E_t мВ	ΣE мВ	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8
1	—	5.0	0.04	—0.16	—0.16	—0.16	
2	—	8.0	0.06	—0.20	—0.36	—0.36	
3	—	9.0	0.07	—0.20	—0.56	—0.56	
4	—	11.0	0.10	—0.40	—0.96	—0.96	
5	—	13.4	0.15	—0.60	—1.56	—1.56	
6	—	15.2	0.21	—0.20	—1.76	—1.76	
7	5	16.8	0.28	—0.20	—1.96	—1.96	
8	8	18.2	0.36	—0.20	—2.16	—2.16	
9	—	19.0	0.41	—0.10	—2.26	—2.26	
10	—	6.0	—	+0.50	—1.76	—1.76	
11	—	2.0	—	+0.20	—1.56	—1.86	
12	12	0	—	+0.20	—1.36	—1.36	
18	15	0	—	+0.40	—0.96	—0.96	
14	25	0	—	+0.10	—0.86	—0.86	
15	30	0	—	+0.10	—0.76	—0.76	
16	31	2.0	—	+0.10	+0.10	—0.66	
17	33	12.0	—	—0.10	0.00	—0.76	
18	—	18.2	0.42	—1.10	—1.10	—1.86	
19	—	20.0	0.49	—0.40	—1.50	—2.26	
20	—	21.6	0.54	—0.30	—1.80	—2.56	
21	37	21.6	0.60	—0.24	—2.04	—2.80	
22	39	2.0	—	+0.80	—1.24	—1.76	
23	40	0	—	+0.30	—0.94	—1.46	
24	42	0	—	+0.06	—0.88	—1.40	
25	57	0	—	+0.38	—0.5	—1.26	
26	58	2.0	—	—0.04	—0.04	—1.30	
27	61	22.6	0.62	—1.00	—1.04	—2.30	
28	—	23.0	0.73	—0.50	—1.54	—2.80	
29	67	0	—	+1.10	—0.44	—1.70	
30	70	23.6	0.79	—1.10	—1.10	—2.80	
31	76	0	—	+0.90	—0.20	—1.90	
32	78	23.6	0.82	—0.90	—0.90	—2.80	
33	83	0	—	+0.90	0.00	—1.90	
34	88	23.6	0.84	—0.90	—0.90	—2.80	
35	—	23.6	0.93	—1.20	—2.10	—4.00	
36	93	0	—	+1.70	—0.40	—2.30	
37	97	23.6	1.00	—1.70	—1.70	—4.00	
38	101	0	—	+1.24	—0.46	—2.76	
39	105	0	—	+0.30	—0.16	—2.46	
40	116	0	—	+0.40	+0.24	—2.06	
41	119	14	—	+0.16	+0.16	—1.90	
42	—	23.2	1.05	—2.10	—1.94	—4.00	
43	124	0	—	+1.4	—0.54	—2.60	
44	131	0	—	+0.44	+0.10	—2.16	
45	142	0	—	+0.06	+0.16	—2.10	
46	Через 42 ч.						
	0	0	—	0.00	—	—2.10	
47	5	10.0	—	—0.20	—0.20	—2.30	
48	7	22.4	1.10	—2.40	—2.60	—4.70	
49	10	0	—	+1.20	—1.40	—3.50	
50	16	0	—	+0.40	—1.00	—3.10	
51	20	0	—	+0.10	—0.90	—3.00	
52	21	8	—	—0.20	—0.20	—3.30	
53	23	21.0	—	—2.80	—3.00	—6.10	
54	24	20.0	1.16	—0.60	—3.60	—6.70	
55	—	19.0	1.21	—0.40	—4.00	—7.10	
56	—	16.0	1.27	—0.40	—4.40	—7.50	
57	—	0	—	—1.60	—6.00	—9.10	
58	29	0	—	+0.60	—5.40	—8.50	
59	66	0	—	+1.00	—4.40	—7.00	Разрыв

в 0.025 см, а затем образец разгружался. Следующая нагрузка производилась через 20 мин., тогда, когда э. п. переставал получать заметные положительные приращения. Растяжение приостанавливалось, когда образец получал последующее удлинение в 0.025 см.

Следует заметить, что необходимость производить одновременно компенсацию при изменении э. п. образца путем переноса штенселей из одного магазина в другой затрудняла получение постоянных удлинений образца в 0.025 см; последние колебались в пределах ± 0.0012 см.

Результаты испытаний образцов 14 и 15 показывают все большее и большее с каждым циклом изменение э. п. (рис. 5).

Если для первого цикла это изменение составляет 2.20 мВ, то для последнего цикла перед разрывом уже — 4.46 мВ. С каждым циклом все более и более возрастает остаточный отрицательный электродный потенциал.

Можно заметить, что на втором цикле приращения э. п. не намного отличаются от приращений, получаемых на первом цикле. Даже оказалось, что для некоторых образцов они несколько меньше, чем для первого цикла, и только с последующими циклами эти приращения делаются все большими и большими.

Медный образец 16, аналогичный образцу 18, 19, но отожженный при 500° в электрической печи в атмосфере углекислого газа, подвергся многократным (десять) циклам нагрузок и разгрузок и в конце испытаний был разорван. Результаты измерения э. п. образца во время испытаний подтверждают данные, полученные для предыдущих образцов.

Результаты опытов собраны в табл. 2. Обозначения те же, что и в табл. 1 и 2. ΣE обозначает суммарное изменение потенциала, начиная с первого цикла.

Результаты для всех циклов показывают, что при деформации, происходящей при приблизительно постоянной нагрузке, э. п. все время принимает все более и более отрицательные значения.

Если отнести изменения потенциала для циклов к одинаковым удлинениям, то последующие циклы дают большие отклонения э. п.; например при удлинении в 0.13 см для III цикла отклонение равно 1.54 мВ; для VI цикла при удлинении в 0.11 см — 2.10 мВ и для последнего при том же удлинении в 0.11 см отклонение — 3.80 мВ (образец в этом случае подвергся дальнейшей нагрузке).

После первого цикла деформаций были произведены последующие циклы нагрузок — разгрузок (II, III, IV, V), в которых образец подвергался растягивающим усилиям до тех пор, пока он не принимал одного и того же значения потенциала: именно на 2.8 мВ отрицательнее начального его значения, что отвечало э. д. с. цепи:

Испытуемый
образец

CuSO_4
0.1 н.

Вспомогательный
электрод

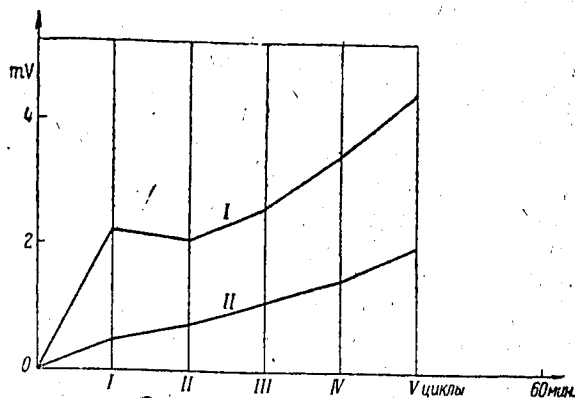


Рис. 5. Изменение э. п. при последовательных нагрузках и разгрузках образца. Кривая I показывает максимальные достигнутые значения э. п., кривая II — значения э. п. через 20 мин. после разгрузки (удлинения для каждого цикла одни и те же).

равной нулю, т. е. при дальнейшей деформации происходила перемена знака

потенциала. До деформации испытуемый электрод был положительным в указанной цепи; э. д. с. ее до деформации равнялась — 2.8 mV.

При дальнейших циклах пришлось производить деформации до более отрицательного значения э. п. испытуемого образца, так как достижение изменения потенциала, равное — 2.8 mV, происходило столь быстро, удлинения получались столь малыми, что самые измерения были затруднительны. Следующее значение электродного потенциала, которое было удобно принять, отвечало удлинениям и, следовательно, времени испытания, являющимися достаточными для того, чтобы успеть произвести необходимые измерения и в то же время не чрезмерными, т. е. обеспечивающими возможность провести достаточное количество циклов, нагрузок и разгрузок.

Растяжения образцов при следующих VI, VII и VIII циклах производились до принятия образцом значения потенциала на 4 mV отрицательнее его значения до испытания. При этом образец делался уже отрицательным по отношению к вспомогательному электроду. Эти испытания также показывают, что последующие циклы нагрузок—разгрузок для достижения указанного потенциала требуют все меньшего и меньшего времени деформации, т. е. все меньших и меньших удлинений; так, для VI цикла потенциал образца сделался на 4 mV отрицательнее начального своего значения при удлинении в 0.11 см, для VII цикла — в 0.07 см и для VIII — в 0.05 см. Характерны все более и более отрицательные значения э. п. образца после разгрузок и отдыха в течение некоторого времени. Так, после I цикла, несмотря на отдых в течение почти 20 минут, потенциал продолжал оставаться более отрицательным, чем первоначальное его значение ($E_0 = +2.8$ mV), именно — 0.76 mV, для II цикла — 1.40 mV, для III — 1.70 mV, для IV — 1.90 mV, для V также — 1.90 mV.* Более сильная деформация вызвала и более сильное смещение потенциала в сторону более отрицательных значений.

Для VI цикла мы имеем уже — 2.30 mV, для VII — 2.46 mV, для VII — 2.60 mV. IX и X циклы, произведенные через 44 часа после VIII цикла, показали некоторые особенности, именно: после разгрузки наблюдалось заметное увеличение против предыдущих циклов отрицательного значения потенциала; например для VI цикла при максимальной нагрузке — 4.00 mV, после разгрузки — 2.30 mV, а для XI цикла соответственно — 4.7 mV и 3.10 mV. На X цикле образец был разорван.

Последующее вслед за разрывом изменение потенциала в обратном направлении происходило быстро только в первые моменты; далее потенциал изменялся уже весьма медленно. За 37 минут это изменение всего равно +1.00 mV. Схематично наблюдаемые соотношения показаны на рис. 6.

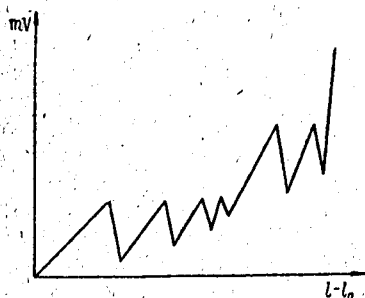


Рис. 6. Характер изменения э. п. при последовательных нагрузках и разгрузках образца (деформация до достижения заданного потенциала).

Испытание серебряных образцов

Было испытано три образца, которые дали вполне идентичные результаты; поэтому приводим результаты испытаний только одного образца (табл. 3).

Для серебряных образцов весьма характерно изменение э. п. не в отрицательную сторону, как у медных образцов, а в положительную. Обращает на себя внимание внезапное падение положительного э. п. серебра при достижении э. п. в 18 mV. Такая пассивация была наблюдаема и для второго образца (при 20 mV), но не наблюдалась для третьего образца; так как в этих опытах наиболее важным для нас было установление знака изменения э. п. серебра при его деформации;

* Потенциалы, за исключением I цикла, приблизительно отвечают одному и тому же времени (4—6 минут), истекшему после достижения максимальной нагрузки.

то явление внезапного изменения э. п. серебра особо не исследовалось. Сопоставляя изменение электродного потенциала серебра при его механической деформации со знаком температурного коэффициента электродного потенциала серебра, приходится сделать вывод, что основной причиной, вызывающей сравнительно большие изменения электродного потенциала деформируемого металла, является выделение тепла.

Более детально сделанное предположение обсуждается в работе, подготавливаемой к печати.

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытания серебряного образца

№ п. п.	t Истекшее время в мин.	P Нагрузка кг/мм ²	E
1	2	12.50	+ 0.10
2	3	13.7	+ 0.50
4	4	13.7	+ 5.80
5	5	13.7	+15.80
6	7	13.7	+18.00
7	8	13.7	0.00
8	13	Разрыв	0.00

Выводы

Было произведено испытание медных и серебряных электродов. Испытания производились путем: 1) непрерывного растяжения образцов вплоть до разрыва, 2) растяжением образцов до заданного предела и затем оставлением под нагрузкой, 3) периодической нагрузкой и разгрузкой образцов.

Потенциалы деформируемых медных образцов изменяются в отрицательную сторону, серебряных в положительную. Сопоставляя это с температурными коэффициентами электродных потенциалов серебра и меди следует сказать, что изменение электродных потенциалов при деформации, главным образом, обусловлено повышением температуры образца вследствие выделения при механической деформации образца теплоты.

Для мягкой меди теплоты выделяется сравнительно мало, так как сравнительно много энергии деформации тратится на производство наклепа. Для жесткой, сильно наклепанной меди отношения обратные и поэтому изменения электродных потенциалов велики.

Более детально результаты работы обсуждаются в следующем сообщении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен-Неклюдова. Пластические свойства и прочность кристаллов (1933), 70.—2. Степанов. *Z. Phys.*, 81, 7—8 (1933).—3. Губкин. Пластическая деформация металлов, 55 и 95 (1935).—4. Томпсон. *J. Iron and Steel Inst.* (1916), 1, и (1917), 1.—5. Во. Оствальд. Наука о коллоидах, 31 (1932).—6. Зауэрвальд. *Z. Phys.*, 884 (1927).—7. Джонсон, Липсетт и Маас. *J. Am. Soc.*, 49, 8 (1927); 50, 10 (1928).—8. Штейнмер. *Z. Elektroch.*, 12, 578 (1906).—9. Коген. *Z. phys. Ch.*, 34, 69 (1900).—10. Leo Soer. *Phil. Mag.*, 50, 675 (1925).—11. Спринг. *Bl. de l'Acad. de Belgique*, 1074 (1908).—12. Тамман и Вильсон. *Z. allg. anorg. Ch.*, 173, 156 (1928).—13. Андерсен. *Nature*, 12, 49 (1929).—14. Штрауманис. *Nature*, 13, 57 (1929).—15. Фольмер. *Z. phys. Ch.*, 139, 597 (1928).—16. Ричардс и Бер. *Z. phys. Ch.*, 58, 808 (1908).—17. Никитин. *Ж. Р. Х. О.*, 62, 917 (1930), и *Ж. О. Х.*, 7, 5 (1937).—18. Никитин и Сочеванов. *Металлург* (1935), № 1.—19. Кренке, Маас и Бек. Коррозия и защита материалов, 205 (1935).—20. Флеминг. *Phil. Mag.*, 20 (5), 181 (1885).—21. Нильсен и Браун. *J. Am. Soc.*, 49, 10, 2423 (1927).—22. Никитин. Доклады Академии Наук СССР, 17 (3), 107 (1937).

Поступило в Редакцию
20 сентября 1938 г.