

УДК 620.179.1

ОБ ЭФФЕКТЕ РОСКО В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

ЮРОВ ВИКТОР МИХАЙЛОВИЧ

кандидат физ.-мат. наук, доцент, ТОО «ТСК восток»,
Караганда, Казахстан

ГОНЧАРЕНКО ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

Доктор технических наук, профессор, Московский авиационный институт,
Москва, Россия

ОЛЕШКО ВЛАДИМИР СТАНИСЛАВОВИЧ

Кандидат технических наук, доцент, Московский авиационный институт,
Москва, Россия

ЖАНГОЗИН КАНАТ НАКОШЕВИЧ

кандидат физ.-мат. наук, доцент, ТОО «ТСК восток»,
Алматы, Казахстан

***Аннотация.** Показано, что металлы взаимодействуют с кислородом по разному. Например, для металлов Ag, Au, Mo при взаимодействии с кислородом идет не упрочнение, а разупрочнение. Для металлов Mg, Al, Cd – идет упрочнение. Эффект Роско наблюдается в поверхностном слое, когда поверхностная энергия оксидов значительно превышает поверхностную энергию чистого неокисленного металла.*

***Ключевые слова:** эффект Роско, поверхностный слой, наноструктура, металл, окисная пленка, упрочнение.*

Исследователь Роско Р. в 1936 году установил [1], что окисная пленка на кристаллах кадмия приводит к увеличению напряжения сдвига на 50%. Он считал, что окисная пленка приводит к упрочнению монокристаллов. Это упрочнение было обнаружено для многих металлов и получило название эффекта Роска [2]. В основе структурного упрочнения металлических и керамических материалов с кристаллической структурой лежит дислокационная теория [3]. Эффект Роско актуален при микродуговом окислении металлов и керамик [4], хотя окисление металла способствует его коррозии [5].

Цель настоящей статьи заключается в описании модели поверхностного слоя и расшифровка эффекта Роска.

В основе нашей модели лежит толщина поверхностного слоя $R(I)$ твердого тела, описанного уравнением [6, 7]:

$$R(I) = 0,17 \cdot 10^{-9} \cdot \alpha \cdot \nu [\text{н}]. \quad (1)$$

Для дальнейшего нам понадобится формула [8]:

$$\gamma = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \cdot [\text{Дж} / \text{м}^2 = \text{н} / \text{м}], \quad (2)$$

где γ – поверхностная энергия, T_m – температура плавления твердого тела.

Схематическое представление формул (1) и (2) показано на рис. 1.

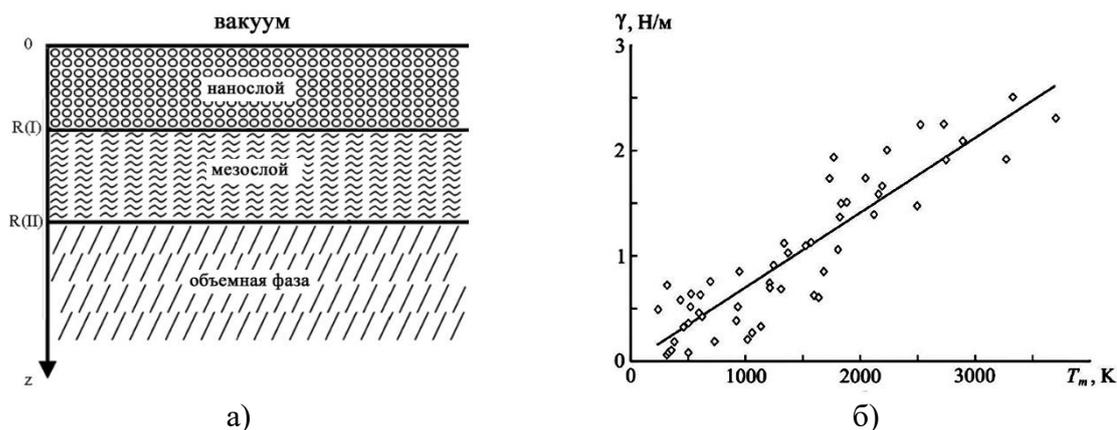


Рисунок 1. Схема твердого тела: нанослой → мезослой → объемная фаза (а); коррелятивная зависимость поверхностной энергии γ от температуры плавления T_m [8] (б)

В работе [9] было показано, используя теорию функционала плотности, что кадмий проявляет склонность к образованию субнанометровой тонкой поверхностной оксидной пленки (в нашем случае нанослой рис. 1а) после взаимодействия с кислородом (рис. 2а). В зависимости от природы металла рост пленок подчиняется различным закономерностям (рис. 2б).

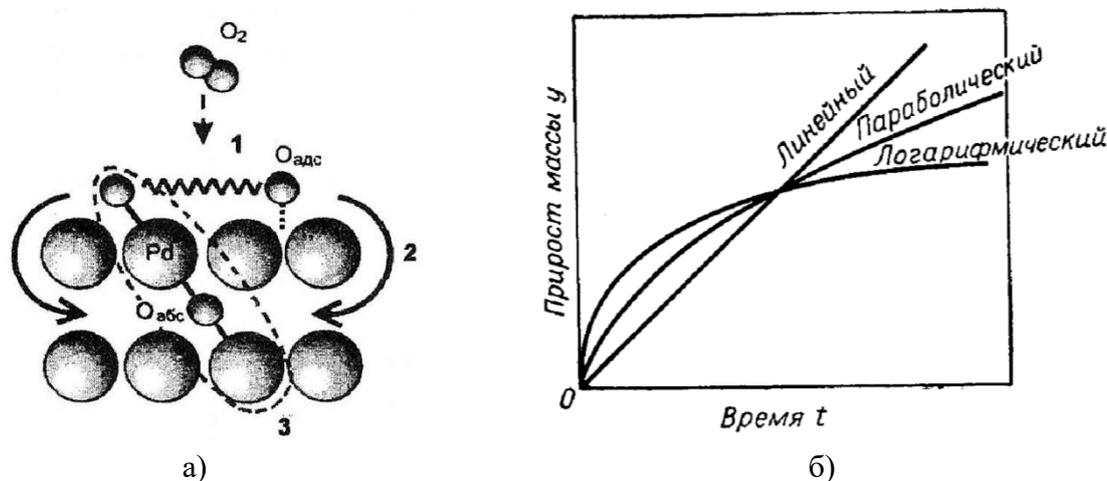


Рисунок 2. Формирование линейных окисных структур в нанослое кадмия [9] (а); графики, иллюстрирующие законы окисления металлов [5] (б)

Образование оксидов на базальной поверхности Ru, Rh и Ag исследовалось в работе [10]. Мы рассмотрим уравнения (1) и (2) для некоторых металлов и их оксидов, которые имеют большое количество полиморфных модификаций. Например, алюминий с кислородом создает кристаллическое соединение Al_2O_3 , обладающее семью полиморфными модификациями, а среди оксидов железа известны следующие модификации: $\alpha-Fe_2O_3$ (гематит), $\gamma-Fe_2O_3$ (маггемит), Fe_3O_4 (магнетит), FeO (вюстит). Отметим только некоторые из них, следуя нашим работам [11-14] и пред ставим их в табл. 1.

Таблица 1. Параметры некоторых металлов

| Металл | R(I), нм | γ , мДж/м ² | Металл | R(I), нм | γ , мДж/м ² |
|--------|----------|-------------------------------|--------|----------|-------------------------------|
| Mg | 2,4 | 646 | Fe | 1,2 | 1268 |

| | | | | | |
|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|
| MgO | 3,2 | 2160 | Fe ₂ O ₃ | 17,3 | 1287 |
| Al | 1,6 | 654 | Cr | 1,2 | 1491 |
| Al ₂ O ₃ | 7,4 | 1899 | Cr ₂ O ₃ | 5,0 | 1899 |
| Ag | 1,7 | 865 | Mo | 1,8 | 1836 |
| Ag ₂ O | 12,7 | 387 | MoO ₂ | 3,4 | 959 |
| Au | 1,7 | 936 | Cd | 2,2 | 416 |
| Au ₂ O ₃ | 15,2 | 300 | CdO | 2,7 | 854 |

Из табл. 1 следует, что металлы взаимодействуют с кислородом по разному, поскольку окисление – это процесс многостадийного масштаба и протекает он в гетерогенной среде. Нужно учесть, кроме того, что размер кислорода может существенно отличаться от размеров атома металла. Эта ситуация представлена на рис. 3.

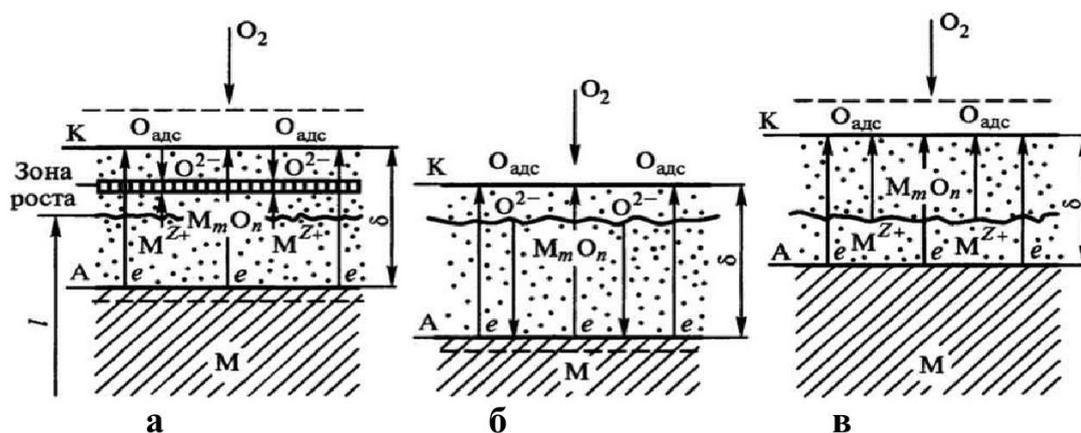


Рисунок 3. Схема ионно-электронного механизма образования и роста оксидной пленки на поверхности металлической детали [5]

Если скорости диффузии ионов металла и кислорода соизмеримы, то зона роста, находящаяся в толще самой оксидной пленки, располагается ближе к ее внешней поверхности (рис. 3а). Если скорости диффузии ионов металла и кислорода сильно различаются, то рост оксидной пленки происходит преимущественно в одном направлении (рис. 3б, в.).

Для разрушения твердого тела были разработаны силовые, деформационные и энергетические критерии разрушения. Между ними имеется следующая связь [15]:

$$\frac{K_{1N}^2(1-\mu^2)}{E} = 2\delta_{1N}\sigma_B = G_{1N} = J_{1N} = 2\gamma = W_a, \quad (3)$$

где K_{1c} - критический коэффициент интенсивности напряжений, силовой критерий разрушения; E - модуль упругости; μ - коэффициент Пуассона; δ_{1c} - критическое раскрытие в вершине трещины, деформационный критерий разрушения; σ_B - предел прочности; G_{1c} - критическая интенсивность освобождающейся энергии, энергетический критерий разрушения; J_{1c} - критический джей-интеграл, энергетический критерий разрушения; γ – поверхностная энергия, W_a – энергия адгезии.

Из уравнения (3) следует, что силовые, деформационные и энергетические критерии разрушения пропорциональны поверхностной энергии γ (табл. 1). Это значит, что для металлов Ag, Au, Mo при взаимодействии с кислородом идет не упрочнение, а разупрочнение, то есть происходит эффект Ребиндера.

Обратимся теперь к кадмию. Отношение $\gamma(\text{CdO})/\gamma(\text{Cd}) \approx 2$ или упрочнение на 50%, как и получено Роско. Аналогичная ситуация характерна и для металлов Mg, Al. Иными словами, если отношение:

$$\gamma(\hat{E}\hat{I}) / \gamma(\hat{E}\hat{I}) \rightarrow \max, \quad (4)$$

где Me – металл.

Уравнение (4) или эффект Роско наблюдается в поверхностном слое твердого тела, особенно для металлических конструкционных материалов.

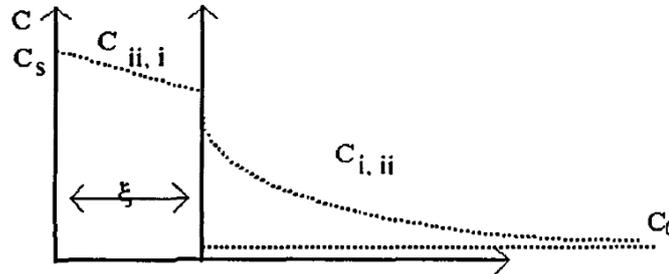


Рисунок 4. Схема диффузионного окисления металла [16]

На рис. 4 C – это концентрация кислорода, а параметр $\xi = R(I)$.

Заключение

Эффект Роско справедлив при выполнении уравнения (4), при этом нужно учитывать уравнение (1) в задачах диффузии типа Фика либо в задачах Стефана.

Данная научная статья опубликована в рамках выполнения грантового финансирования на 2024-2026 годы ИРН № AP32488258 «Разработка инновационной технологии получения графена интеркаляцией графита микрокластерной водой и модификация графеном ВТСП керамики» (исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Roscoe R. Strength of Metal Single Crystals // *Nature*, 1934, V.133. - P. 912–916.
2. Шматов А.А. Упрочняющий эффект термогидрохимической обработки инструментальных материалов // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В*, 2014, №11. – С. 112-120.
3. Федоров В.А., Тялин Ю.И., Тялина В.А. Дислокационные механизмы разрушения двойникующихся материалов. М.: Изд-во Машиностроение-1, 2004. - 336 с.
4. Комаров А.И., Горанский Г.Г. Упрочнение стальных изделий микродуговым оксидированием с использованием алюминиевого подслоя, полученного холодным газодинамическим напылением // *Механика машин, механизмов и материалов*, 2018, № 3 (44). – С. 76-82.
5. Полежаева Н.И. Коррозия и защита металлов. – Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2023. - 80 с.
6. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2018, вып. 10. - С. 691-699.
7. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2019, вып. 11. - С. 389-397.
8. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю. К расчету постоянной Толмена // *Письма в ЖТФ*. – 2007. - Т. 33. - Вып. 2. - С. 1–7.
9. Todorova M., Reuter K., Scheffler M. Oxygen overlayers on Pd(111) studied by density functional theory // *J.Phys.Chem. B*. - 2004, - V. 108. - P. 14477-14483.
10. Schwegmann S., Seitsonen A.P., Dietrich H., Bludau H., Over H., Jacobi K., Ertl G. The adsorption of atomic nitrogen on Ru(0001) geometry and energetics // *Chemical Physics Letters* 1997, Vol. 264. – P. 680-686.
11. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований* 2019, №1. – С. 38-42.
12. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхности оксидов и гидроксидов алюминия // *Тенденции развития науки и образования*, 2021, №77(1). – С. 73-78.
13. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхности оксидов железа // *Евразийское Научное Объединение*, 2021, №8. – С. 52-55.
14. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя оксида алюминия // *Символ науки*, 2021, №8. – С. 6-12.
15. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца // *Авиационные материалы и технологии*, 2018, №3(52). – С. 56-64.
16. Мамбетов А.К. Замалин Е.Ю. Боднарь О.Б. Скорость движения границы раздела при диффузионном росте оксида на поверхности металла // *Сборник трудов. С.Н.О. МГАПИ*, 1999, N1. - С. 34-37.