

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ХРУПКОСТЬ ОЛОВА

А.П. Савицкий, Л.С. Марцунова\*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

\*ОСП «Сибирский физико-технический институт» ТГУ, г. Томск

E-mail: arnold\_savitskii@mail.ru

*На основе расчетов, экспериментальных и литературных данных анализируется роль уменьшения межфазной поверхностной энергии под действием расплава при возникновении жидкометаллической хрупкости твердой фазы. Показано, что в рассматриваемом явлении понижение поверхностной энергии в контакте с расплавом играет лишь второстепенную роль, обеспечивая доставку жидкой фазы в вершину трещины. Сделан вывод, что причиной жидкометаллической хрупкости является диффузия атомов активного компонента по дефектам структуры деформируемого металла, которая приводит к локальному понижению точки плавления материала, образованию там жидкой фазы, зарождению и росту трещины.*

### Ключевые слова:

*Жидкометаллическая хрупкость, пластифицирование, поверхностная энергия, твердое тело, расплав, диффузия, трещина.*

### Key words:

*Liquid-metal embrittlement, plasticization, surface energy, solid body, melt, diffusion, crack.*

### Введение

Жидкометаллическая хрупкость заслуживает пристального внимания инженеров и ученых, поскольку в различных областях промышленного производства и технологических процессов всегда существует значительный риск внезапного разрушения металлических материалов, если приходится иметь дело с жидкими металлами. Как отмечает У. Ростокер [1], разрушение деталей и конструкций в процессе сварки и пайки наблюдалось неоднократно. Имеют место поломки осей при перегреве и расплавлении подшипников скольжения, разрушение покрытых кадмием стальных пружин, когда им приходится в течение некоторого времени работать в условиях высоких температур. Использование жидких металлических теплоносителей в атомных реакторах также требует предупреждения возможности разрушения конструкций в результате появления хрупкости под действием жидкого металла.

В научной литературе исследованию явления охрупчивания металлов и сплавов под действием расплавов в условиях растягивающих напряжений уделяется достаточно большое внимание. Однако до сих пор объяснения этого феномена не существует, несмотря на десятки лет его изучения. Установлено, что охрупчивающиеся системы обладают ограниченной взаимной растворимостью компонентов и не образуют интерметаллических соединений.

При рассмотрении природы возникновения хрупкости металлов под действием расплавов большое внимание уделяется межфазной свободной энергии на границе твердой и жидкой фаз [2–5]. Считается, что поступление жидкого металла в вершину трещины может вести к уменьшению прочности связи между разделяющимися атомами твердой фазы. Это эквивалентно уменьшению свободной энергии на единицу площади поверхностей, которые образуются при распространении трещины.

Такой подход к решению проблемы жидкометаллической хрупкости требует экспериментальной и теоретической оценки свободной поверхностной энергии твердых металлов в контакте с расплавами  $\gamma_{SL}$  и сопоставления ее со степенью понижения пластичности и прочности этих металлов под влиянием жидкой фазы. Подобное сопоставление проводилось, например, в работах [1–7], авторы которых пришли к заключению, что на границе «твердый металл – расплав» имеет место заметное снижение свободной поверхностной энергии.

### Методика эксперимента

В настоящей работе на основе литературных данных, а также собственных теоретических оценок и экспериментальных результатов проводится сопоставление относительной величины снижения свободной поверхностной энергии твердого олова  $\gamma_S$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_S},$$

в контакте с различными эвтектическими расплавами на его основе с относительными величинами снижения прочности  $\Delta\sigma/\sigma$  и пластичности  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  олова под действием расплавов.

Для расчета межфазной поверхностной энергии  $\gamma_{SL}$  использовались метод С.Н. Задумкина [8], основанный на статистической электронной теории металлов, и два молекулярно-термодинамических метода: Е.Д. Шукина, В.С. Ющенко [7] и С.И. Попеля, В.В. Павлова [9]. Первым методом была рассчитана поверхностная энергия олова в контакте с расплавами, содержащими Вi и Тl, вторым – в случае расплавов, содержащих Au, Ag, Cu, In и Hg. Данные по остальным системам, рассчитанные указанными методами, взяты из литературы. Третий метод был использован для всех исследованных в данной работе систем. Результаты расчета и литературные данные представлены в таблице.

В качестве характеристик механических свойств олова без покрытия и олова в контакте с расплавами были выбраны максимальные истинные напряжения течения металла  $\sigma_s$  в пределах равномерного удлинения и относительное удлинение  $\varepsilon_s$  образца, доведенного до разрыва. Испытанию подвергались плоские образцы с рабочей длиной 40 мм и сечением 8×1,5 мм. Предварительно они покрывались с одной стороны эвтектическим расплавом. Нанесение расплава, как и испытание, осуществлялось при температуре, превышающей точку плавления эвтектики на 5...10 °С. Деформирование проводилось со скоростью около 80 % в минуту по методике [10]. В качестве защитной среды от окисления использовалась парафиновая ванна.

### Результаты и их обсуждение

Кривые зависимости относительных величин снижения пластичности

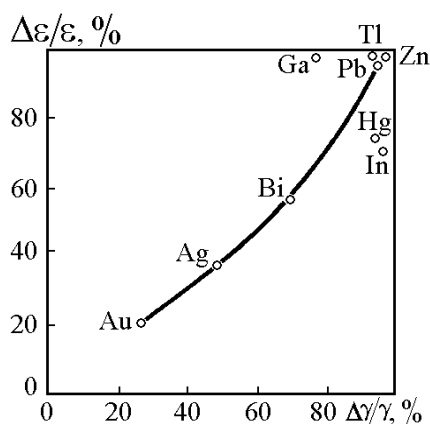
$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{sL}}{\varepsilon_s}$$

и прочности

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_s - \sigma_{sL}}{\sigma_s}$$

от относительной величины понижения поверхностной энергии олова  $\Delta\gamma/\gamma$  под влиянием расплавов, подсчитанной по методу С.Н. Задумкина [8], представлены на рис. 1. Оценка межфазной свободной поверхностной энергии молекулярно-термодинамическими методами хотя и показывает снижение поверхностной энергии олова в контакте с расплавами, однако это снижение оказывается примерно одним и тем же для всех расплавов (таблица). Отсутствие точки на рис. 1, а, для кадмия объясняется тем, что пластичность олова в контакте с этим металлом оказалась несколько выше, чем без покрытия.

Как следует из рисунка, некоторая качественная корреляция между относительной величиной



а

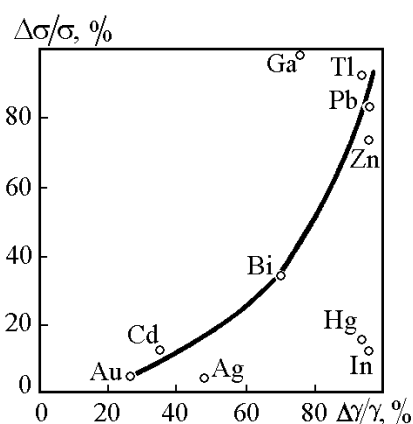
уменьшения свободной поверхностной энергии олова в контакте с расплавами и степенью понижения его пластичности и прочности под действием расплавов действительно наблюдается. Как правило, большей относительной величине понижения поверхностной энергии олова соответствует и более значительное относительное снижение его механических характеристик. Отклоняющиеся от этой закономерности результаты дают главным образом металлы, которые способны образовывать с оловом интерметаллическое соединение, например, ртуть и индий. Заметим, что для построения кривых на рис. 1 использовались данные межфазной свободной энергии, полученные по методу, который, по мнению авторов [8], может давать ошибочные результаты именно для систем с химическими соединениями и значительной взаимной растворимостью компонентов в твердой фазе.

**Таблица.** Величины снижения свободной поверхностной энергии  $\Delta\gamma$ , пластичности  $\Delta\varepsilon$  и прочности  $\Delta\sigma$  олова при воздействии эвтектических расплавов некоторых металлов ( $\gamma_{sn}=525$  эрг/см<sup>2</sup>)

Металл	T, °C	$\sigma_s$ , г/мм <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , г/мм <sup>2</sup>	$\varepsilon_s$ , %	$\Delta\varepsilon_s$ , %	$\Delta\gamma$ , эрг/см <sup>2</sup> и метод расчета		
						[8]	[7]	[9]
Ga	20	1971	1955	60	58,5	405'	475'	425
Pb	190	480	400	50	48,5	505'	481'	515
Zn	200	450	330	49	47,8	505'	485'	520
In	120	590	72	59	41,0	505'	481	503
Hg	20	1971	301	60	45	495'	450	440
Cu	230	338	184	23	20	-305'	478	524
Ag	225	400	16	24	9,0	255'	486	523
Au	220	424	21	24	5,0	135'	483	523
Cd	180	500	60	52	-7,0	175'	475'	512
Tl	180	500	456	52	51	494	475'	510
Bi	145	580	206	56	32	370	474'	521

\*Литературные данные.

Обращает на себя внимание тот факт, что изменение свободной поверхностной энергии под дей-



б

**Рис. 1.** Зависимость относительных величин снижения пластичности (а) и прочности (б) от относительной величины понижения поверхностной энергии олова под влиянием расплавов

ствием расплава лучше коррелирует с изменением пластичности, чем с изменением прочности. Однако, если бы нам и удалось установить, что между степенью понижения прочности твердого металла под действием расплавов и относительной величиной уменьшения свободной поверхностной энергии в контакте с жидкой фазой существует прямая связь, этого совершенно недостаточно, чтобы можно было судить о механизме влияния жидких металлов на механические свойства твердых. Подобное утверждение следует из того, что объяснение влияния среды на механические свойства твердых тел снижением их поверхностной энергии является термодинамическим подходом, из которого никак не вытекает и по принципиальным соображениям не может следовать механизм наблюдаемых эффектов. На это обстоятельство уже указывалось Вествудом [11] с сотрудниками, который отмечает, что подход с точки зрения изменений поверхностной энергии не дает возможности проанализировать механизм возникновения хрупкости на атомном или электронном уровне, а также объяснить яркую специфичность наблюдаемых явлений.

Два обстоятельства не позволили исследователям жидкометаллической хрупкости металлов однозначно объяснить механизм этого явления. Первая причина состоит в том, что все исследователи придерживаются старого, ничем не обоснованного предположения о природе взаимодействия двух металлов, один из которых находится в жидком состоянии. Несмотря на то, что проблема диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами имеет первостепенное значение во многих технологических процессах и явлениях, таких как смачивание, растекание, спекание, пайка, сварка, нанесение покрытий, растворение, контактное плавление, изменение механических свойств металлов и сплавов в контакте с расплавами и др., строгой теории этого явления не существует. Общепринято только предположение, что растворение твердого металла в жидком осуществляется путем перехода атомов с поверхности твердой фазы в жидкую и диффузионного отвода их в расплав от межфазной границы.

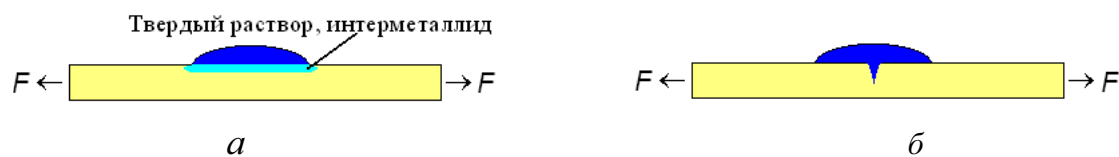
В действительности растворение твердого металла в жидком осуществляется путем диффузии атомов растворителя из жидкой фазы в твердую до образования в приграничном слое твердых растворов (либо интерметаллидов), концентрация которых позволяет им переходить в жидкость путем плавления [12]. Основным аргументом исследователей, отрицающих существование диффузии из жидкой фазы в твердую в процессе ее растворения, является то, что коэффициенты диффузии в твердой и жидкой фазах различаются на несколько порядков. Однако, когда сравниваются только коэффициенты диффузии в твердой и жидкой фазах, то в неявной форме делается допущение, что при переходе в жидкую фазу атомы твердой фазы не преодолевают никакого энергетического барьера. На

самом деле атомы, принадлежащие твердой фазе, обладают более прочной связью с ней, чем атомы расплава с жидкой фазой. На это указывает тот факт, что температуры плавления взаимодействующих фаз, характеризующие силы межатомного взаимодействия, различны.

Вторая причина кризиса в установлении истинной природы возникновения жидкометаллической хрупкости заключается в том, исследователи, как правило, ограничиваются изучением только крайнего проявления эффекта изменения пластичности и прочности металлов и сплавов в контакте с расплавами, а именно, сугубо хрупкого разрушения. Анализ более широкого круга пар «твердый металл – жидкий» свидетельствует о том, что при воздействии расплавов на твердые металлы существует непрерывный спектр изменения пластичности и прочности металлических материалов в контакте с жидкой фазой. Указанные свойства меняются от катастрофической хрупкости до пластифицирования, которое характеризуется тем, что пластичность и прочность металла в контакте с расплавом оказываются больше, чем при отсутствии жидкой фазы.

Поэтому, если в результате контакта с расплавом происходит понижение свободной энергии на поверхности металла, это вовсе не должно означать, что в вершине трещины, заполненной расплавом, в условиях растягивающих напряжений должна облегчаться перестройка и разрыв межатомных связей. Например, при образовании интерметаллидов в результате взаимодействия твердой и жидкой фаз, а также при значительной растворимости жидкой фазы в твердой возникает не жидкометаллическая хрупкость, а пластифицирование. Однако именно для таких систем должно наблюдаться наибольшее снижение свободной поверхностной энергии вследствие значительной работы адгезии и протекания необратимых диффузионных процессов, обусловленных неравновесностью систем [13].

При решении вопроса о механизме возникновения жидкометаллической хрупкости необходимо учитывать не только то обстоятельство, что данное явление сопровождается понижением свободной поверхностной энергии твердой фазы, но и всю совокупность экспериментально установленных фактов. Однако их анализ приводит к выводу, что в основе механизма влияния расплавов на механические свойства металлов и сплавов лежат другие процессы [14], а именно, диффузия атомов из жидкой фазы в твердую [15]. Без представлений о диффузионных процессах на межфазной границе это явление в принципе не может быть понято в той мере, чтобы можно было сознательно управлять им в различных технологических процессах. Существенная роль в этом явлении принадлежит не понижению поверхностной энергии твердого тела под действием расплава, как это предполагает адсорбционная теория школы академика П.А. Ре-



**Рис. 2.** Схема двух крайних типов изменения пластичности металла под действием расплава и растягивающей нагрузки  $F$ : а) пластификация металла при высокой растворимости расплава в твердой фазе и/или образовании интерметаллида; б) возникновение и рост трещины при малой растворимости расплава в деформируемом металле

биндера [2], а химическому и объемному изменениям поверхностного слоя твердой фазы и прежде всего по дефектам структуры в результате диффузионного взаимодействия ее с жидкой фазой.

Увеличение объема твердой фазы в результате притока атомов извне вызывает в поверхностном слое релаксацию приложенных к телу растягивающих напряжений, которая при значительной растворимости в твердой фазе проявляется как пластификация твердого тела (рис. 2, а).

При малой растворимости в твердой фазе диффузия в нее атомов воздействующего компонента из расплава осуществляется избирательно главным образом по дефектам структуры. В результате достижения определенной концентрации чужеродных атомов в дефектной структуре образуется расплав. Таким образом, роль жидкой фазы в явлении охрупчивания под действием расплавов состоит не в том, что в её присутствии облегчается разрыв межатомных связей, а в том, что ее атомы, проникая избирательно в твердую фазу и понижая температуру плавления последней, вызывают локальное образование жидкой фазы в наиболее дефектных местах, например, по границам зерен. Такой непрерывно протекающий процесс равносителен росту трещины, заполненной расплавом (рис. 2, б). Под действием внешних растягивающих напряжений образование расплава вдоль границ зерен приводит к катастрофическому разрушению деформируемого тела [1].

Новый, диффузионный, подход к объяснению природы жидкометаллической хрупкости металлов и сплавов позволил предсказать новый класс систем, в которых должно наблюдаться это явление [15, 16]. Все известные опыты в России и за рубежом по охрупчиванию металлов под действием расплавов проводились таким образом, что в качестве активного компонента в расплаве использовался более легкоплавкий металл, температура плавления которого ниже температуры плавления деформируемого металла. Поскольку контактное плавление позволяет получать жидкую фазу, содержащую тугоплавкий компонент, при температурах, более низких, чем точка плавления легкоплавкого металла, это создает принципиальную возможность исследования жидкометаллической хрупкости под действием тугоплавких металлов. Как оказалось, эффект потери металлом пластичности под действием тугоплавкого металла, находящегося в эвтектическом расплаве, действительно имеет место [16]. Более того, обнаружена система, а именно

олово-цинк, компоненты которой вызывают друг у друга жидкометаллическое охрупчивание при контактном плавлении. Наконец, меняя растворимость в твердой фазе путем направленного ее легирования или легирования расплава, можно надежно управлять данным явлением, то есть, изменять пластичность и прочность материала в контакте с расплавом в нужном направлении [10].

В данной статье не ставилась цель подробного анализа механизма влияния расплавов на механические свойства металлов и тех следствий, которые вытекают из этого механизма. Задача настоящей работы – в свете указанной нами схемы возникновения жидкометаллической хрупкости дать оценку тому факту, что степень проявления эффекта оказывается в известной мере зависящей от величины понижения свободной поверхностной энергии в контакте с расплавами.

Как известно, любое влияние жидкого металла на твердый проявляется только тогда, когда расплав смачивает твердую фазу. Однако смачивание может осуществляться только в том случае, если в результате контакта с расплавом имеет место снижение свободной поверхностной энергии твердой фазы. Отсюда следует, что понижение поверхностной энергии на границе твердого металла с жидким действительно является необходимым условием возникновения эффекта жидкометаллической хрупкости, поскольку без смачивания он не наблюдается. Однако данное условие является необходимым не только для проявления жидкометаллической хрупкости, но и для пластификации [17]. Таким образом, условие понижения поверхностной энергии является необходимым, но далеко не достаточным. Если учесть при этом, что наибольшее снижение поверхностной энергии твердых металлов, как уже отмечалось, должно иметь место как раз в тех системах, в которых жидкометаллическая хрупкость не наблюдается, то становится ясным, что развитие идей, связывающих возникновение эффекта главным образом с изменением свободной энергии на границе с расплавом, абсолютно не перспективно.

С другой стороны, учет изменения поверхностной энергии деформируемого тела в контакте с жидкой фазой при рассмотрении вопросов кинетики развития трещины в присутствии расплава имеет существенное значение. Действительно, скорость распространения трещины при жидкометаллическом охрупчивании не может быть выше скорости, с которой расплав поступает в вершину трещины.

Транспортирование расплава к ее вершине осуществляется капиллярным течением жидкой фазы в трещине и вязким ее растеканием по стенкам трещины [18]. Поскольку движущей силой растекания является уменьшение свободной энергии поверхности при смачивании ее расплавом, степень снижения поверхностной энергии твердой фазы в присутствии жидкой оказывается одним из основных факторов, определяющих кинетику движения трещины. Данное обстоятельство и находит свое отражение в наблюдаемой корреляции между величиной понижения механических характеристик твердых металлов в результате контактирования с расплавами и степенью уменьшения поверхностной энергии на границе с жидкой фазой (рис. 1).

### Заключение

Между величиной относительного понижения механических характеристик твердых металлов при взаимодействии с расплавами и степенью уменьшения поверхностной энергии на границе с жидкой фазой наблюдается определенная корреляция.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростокер У., Мак-Когги Дж., Маркус Г. Хрупкость под действием жидких металлов. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 192 с.
2. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 208 с.
3. Westwood A.R.C., Kamdar M.N. Concerning liquid metal embrittlement particularly of zinc monocrystals by mercury // *Philosophical Magazine*. – 1963. – V. 8. – № 89. – P. 787–804.
4. Joseph B., Picat M., Barbiera F. Liquid metal embrittlement: A state-of-the-art appraisal // *European Physical Journal of Applied Physic*. – 1999. – V. 5. – № 3. – P. 19–31.
5. Glickman E.E. Fast penetration of Ga in Al: liquid metal embrittlement near the threshold of grain boundary wetting // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 2005. – V. 96. – № 10. – P. 1204–1210.
6. Good R.J. Environment-sensitive mechanical behavior. – N.Y.: Wiley-interscience publication J. Wiley & Sons, Inc., 1965. – P. 2. – 541 p.
7. Шукин Е.Д., Ющенко В.С. О связи хрупкости под действием жидких металлов с характером межатомных взаимодействий // *Поверхностные явления в расплавах* / Под ред. Ю.В. Найдича. – Киев: Наукова думка, 1968. – С. 415–420.
8. Карашаев А.А., Задумкин С.Н. Межфазная поверхностная энергия на границе контакта разнородных металлов // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. / Под ред. С.Н. Задумкина. – Нальчик: Кабардино-Балк. кн. изд-во, 1965. – С. 79–84.
9. Попель С.И., Павлов В.В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах* / Под ред. С.Н. Задумкина. – Нальчик: Кабардино-Балк. кн. изд-во, 1965. – С. 46–60.
10. Савицкая Л.К., Логинова Т.В., Савицкий А.П. Влияние легирования твердой фазы на проявление хрупкости твердых металлов под действием металлических расплавов // *Физика и химия обработки материалов*. – 1973. – № 3. – С. 110–115.
11. Вествуд А., Прис К., Камдар М. Хрупкое разрушение в присутствии адсорбционно-активных жидких металлов // *Чувствительность механических свойств к действию среды*. – М.: Мир, 1969. – С. 118–180.
12. Савицкая Л.К., Савицкий А.П. Термодинамика и механизм контактного плавления металлов // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах* / Под ред. С.Н. Задумкина. – Нальчик: Кабардино-Балк. кн. изд-во, 1965. – С. 454–460.
13. Найдич Ю.В. О межфазных поверхностных энергиях и краевых углах смачивания твердых тел жидкостью в равновесных и неравновесных системах // *Поверхностные явления в расплавах* / Под ред. Ю.В. Найдича. – Киев: Наукова думка, 1968. – С. 337–344.
14. Савицкий А.П. Диффузионный механизм возникновения хрупкости под действием жидких металлов // *Известия вузов. Физика*. – 1972. – Т. 15. – № 6. – С. 56–62.
15. Савицкий А.П., Савицкая Л.К. Роль контактного плавления при адсорбционном понижении пластичности металлов // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах* / Под ред. С.Н. Задумкина. – Нальчик: Кабардино-Балк. кн. изд-во, 1965. – С. 449–453.
16. Савицкий А.П., Савицкая Л.К. Новые данные об охрупчивании металлов жидкими расплавами // *Доклады АН СССР*. – 1967. – Т. 174. – № 5. – С. 1072–1073.
17. Лабзин В.А., Лихтман В.И. Ползучесть монокристаллов цинка в легкоплавких металлических расплавах // *Доклады АН СССР*. – 1958. – Т. 121. – № 3. – С. 443–445.
18. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Исследование диффузии ртутных растворов по поверхности цинка // *Поверхностная диффузия и растекание*. – М.: Наука, 1969. – С. 188–192.

Поступила 03.04.2009 г.