

УДК 621.791.052

*КИМ СТАНИСЛАВ ЛЕОНИДОВИЧ, канд. физ-мат. наук,
научный сотрудник,
lgkim@ya.ru
Институт механики УрО РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34*

СТАДИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА С ТВЁРДЫМ

Проведенный анализ экспериментальных и теоретических исследований показал, что соединение металлических материалов, полученных технологическими процессами сварки, обязано возникновению между атомами химических связей: ионных, или ковалентных, или металлических. Процесс их образования подобен топохимическим реакциям и последовательно перетекает в четыре основные физико-химические стадии: образование физического контакта; активация атомов соединяемых поверхностей; обобществление валентных электронов и объемное их взаимодействие на границе контактирования.

Ключевые слова: сварка; металлические связи; адгезия; биметалл; растворение.

*STANISLAV L. KIM, PhD, Research Assistant,
lgkim@ya.ru
Institute of Mechanics Ural RAS
34, Baramzina Str., 426067, Izhevsk, Russia*

STAGES OF INTERACTION BETWEEN LIQUID AND SOLID METALS

The paper presents the analysis of experimental and theoretical research which shows that metallic binding between the materials obtained by welding occurs due to chemical bonds between atoms, namely: ion, covalent, metallic. Their formation process is similar to topochemical reactions, and successively flows into the four main physicochemical stages which include the formation of physical contact; atom activation of binding surfaces; collectivization of valence electrons; their three-dimensional interaction at the contacting boundary.

Keywords: welding; metallic binding; adhesion; bimetal; dissolution.

Образование физического контакта связано с возникновением между поверхностными атомами двух металлических тел силы взаимного притяжения Ван-дер-Ваальса, источник которой – поляризованный эффект. Он вызван влиянием поля электронов, движущихся вокруг ядра одного атома, на движение электронов вокруг ядра другого атома другой поверхности. Для этого атомы должны находиться друг от друга на расстоянии не менее 8–10 Å. Они не теряют своих индивидуальных свойств. Энергия их взаимосвязи составляет всего 20–50 кДж/моль, и такое соединение может быть легко нарушено [1].

С позиций классической термодинамики движущей силой взаимодействия атомов поверхности с атомами окружающей газовой среды является стремление системы металл – газ (M_e-G) к ее уменьшению. Процесс активации атомов металлической поверхности заключается в разрыве этих связей

(рисунок, *a*) и переводе их в состояние со свободной энергией (энергией активации E_a) (рисунок, *б*).

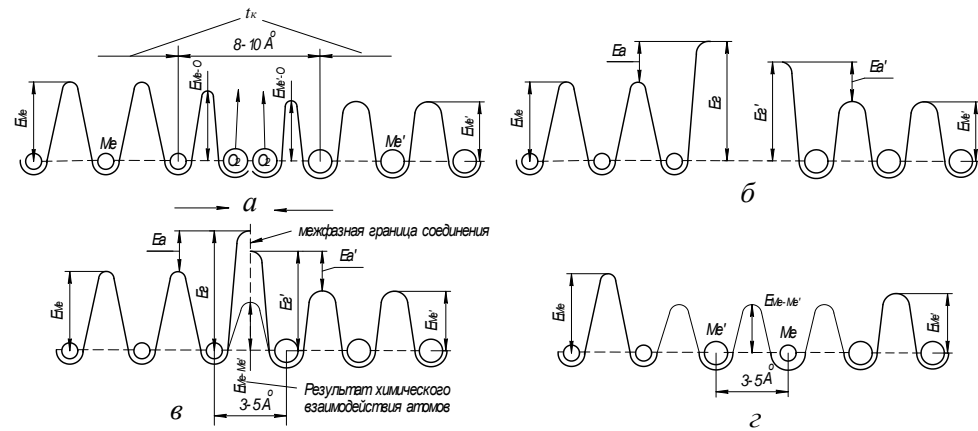


Схема взаимодействия поверхностных атомов двух металлических тел на стадии физического контактирования (*a*); активации атомов (*б*); химического (*в*) и объемного (*г*) взаимодействий

Соответственно, при переходе свободных от кислорода атомов металлических поверхностей к соединению между ними с образованием химических связей необходимо обобщение атомных орбиталей их валентных электронов. Перераспределение электронной плотности между валентными зонами взаимодействующих атомов приводит к переходу части электронов из внешних сфер атома одной поверхности во внешние сферы атома другой поверхности. Устанавливается единая плотность электронов, и физические поверхности между материалами исчезают, переходя в границу соединения (рисунок, *в*). Атомы при этом теряют свою индивидуальность, и таким образом формируется биметаллический материал. Условием протекания этого процесса является близость величин электронных плотностей в атомах химических элементов, т. к. в этом случае затраты энергии на процессы обобществления электронов между ними окажутся минимальными.

Образование металлической связи между атомами соединяемых поверхностей и их переход через границу соединения (рисунок, *г*) будут означать начало объемного взаимодействия атомов химических элементов между собой уже в биметаллическом материале, т. е. начало стадии объемного взаимодействия.

Энергия связи или работа адгезии на межфазной границе жидкий металл – твердый металл, возникающая при смачивании, может быть определена как энергия, необходимая для образования поверхностей при разъединении фаз, минус свободная энергия межфазной границы [2]:

$$W_a = \sigma_{\tau} + \sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\tau-\text{ж}}. \quad (1)$$

Приведенные в работе [2] исследования позволили авторам этой работы предположить, что изменение работы адгезии связано с изменением химического состава жидкого металла. Работа адгезии изменяется при образовании

между жидким и твердым металлами прослоек твердых промежуточных фаз, что приводит к изменению величины межфазной энергии и ухудшению смачиваемости. Так, в системе медь – олово повышение температуры сверх температуры устойчивости фазы Cu_6Sn_5 приводит к ухудшению смачиваемости меди жидким оловом [3].

Большое влияние на величину поверхностного натяжения, а следовательно, на работу адгезии и прочность возникающих в результате смачивания связей оказывают инородные слои (чаще всего окисные пленки), присутствующие на поверхности основного и жидкого металлов. Необходимость создания условий для удаления окисных пленок (например, применение флюсов, специальных газовых сред) ограничивает выбор режимов процесса пайки.

Таким образом, признаком способности жидкого металла к смачиванию твердой поверхности другого металла является возможность образования между ними твердых растворов или интерметаллидных соединений.

Химический состав зоны металла, прилегающей к основному металлу, обычно не совпадает с составом жидкого исходного металла. Причин тому может быть несколько: растворение жидким металлом основного; обеднение жидкого металла компонентами, переходящими в твердый раствор или образующими интерметаллидные соединения с основным металлом; испарение летучих компонент и др. Степень развития этих процессов и их влияние на состав жидкой фазы зависят от конкретных условий проведения процесса, химического состава взаимодействующих металлов. Данная проблема в настоящее время полностью не освещена в литературе, поэтому рассмотрим одну из наиболее частых причин изменения химического состава жидкого металла, а именно растворение в нем твердого.

Процесс растворения представляет собой разрушение кристаллической решетки твердого тела и переход его атомов в жидкий металл. Скорость протекания этого процесса определяется либо скоростью перехода атомов твердого тела в пограничный слой жидкого (первая стадия), либо скоростью диффузии растворенных атомов из пограничного слоя в объем жидкости (вторая стадия) в зависимости от того, какая из скоростей меньше. При взаимодействии твердых металлов с жидкими скорость растворения чаще всего ограничивается второй стадией и описывается кинетическим уравнением [4]

$$C = C_n + (C_0 - C_n) \left(1 - \exp \left(- \frac{D \cdot S \cdot t}{\delta \cdot V_{\text{ж}}} \right) \right), \quad (2)$$

где C – концентрация атомов растворяемого вещества в расплаве; C_0 – концентрация насыщенного раствора; C_n – начальная концентрация раствора; D – коэффициент диффузии (растворения) атомов растворяемого вещества в растворителе; δ – толщина пограничного слоя жидкого металла; S – площадь поверхности контакта твердого металла с жидким; $V_{\text{ж}}$ – объем жидкого металла; t – длительность процесса растворения. В условиях реальных процессов растворение считать неизотермическим. Чтобы применить его для расчета, температурный промежуток от максимальной температуры жидкого металла до температуры кристаллизации разбивают на ряд интервалов, считая в каждом из

них температуру постоянной. При этом принимается, что $C_n = 0$, а в процессе взаимодействия твердой и жидкой фаз раствор обогащается элементами основы (твердым), пока его концентрация не достигла насыщения. Поэтому в каждом температурном интервале (кроме первого) начальная концентрация раствора уже не равна нулю. Если процесс идет с расплавлением основного металла, то даже в первом интервале $C_n > 0$. Следовательно, до достижения насыщения в жидком металле может раствориться только такое количество металла основы, которое повысит концентрацию раствора на $C_0 - C_n$.

Общая толщина образующейся в основном металле прослойки определяется выражением [5]

$$h = \sum h_D^{T_n - T_0} - \sum h_P^{T_n - T_0} + \sum h_D^{T_n}, \quad (4)$$

где T_n – температура, при которой скорость роста диффузионного слоя равна скорости растворения; T_0 – температура кристаллизации наплавленного металла; h_P – толщина растворившегося слоя твердого металла; $h_D^{T_n - T_0}$ и $h_D^{T_n}$ – толщина диффузионного слоя, образующегося соответственно при взаимодействии твердого и жидкого металлов и в твердом состоянии.

На поверхности и границах зерен твердой фазы имеются равновесные и неравновесные точечные дефекты – вакансии. Их количество возрастает в процессе жидкофазного взаимодействия и способствует возникновению и поддержанию процесса диспергирования [6]. Помимо собственных вакансий в процессе нагрева возникают температурные и деформационные, а также огромное количество вакансий в результате процесса диссоциации части дислокаций как неравновесных дефектов. Увеличение плотности вакансий способствует дальнейшему снижению прочности связей и температуры плавления поверхностного слоя и границ зерен твердого металла. Появление потока вакансий приводит к образованию вакансионных дисков и микропор. В местах встречи произвольных границ и полос скольжения образуются микротрещины, которые мгновенно смачиваются жидкой фазой и заполняются под действием капиллярных сил. При повышенной плотности дефектов, создаваемых ультразвуковым воздействием, диспергирование основного металла происходит значительно интенсивнее [7].

Физические параметры смачивания можно отнести к необходимым условиям диспергирования. Достаточным является кинетическое условие, выражаемое термодинамическим критерием, который обеспечивает капиллярное проникновение жидкой фазы между зёрнами поверхностного слоя основного металла и определяет массоперенос не отдельных атомов, а больших их группировок в виде зерен или фрагментов. Их вклинивание и перемещение из твердого поверхностного слоя в приповерхностные объемы жидкой фазы происходит под воздействием равнодействующей сил Лапласа, Архимеда, гравитации и силы, вызванной адсорбционным эффектом воздействия атомов жидкой фазы на поверхность твердых диспергированных частиц.

Эффект диспергирования усиливается при малой или ограниченной растворимости твердого металла в расплаве, а также в зависимости от времени и количества жидкой фазы в контакте с поверхностью.

После завершения кристаллизации расплава между ним и твердым металлом протекают диффузионные процессы уже в твердой фазе. Их интенсивность определяется температурой, длительностью контактирования, градиентом концентраций и диффузионной подвижностью атомов [8].

В обоих рассмотренных случаях взаимодействия с точки зрения развития процессов гетерогенной диффузии на границе раздела фаз определяющей является стадия взаимодействия твердого металла с жидким. Развитие диффузионных процессов на стадии охлаждения закристаллизовавшегося металла в основном определяется временем нахождения металлов биметаллической конструкции при повышенных температурах.

Выводы

Основной особенностью физико-химического взаимодействия твердой и жидкой фаз является переход элементов основного твердого металла в расплав под действием процессов растворения, диспергирования и плавления. Их скорость определяется интенсивностью диффузии элементов в жидкости, которая во много раз больше скорости диффузии в твердой фазе, а также температурой расплава и временем продолжительности контактирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соловьев, С.Д. Кинетическая модель образования биметаллических материалов / С.Д. Соловьев // Численные методы в математике и механике : тез. докл. конф. мол. уч. – Ижевск : ИПМ УрО РАН, 2007. – С. 87–88.
2. Долгов, Ю.С. Вопросы формирования паяного шва / Ю.С. Долгов, Ю.Ф. Сидихин. – М. : Машиностроение, 1973. – 136 с.
3. Исследование биметаллических соединений методом термоздс / Е.О. Стеклова, С.Л. Ким, С.Д. Соловьев, Д.В. Сурнин // Сварочное производство. – 2010. – № 3. – С. 15–18.
4. Шушков, А.А. Физико-механические свойства сталей и переходной зоны биметаллических соединений / А.А. Шушков, С.Л. Ким // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2011. – Вып. 1. – С. 1–8.
5. Стеклова, Е.О. Применение метода термоздс в исследовании химического состава и структурного состояния сварных соединений / Е.О. Стеклова, С.Д. Соловьев, С.Л. Ким // Сварка и диагностика. – 2011. – № 2. – С. 10–13.
6. Дементьев, В.Б. Исследование физико-механических свойств биметаллических соединений методом наноиентирования / В.Б. Дементьев, А.А. Шушков, С.Л. Ким // Аналитическое оборудование и метрология в нанотехнологии. – 2012. – № 4. – С. 32–37.
7. Исследование переходной зоны биметалла 12ХМ+12Х18Н10Т, полученного сваркой взрывом / В.Б. Дементьев, Т.М. Махнева, А.А. Шушков, С.Л. Ким // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 254–261.
8. Повышение антифрикционных свойств износостойких МДО-покрытий / В.Н. Малышев, Б.М. Гантимиров, А.М. Волхин, С.Л. Ким // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 285–291.

REFERENCES

1. Solov'ev S.D. Kineticheskaja model' obrazovaniya bimetallicheskih materialov [Kinetic model of bimetallic material formation]. Proc. Conf. 'Numerical methods in mathematics and Mechanics'. Izhevsk: IM UB RAS Publ., 2007. Pp. 87–88. (rus)
2. Dolgov Yu.S., Sidikhin Yu.F. Voprosy formirovaniya payanogo shva [Formation of soldered seam]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1973. 136 p. (rus)

3. *Steklova E.O., Kim S.L., Solov'ev S.D., Surnin D.V.* Issledovanie bimetallicheskih soedinenij metodom termoeds [Study of bimetallic compounds using thermo-emf method]. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2010. No. 3. Pp. 15–18. (rus)
4. *Shushkov A.A., Kim S.L.* Fiziko-mekhanicheskie svoistva stali i perekhodnoi zony bimetallicheskih soedinenii [Mechanical-and-physical properties of steels and transition zone of bimetallic compounds]. *Izvestiya TulGU. Seriya Estestvennye nauki*. 2011. V. 1. Pp. 1–8. (rus)
5. *Steklova E.O., Solov'ev S.D., Kim S.L.* Primenenie metoda termo-eds v issledovanii himicheskogo sostava i strukturnogo sostojaniya svaryh soedinenii [Thermo-emf method in research of chemical composition and structural state of welded joints]. *Svarka i diagnostika*. 2011. No. 2. Pp. 10–13. (rus)
6. *Dement'ev V.B., Shushkov A.A., Kim S.L.* Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoistv bimetallicheskih soedinenii metodom nanoindentirovaniya [Mechanical-and-physical properties of bimetallic compounds using method of nano-indentation]. *Analiticheskoe oborudovanie i metrologija v nanoinzhenerii*. 2012. No. 4. Pp. 32–37. (rus)
7. *Dement'ev V.B., Mahneva T.M., Shushkov A.A., Kim S.L.* Issledovanie perekhodnoj zony bimetallica 12HM+12H18N10T, poluchennogo svarkoj vzryvom [Investigation of transition zone of 12KHM+12KH18N10T bimetal obtained by explosion welding]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopija*. 2013. V. 15. No. 2. Pp. 254–261. (rus)
8. *Malyshev V.N., Gantimirov B.M., Volhin A.M., Kim S.L.* Povysenie antifriktsionnykh svoistv iznosostoikikh MDO-pokrytii [Antifriction properties improvement of wear resistant MAO-coatings]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopija*. 2013. V. 15. No. 2. P. 285–291. (rus)