

УДК 541.64:547.759.32

**РЕАЛИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ–ГАЛЛИЙ ПО БИНАРНОЙ СХЕМЕ**

К.Ю. Сарычев, В.И. Мясникова, М.С. Волошина, С.В. Коновалов, В.Е. Громов

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

*Разработана методика реализации эффекта Ребиндера в системе алюминий–галлий по бинарной схеме. Процесс хрупкого разрушения алюминия проходит в два этапа: химическое взаимодействие, приводящее к появлению галлия на поверхности образца алюминия, классическое проявление жидкометаллической хрупкости в системе алюминий–галлий.*

**Ключевые слова:***Эффект Ребиндера, система алюминий–галлий, бинарная схема, хрупкость.***Key words:***Rehbinder effect, aluminum–gallium system, binary scheme, brittleness.*

Применение галлия в качестве жидкометаллического теплоносителя в первичном контуре атомных энергетических установок чрезвычайно перспективно благодаря исключительно широкому температурному диапазону существования его в жидкой фазе (от 30 до 2230 °С). Однако использование жидкого металла может пагубно отразиться на прочности конструкционных материалов, контактирующих с ним. Так, известно, что некоторые пластичные при обычных условиях испытаний металлы и сплавы разрушаются абсолютно хрупко при растяжении их в контакте с определенными жидкими металлами. Это явление – одно из проявлений эффекта Ребиндера, называется жидкометаллической хрупкостью [1, 2]. Установлено, что жидкий галлий дает исключительно резкий эффект охрупчивания для алюминия и его сплавов. При растяжении алюминиевых образцов на воздухе относительное удлинение до разрушения составляло 30 %, а при растяжении в контакте с жидким галлием – практически 0 %, при этом прочность падала в 30 раз.

Для объяснения эффекта Ребиндера применяют энергетический подход. В отличие от силовой модели разрушения, где считают, что разрушение происходит, когда напряжение в вершине трещины достигает предела прочности, в энергетическом подходе рассчитывается энергетический баланс разрушения, в котором важную роль играет энергия вновь образующихся поверхностей. С этой точки зрения разрушить тело – значит выполнить работу по компенсации этой избыточной поверхностной энергии. Поверхностная энергия уменьшается, если поверхность покрыть смачивающей её жидкостью. Чем более эффективно при смачивании жидкость снижает поверхностную энергию твердого тела, тем легче образовать в этом твердом теле новые поверхности, а значит, и разрушить его [3].

Для алюминия галлий является идеальной смачивающей жидкостью, наиболее эффективно снижающей поверхностную энергию, так как галлий – химический аналог алюминия. Эксперименты по охрупчиванию алюминия и его сплавов проводились и ранее, но при этом применялся уже гото-

вый жидкий галлий [4]. Однако работать с ним не рационально, поскольку он дефицитен, дорог, а в опытах используется большой избыток галлия – нанести его на образец тонким, контролируемой толщины слоем не удастся. Кроме того, более доступным и удобным в хранении является оксид галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В нашей работе ставились задачи получения раствора галлия с использованием оксида, отработка метода выделения металлического галлия из полученного раствора, осаждение его на активной зоне образца и проведение механических испытаний.

Для приготовления раствора оксида галлия в качестве растворителя брали 40%-й водный раствор КОН. Однако при обычных условиях растворение происходило крайне вяло. Попытка получить 10%-й раствор Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не удалась даже при двухнедельной выдержке оксида в растворе.

Эти сложности удалось преодолеть, проведя растворение при повышенных температурах. Однако прямой нагрев раствора опасен, так как при его закипании возможен выброс едкой щелочи на нагревательный элемент. По этой причине нагрев осуществляли в водяной бане при температуре 100 °С.

Следующей задачей было получение металлического галлия из раствора. Изначально нами была выбрана, казалось бы, классическая схема – электролиз. Были изготовлены электролитические ванны, отработаны режимы электролиза. Электролиз шел бурно уже при малых напряжениях, порядка 5...6 В. Наблюдалось бурное газовыделение, по-видимому, водорода, на катоде появлялся черный осадок. При снижении напряжения реакция шла менее бурно, однако она не прекращалась даже при уменьшении напряжения вплоть до нуля. При отсутствии напряжения восстановление галлия из раствора, очевидно, происходит за счет реакции замещения. Более активный алюминий вытесняет галлий из раствора.

Таким образом, в результате проведенного исследования были решены обе поставленные задачи: отработана методика получения достаточно концентрированного водно-щелочного раствора оксида галлия (состав которого следующий: 40 %

КОН в воде плюс 10 % вес  $Ga_2O_3$ ); найден удобный и простой способ выделения металлического галлия из полученного раствора и осаждения его на поверхности образца.

Механические испытания проводились в режиме длительной прочности при постоянных растягивающих напряжениях. Для удобства подведения агрессивной среды к рабочей части была выбрана схема горизонтального расположения образца. В непосредственной близости к его поверхности располагали стеклянную подставку, на которую помещали тампон, смоченный охрупчивающим раствором, рабочая часть образца находилась в контакте с раствором (рис. 1). Образец – алюминиевая проволока диаметром 1 мм, покрытая лаком, удаленным только с рабочей части, длина которой составляла 5...7 мм. Образец закрепляли на установке, нагружали, затем подводили агрессивную среду и засекали время до разрушения. Зависимость времени до разрушения от нагрузки представлена на рис. 2.

Наблюдается резкая зависимость времени до разрушения от нагрузки при испытаниях в агрессивной среде: при напряжении более  $10^7$  Па разрушение происходит в течение 10 секунд, уменьшение напряжения до  $0,3 \cdot 10^7$  Па приводит к увеличению времени до разрушения почти в десять раз, хотя при этом скорость химических процессов, необходимых для выработки охрупчивающего реагента, очевидно галлия, остается неизменной. Следует отметить, что в отсутствие агрессивной среды разрушающее напряжение этих образцов составляло  $(4,1-4,4) \cdot 10^7$  Па, а при напряжении  $4 \cdot 10^7$  Па разрушение не происходило более чем за 10 суток испытаний.

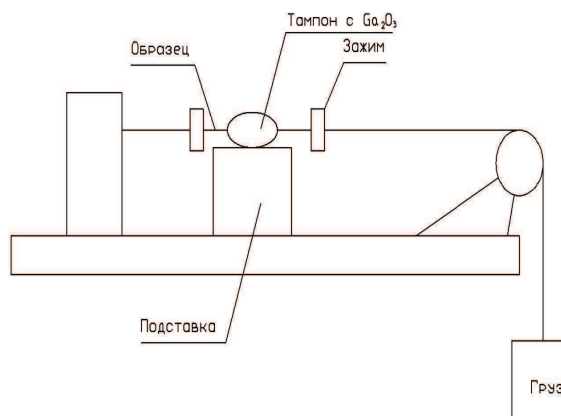


Рис. 1. Схема для установки для механических испытаний в агрессивной среде

Мы проверили, не является ли охрупчивающее действие результатом наличия щелочи КОН. Для этого провели испытания в среде 40 % КОН без растворенного оксида галлия. Испытания провели при напряжении немного меньше  $4 \cdot 10^7$  Па. Разрушение не произошло за 10 суток, следовательно, причина охрупчивания – наличие солей галлия в растворе.

Была изучена микроструктура излома при испытаниях в охрупчивающем растворе. Излом оказался межзерненным, следов пластической деформации нет, шейка отсутствует – это типичный хрупкий излом.

При разбавлении раствора в два раза (20 % КОН + 5 %  $Ga_2O_3$ ) обнаружен неожиданный эффект: охрупчивающее действие раствора непропорционально резко снижается. Возможно, это объясняется не только более вялым протеканием

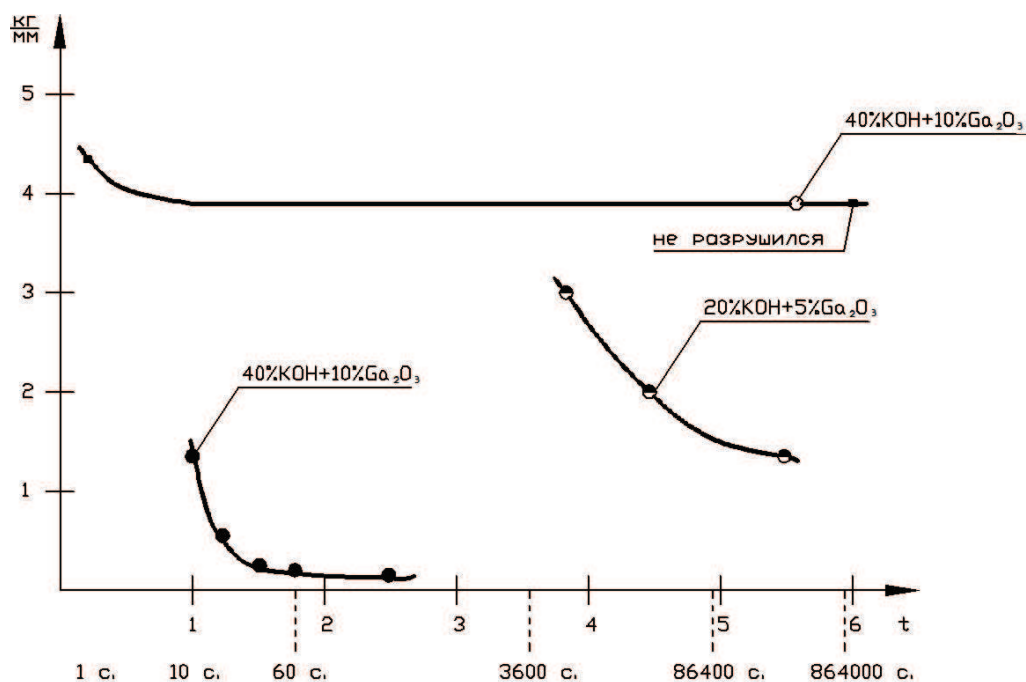


Рис. 2. Результаты механических испытаний. Логарифм времени до разрушения. ● – испытания в растворе 40 % КОН + 10 %  $Ga_2O_3$ ; ○ – испытания в растворе 20 % КОН + 5 %  $Ga_2O_3$ ; ○ – испытания в растворе 40 % КОН; ■ – испытания на воздухе

реакции осаждения металлического галлия из-за снижения концентрации раствора, но и растворением галлия в твердом алюминии, обеспечивающим отвод его с поверхности разрушения.

Таким образом, установлено, что водно-щелочной раствор галлия действительно вызывает крайне резкое охрупчивание алюминия. Хрупкость возникает в результате совместного действия раствора и растягивающих напряжений, что характерно для жидкометаллической хрупкости. Об этом же свидетельствует и характер излома образцов: межзеренный, камневидный. Полученные результаты позволяют предположить следующую схему разрушения: в результате реакции раствора с алюминием на поверхности последнего осаждается галлий, который, в свою очередь, является причиной возникновения жидкометаллической хрупкости. Следовательно, эффект Ребиндера в этом случае реализуется по бинарной схеме, включающей два этапа:

1. Химическое взаимодействие, приводящее к появлению галлия на поверхности алюминия.
2. Охрупчивающее действие жидкого галлия на твердый алюминий, то есть возникновение классической жидкометаллической хрупкости.

#### Выводы

1. Получен водно-щелочной раствор, содержащий 10 % оксида галлия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перцов Н.В., Ребиндер П.А. О поверхностной активности жидких металлических покрытий и их влиянии на прочность металлов // ДАН СССР. – 1958. – Т. 123. – № 6. – С. 1068–1070.
2. Гликман Е.Э., Горюнов Ю.В., Демин В.М., Сарычев К.Ю. Роль структуры межфазной поверхности кристалл–расплав в проявлениях эффекта Ребиндера в металлах // ДАН СССР. – 1976. – Т. 227. – № 3. – С. 645.

2. Отработана методика получения металлического галлия из жидкого раствора и его нанесения на поверхность алюминия.
3. Отработана схема механических испытаний образцов алюминия в агрессивной среде в режиме длительной прочности.
4. Показано резкое охрупчивающее действие раствора.
5. Доказано, что для хрупкого разрушения алюминия в этих условиях необходимо совместное действие охрупчивающего раствора и растягивающих напряжений, что является типичным для жидкометаллической хрупкости.
6. Излом носит межзеренный характер, что также типично для разрушения при жидкометаллической хрупкости.
7. Обнаружено, что снижение концентрации раствора в два раза приводит к непропорционально резкому ослаблению охрупчивающего эффекта.
8. Полученные результаты позволили предположить следующую схему разрушения под действием разработанного нами охрупчивающего раствора: в результате реакции раствора с алюминием на поверхность алюминия осаждается галлий, являющийся причиной возникновения жидкометаллической хрупкости алюминия.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (Соглашение № 14.740.11.1559).*

3. Glickman E.E. Multiscale Phenomena in Plasticity / Eds. J. Lepinoux et al. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 383–401.
4. 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.

*Поступила 10.09.2012 г.*