

Первое наблюдение фазового перехода смачивания в малоугловых границах зерен

Б. Б. Страумал*¹⁾, Б. С. Бокштейн⁺, А. Б. Страумал⁺, А. Л. Петелин⁺

*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Московская обл., Россия

⁺Государственный технический университет “Московский институт стали и сплавов”, 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2008 г.

После переработки 9 сентября 2008 г.

Экспериментально наблюдается фазовый переход смачивания на малоугловых межкристаллитных границах зерен (МГЗ). В отличие от большеугловых границ зерен (БГЗ) с углами разориентации θ ($\theta > 15^\circ$), МГЗ ($\theta < 15^\circ$) представляют собой не сплошной двумерный дефект, а дискретную стенку (сетку) решеточных дислокаций (краевых и/или винтовых). Теория предсказывает, что, в зависимости от θ , на МГЗ при переходе к полному смачиванию образуется или сплошной слой жидкой фазы, или стенка (сетка) микроскопических жидких трубок на смоченных ядрах дислокаций. Показано, что сплошные жидкие прослойки на МГЗ в сплавах Cu–Ag появляются при температуре $T_{w \min L} = 970^\circ\text{C}$, что на 180°C выше температуры начала $T_{w \min} = 790^\circ\text{C}$ и на 50°C ниже температуры завершения перехода смачивания на БГЗ $T_{w \max} = 1020^\circ\text{C}$.

PACS: 68.08.Bc, 68.35.Md, 68.35.Rh, 68.35.–p

Если двух- или многокомпонентный поликристаллический твердый раствор находится в равновесии с расплавом, то возможны две ситуации:

1) Расплав неполностью смачивает внутренние межкристаллитные границы раздела (границы зерен) в поликристалле. Это означает, что энергия границы зерен $\sigma_{\text{ГВ}}$ ниже, чем энергия двух межфазных границ раздела твердой фазы и расплава $2\sigma_{\text{SL}}$. Контактный угол θ в месте выхода границы зерен (ГЗ) на границу раздела твердой и жидкой фаз определяется тогда формулой

$$\sigma_{\text{ГВ}} = 2\sigma_{\text{SL}} \cos(\theta/2). \quad (1)$$

2) Расплав полностью смачивает границы зерен. Тогда $\sigma_{\text{ГВ}} \leq 2\sigma_{\text{SL}}$, и контактный угол равен нулю, $\theta = 0$. Слой расплава в таком случае должен замкнуть границу зерен, отделив кристаллиты друг от друга.

В 1977 г. было показано, что переход от неполного смачивания к полному может происходить при повышении температуры и представляет собой фазовое превращение [1, 2]. Это возможно, если температурные зависимости $\sigma_{\text{ГВ}}(T)$ и $2\sigma_{\text{SL}}(T)$ пересекаются при некоторой температуре T_w ниже температуры плавления T_m (рис.1а). Впоследствии такие переходы были обнаружены в поликристаллах [3, 4], а также подробно исследованы на одиночных границах зерен в специально выращенных бикристаллах

[4–6]. T_w зависит от энергии границы зерен: чем выше $\sigma_{\text{ГВ}}$, тем ниже T_w . Переход смачивания в поликристалле начинается при температуре $T_{w \min}$, когда полностью смоченными становятся ГЗ с максимальной энергией $\sigma_{\text{ГВ max}}$ (рис.1б). Переход смачивания в поликристалле завершается при температуре $T_{w \max}$, когда полностью смоченными становятся большеугловые границы зерен (БГЗ) с минимальной энергией $\sigma_{\text{ГВ min}}$ (рис.1).

Сказанное относится к так называемым большеугловым (или высокоугловым) границам зерен, то есть ГЗ с углом разориентации θ выше примерно 15° (рис.1б). Такие границы представляют собой сплошной двумерный дефект (прослойку) толщиной около 0.5 нм между двумя соседними зернами, на котором решеточные плоскости двух кристаллитов, образующих границу, прерываются [7]. Границы с малыми углами разориентации ($< 15^\circ$), (МГЗ), представляют собой, наоборот, ансамбль одномерных дефектов – стенку или сетку решеточных дислокаций (краевых и/или винтовых). В промежутках между дислокациями решеточные плоскости одного из двух кристаллитов, образующих границу, плавно, с легким изгибом, переходят в решеточные плоскости другого. В простейшем случае малоугловой границы наклона ее угол разориентации θ определяется расстоянием между дислокациями в стенке и их вектором Бюргера b , а энергия такой границы $\sigma_{\text{ГВ}}$ определяется по формуле Рида–Шокли [8]:

$$\sigma_{\text{ГВ}} = Gb\theta \ln(\alpha e/2\pi\theta)/[4\pi(1-\nu)], \quad (2)$$

¹⁾e-mail: straumal@issp.ac.ru

где G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, π и e имеют обычный смысл, а α – численная константа, которая для кристаллов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой близка к единице,

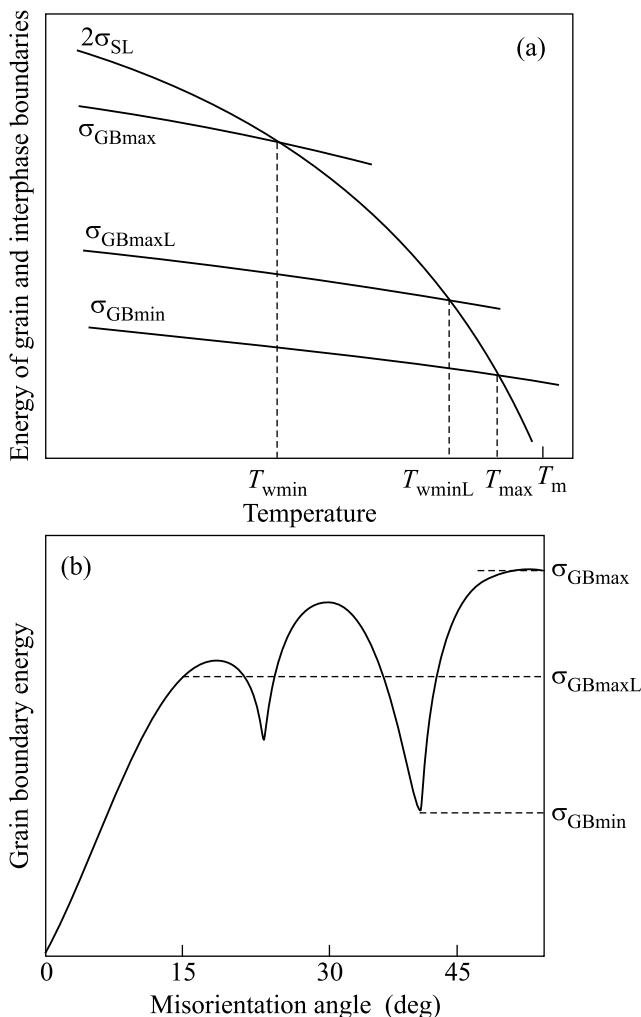


Рис.1. (а) Схема температурных зависимостей энергии границ зерен (большееугловых $\sigma_{GB\max}$, $\sigma_{GB\min}$ и малоугловых $\sigma_{GB\maxL}$) и энергии границ раздела твердой и жидкой фаз σ_{SL} . (б) Схема зависимости энергии границ зерен от угла разориентации. Минимумы отвечают специальным границам вблизи разориентаций совпадения

для германия близка к 4, а для кристаллов с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой находится между 1 и 4 [9].

В работе [9] показано, что возможны два варианта полного смачивания малоугловой границы. В первом случае МГЗ, как и граница с большими углами, заменяется сплошной прослойкой жидкой фазы. Тогда выполняется обычное условие полного смачивания $\sigma_{GB} \leq 2\sigma_{SL}$, причем величина σ_{GB} опреде-

ляется выражением (2). Во втором случае каждая из дислокаций МГЗ заменяется трубкой жидкой фазы (расплава). Второй случай может реализоваться только, если дислокации находятся достаточно далеко друг от друга (то есть угол разориентации достаточно мал), иначе трубки, заполненные расплавом, сольются между собой и образуют сплошной слой, как и в первом случае. Равновесный радиус ядра “смоченной” дислокации R_F определяется по модифицированной формуле Франка [10], в которой энергия внешней поверхности σ_S заменена на энергию границы раздела твердой и жидкой фаз σ_{SL} [9]:

$$R_F = Gb^2 / [8\pi^2(1 - \nu)\sigma_{SL}]. \quad (3)$$

По оценкам [8] для железа, $R_F = 0.44$ нм, иными словами, радиус ядра “смоченной” дислокации очень мал. Оценки, выполненные в [9], показывают также, что, если σ_{SL} фиксировано, то жидкие ядра дислокаций могут появляться при некоторой критической разориентации $\theta_{w1} = 0.19b/R_F$, а слияние жидких ядер дислокаций начинается при разориентации $\theta_{w2} = 1.07b/R_F$. Количественные оценки и косвенные факты свидетельствуют, что переход от неполного смачивания МГЗ к полному вполне можно наблюдать [9, 11, 12]. Однако до настоящего времени в прямых экспериментах не наблюдались не только дислокации со “смоченными” ядрами (то есть первый вариант полного смачивания малоугловой границы), но и образование сплошной смачивающей прослойки на малоугловой границе выше некоторой температуры T_w , как это многократно наблюдалось на границах с большими углами разориентации [4]. Прямому экспериментальному наблюдению такого превращения и посвящается данная работа.

Для исследований с помощью индукционной плавки в вакууме были выплавлены сплавы меди с 10, 8 и 5 масс.% серебра (из меди чистотой 99.998 масс.% и серебра чистотой 99.99 масс.%). Полученные слитки диаметром 10 мм разрезали на диски толщиной 2 мм, которые запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы. Ампулы с образцами отжигали в течение 2 ч в печи сопротивления СУОЛ при температурах в интервале от 780 до 1050 °С. Точки, соответствующие температурам отжига и концентрациям сплавов, показаны на рис.2. После отжигов образцы закаливали в воде (ампулы при этом разбивались), а затем механически шлифовали и полировали на алмазной пасте зернистостью до 1 мкм. Полученные шлифы изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на приборе Tescan Vega TS5130 MM, оборудован-

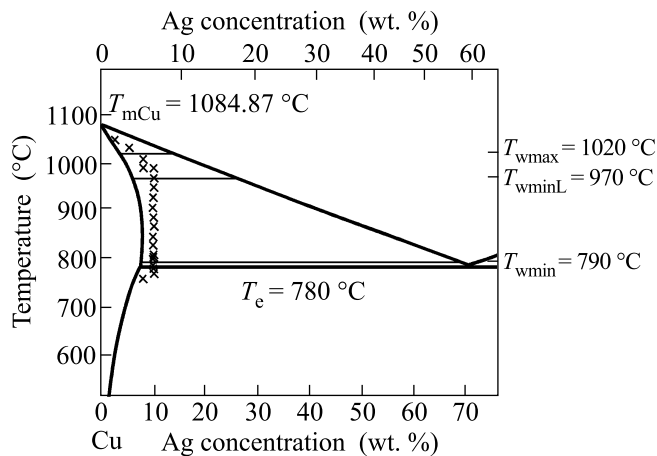


Рис.2. Фазовая диаграмма Cu–Ag. Жирными линиями показаны объемные фазовые превращения. Тонкие горизонтальные коноды – линии начала и окончания полного смачивания на большеугловых и малоугловых границах зерен. Крестики показывают температуры отжига и состав изученных сплавов

ном энергодисперсионным спектрометром LINK производства фирмы Oxford Instruments.

На рис.3а показана микроструктура сплава Cu–10 масс.% Ag после отжига при температуре 800 °С. Она состоит из двух структурных компонент: темной и светлой. Темная структурная компонента (матрица) представляет собой твердый раствор на основе меди с содержанием серебра, отвечающим линии солидуса при температуре отжига (то есть примерно 8 масс.% Ag). Располагающаяся по границам и тройным стыкам светлая структурная компонента образовалась после закалки из богатого серебром расплава с составом на линии ликвидуса. В структуре, показанной на рис.3а, практически нет границ зерен, полностью смоченных расплавом. Таковыми мы считаем границы, полностью – от одного тройного стыка до другого – замещенные слоем расплава. На рис.3а и 3б стрелками показано для примера по одной полностью смоченной границе. На рис.3а расплав образует на большинстве ГЗ изолированные, хотя и очень плоские, капли. Первые границы зерен, полностью смоченные расплавом, появляются при $T_{w\min} = 790$ °С (рис.2). При температуре $T_{w\min} = 790$ °С на объемной фазовой диаграмме (рис.2) изображена конода начала фазового перехода смачивания большеугловых границ. При этой температуре полностью смоченными становятся границы зерен с наибольшей энергией (см. схему на рис.1).

Микроструктура, подобная показанной на рис.3а, формируется сразу после достижения образцом эвтектической температуры $T_e = 780$ °С. До нагрева

образца частицы серебра равномерно распределены в мелкозеренной медной матрице. При достижении образцом эвтектической температуры образуется расплав, и зерна быстро растут, а границы зерен при своем движении “замегают” мелкие частицы фазы, богатой серебром. В результате такие частицы остаются только в центре выросших зерен (см. рис.3а-с, 4а), а расплав почти полностью собирается на границах зерен и в тройных стыках. Кристаллы металлов, выросшие из расплава, всегда содержат так называемую блочную структуру, то есть сетку малоугловых дислокационных границ. Для бикристаллов меди, выращенных методом Бриджмена, разориентация блоков, измеренная методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD), составляет примерно 0.8° [13]. Зерна меди в наших условиях (расплав выливали в вакууме в цилиндрический кокиль) растут примерно в 5–10 раз быстрее, чем при выращивании бикристаллов, поэтому их совершенство ниже, и разориентацию малоугловых дислокационных границ можно оценить примерно в 3–5°.

На рис.3б показана микроструктура сплава Cu–10 масс.% Ag после отжига при температуре 900 °С. Практически все большеугловые границы в этой структуре полностью смочены. Последние большеугловые границы зерен, неп полностью смоченные расплавом, исчезают при $T_{w\max} = 1020$ °С (рис.2). При температуре $T_{w\max} = 1020$ °С на объемной фазовой диаграмме (рис.2) изображена конода конца фазового перехода смачивания большеугловых границ. При этой температуре полностью смоченными становятся большеугловые границы зерен с наименьшей энергией (рис.1).

На рис.3с показана микроструктура сплава Cu–10 масс.% Ag после отжига при температуре 910 °С. Она очень похожа на микроструктуру, приведенную на рис.3б. Доля полностью смоченных большеугловых границ здесь выше, чем на рис.3а, но ниже, чем на рис.3б. На рис.3б видно, что, кроме полностью смоченных большеугловых границ, в отдельных местах появляется еще и “паутинка” тонких жидких прослоек, проникающих с заполненных расплавом большеугловых границ внутрь объема кристаллитов по малоугловым границам блоков (показаны стрелкой). На рис.3с такой “паутинки” еще нет. На рис.3д показан образец Cu–10 масс.% Ag после отжига при более высокой температуре, 1010 °С. Хорошо видно, что при повышении температуры “паутинка” тонких жидких прослоек занимает все большую площадь. Это активно началось смачивание малоугловых границ блоков. Размер этих блоков составляет около 50 мкм. Таким образом, температура на-

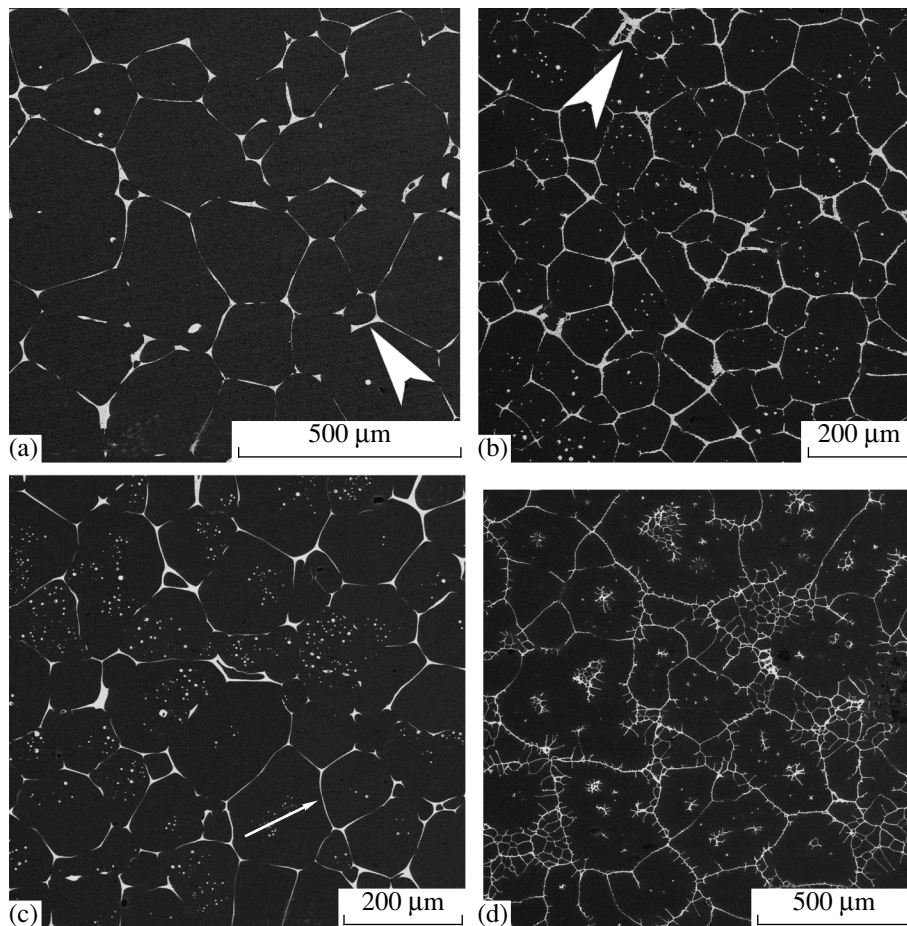


Рис. 3. Микроструктуры сплава Cu–10 масс.% Ag после отжигов в двухфазной области фазовой диаграммы (см. рис.2). (а) 800 °С. Нет полного смачивания всех большеугловых границ. Стрелкой показана для примера одна из полностью смоченных ГЗ. (б) 970 °С. Практически все большеугловые границы полностью смочены, появляются первые смоченные МГЗ (показаны стрелкой). (с) 910 °С. Доля полностью смоченных большеугловых границ (одна из них показана стрелкой) выше, чем на рис.а, но ниже, чем на рис.б. (d) 1010 °С. Хорошо видно проникновение жидкой фазы по МГЗ

чала смачивания границ блоков $T_{w \min L} = 970^\circ\text{C}$ лежит несколько ниже температуры окончания перехода смачивания для большеугловых границ $T_{w \max} = 1020^\circ\text{C}$ (см. соответствующую коноду на рис.2).

На рис.4а и б показано, как выглядят капли расплава в центре зерен, вдали от большеугловых границ. При температуре 800 °С (то есть ниже $T_{w \min L}$) эти капли округлые, их форма близка к сферической (рис.3с, 4а). При температуре 1010 °С (то есть выше $T_{w \min L}$) эти капли теряют свою округлую форму и тоже превращаются в характерную “паутинку” жидких прослоек по границам блоков (рис.4б). На рис.4б также хорошо видно, как жидкая фаза начинает проникать в границы блоков с границ зерен, то есть контактный угол θ в месте выхода малоугловых границ блоков на границу раздела твердой и жидкой фаз выше $T_{w \min L}$ уже равен нулю.

Ниже $T_{w \min L}$ контактный угол θ в месте выхода малоугловых границ блоков на границу раздела твердой и жидкой фаз ненулевой. Вдали от $T_{w \min L}$ (см. структуру, показанную на рис.4с, 870 °С) он практически равен 180° : прослойки расплава на большеугловых границах совершенно гладкие. Контактный угол постепенно уменьшается с ростом температуры и ее приближением $T_{w \min L}$. Так при 950 °С (рис.4д) прослойки расплава на большеугловых границах представляют собой “гребенку” выступов на стыках с малоугловыми границами. Контактный угол примерно равен здесь 90° . Он падает от 180° до нуля в узком интервале температур от 890 до 970 °С. В работе [11] указано, что при полном смачивании всего МГЗ расплавом кристаллиты (зерна), составляющие материал, могут распадаться на мелкие фрагменты с образованием лиофильного коллоидного раствора.

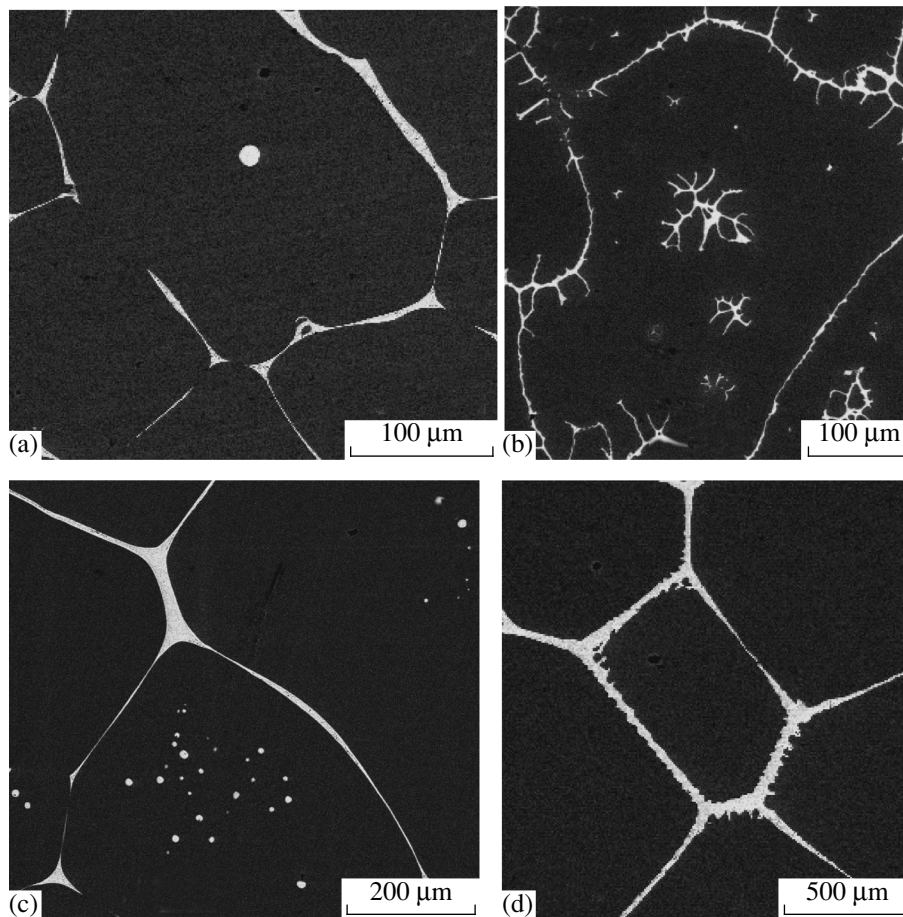


Рис.4. Детали микроструктуры сплава Cu–10 масс.% Ag после отжига в двухфазной области фазовой диаграммы (см. рис.2 и 3). (а) 800 °С. Жидкие капли в объеме зерен имеют округлую форму и еще не смачивают МГЗ. (б) 1010 °С. Жидкие капли в центре зерен смачивают МГЗ. (с) 870 °С. Смачивающие прослойки на большеугловых границах зерен – гладкие. (d) 950 °С. Смачивающие прослойки на большеугловых границах зерен – “гребнистые”, на них есть выступы на стыках с МГЗ

В качестве оценки максимальной энергии БГЗ $\sigma_{GB \max}$ в поликристалле меди (см. схему на рис.1) можно использовать величину, измеренную методом нулевой ползучести, $\sigma_{GB \max} = 0.5 \pm 0.08$ Дж/м² [14]. Минимальная энергия $\sigma_{GB \min}$ на рис.1 соответствует двойниковым БГЗ. В качестве оценки $\sigma_{GB \min}$ можно использовать данные по измерению двугранных углов в месте выхода двойниковых границ на внешнюю поверхность $\sigma_{GB \min} = 0.018 \pm 0.005$ Дж/м² [15]. Величину $\sigma_{GB \min}$ можно оценить и, считая ее равной энергии дефекта упаковки в меди, которая была измерена по ширине равновесного расщепления краевых дислокаций, $\sigma_{SF} = 0.04 \pm 0.005$ Дж/м² [16, 17]. Таким образом, $\sigma_{GB \min} = 0.02–0.04$ Дж/м². Зная, что слияние жидких ядер дислокаций начинается при разориентации $\theta_{w2} = 1.07b/R_F$ [9] и пользуясь модифицированным выражением (3) для радиуса Франка R_F , можно оценить значение энергии границы разде-

ла жидкой и твердой фаз при температуре перехода от неполного смачивания МГЗ к полному σ_{SL} :

$$\sigma_{SL} = \theta_{w2} G b / [8.56 \pi^2 (1 - \nu)]. \quad (4)$$

Подставив $G = 48$ ГПа, $\nu = 0.34$ и $b = 0.2556$ нм для меди [18], получаем $\sigma_{SL} = 0.022$ Дж/м² для $\theta_{w2} = 0.1$ рад. Из условия полного смачивания $\sigma_{GB} = 2\sigma_{SL}$ получаем $\sigma_{GB \max L} = 0.044$ Дж/м², что лишь немного превышает величину $\sigma_{GB \min} = 0.02–0.04$ Дж/м² (рис.1). Эти энергетические оценки согласуются с наблюдаемой картиной, когда переход к полному смачиванию МГЗ наступает при температуре $T_{w \min L} = 970$ °С, которая намного выше температуры начала полного смачивания БГЗ $T_{w \min} = 790$ °С и лишь чуть ниже температуры завершения перехода смачивания на БГЗ $T_{w \max} = 1020$ °С.

Используя данные [9], можно показать, что если σ_{SL} фиксировано при $\sigma_{SL} = 0.022$ Дж/м², а слияние жидких ядер дислокаций начинается (предположительно) при разориентации $\theta_{w2} = 1.07b/R_F = 0.1$ рад, то жидкие ядра дислокаций на МГЗ должны появиться при критической разориентации $\theta_{w1} = 0.19b/R_F \approx 1^\circ$.

Таким образом, в данной работе удалось экспериментально наблюдать переход от неполного смачивания малоугловых границ зерен к полному с повышением температуры. Полное смачивание большеугловых границ в сплавах медь-серебро начинается при температуре $T_{w\min} = 790^\circ\text{C}$ чуть выше температуры эвтектической реакции $T_e = 780^\circ\text{C}$. Температура начала полного смачивания МГЗ в сплавах медь-серебро $T_{w\min L} = 970^\circ\text{C}$ на 50°C ниже температуры завершения перехода смачивания на большеугловых границах зерен $T_{w\max} = 1020^\circ\text{C}$. Полное смачивание МГЗ происходит путем образования тонких (толщиной в несколько микрон) непрерывных прослоек жидкой фазы. Полное смачивание МГЗ путем образования жидких цилиндрических каналов на ядрах, образующих МГЗ решеточных дислокаций, задача для дальнейших экспериментальных исследований.

Авторы благодарят А.Н. Некрасова за помощь в проведении экспериментов, а доц. к.ф.-м.н. А.О. Родина и проф. Л.-С. Чанга – за полезное обсуждение работы. Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 05-03-90578, # 08-08-90105 и # 08-08-91302), а также гранта # RP05E14 Национального научного совета Тайваня (Республика Китай).

1. J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
2. C. Ebner and W. F. Saam, Phys. Rev. Lett. **38**, 1486 (1977).
3. N. Eustathopoulos, Int. Met. Rev. **28**, 189 (1983).
4. Б. Б. Страумал, *Фазовые переходы на границах зерен*, М.: Наука, 2003.
5. B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, and B. Predel, Acta Metall. Mater. **40**, 939 (1992).
6. B. Straumal, D. Molodov, and W. Gust, J. Phase Equilibria **15**, 386 (1994).
7. A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in crystalline materials*, Oxford: Clarendon press, 1995.
8. J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, N.Y.: McGraw Hill, 1968 (есть перевод: Дж. П. Хирт, Дж. Лоте, *Теория дислокаций*, М.: Атомиздат, 1972).
9. E. Rabkin and I. Snapiro, Acta Mater. **48**, 4463 (2000).
10. F. C. Frank, Acta Crystall. **4**, 497 (1951).
11. V. V. Belousov, JETP Letters **88**, 297 (2008).
12. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. B. Straumal et al., Acta Mater. **47**, 4041 (1999).
13. B. Straumal, S. Polyakov, E. Bischoff, and E. Mittemeijer, Zt. Metallkd. **95**, 939 (2004).
14. E. Gershman and S. Zhevnenko, Def. Diff. Forum **273-276**, 608 (2008).
15. R. L. Fullman, J. Appl. Phys. **22**, 448 (1951).
16. D. J. H. Cockaine, M. L. Jenkins, and I. L. F. Ray, Phil. Mag. **24**, 1383 (1971).
17. W. M. Stobbs and C. H. Sworn, Phil. Mag. **24**, 1365 (1971).
18. *Smithells Metals Reference Book* (8th Edition), Amsterdam etc.: Elsevier, 2004. (Есть перевод раннего издания: К. Дж. Смитлз, *Металлы*, М.: Metallurgia, 1980).