

Фазовые переходы “смачивания” второй твердой фазой на линейных дефектах – тройных стыках границ зерен

А. Б. Страумал^{1*}, И. А. Мазилкин^{1*}, К. В. Цой⁺, Б. Барецки[×], Б. Б. Страумал^{1**×1)}

⁺Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*}Научно-исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

[×]Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Поступила в редакцию 16 июля 2020 г.

После переработки 21 июля 2020 г.

Принята к публикации 21 июля 2020 г.

В работе изучен фазовый переход “смачивания” границ зерен и их тройных стыков второй твердой фазой в магниевом сплаве EZ33A. Условие полного смачивания для тройных стыков границ зерен ($\sigma_{GB} > \sqrt{3}\sigma_{SS}$) менее жесткое, чем для границ зерен ($\sigma_{GB} > 2\sigma_{SS}$). Поэтому, если переход от неполного смачивания к полному происходит с повышением температуры, то все тройные стыки границ зерен должны стать полностью смоченными при температуре T_{wTJ} , более низкой, чем температура T_{wGB} , при которой становятся полностью смоченными все границы зерен. Впервые экспериментально было обнаружено, что тройные стыки границ зерен полностью смачиваются при $T_{wTJ} = 380 \pm 10^\circ\text{C}$, которая примерно на 70°C ниже $T_{wGB} = 450 \pm 10^\circ\text{C}$. Смачивающая фаза на границах зерен представляет собой интерметаллид $(\text{Mg,Zn})_{12}\text{RE}$. Подобное явление ранее наблюдалось для смачивания жидкой фазой [B. B. Straumal, O. Kogtenkova, and P. Zieba, *Acta Mater.* **56**, 925 (2008)].

DOI: 10.31857/S1234567820160107

Фазовые превращения в твердых телах – это тот инструмент, который позволяет контролировать структуру материалов и направленно изменять их свойства. К числу фазовых превращений, которые чаще всего используют материаловеды при создании новых и улучшении известных материалов, относятся плавление и затвердевание, формирование и распад твердого раствора, аморфизация, упорядочение и разупорядочение, эвтектические, перитектические, эвтектоидные и перитектоидные превращения, аллотропические фазовые переходы (например, в железе, титане, марганце, цирконии и т.д.). Однако, кроме таких превращений, которые наблюдаются в объемных (трехмерных) фазах, существуют еще и фазовые превращения на внутренних границах раздела (границах зерен (ГЗ) и межфазных границах). Прежде всего, к ним относятся фазовые переходы смачивания. Расплав может полностью или частично смачивать ГЗ. В первом случае слой расплава полностью отделяет одно зерно от другого и контактный угол между жидкой и твердой фазами равен нулю. Во втором случае расплав не полностью покрывает границу раздела, жидкая фаза имеет форму отдель-

ных капель, а контактный угол по линии контакта границы и жидкости не равен нулю [1–4].

Переход от полного смачивания к неполному и обратно может происходить при изменении температуры или давления [5–8]. Еще Кан, а также Эбнер и Саам показали, что переходы смачивания на внешних или внутренних границах раздела представляют собой истинные двумерные фазовые превращения [9, 10]. Они могут быть как первого, так и второго рода (непрерывные) [11, 12]. По мере исследования фазовых переходов смачивания на внутренних границах раздела новые линии этих превращений все больше обогащают и дополняют традиционные фазовые диаграммы для трехмерных систем [1–8, 11–14]. Так, например, в двухфазных областях объемных фазовых диаграмм, где в равновесии находятся твердый раствор и расплав, появляются коноды фазовых переходов смачивания ГЗ. Обычно это две горизонтальные линии, ограничивающие интервал температур, в котором постепенно одна за другой границы с разной энергией σ_{GB} [1, 15, 16] становятся полностью смоченными. Нижняя из этих конод отвечает минимальной температуре смачивания $T_{w\min}$ на границах с наибольшей энергией $\sigma_{GB\max}$, а верхняя – максимальной температуре смачивания $T_{w\max}$ для границ с наименьшей энергией $\sigma_{GB\min}$. На ГЗ могут форми-

¹⁾e-mail straumal@issp.ac.ru

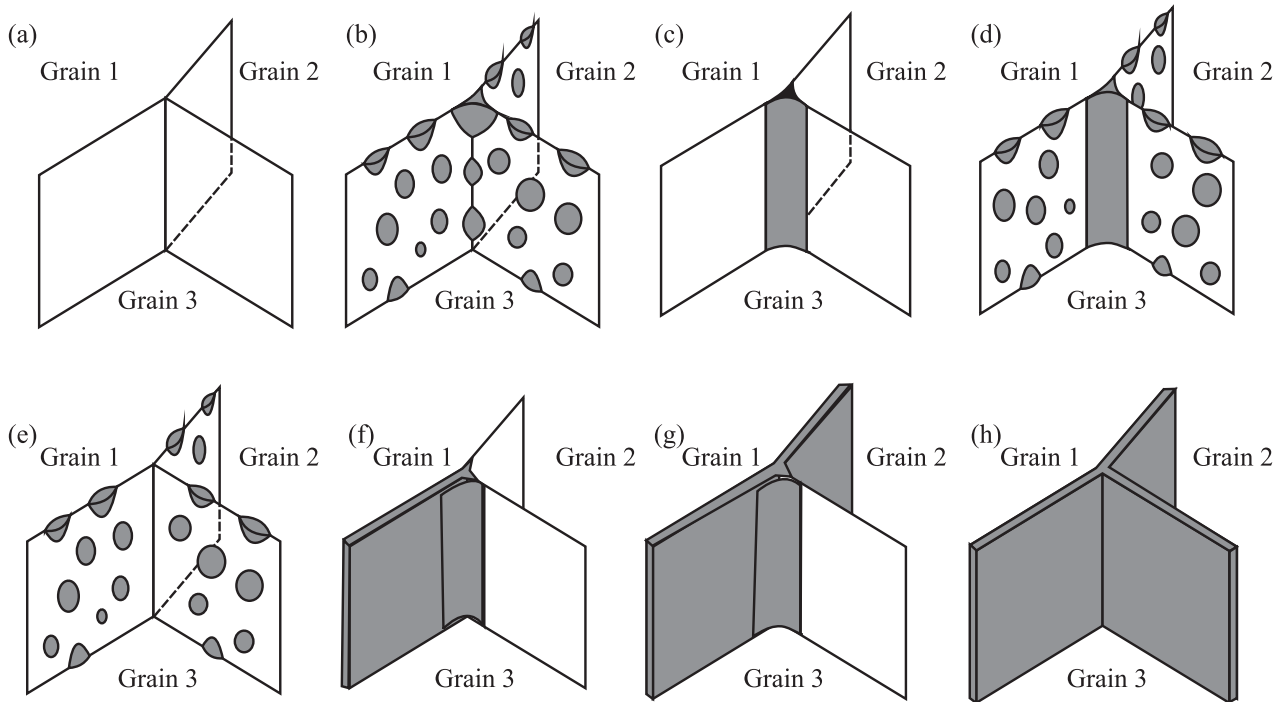


Рис. 1. ТЗ ГЗ между зернами 1, 2 и 3. (а) – “Сухой” ТЗ в контакте с тремя сухими ГЗ. (б) – Частично смоченный ТЗ ГЗ в контакте с тремя частично смоченными ГЗ. (с) – Полностью смоченный ТЗ ГЗ в контакте с тремя “сухими” ГЗ. (д) – Полностью смоченный ТЗ ГЗ в контакте с тремя частично смоченными ГЗ. (е) – Сухой ТЗ ГЗ в контакте с тремя частично смоченными ГЗ. (ф) – Полностью смоченный ТЗ ГЗ в контакте с одной полностью смоченной ГЗ. (г) – Полностью смоченный ТЗ ГЗ в контакте с двумя полностью смоченными ГЗ. (h) – Полностью смоченный ТЗ ГЗ в контакте с двумя полностью смоченными ГЗ

роваться не только толстые прослойки “настоящей” объемной жидкой фазы, но и тонкие прослойки специфических зернограничных фаз. Так, например, от конод фазовых переходов смачивания в двухфазных областях в однофазную область твердого раствора отходят линии зернограничных фазовых переходов предсмачивания и предплавления [2–6].

В дополнение к трехмерным (объемным) фазам и двумерным границам их раздела в твердых телах существует еще и одномерные дефекты. Кроме всем известных дислокаций, к ним относятся еще и линии тройного стыка границ зерен (ТЗ ГЗ). Оказывается, что фазовые превращения смачивания могут наблюдаться и на одномерных дефектах (таких, как ТЗ ГЗ или дислокации) [17]. В случае полного смачивания, дефект на всей его длине заменяется трубкой жидкости, а в случае неполного – на дислокации наблюдают цепочки частиц второй фазы, которые “украшают” ее как бусы [18]. Различные возможные комбинации полностью и неполностью смоченных границ и тройных стыков схематически показаны на рис. 1. Фазовые превращения смачивания на одномерных (линейных) дефектах наблюдать еще сложнее, чем

на двумерных. В случае ТЗ ГЗ морфология смачивающей фазы, в отличие от дислокации, больше похожа не на трубку, а на трехгранную призму, в вершинах которой находятся ГЗ.

Вторая фаза, смачивающая ГЗ или тройные стыки (ТЗ), может быть как жидкой, так и твердой [19–21]. Явления, связанные со “смачиванием” ГЗ второй фазой наблюдались в самых разных системах: сплавах на основе алюминия [22], титана [23], вольфрама [24], сталях [25], никелевых жаропрочных сплавах [26], многокомпонентных сплавах без главного компонента (т.н. высокоэнтропийных) [27, 28], композициях [29], сварных и паяных соединениях [30].

Еще Д. Маклин упоминал, что смачивание тройных стыков должно происходить в более “мягких” условиях, чем на ГЗ [31]. Ссылаясь на более старую работу Смита [32], Маклин с помощью очень простого вычисления показал, что ГЗ полностью смачиваются, если $\sigma_{GB} > 2\sigma_{SL}$, а ТЗ ГЗ смачиваются, если $\sigma_{GB} > \sqrt{3}\sigma_{SL}$ (здесь σ_{SL} – это энергия межфазных границ твердого тела и жидкости). Этот факт логически приводит к разнице температур T_w перехода смачивания для ГЗ и ТЗ ГЗ. В работе [17] было

показано, что переход от неполного смачивания ТС ГЗ к полному происходит при температуре T_{wTJ} , более низкой, чем такой переход для самих ГЗ T_{wGB} . Вопрос о соотношении температуры перехода смачивания для ГЗ T_{wGB} и их тройных стыков T_{wTJ} для “смачивания” второй твердой фазой остается, однако, открытым. Ответу на этот вопрос и посвящается данная работа.

“Смачивание” ГЗ и их ТС второй твердой фазой изучалось на поликристаллах магниевого сплава EZ33A (предоставлен компанией CanMet Materials, Канада). Сплав содержит (в массовых процентах) 2.5% Zn, 0.4% Zr, 3% редкоземельных элементов (РЗ), остальное магний. Редкоземельные металлы добавлялись при выплавке в сплав Mg–Zn–Zr в виде “мишметалла”, состоящего в основном из церия, лантана и неодима. Диски толщиной 2 мм отрезались от литого слитка EZ33A с помощью электроискровой резки. Образцы подвергались химическому травлению в растворе 75% HCl + 25% H₂O. После резки образцы помещали в вакуумированные кварцевые ампулы (остаточное давление $4 \cdot 10^{-4}$ Па) для предотвращения окисления. Затем образцы отжигали при 150 °C, 1826 ч, 200 °C, 2371 ч, 300 °C, 100 ч, 350 °C, 100 ч и 400 °C, 150 ч. После закалки образцы заливали в электропроводящую смолу, механически шлифовали и полировали. Полированные образцы исследовали с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1530 VP (РЭМ), оборудованного энергодисперсионным рентгеновским детектором и детектором обратного рассеяния (EBSD – *electron back-scattering diffraction*).

Количественный анализ перехода смачивания был выполнен с использованием следующего критерия: каждая ГЗ считалась полностью смоченной только тогда, когда слой второй твердой фазы покрывал ГЗ полностью (все три ГЗ на рис. 1h). Если такой слой оказывался прерванным, ГЗ считалась частично (неполностью) смоченной (все три ГЗ на рис. 1b, d и e). Если в ГЗ отсутствовала вторая твердая фаза, она считалась “сухой” (все три ГЗ на рис. 1a). Точно также, тройной стык ГЗ считался смоченным, если в ТС был виден треугольник второй твердой фазы (рис. 1c, d, f–h), в других случаях стык считался “сухим” (рис. 1a, e). Тщательная последовательная шлифовка отожженных образцов не выявила каких-либо частично смоченных ТС (показаны на схеме рис. 1b). Поэтому они не рассматривались при анализе. Наряду с “сухими” ТС, мы подсчитывали отдельно смоченные ТС в контакте с тремя (рис. 1h), двумя (рис. 1g), одной (рис. 1f) или ни одной (рис. 1c) смоченными ГЗ. По меньшей

мере 500 ГЗ и/или ТС ГЗ были проанализированы при каждой температуре.

На рисунке 2 показана микрофотография структуры сплава EZ33A после отжига при 150 °C, полученная с помощью РЭМ. Матрица, богатая

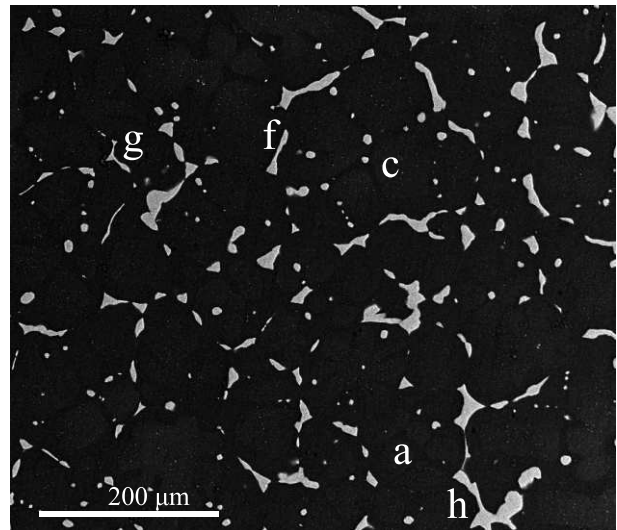


Рис. 2. (a) – Микроструктура сплава EZ33A после отжига при 150 °C, полученная методом РЭМ (обратное рассеяние электронов). Матрица, богатая магнием, выглядит темной; смачивающие слои на ГЗ и ТС выглядят светлыми. По разному смоченные ГЗ и ТС помечены буквами согласно схеме на рис. 1

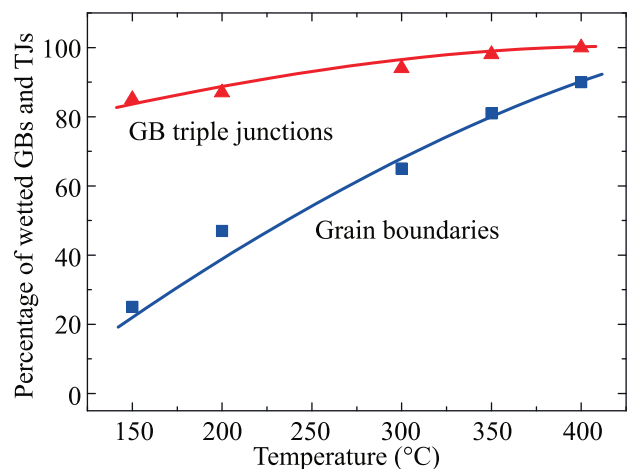


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости доли смоченных ГЗ и ТС. Верхняя кривая (залитые треугольники): сумма конфигураций смоченных тройных стыков, показанных на рис. 1c, f–h. Нижняя кривая (залитые квадраты): полностью смоченные ГЗ

магнием, выглядит темной; смачивающие слои второй твердой фазы, богатые редкоземельными металлами (РЗМ), на ГЗ и ТС выглядят светлыми. Раз-

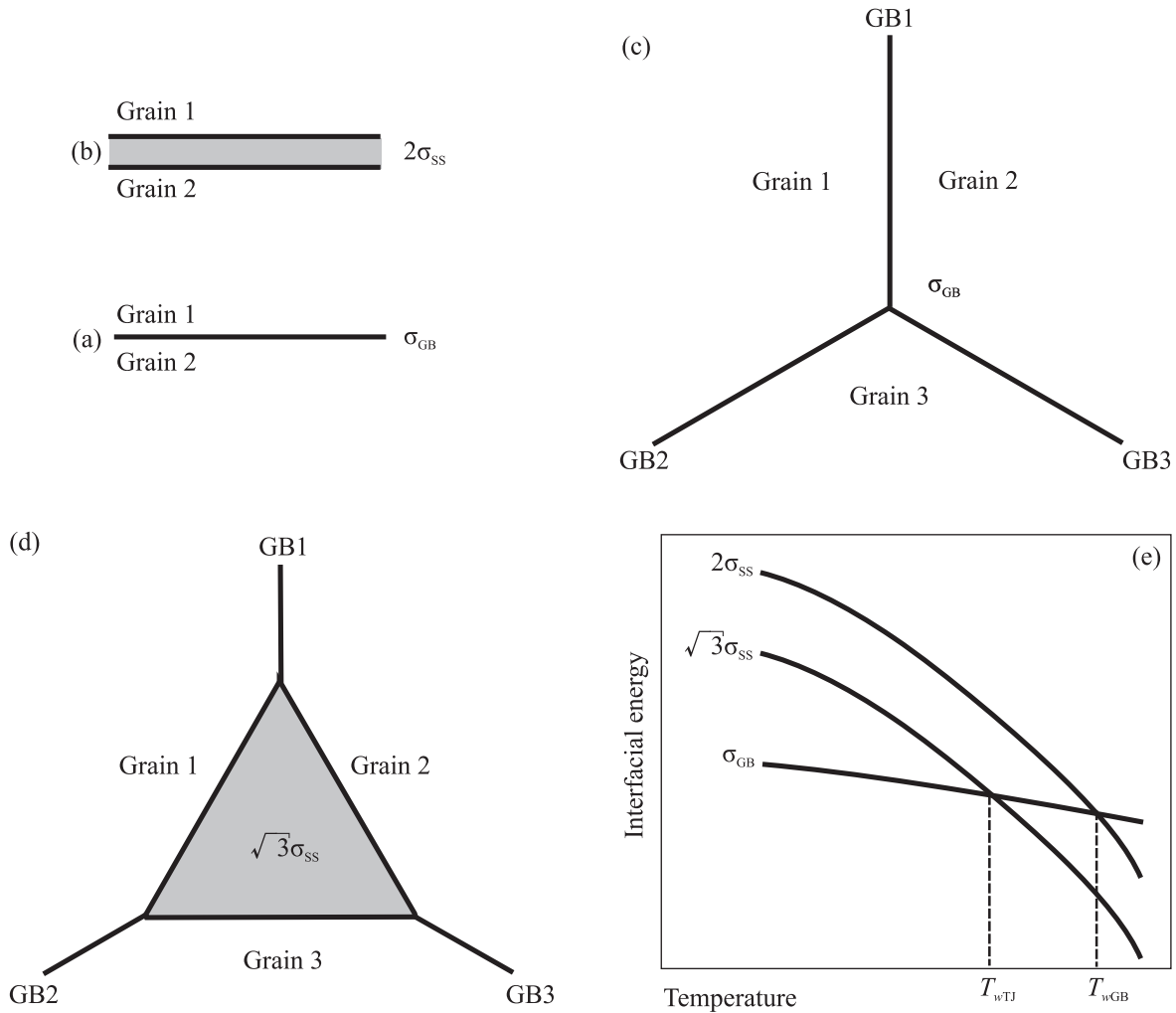


Рис. 4. (а) – “Сухая” граница зерен с энергией σ_{GB} . (б) – Полностью “смоченная” ГЗ, замещенная слоем второй твердой фазы (показана темно-серым цветом) и двумя межфазными границами с энергией $2\sigma_{SS}$. (с) – “Сухой” тройной стык с тремя границами, имеющими одинаковую энергию σ_{GB} . (d) – Тройной стык ГЗ, замещенный треугольником второй твердой фазы (случай полного смачивания ТС ГЗ). (е) – Температурная зависимость для энергии ГЗ σ_{GB} , энергии двух межфазных границ раздела ГЗ $2\sigma_{SS}$, а также энергии межфазных границ раздела двух твердых фаз $\sqrt{3}\sigma_{SS}$ в треугольной призме, окружающей полностью “смоченный” тройной стык ГЗ

личные типы смоченных ГЗ и ТС отмечены на рис. 2 буквами, соответствующими схеме на рис. 1. Смачивающая фаза на ГЗ представляет собой интерметаллид $(Mg,Zn)_{12}RE$ [33]. В сплаве EZ33A наблюдалось (при более высоких температурах) и смачивание ГЗ расплавом [34].

На рисунке 3 приведены температурные зависимости доли смоченных ГЗ и ТС. Залитые треугольники (верхняя кривая) обозначают долю смоченных тройных стыков. В нее входит сумма конфигураций, показанных на рис. 1с, f-h. Доля смоченных ТС ГЗ растет с увеличением температуры: при $150^\circ C$ она составляет $\sim 85\%$, а при $T_{wTJ} = 380 \pm 10^\circ C$ уже все тройные стыки “смочены” второй твердой фа-

зой. Залитые квадраты (нижняя кривая) показывают долю полностью смоченных ГЗ. Она тоже растет с повышением температуры от $\sim 25\%$ при $150^\circ C$ до $\sim 90\%$ при $400^\circ C$. Таким образом, доля смоченных ГЗ всюду меньше, чем доля смоченных тройных стыков. Если экстраполировать долю полностью смоченных ГЗ к 100%, то можно определить температуру $T_{wGB} = 450 \pm 10^\circ C$. Таким образом, стопроцентное “смачивание” второй твердой фазой тройных стыков наступает на $70 \pm 10^\circ C$ раньше (т.е. при более низкой температуре), чем стопроцентное смачивание всех ГЗ.

Рассмотрим ГЗ, находящуюся в равновесном контакте со второй твердой фазой. Вторая твердая фаза

может полностью “смочить” ГЗ, если $\sigma_{GB} > 2\sigma_{SS}$, т.е. если энергия ГЗ σ_{GB} выше, чем энергия двух межфазных границ раздела “твердая фаза/твердая фаза” $2\sigma_{SS}$ (см. схему на рис. 4а, б). В случае полного смачивания ГЗ она должна быть заменена слоем второй твердой фазы и двумя межфазными границами раздела “твердая фаза/твердая фаза” (рис. 4б). Рассмотрим теперь ТС ГБ в том же сплаве. Вторая твердая фаза может полностью “смачивать” и ТС ГЗ. В этом случае треугольная призма, заполненная второй твердой фазой, заменяет ТС ГЗ (рис. 4с, d). Тогда “звездочка” из трех ГЗ (рис. 4с) заменяется треугольником из трех межфазных границ раздела (рис. 4d). В простейшем случае идеального симметричного ТС с одинаковыми границами и равными σ_{GB} условие полного смачивания будет $\sigma_{GB} > \sqrt{3}\sigma_{SS}$. Это условие – не такое жесткое, как для ГЗ ($\sigma_{GB} > 2\sigma_{SS}$). Здесь мы рассматриваем смоченный ТС макроскопического размера (не менее нескольких микрон) и, таким образом, пренебрегаем при первом приближении энергией самого ТС σ_{TJ} . И σ_{GB} и σ_{SS} уменьшаются с ростом температуры из-за уменьшения упругих модулей (рис. 4е). Если температурные зависимости $\sigma_{GB}(T)$ и $\sigma_{SS}(T)$ пересекаются при T_{wGB} ниже температуры появления расплава T_m , то при T_{wGB} происходит фазовый переход смачивания. Ниже T_{wGB} ГЗ может сосуществовать в равновесном контакте со второй твердой фазой. Выше T_{wGB} ГЗ должны быть замещена слоем второй твердой фазы. Она, таким образом, не может сосуществовать в равновесном контакте со второй твердой фазой и должна исчезнуть. Температурная зависимость $\sqrt{3}\sigma_{SS}(T)$ лежит ниже зависимости $2\sigma_{SS}(T)$ (рис. 4е). Следовательно, $\sqrt{3}\sigma_{SS}(T)$ пересекается с $\sigma_{GB}(T)$ при температуре T_{wTJ} , которая ниже T_{wGB} . В результате полностью смоченные ГЗ отсутствуют в поликристалле в интервале температур между T_{wTJ} и T_{wGB} , однако полностью смоченные ТС могут существовать в интервале температур между T_{wGB} и T_{wTJ} .

Таким образом, в данной работе наблюдается переход от неполного “смачивания” к полному “смачиванию” второй твердой фазой для ГЗ и их ТС с повышением температуры. В изученном магниевом сплаве EZ33A ТС и ГЗ “смачиваются” интерметаллидом $(Mg, Zn)_{12}RE$. Экспериментально показано, что в этом случае все ТС ГЗ становятся полностью смоченными при температуре T_{wTJ} , более низкой, чем температура T_{wGB} , при которой становятся полностью смоченными все ГЗ. Температура T_{wTJ} составила $T_{wTJ} = 380 \pm 10^\circ C$. Это значение примерно на $70^\circ C$ ниже температуры полного смачивания всех ГЗ $T_{wGB} = 450 \pm 10^\circ C$.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского научного фонда (грант # 18-72-00243).

1. E. I. Rabkin, L. S. Shvindlerman, and B. B. Straumal, *Int. J. Mod. Phys. B* **5**, 2989 (1991).
2. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, P. Lejcek, S. Hofmann, and W. Gust, *Scr. Mater.* **37**, 729 (1997).
3. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. B. Straumal, S. Hoffmann, B. Baretzky, and W. Gust, *Defect and Diffusion Forum* **156**, 135 (1998).
4. L.-S. Chang, B. B. Straumal, E. Rabkin, W. Gust, and F. Sommer, *Journal of Phase Equilibria* **18**, 128 (1997).
5. O. I. Noskovich, E. I. Rabkin, V. N. Semenov, B. B. Straumal, and L. S. Shvindlerman, *Acta Metall. Mater.* **39**, 3091 (1991).
6. B. B. Straumal, O. I. Noskovich, V. N. Semenov, L. S. Shvindlerman, W. Gust, and B. Predel, *Acta Metall. Mater.* **40**, 795 (1992).
7. Б. Б. Страумал, Б. С. Бокштейн, А. Б. Страумал, А. Л. Петелин, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 615 (2008) [B. B. Straumal, B. S. Bokstein, A. B. Straumal, and A. L. Petelin, *JETP Lett.* **88**, 537 (2008)].
8. B. Straumal, E. Rabkin, W. Lojkowski, W. Gust, and L. S. Shvindlerman, *Acta Mater.* **45**, 1931 (1997).
9. J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
10. C. Ebner and W. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
11. B. B. Straumal, A. S. Gornakova, O. A. Kogtenkova, S. G. Protasova, V. G. Sursaeva, and B. Baretzky, *Phys. Rev. B* **78**, 054202 (2008).
12. B. B. Straumal, A. S. Gornakova, V. G. Sursaeva, and V. P. Yashnikov, *Int. J. Mater. Res.* **100**, 525 (2009).
13. B. B. Straumal, and B. Baretzky, *Interf. Sci.* **12**, 147 (2004).
14. О. А. Когтенкова, Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. С. Горнакова, П. Земба, Т. Чеппе, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 419 (2012) [O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. S. Gornakova, P. Zieba, and T. Czeppe, *JETP Lett.* **96**, 380 (2012)].
15. E. L. Maksimova, L. S. Shvindlerman, and B. B. Straumal, *Acta Metall.* **36**, 1573 (1988).
16. Б. Б. Страумал, П. В. Проценко, А. Б. Страумал, А. О. Родин, Ю. О. Кучеев, А. М. Гусак, В. А. Мурашов, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 651 (2012) [B. B. Straumal, P. V. Protsenko, A. B. Straumal, A. O. Rodin, Yu. O. Kucheev, A. M. Gusak, and V. A. Murashov, *JETP Lett.* **96**, 582 (2012)].
17. B. B. Straumal, O. Kogtenkova, and P. Zięba, *Acta Mater.* **56**, 925 (2008).
18. S. Prokofjev and E. Johnson, *J. Phys. Commun.* **1**, 055001 (2017).
19. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, Yu. O. Kucheyev, and B. Baretzky, *J. Mater. Sci.* **45**, 4271 (2010).

20. Б. Б. Страумал, О. А. Когтенкова, К. И. Колесникова, А. Б. Страумал, М. Ф. Булатов, А. Н. Некрасов, Письма в ЖЭТФ **100**, 596 (2014) [B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, K. I. Kolesnikova, A. B. Straumal, M. F. Bulatov, and A. N. Nekrasov, JETP Lett. **100**, 535 (2014)].
21. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, and B. Baretzky, Lett. Mater. **8**, 364 (2018).
22. A. Mochugovskiy, N. Tabachkova, and A. Mikhaylovskaya, Mater. Lett. **247**, 200 (2019).
23. V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, A. V. Nokhrin, P. V. Tryaev, N. Y. Tabachkova, M. K. Chegurov, N. A. Kozlova, A. S. Mikhaylov, A. V. Ershova, M. Y. Grayznov, I. S. Shadrina, and C. V. Likhmitskii, J. Alloys Compd. **785**, 1233 (2019).
24. S. Tamang and S. Aravindan, Mater. Lett. **254**, 145 (2019).
25. Y. Luo, H. Guo, X. Sun, M. Mao, and J. Guo, Metals **7**, 27 (2017).
26. M. Rafiei, H. Mirzadeh, and M. J. Sohrabi, Mater. Lett. **266**, 127481 (2020).
27. D. E. Jodi and N. Park, Mater. Lett. **256**, 126654 (2019).
28. D. E. Jodi, J. Park, and N. Park, Materials Characterization **157**, 109888 (2019).
29. T. A. Krylova and Yu. A. Chumakov, Mater. Lett. **274**, 128022 (2020).
30. L. Maj and J. Morgiel, Mater. Lett. **189**, 38 (2017).
31. D. McLean, *Grain boundaries in metals*, Clarendon Press, Oxford (1957), p. 95.
32. C. H. Smith, Trans AIMME **175**, 15 (1948).
33. K. Bryla, J. Morgiel, M. Faryna, K. Edalati, and Z. Horita, Mater. Lett. **212**, 323 (2018).
34. A. B. Straumal, K. V. Tsoi, I. A. Mazilkin, A. N. Nekrasov, and K. Bryla, Arch. Metall. Mater. **64**, 869 (2019).