

На правах рукописи



Кучеев Юрий Олегович

**Полное и неполное “смачивание” границ зерен второй твердой фазой
в сплавах железа и кобальта**

Специальность 01.04.07
«Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГАОУ ВПО «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» и в Лаборатории поверхностей раздела в металлах ИФТТ РАН, г. Черноголовка

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор
Б.Б. Страумал (ИФТТ РАН, МИСиС)

Официальные оппоненты: 1. Доктор физико-математических наук, профессор
А.М. Глезер (ЦНИИЧермет)
2. Кандидат физико-математических наук
А.Н. Алешин (ИСВЧПЭ РАН)

Ведущая организация: Институт Metallургии и материаловедения
имени А.А. Байкова РАН

Защита состоится 31 Мая 2012 г. в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан ” ” апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор



С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Структура и морфология фаз значительно влияют на физические, механические и коррозионные свойства поликристаллических материалов. Недавно было обнаружено, что в целом ряде систем при изменении температуры может происходить обратимый переход от неполного к полному смачиванию границ зерен (ГЗ) расплавом или второй твердой фазой. При полном смачивании на границах зерен формируются непрерывные прослойки второй фазы (расплава или второй твердой фазы), которые отделяют зерна первой фазы друг от друга. При неполном смачивании вторая фаза на границах зерен имеет форму отдельных капель (если она жидкая) или частиц (если она твердая). Такие зернограницные превращения обратимы, они сильно изменяют как микроструктуру, так и свойства двухфазных поликристаллических материалов. Как правило, переход от неполного смачивания к полному происходит при повышении температуры. Такие переходы наблюдаются в целом ряде технологически важных систем: в сплавах меди, алюминия, железа, циркония, титана, вольфрама, молибдена и многих других.

Образование термодинамически равновесных прослоек второй фазы в результате зернограницных переходов смачивания изменяет механические свойства материала (может приводить как к сверхпластичности, так и к охрупчиванию), влияет на коррозионную стойкость, диффузионную проницаемость, рекристаллизацию и рост зерен, электрическое сопротивление материала и т.д. Особенно важны в этом смысле недавно обнаруженные зернограницные фазовые переходы «смачивания» второй твердой фазой. В частности, они происходят в таких технологически важных системах, как железо–углерод, алюминий–цинк, алюминий–магний и т.д.

В процессе эксплуатации происходит рост зерен матрицы, а также изменение морфологии зерен второй фазы. В объеме материала образовавшиеся при кристаллизации пластины и стержни второй фазы разбиваются на фрагменты, затем происходит их сфероидизация и коалесценция. На границах зерен матрицы морфология выделений второй фазы определяется соотношением энергий границ зерен и межфазных границ. Если энергия границы зерен выше энергии двух межфазных границ, то формируются непрерывные прослойки второй фазы, разделяющие зерна матрицы. Вторая твердая фаза полностью «смачивает» границу зерен в матрице. Если энергия границы зерен ниже энергии двух межфазных границ, то на границе формируются и со временем растут изолированные линзовидные частицы. Это означает, что вторая твердая фаза неполностью «смачивает» границу зерен в матрице. Морфология выделений второй фазы на границах зерен может зависеть как от температуры, так и от давления или концентрации легирующих элементов.

Фундаментальные сведения о расположении областей полного и неполного смачивания границ на традиционных объемных фазовых диаграммах можно использовать в прикладных целях для целенаправленного изменения свойств двухфазных материалов. Такие данные в настоящее время начинают использовать для улучшения технологий жидкофазного спекания сплавов вольфрам-медь, сплавов карбида вольфрама с кобальтом, магнитоже-

стких сплавов на основе системы неодим-железо-бор, разнообразных оксидных и нитридных керамик, а также в производстве малоуглеродистых феррито-перлитных сталей для трубопроводов и заэвтектоидных сталей с высоким содержанием углерода. Этим определяется актуальность проблемы исследования переходов между полным и неполным смачиванием границ зерен, а также влияния, которое оказывают на эти явления другие фазовые превращения в зернах матрицы и в самой смачивающей фазе.

Цель работы

Целью настоящей работы являлось изучение влияния перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние на переход между полным и неполным «смачиванием» границ зерен, что позволяет дополнить классическое представление о фазовых переходах смачивания, разработанное Каном.

Для достижения поставленной цели предполагалось:

- Определить область температур (T_{wmin} , T_{wmax}), в которой происходит переход от неполного «смачивания» к полному на границах зерен с разной энергией в поликристаллах систем Nd–Fe–B, Zr–Nb, Co–Cu, Fe–Cr, Fe–C;
- Установить температурную зависимость доли «смоченных» границ зерен в поликристаллах систем Nd–Fe–B, Zr–Nb, Co–Cu, Fe–Cr, Fe–C;
- Проанализировать влияние перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние на полное и неполное «смачивание» границ зерен;
- Разработать модель, которая объяснит наблюдаемые температурные зависимости контактного угла на границах и влияние перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние на переход между полным и неполным «смачиванием» границ зерен.

Научная новизна работы

Основная научная новизна работы заключается в следующем:

- определены температуры начала и конца перехода от неполного «смачивания» к полному в трехфазной области $[Fe_{14}Nd_2B (\Phi) + Nd_2Fe_7B_6 (\eta) + \text{жидкая фаза, обогащенная Nd}]$ диаграммы Nd–Fe–B и двухфазных областях диаграмм Zr–Nb, Co–Cu, Fe–Cr, Fe–C;
- проведен количественный анализ переходов от неполного «смачивания» границ зерен к полному в исследуемых сплавах, и на основе полученных данных построены температурные зависимости доли полностью «смоченных» границ зерен, а также контактного угла, образованного границей зерен и «смачивающей» фазой;
- проведена проверка предложенной модели влияния перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние на температурную зависимость контактного угла;
- установлено влияние возврата и рекристаллизации на «смачивание» границ зерен в феррите цементитом, а также влияние легирующих элементов на долю границ в феррите, полностью «смоченных» аустенитом.

Научная и практическая значимость работы

Научная ценность результатов, представленных в диссертации, состоит, прежде всего, в том, что фазовые превращения в зернах матрицы и в самой «смачивающей» фазе оказы-

вают существенное влияние на переходы от неполного «смачивания» границ зерен к полному, и – таким образом – на физические и механические свойства материалов. В работе впервые систематически изучено влияние перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние в матрице на переход между полным и неполным «смачиванием» границ зерен.

Практическая значимость работы связана с широким применением исследованных сплавов в промышленности. Так, сплавы неодим-железо-бор с конца 1980-х годов являются основными магнитотвердыми материалами с наиболее высокой магнитной энергией. Сплавы цирконий-ниобий широко используются в современном реакторном машиностроении. Ферритные высокохромистые стали широко применяются в энергоблоках с сверхкритическими параметрами пара, а исследованный сплав по составу совпадает с коммерческим сплавом Crofer 22H компании ThyssenKrupp VDM (основное назначение которого – контакты в плоских твердооксидных топливных элементах). Материал образцов Fe–C соответствует маркам 17ГБ1, 09Г1Б, 04Г2Б и близок по составу к сталям магистральных труб нефте- и газопроводов. Таким образом, полученные результаты можно использовать для модернизации термомеханической обработки исследованных сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся:

- Установленный факт, что в системе Nd–Fe–B с повышением температуры происходит переход от неполного смачивания ГЗ расплавом к полному;
- Установленный факт, что в системах Zr–Nb, Co–Cu, Fe–Cr и Fe–C происходит переход от неполного «смачивания» ГЗ второй твердой фазой к полному;
- Установленный факт, что переход от неполного «смачивания» к полному может происходить как с повышением температуры, так и с её понижением, в зависимости от исследуемой системы;
- Установленный факт, что легирование малоуглеродистых сталей приводит к повышению доли ГЗ феррита, полностью «смоченных» аустенитом;
- Установленный факт, что в сплавах Fe–Cr и Co–Cu переход зерен матрицы из парамагнитного состояния в ферромагнитное затрудняет «смачивание» границ зерен;
- Гипотеза о существовании неклассической модели фазовых переходов «смачивания» границ зерен второй твердой фазой;
- Модель, объясняющая влияние ферромагнетизма на «смачивание» границ зерен второй твердой фазой.

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных и российских конференциях:

1. Международная конференция International symposium "Advanced materials and technologies", Витебск, Беларусь, 2009
2. 5th international conference "Diffusion in Solids and Liquids" (DSL-2009), Рим, Италия, 2009
3. International Conference "Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Ma-

- terials” (TTk), Нордкирхен, Германия, 2009
4. 48th international conference "*Actual strength problem*", Тольятти, 2009
 5. Indian Science Congress, Trivandrum, Индия, 2010
 6. International conference on Grain Boundary Diffusion, Stresses and Segregation (DSS-2010), Москва, 2010
 7. 49th international conference "*Actual strength problem*", Киев, 2010
 8. XIII International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib 2010), Сима, Миэ, Япония, 2010
 9. 6th international conference "*Phase transformations and crystal strength*", Черногловка, 2010
 10. 51st international conference "*Actual strength problem*", Харьков, 2011
 11. Научная сессия МИФИ «Функциональные ультрадисперсные (нано-) материалы в атомной отрасли», Москва, 2012

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов и изложена на 131 странице, содержит 43 рисунка, 6 таблиц и список использованных источников из 171 наименования.

Личный вклад автора

Автор лично осуществлял лабораторные эксперименты, результаты которых изложены в диссертации, исследовал микроструктуры методом оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, выполнял обработку и анализ полученных результатов; выдвинул гипотезу, описывающую переходы «смачивания» границ второй твердой фазой и влияние на них фазовых превращений в матрице. Основные положения диссертационной работы сформулированы автором лично.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи диссертационной работы, показаны её научная новизна и практическая значимость.

Первая глава диссертации, «Аналитический обзор литературы», дает краткое описание известных к настоящему времени теоретических и экспериментальных работ по изучению фазовых переходов от неполного смачивания внутренних границ раздела к полному. Рассмотрено классическое представление о фазовых переходах смачивания на границах зерен. Предложен также метод выбора материалов и способов, позволяющих наблюдать фазовый переход смачивания на границах зерен.

В целом ряде систем могут происходить так называемые зернограничные фазовые переходы смачивания. В случае полного «смачивания» на границах зерен образуются сплошные прослойки второй фазы (расплава или второй твердой фазы), которые отделяют зерна первой фазы друг от друга. При неполном «смачивании» вторая фаза на границах зерен имеет форму отдельных капель (если она жидкая) или частиц (если она твердая). Переход от неполного к полному «смачиванию» происходит во всех системах, в которых температурные зависимости энергий ГЗ и межфазных границ пересекаются. В частности, фазо-

вый переход смачивания ГЗ происходит при температуре T_w , при которой энергия границы зерен σ_{GB} становится равной энергии двух межфазных границ раздела твердая фаза/жидкость $2\sigma_{SL}$. Выше температуры T_w границы зерен заменяются прослойками жидкой фазы. Таким образом, в двухфазной области объемной фазовой диаграммы появляются коноды зернограничных переходов. Например, в двухфазной области (Al)+L фазовых диаграмм Al–Zn и Al–Mg происходит переход смачивания ГЗ Al/Al жидкой фазой, содержащей Zn. Так, в поликристаллах Al–Mg не существует полностью смоченных ГЗ ниже $T_{wmin}=440$ °С. T_{wmin} в этом случае является температурой полного смачивания для ГЗ с максимальной энергией σ_{GBmax} . Выше $T_{wmax}=565$ °С все высокоугловые ГЗ в (Al) полностью смочены жидкой фазой, содержащей магний. Температура T_{wmax} в этом случае является температурой полного смачивания для границ зерен с минимальной энергией σ_{GBmin} .

Границы зерен также могут быть «смочены» второй твердой фазой. Это явление состоит в том, что в двухфазных областях фазовых диаграмм вторая твердая фаза может располагаться по границам зерен первой либо в виде сплошных прослоек (полное «смачивание» ГЗ), либо в виде отдельных линзовидных частиц (неполное «смачивание» ГЗ). Впервые обратимый переход от неполного «смачивания» второй твердой фазой к полному наблюдался в системе Zn–Al, а затем – в сплавах Al–Mg.

Морфология второй фазы определяется не только соотношением энергий границ зерен и межфазных границ, но и может зависеть как от температуры, так и от давления или концентрации легирующих элементов, влияния магнитных переходов.

Во второй главе, «Воздействие ферромагнетизма на процессы, протекающие на границах зерен», подробно описано влияние магнитного перехода на диффузионную проницаемость Zn в сплавах Fe–Si, а также предложена гипотеза о существовании неклассических моделей фазовых переходов «смачивания», когда переход от неполного «смачивания» к полному происходит не при повышении, а при понижении температуры.

В первой части главы описано влияние ферромагнетизма на зернограничную диффузию Zn в сплавах Fe–Si. При исследовании проникновения цинка по границам зерен в бикристаллах Fe–Si наблюдалось необычное явление – аномально высокая диффузионная проницаемость границ, которая при некоторой концентрации цинка скачкообразно уменьшается. Это связано с появлением на ГЗ в Fe–Si тонкой жидкоподобной прослойки, обогащенной цинком. В частности, в сплавах Fe–5 ат.% Si ниже температуры Кюри тонкая жидкоподобная прослойка, обогащенная цинком, постепенно исчезает. Это исчезновение объясняется переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние в объеме, что приводит к неравномерному изменению объемной свободной энергии.

Во второй части второй главы выдвинута гипотеза о существовании неклассических моделей переходов от неполного к полному «смачиванию» границ зерен, когда доля полностью «смоченных» ГЗ не падает, а растет с понижением температуры. Эта гипотеза позволяет объяснить полученные ранее результаты для «смачивания» ГЗ в системе Al–Zn, а также качественно объясняет влияние перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное состояние в объеме материала на температурную зависимость доли полностью «смоченных» границ зерен.

Рассмотрен переход от неполного к полному «смачиванию» ГЗ в случае, когда «смачивающая» фаза твердая. Он происходит, когда энергия $2\sigma_{\alpha\beta}$ двух границ раздела фаз α и β меньше энергии границы зерен σ_{GB} при температурах ниже температуры перехода (Рис. 1). В таком случае переход от неполного (контактный угол $\theta > 0$) к полному ($\theta = 0$) «смачиванию» границ зерен второй твердой фазой происходит при понижении температуры (см. Рис. 1.б), а не при повышении, как было рассмотрено Каном в классическом представлении. В этом случае при низких температурах граница зерен α/α не может существовать в контакте с фазой β при низких температурах, и доля «смоченных» границ уменьшается с увеличением температуры отжига (см. Рис. 1.в). Во время отжига выше температуры перехода T_w сплошные прослойки фазы β на границах зерен термодинамически неустойчивы. Они должны разбиваться на цепочки частиц или образовывать включения на тройных стыках.

Рассмотрим теперь влияние перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное состояние в объеме на предложенную модель температурной зависимости энергий ГЗ и удвоенной межфазной энергии. Если предположить, что в определенной системе температура Кюри T_c перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние для зерен α лежит выше температуры зернограницного «смачивания» фазой β (см. Рис. 1.г, д), а также предположить, что переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное понижает «смачиваемость» границ зерен, то можно ожидать следующие особенности на зависимостях доли полностью «смоченных» границ и контактного угла. При понижении температуры контактный угол будет сначала понижаться, как и в случае отсутствия магнитного перехода (см. Рис. 1.е). При понижении температуры отжига с началом магнитного перехода, зависимость контактного угла начнет отклоняться от теоретической в силу магнитного взаимодействия соседних зерен, что приведет к замедлению уменьшения контактного угла и понижению доли «смоченных» границ (см. Рис. 1.е, ж). Дальнейшее понижение температуры отжига увеличит магнитное взаимодействие, и при определенной температуре можно ожидать появление минимума на зависимости контактного угла и максимума на температурной зависимости доли «смоченных» границ (см. Рис. 1.е, ж). Далее на зависимости контактного угла и доли «смоченных» границ должен появиться пологий участок, который будет свидетельствовать о завершении магнитного перехода и прохождении температуры зернограницного перехода «смачивания» T_w . Для экспериментальной проверки данной гипотезы были выбраны системы с переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное в двухфазных областях фазовых диаграмм.

В третьей главе диссертации, «Наблюдение классической модели монотонной зависимости доли «смоченных» гранц», изложены и проанализированы экспериментальные данные, подтверждающие классическую модель фазовых переходов смачивания, наблюдаемую в трехфазной области $[\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B} (\Phi) + \text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6 (\eta) + \text{жидкая фаза, обогащенная Nd}]$ фазовой диаграммы Nd–Fe–B и двухфазной области $(\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr, Nb})$ фазовой диаграммы Zr–Nb.

В первой части третьей главы приводятся экспериментальные результаты о фазовых переходах смачивания в трехфазной области $[\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B} (\Phi) + \text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6 (\eta) + \text{жидкая фаза,}$

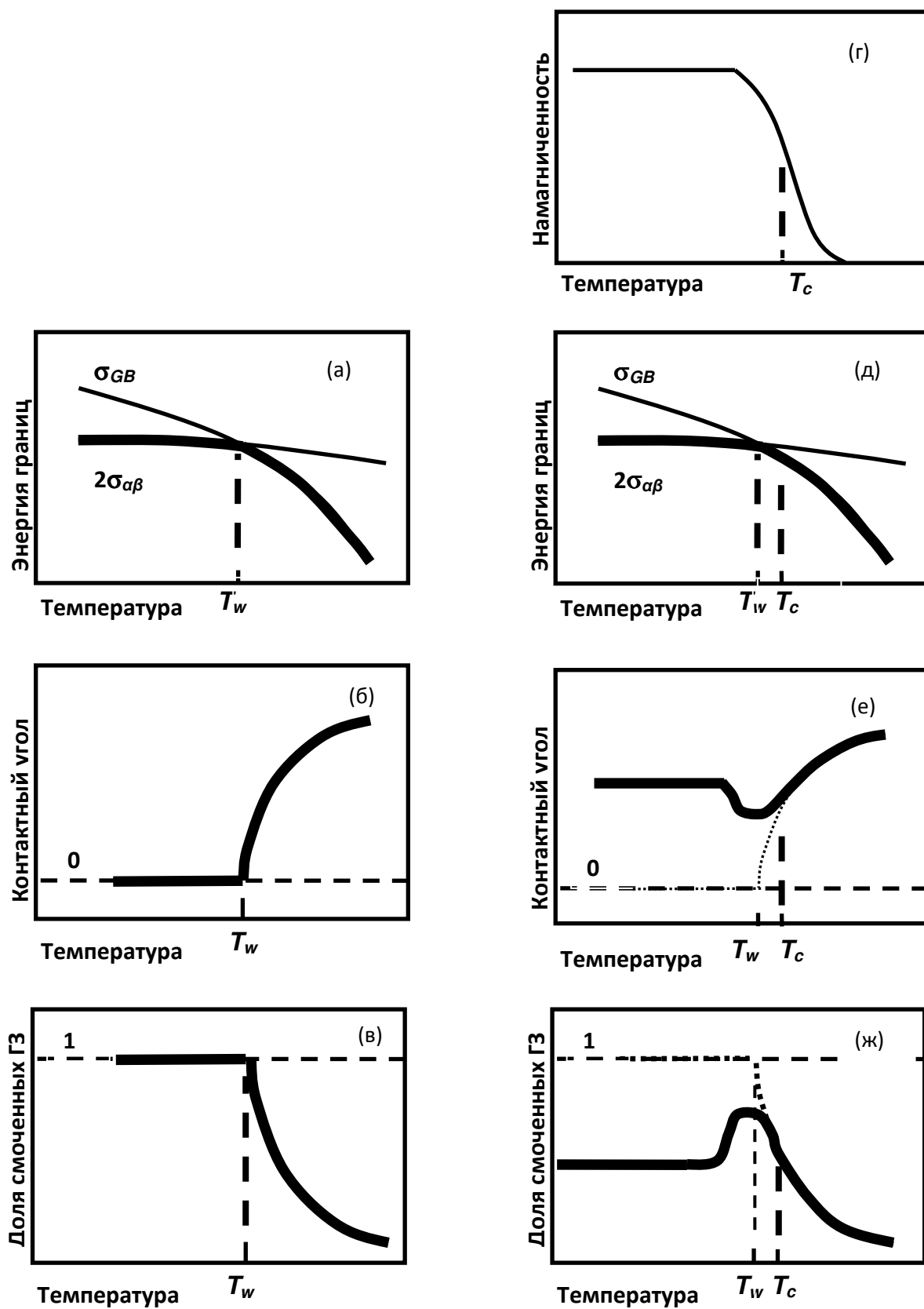


Рис. 1 – Схема зависимостей: энергии границ, контактного угла, доли смоченных границ в сплавах без магнитного перехода (а, б, в) и с магнитным переходом (г, д, е, ж,)

обогащенная Nd] фазовой диаграммы Nd–Fe–B. Также в этом разделе представлены результаты, полученные по анализу литературных данных по образцам, полученным жидкофазным спеканием.

Установлено, что в трехфазной области $[\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B} (\Phi) + \text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6 (\eta) + \text{жидкая фаза, обогащенная Nd}]$ фазовой диаграммы Nd–Fe–B обогащенная неодимом фаза может полностью либо частично смачивать границы зерен $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (см. Рис. 2).

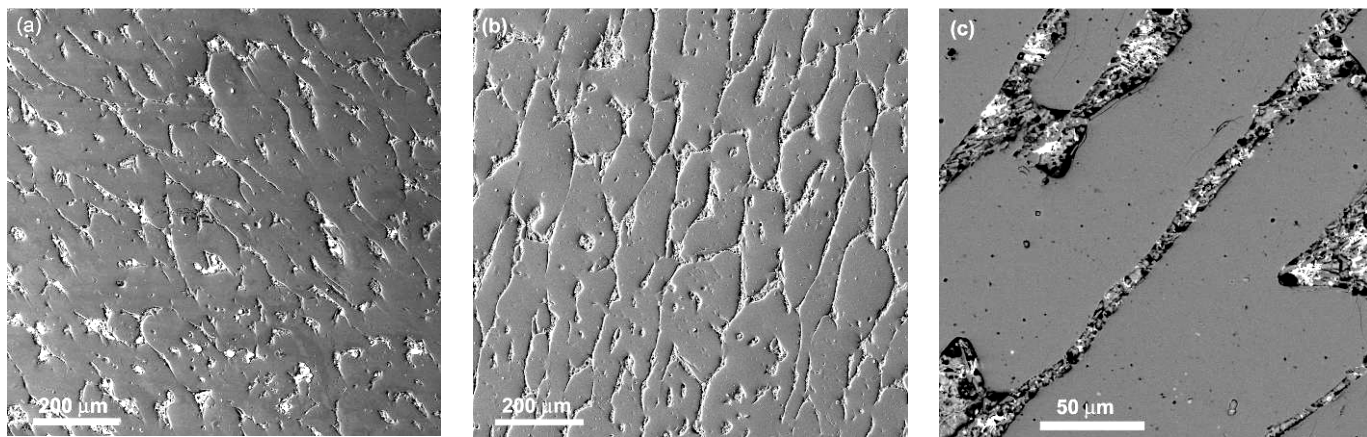


Рис. 2 – Микрофотографии (СЭМ) сплава Fe–12,3 ат.% Nd– 7,6 ат.% В.
Отжиги: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, 2 ч

Доля полностью смоченных границ зерен $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ увеличивается с 10 % (при 700 °C) до почти 100 % (при 1100 °C). Оценочные температуры начала и конца перехода от неполного к полному смачиванию границ зерен расплавом составили $T_{ws} = (690 \pm 10)^\circ\text{C}$ и $T_{wf} = (1150 \pm 10)^\circ\text{C}$, соответственно (см. Рис. 3).

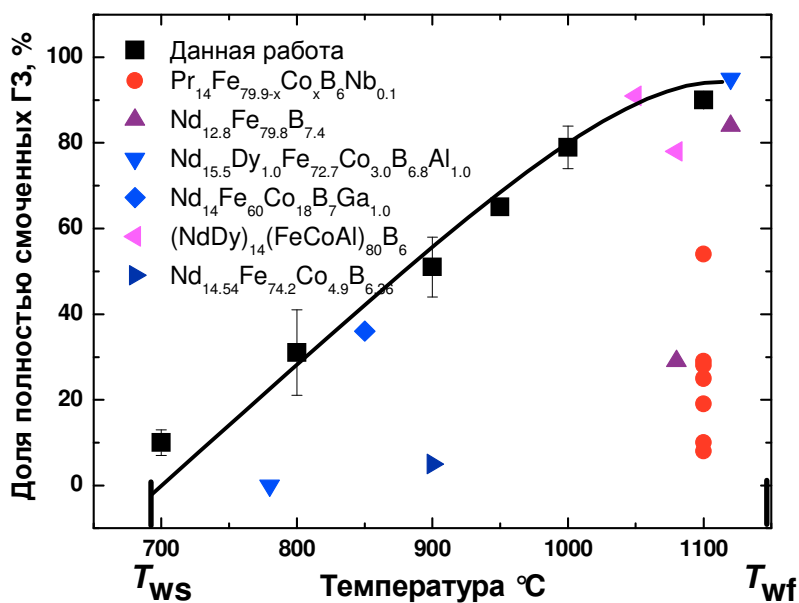


Рис. 3 – Температурная зависимость доли смоченных ГЗ $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Толстая линия, большие квадраты – данная работа. Маленькие символы – анализ литературных данных.
Температуры начала и конца перехода смачивания: $T_{ws} = (690 \pm 10)^\circ\text{C}$ и $T_{wf} = (1150 \pm 10)^\circ\text{C}$

Было отмечено, что обогащенная неодимом фаза между зернами $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ и на тройных стыках содержит мелкодисперсные включения ферромагнитной η -фазы ($\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$) (см. Рис. 2). В соответствии с опубликованными данными, η -фаза является ферромагнитной. Такие ферромагнитные «мостики» фазы η могут пагубно сказываться на магнитных свойствах. Во время производства постоянных магнитов на основе FeNdB желательно исключить такие ферромагнитные «мостики» в парамагнитных межзеренных слоях. С другой стороны, для получения магнитного разделения немагнитными прослойками, толщина этих прослоек должна быть порядка ширины стенок Блоха между магнитными доменами (около 5 нм). Можно предположить, что разделения магнитных зерен $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ возможно достичь не только при помощи смачивания слоями макроскопической толщины (от нескольких мкм до 100 нм) объемной фазы, но и относительно тонкими слоями посредством эффекта предсмачивания/предплавления.

Во второй части третьей главы представлены результаты экспериментального исследования перехода от неполного к полному «смачиванию» в двухфазной области ($\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr, Nb}$) фазовой диаграммы Zr-Nb . Полученные данные свидетельствуют о том, что в двухфазной области ($\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr, Nb}$) фазовой диаграммы Zr-Nb фаза αZr может частично либо полностью «смачивать» границы зерен ($\beta\text{Zr, Nb}$)/($\beta\text{Zr, Nb}$) (см. Рис. 4). В исследованных образцах не наблюдались границы зерен $\alpha\text{Zr}/\alpha\text{Zr}$, полностью «смоченные» прослойками фазы ($\beta\text{Zr, Nb}$).

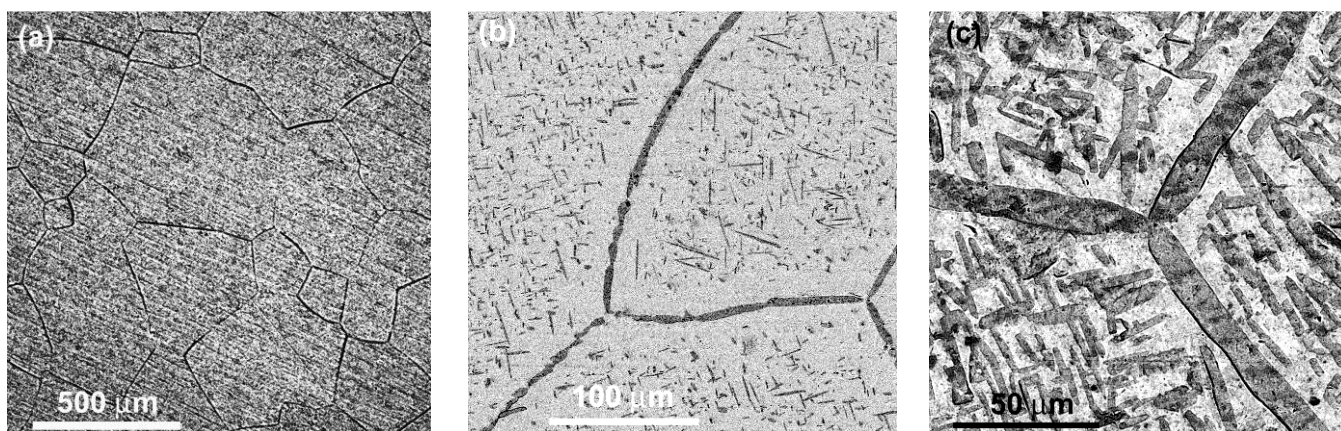


Рис. 4 – Микрофотографии (СЭМ). Образцы: (a) Zr-8 вес.% Nb , отжиг 660°C . (b) Zr-8 вес.% Nb , отжиг 690°C . (c) Zr-4 вес.% Nb отжиг 720°C

По полученным данным проведен количественный анализ и построена температурная зависимость доли «смоченных» границ (см. Рис. 5). Установлено, что доля полностью «смоченных» границ зерен ($\beta\text{Zr, Nb}$)/($\beta\text{Zr, Nb}$) увеличивается с 10 % (660°C) до 60 % вблизи верхней границы двухфазной области ($\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr, Nb}$) фазовой диаграммы Zr-Nb (850°C). Температура начала перехода от неполного «смачивания» к полному границ зерен ($\beta\text{Zr, Nb}$)/($\beta\text{Zr, Nb}$) фазой αZr оценивается как $T_{ws} = (630 \pm 10)^\circ\text{C}$.

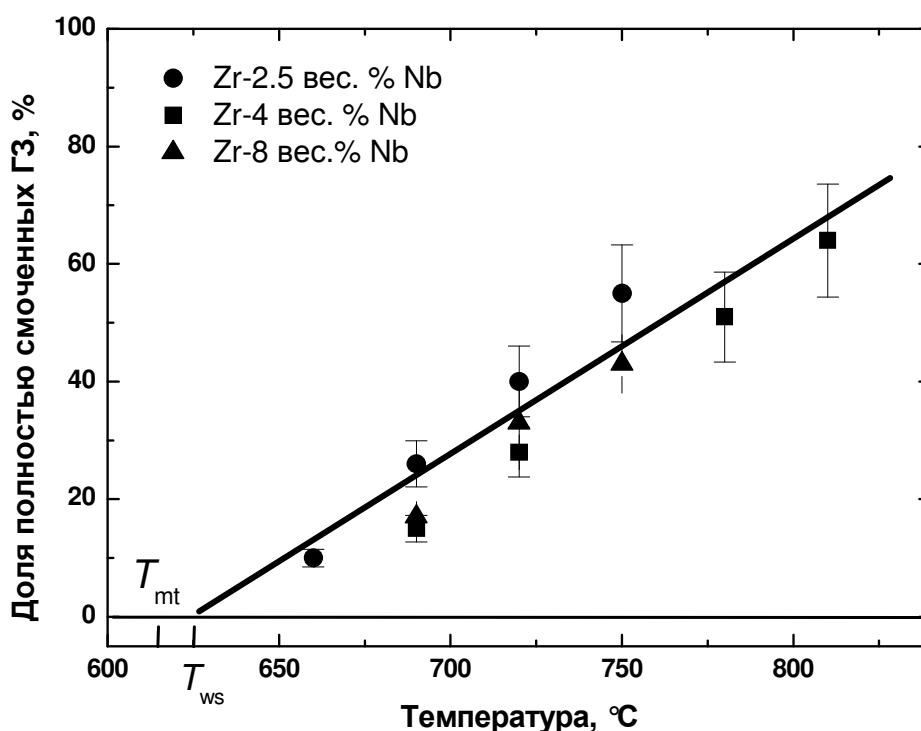


Рис. 5 – Температурная зависимость доли ГЗ ($\beta\text{Zr, Nb}$)/($\beta\text{Zr, Nb}$), «смоченных» фазой αZr . $T_{ws}=630\text{ }^{\circ}\text{C}$ - температура начала перехода «смачивания» ГЗ ($\beta\text{Zr, Nb}$)/($\beta\text{Zr, Nb}$) второй твердой фазой (αZr). $T_{mt}=(620\pm10)\text{ }^{\circ}\text{C}$ - Температура монотектоидного превращения

В четвертой главе, «Наблюдение отклонения от классической модели «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Co–Cu. Связь с магнитным превращением», приводятся данные экспериментального исследования перехода от неполного к полному «смачиванию» границ зерен второй твердой фазой в системе Co–Cu, а также подробно описывается влияние перехода в объеме из парамагнитного состояния в ферромагнитное на «смачиваемость» границ зерен на основе анализа избыточной свободной энергии «смачивающей» прослойки.

В первой части четвертой главы изложены и проанализированы данные о переходах от неполного к полному «смачиванию» границ зерен второй твердой фазой в двухфазной области $\alpha\text{Co}+\text{Cu}$ диаграммы Co–Cu. По результатам данных анализа установлено, что для сплавов системы Co–Cu переход от неполного к полному «смачиванию» границ зерен второй твердой фазой происходит в сплавах на основе кобальта и не происходит в сплавах на основе меди.

На рисунке 6 приведены типичные микрофотографии сплавов системы Co–Cu. Видны темно-серые зерна фазы на основе Co (матрица в сплаве, обогащенном Co и частицы в сплаве, обогащенном Cu). Светло-серые зерна твердого раствора на основе Cu (матрица в сплавах, обогащенных Cu, и включения в сплавах, обогащенных твердым раствором на основе Co). В случае частично «смоченных» ГЗ в кобальте измерялся контактный угол между ГЗ в кобальте и твердым раствором на основе меди (Cu).

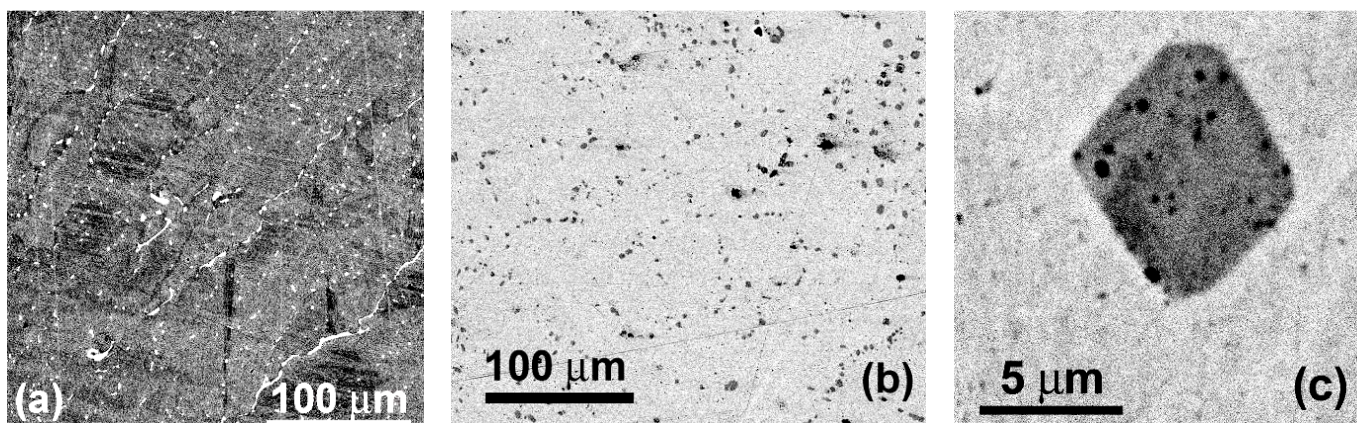


Рис. 6 – Микрофотографии сплавов Co–Cu (СЭМ).

(а) Co–13,6 вес.% Cu (1040 °С, 1460 ч); (b) Cu–4,9 вес.% Co (960 °С, 1600 ч),
(с) фасетированная частица (Co) в объеме сплава Cu–4,9 вес.% Co (1040 °С, 1460 ч)

На рисунке 7 представлена температурная зависимость доли ГЗ в кобальте, полностью «смоченных» второй твердой фазой (Cu) (темные кружки, тонкая линия) и зависимость среднего контактного угла между ГЗ в кобальте и фазой (Cu) (светлые кружки, толстая линия). Был определен именно средний контактный угол, т.к. поликристалл содержит ГЗ с различной энергией (в зависимости от наклона и разориентации). Аналогичное заключение справедливо для энергии межфазных границ кобальт/медь. При температуре 885 °С в структуре присутствуют только ГЗ в кобальте, частично «смоченные» второй твердой фазой (Cu). При 985 °С в кобальте появляются отдельные ГЗ, полностью «смоченные» второй твердой фазой (Cu). Это означает, что температура начала фазового перехода «смачивания» ГЗ в кобальте второй твердой фазой (Cu) может быть определена как $T_{wss}=(970\pm10)$ °С. Выше 985 °С доля полностью «смоченных» ГЗ в кобальте возрастает с увеличением температуры и достигает максимального значения около 15 % при 1040 °С. Выше 1040 °С доля полностью «смоченных» ГЗ в кобальте уменьшается с увеличением температуры. При 1065 °С лишь около 1 % ГЗ в кобальте полностью «смочены» второй твердой фазой (Cu). При 1085 °С в поликристалле Co–13,6 вес.% Cu не наблюдались полностью «смоченные» ГЗ в кобальте. Это означает, что температура конца фазового перехода «смачивания» ГЗ в кобальте второй твердой фазой меди (Cu) оценивается как $T_{wsf}=(1075\pm5)$ °С.

В результате, две новые зернограничные коноды $T_{wss}=970$ °С и $T_{wsf}=1075$ °С появляются в двухфазной области объемной фазовой диаграммы Co–Cu (см. Рис. 8). На рисунке 8 толстыми линиями обозначены объемные фазовые переходы. Кружками обозначены температуры отжигов исследованных образцов. Треугольники показывают измеренную концентрацию в твердых растворах (Co) и (Cu). Тонкие линии при $T_{wss}=970$ °С и $T_{wsf}=1075$ °С показывают коноды начала и конца фазового перехода «смачивания» ГЗ в кобальте второй твердой фазой (Cu).

Контактный угол (см. Рис. 7) сначала уменьшается с увеличением температуры, достигая минимального значения $6^\circ\pm2^\circ$ при 1040 °С. Выше 1040 °С средний контактный угол возрастает с увеличением температуры, достигая значения $22^\circ\pm2^\circ$ при 1085 °С. При

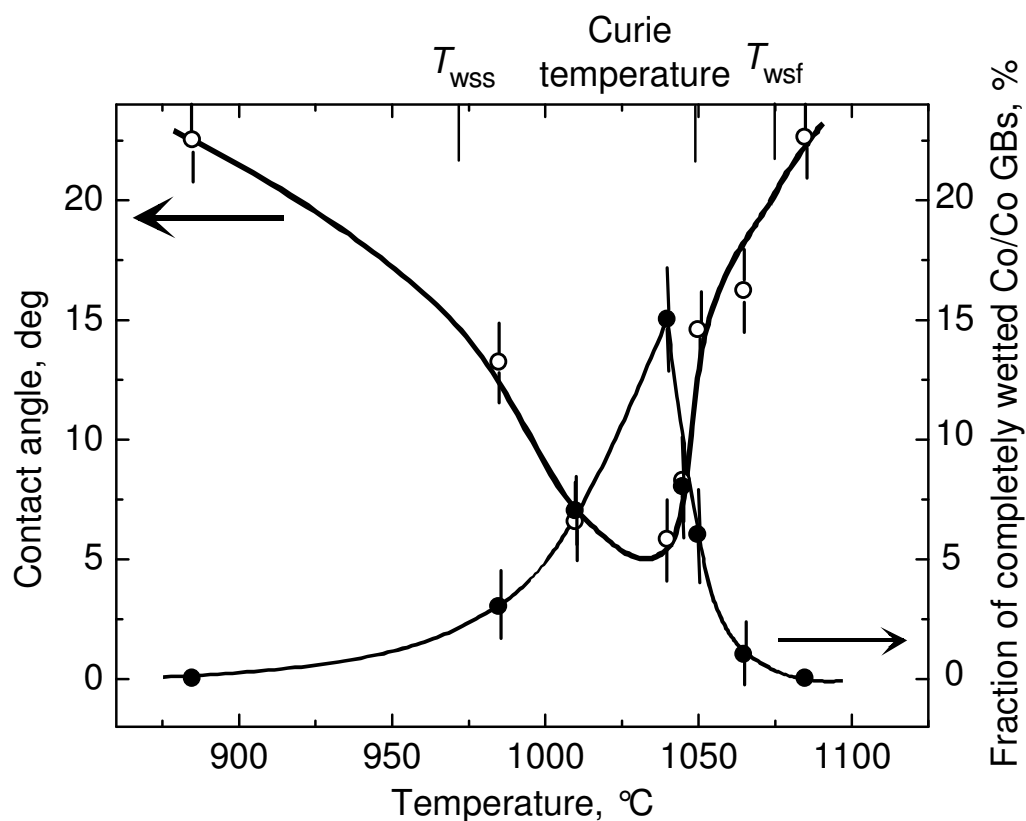


Рис. 7 – Температурная зависимость доли полностью «смоченных» ГЗ в кобальте второй твердой фазой (Cu) (темные кружки, тонкая линия) и среднего контактного угла между ГЗ кобальте и фазой (Cu) (светлые кружки, толстая линия)

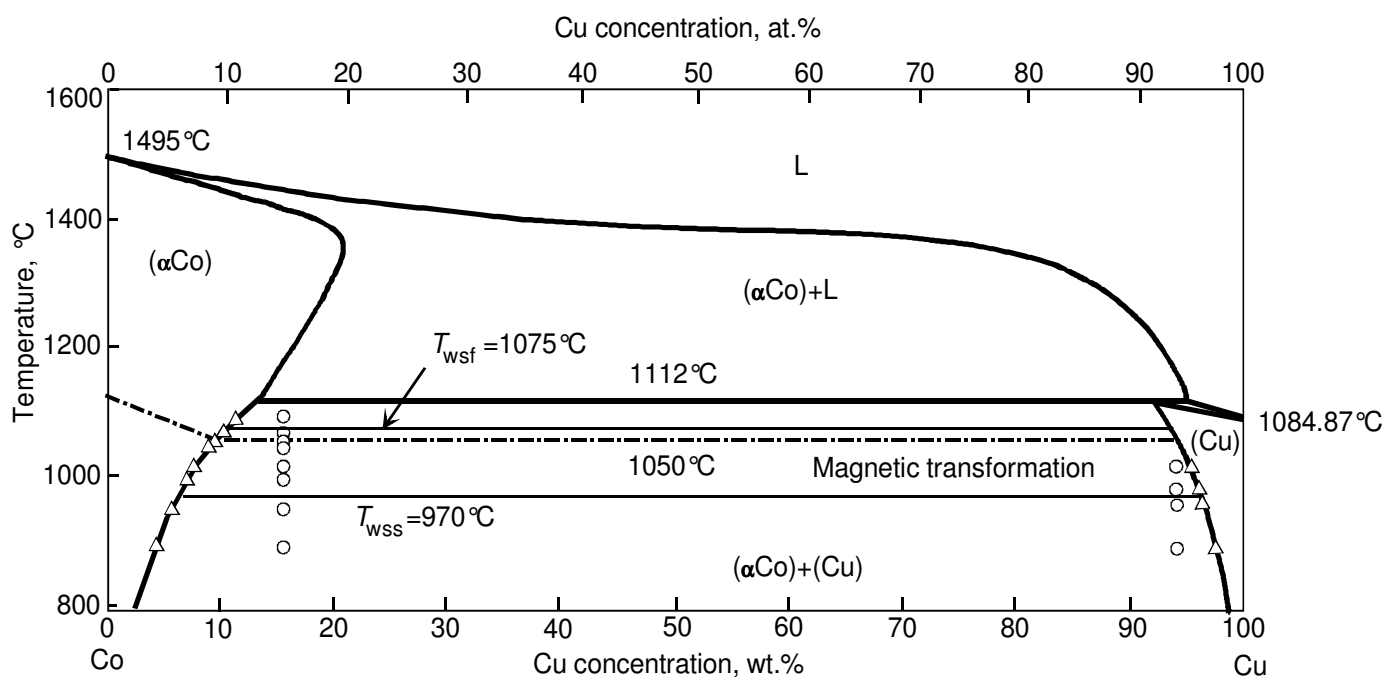


Рис. 8 – Объемная фазовая диаграмма Co–Cu с температурами начала и конца перехода «смачивания»

1040 °С контактный угол достигает минимума, а доля полностью «смоченных» ГЗ в кобальте становится минимальной.

Таким образом, в данной диссертационной работе наблюдается повышение доли ГЗ в кобальте, полностью «смоченных» второй твердой фазой (Cu) при понижении температуры в парамагнитном состоянии (т.е. выше температуры Кюри). Однако, ниже температуры Кюри, когда кобальт становится ферромагнитным, доля ГЗ в кобальте, полностью «смоченных» второй твердой фазой (Cu) начинает понижаться при дальнейшем понижении температуры и продолжает понижаться одновременно с повышением намагниченности кобальта. В работе Рабкина с сотрудниками было показано, что ниже температуры Кюри между ферромагнитными зернами, разделенными «смачивающей» диамагнитной или парамагнитной фазой, появляется дополнительное притяжение. Это притяжение увеличивается с понижением температуры в соответствии с законом Кюри-Вейса и может нарушить условия полного «смачивания» ГЗ. Наиболее вероятно, что этот эффект наблюдается и в случае «смачивания» фазой Cu границ зерен в кобальте в системе Co–Cu.

Во второй части четвертой главы проведен анализ влияния ферромагнетизма на переход от неполного к полному смачиванию ГЗ.

Анализ явления смачивания удобно проводить, рассматривая избыточную свободную энергию смачивающей прослойки Ω :

$$\Omega = l\Delta g + 2\sigma_{SL} + V(l), \quad (1)$$

где l – толщина смачивающей прослойки, Δg – избыточная свободная энергия смачивающей фазы в однофазной области существования твердого раствора, σ_{SL} – энергия поверхности раздела "кристалл/смачивающая фаза", а $V(l)$ описывает взаимодействие поверхностей раздела "кристалл/смачивающая фаза".

Под полным смачиванием понимают ситуацию, когда при приближении к линии сосуществования фаз со стороны однофазной области (Δg стремится при этом к нулю) толщина смачивающей прослойки l обращается в бесконечность. Поскольку равновесная толщина смачивающей прослойки определяется минимизацией Ω по l , то полное смачивание может наблюдаться лишь в том случае, когда выполняются два условия:

1. $2\sigma_{SL} + V(l) < \sigma_{GB}$, где σ_{GB} – энергия границы зерен.

2. Функция $V(l)$ должна иметь глобальный минимум на бесконечной толщине l . Иными словами, поверхности раздела "кристалл/смачивающая фаза" должны отталкиваться друг от друга.

Рассмотрим теперь случай, когда вторая (смачивающая) фаза не может существовать в объеме (например, в однофазной области существования твердого раствора). Пусть потенциал отталкивания между двумя поверхностями раздела "кристалл/смачивающая фаза" $V(l)$ зависит от l по степенному закону с показателем n :

$$V(l) = W/l^n, \quad (2)$$

где W – константа.

В результате анализа поведения функции Ω с учетом (2) установлено, что при больших Δg смачивающая прослойка невыгодна, и граница существует, так сказать, в чистом виде. Если Δg таково, что $\Omega(l_0) = \sigma_{SL}$, то на границе скачком образуется тонкий слой смачивающей фазы толщиной l_0 (на линии т.н. зернограницного солидуса). При дальнейшем уменьшении Δg толщина зернограницной прослойки l растет и при $\Delta g = 0$ (то есть на линии объемного солидуса) обращается в бесконечность.

Чтобы проанализировать влияние ферромагнетизма на смачиваемость границ зерен, рассмотрим границу зерен в тонкой ферромагнитной пластине толщиной d . Будем считать, что граница смочена тонким слоем неферромагнитной фазы толщиной l . Средний размер доменов будем считать не зависящим от l (это соответствует закреплению доменных границ на дефектах решетки). Взаимодействие магнитных полей, возникающих вблизи поверхности раздела "кристалл/смачивающая фаза", приведет к появлению в (1) дополнительного слагаемого, которое обозначают $V_m(l)$. Это слагаемое соответствует притяжению указанных поверхностей раздела.

Качественно функцию $V_m(l)$ можно представить следующим образом: при малых l величина $V_m(l)$ обусловлена избыточной энергией магнитного поля, заключенного внутри прослойки. При $l \ll d$, когда искривлением магнитных силовых линий внутри прослойки можно пренебречь,

$$V_m(l) = 2 \pi M^2 l \sin^2(\theta/2), \quad (3)$$

где M – спонтанная намагниченность ферромагнетика, а θ – угол разориентации зерен. При увеличении толщины прослойки l энергия магнитного поля растет и при некотором $l_{крит}$ становится выгодным образование замыкающих доменов, вектор намагниченности в которых направлен вдоль одной из осей легкого намагничивания, параллельных смачивающей пленке. Тогда в $V_m(l)$ будет вносить вклад магнитострикционная энергия, которую можно оценить по энергии магнитной анизотропии:

$$V_m(l) = 2 \beta M^2 d. \quad (4)$$

Величина $l_{крит}$ определяется из условия

$$2 \pi M^2 l_{крит} \sin^2(\theta/2) = \beta M^2 d. \quad (5)$$

Отсюда, положив $\beta = 3 \cdot 10^{-4}$ и $d = 10^{-3}$ см, получим $l_{крит} = 2 \cdot 10^{-7}$ см. Таким образом, замыкающие домены будут существовать вблизи прослойки практически при любых значениях l .

Если бы направление намагниченности в замыкающем домене было точно параллельно плоскости границы, то магнитного поля внутри смачивающей прослойки не было бы, и в этом смысле ферромагнетизм никак не влиял бы на смачивание. Но дело в том, что

в реальных поликристаллах сплавов системы Co–Cu практически всегда общие для соседних кристаллитов оси непараллельны. А это значит, что намагниченность в замыкающем домене будет иметь составляющую $\Delta M = M \sin(\Delta\theta)$, перпендикулярную плоскости смачивающей прослойки. Это приведет к тому, что внутри прослойки будет магнитное поле.

Чтобы определить полный потенциал $V(l)$, нужно определить параметры уравнения (2). Известно, что для металлов наибольший вклад в энергию отталкивания дает дискретность электронного спектра тонкой пленки. Этот вклад имеет монотонную и осциллирующую составляющие, причем для толщин, существенно превышающих межатомное расстояние, монотонный вклад доминирует. Он равен в расчете на одну частицу: $\chi E_f (a/l)^2 / (3\pi^2)^{2/3}$, где E_f – энергия Ферми материала пленки, а χ – величина, зависящая от природы материала (она может меняться от 0 до 2). При стремлении l к бесконечности $V(l)$ приближается к значению $V_{m\infty}(l) = M^2 d \sin^2(\Delta\theta)$. При значениях M , при которых выполняется неравенство $E_m < V_{m\infty}(l)$ перестает выполняться условие смачивания: иными словами, функция $V(l)$ не имеет глобального минимума при стремлении l к бесконечности.

Стоит отметить, что намагниченностям около 400 Гс отвечают температуры на 10–20 °С ниже точки Кюри. Таким образом, ферромагнетизм должен весьма эффективно подавлять зернограничное смачивание. При этом, конечно же, переход предплавления может существовать, если выполняется условие $E_m + \beta M^2 d + 2\sigma_{SL} < \sigma_{GB}$.

Аналогичным образом описывается подавление «смачивания» ГЗ, когда вторая («смачивающая») фаза находится в твердом состоянии (вместо σ_{SL} рассматривается $\sigma_{\alpha\beta}$). Сделанные заключения позволяют объяснить температурную зависимость доли полностью «смоченных» границ и контактного угла для сплавов Co–Cu в проделанных экспериментах ниже температуры Кюри (см. Рис. 7). Действительно, при температуре около 1040 °С (что на 10 °С ниже температуры Кюри в сплавах системы Co–Cu) зависимость доли «смоченных» границ с понижением температуры достигает своего максимума. Ниже этой температуры наблюдается понижение доли «смоченных» границ и увеличение контактного угла зернограничной фазы. Можно, следовательно сказать, что ниже 1050 °С в системе Co–Cu переход от неполного к полному «смачиванию» подавляется ферромагнетизмом.

В пятой главе диссертации, «Наблюдение отклонения от классической модели «смачивания» границ зерен феррита второй твердой фазой», рассматриваются переходы от неполного к полному «смачиванию» границ зерен в феррите второй твердой фазой в (1) поликристаллическом высокохромистом ферритном сплаве, где роль «смачивающей» фазы играет фаза Лавеса, и в (2) поликристаллах малоуглеродистых низколегированных и нелегированных сталей, где ГЗ в феррите «смачиваются» аустенитом и цементитом.

В первой части пятой главы приводятся экспериментальные результаты исследования переходов от неполного к полному «смачиванию» границ зерен в феррите фазой Лавеса в ферритной высокохромистой стали CroFer 22H, состава Fe– 22,7Cr– 2W– 0,5Nb– 0,26Si– 0,13La– 0,09Ti (в вес %). При изучении микроструктур были обнаружены следующие особенности: в исходных образцах (до отжига) частицы фазы Лавеса располагались преимущественно как включения в ферритных зернах (Рис. 9.а). После отжига при 550 °С (см. Рис. 9.б) на границах зерен в феррите появлялись как изолированные частицы, так и

сплошные прослойки фазы Лавеса, а при дальнейшем повышении температуры (см. Рис. 9.в) доля полностью «смоченных» границ изменялась немонотонно.

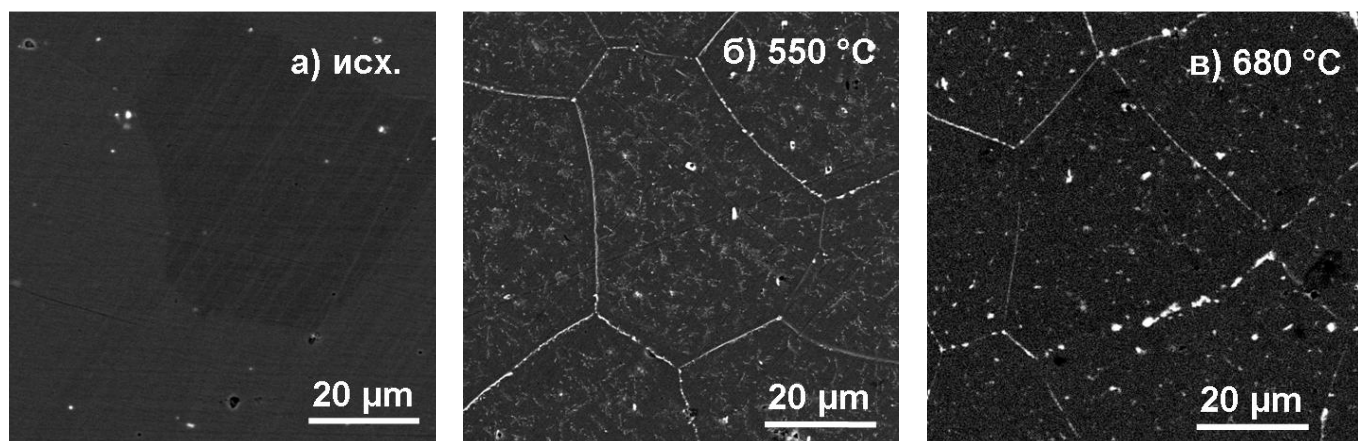


Рис. 9 – Микрофотографии (СЭМ) сплава Fe–Cr (CroFer 22H).

Отжиги: а) исходная структура, без отжига, б) 550 °C, в) 680 °C.

Темно-серые зерна феррита (матрица). Светло-серые прослойки по ГЗ и мелкодисперсные включения в ферритной матрице – фаза Лавеса

При анализе температурной зависимости доли полностью «смоченных» ГЗ, как и в случае системы Co–Cu, в районе температуры Кюри наблюдалось влияние перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное на «смачивание». Так, выше температуры Кюри (в парамагнитном состоянии) доля границ в феррите, полностью «смоченных» фазой Лавеса, падает с ростом температуры. Однако, ниже температуры Кюри, когда феррит становится ферромагнитным, доля полностью «смоченных» границ зерен начинает понижаться при снижении температуры (одновременно с повышением намагниченности феррита) (см. Рис. 10).

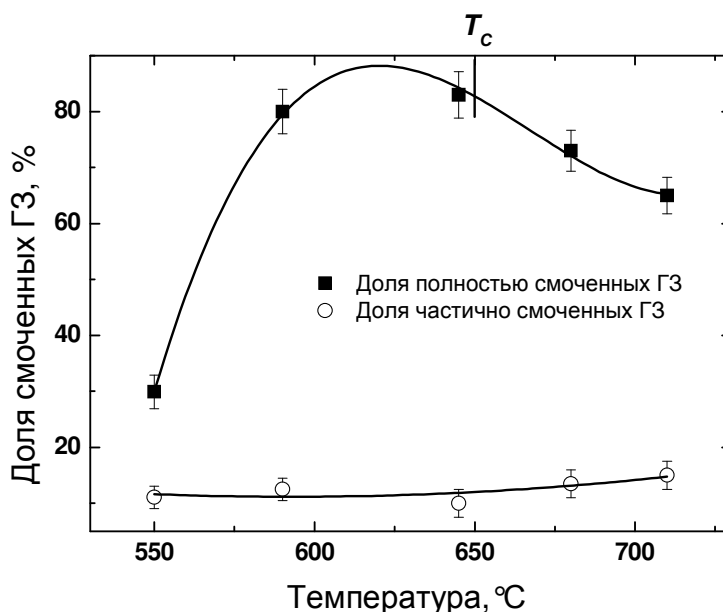


Рис. 10 - Температурная зависимость доли ГЗ в феррите частично и полностью «смоченных» фазой Лавеса. Светлые кружки отражают зависимость частично «смоченных» ГЗ.

Квадраты показывают долю полностью «смоченных» ГЗ

Таким образом, можно предположить, что гипотеза, выдвинутая во второй части второй главы данной диссертации, подтверждается: выше температуры Кюри температурная зависимость доли полностью «смоченных» границ убывает с повышением температуры. При понижении температуры отжига и при прохождении температуры Кюри феррит переходит в ферромагнитное состояние, что понижает «смачиваемость» ГЗ феррита фазой Лавеса. Это приводит к понижению доли полностью «смоченных» границ, и одновременной коалесценции включений фазы Лавеса на границах зерен.

Стоит отметить, что состав зернограницных включений (см. Рис. 11) сильно меняется при переходе от температуры отжига 645 до 680 °С, что совпадает с температурной областью магнитного перехода в парамагнитное состояние для системы Fe–Cr (температура Кюри по объемной фазовой диаграмме должна быть равна 650 °С).

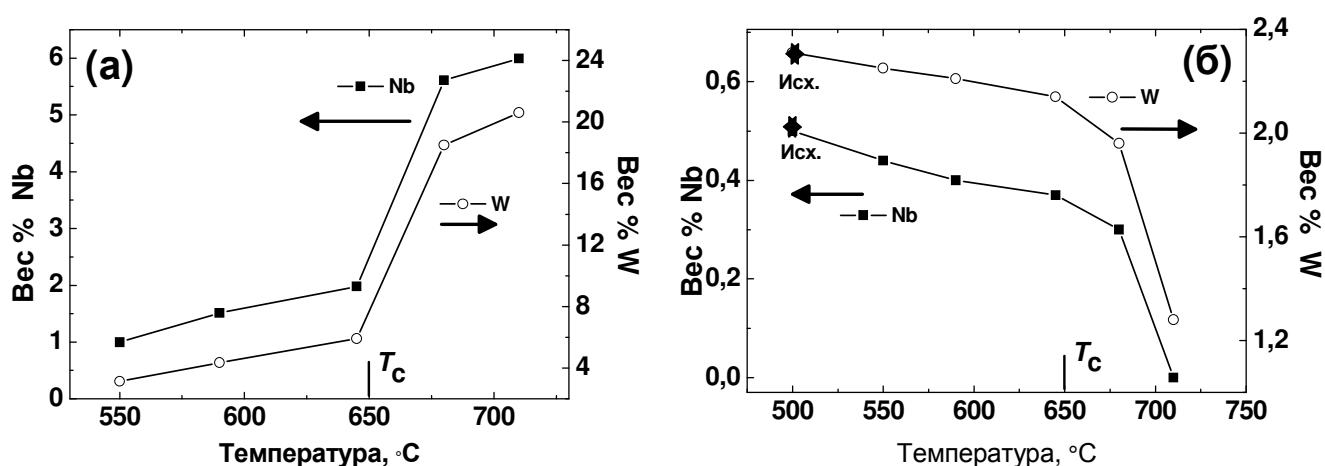


Рис. 11 – Изменение концентрации Nb и W в зернограницной фазе (а) и ферритной матрице (б). Звездочками на (б) обозначены концентрации в исходном образце

При увеличении температуры отжига содержание вольфрама в зернограницных включениях увеличивается от 3,14 вес.% при 550 °С до 20,6 вес.% при 710 °С (концентрация увеличивается в 6,5 раз). Также меняется и концентрация ниобия в зернограницной фазе: от 0,99 вес.% при 550 °С до 5,99 вес.% при 710 °С (концентрация Nb увеличивается в 6 раз). При этом ферритная матрица обедняется вольфрамом и ниобием (ниобий полностью переходит в зернограницную фазу и не обнаруживается в матрице, а концентрация вольфрама уменьшается с 2,31 вес.% 550 °С до 1,29 вес.% при 710 °С). Хорошо известно, что изменение состава фазы значительно меняет поверхностное натяжение, а значит, изменяет межфазную энергию границы раздела «смачивающая» фаза/зерно, что в свою очередь влияет на протекание перехода от неполного к полному «смачиванию» ГЗ второй твердой фазой. Этот факт может частично объяснить наблюдаемое понижение доли ГЗ в феррите, полностью «смоченных» фазой Лавеса.

Во второй части пятой главы приведены результаты и анализ экспериментального исследования переходов от неполного к полному «смачиванию» в двухфазных областях $\alpha\text{Fe}+\gamma\text{Fe}$ и $\alpha\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$ системы Fe–C.

В литературных источниках описываются переход от неполного к полному «смачи-

ванию» границ зерен в аустените ферритом в двухфазной области $\alpha\text{Fe}+\gamma\text{Fe}$, а также «смачивание» границ зерен в аустените цементитом в двухфазной области $\gamma\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$ фазовой диаграммы Fe–C. В рамках данной диссертации рассмотрен случай «смачивания» границ зерен в феррите аустенитом в области $\alpha\text{Fe}+\gamma\text{Fe}$ для низколегированных и нелегированных углеродистых сталей, а также «смачивание» ГЗ в феррите цементитом в двухфазной области $\alpha\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$.

На рисунке 12 представлена типичная микрофотография исследованных образцов. Видны зерна феррита и границы зерен. Часть ГЗ была полностью «смочена» сплошными прослойками фазы аустенита, тогда как другие оставались неполностью «смочены». При помощи просвечивающего электронного микроскопа (см. Рис. 13) удалось подтвердить, что границы зерен феррита действительно полностью «смочены» аустенитом. Также сделан вывод, что наблюдаемый эвтектоид – троостит (на основании межпластиночного расстояния, которое составляет примерно 120 нм).

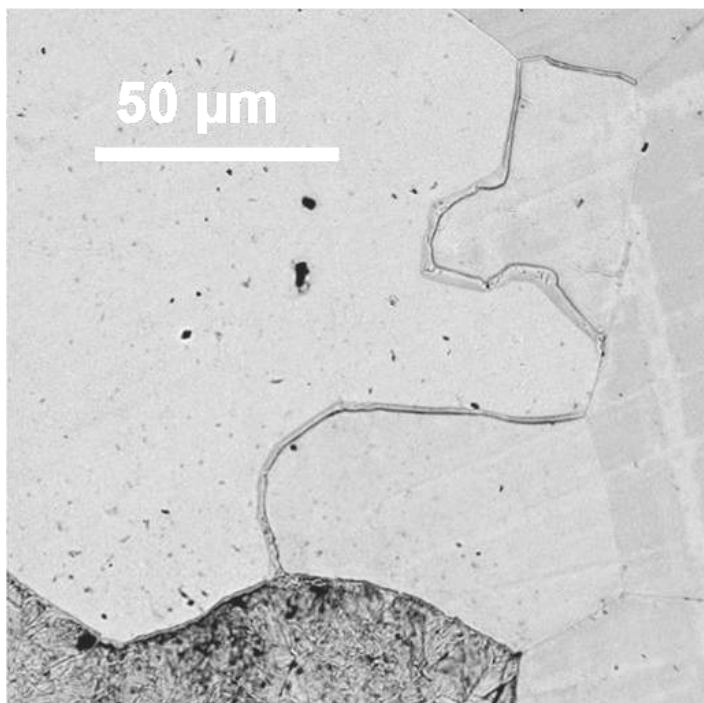


Рис. 12 – Микрофотография образца Fe–0,05 вес.% C, 775 °С (СЭМ, упругорассеянные электроны)

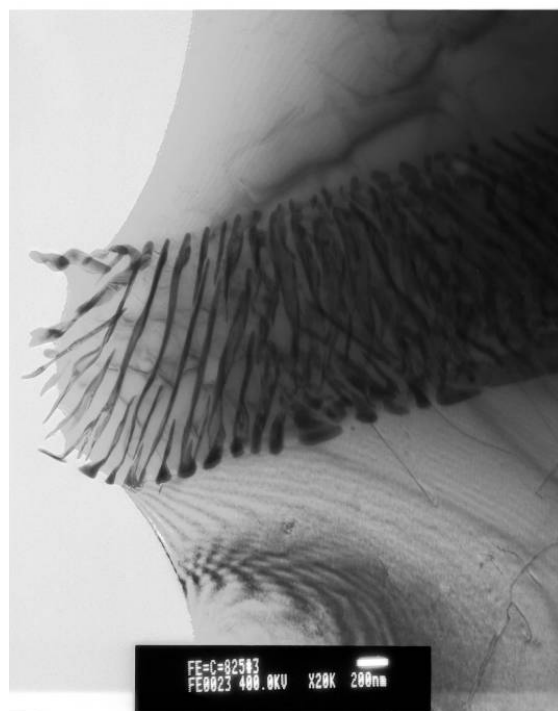


Рис. 13 – Микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

По эмпирической зависимости межпластинчатого расстояния L (Å) от величины переохлаждения ΔT :

$$\lg L = 4 - 9 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T \quad (6)$$

установлена величина переохлаждения, которая равна $\Delta T = 102,3$ °С. Эта величина переохлаждения еще раз подтверждает, что наблюдаемая структура – троостит. В пределах одной перлитной колонии величина L колеблется в довольно широких пределах, однако час-

тотная кривая распределения такова, что 75 % пластинок имеет толщину, отклоняющуюся от средней, наиболее вероятной, не более чем на 10–12 %, так что величину L для данного ΔT можно принять постоянной, тем более, что при небольшом изменении ΔT она изменяется весьма значительно.

При анализе температурной зависимости доли «смоченных» границ (см. Рис. 14) установлено, что легирование малоуглеродистых сталей приводит к росту доли границ в феррите, полностью «смоченных» аустенитом. В нелегированных сталях с увеличением температуры отжига доля полностью «смоченных» границ растет от 10 до 55 %. В легированных сталях доля полностью «смоченных» границ с ростом температуры не меняется и близка к 90 %. Полученные данные показывают, что легирование гамма-стабилизаторами (Mn, Cu) вызвало понижение температуры эвтектоидного превращения в низколегированных сталях.

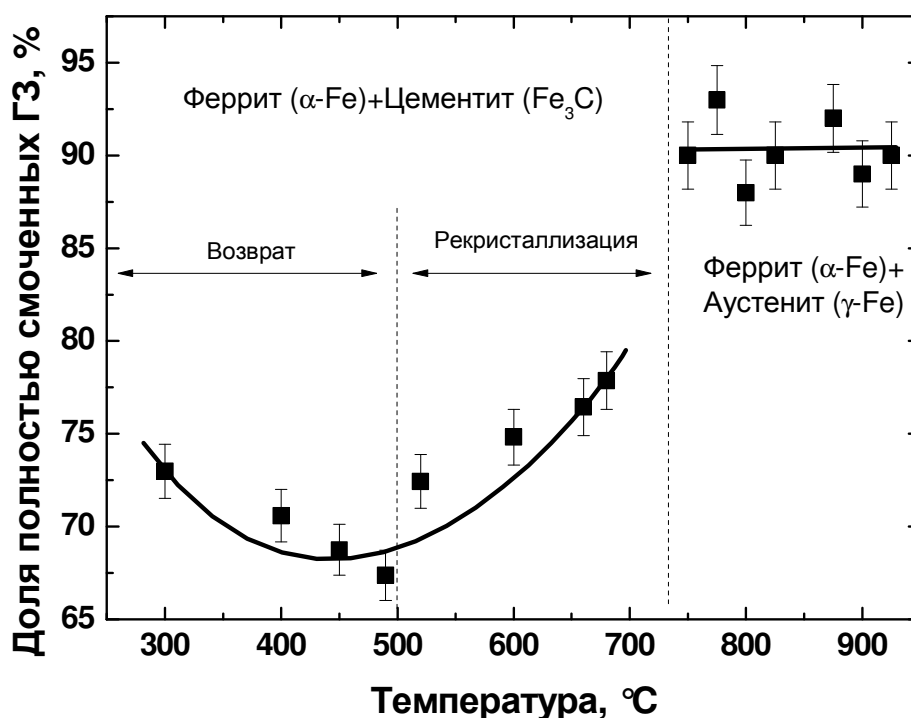


Рис. 14 - Доля границ феррита, «смоченных» второй фазой

При исследовании фазовых переходов в области $\alpha\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$ установлено, что увеличение температуры возврата ведет к снижению доли полностью «смоченных» границ от 72 % при 300 °C до 61 % при 520 °C. Дальнейшее увеличение температуры отжига (с началом процессов первичной рекристаллизации) ведет к увеличению доли полностью «смоченных» границ до 80 % при 680 °C (см. Рис. 14).

Рисунок 14 показывает, что если матрица (феррит) остается неизменной, а «смачивающая» фаза изменяется (аустенит сменяется цементитом при понижении температуры), то доля полностью «смоченных» границ скачкообразно падает.

К сожалению, сделать заключение о влиянии магнитного перехода на переход от неполного к полному «смачиванию» второй твердой фазой в системе Fe–C не представляет

ся возможным. Это объясняется тем, что температура перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние зерен феррита лежит близко к температуре эвтектоидного превращения. Предположительно, температура магнитного перехода понижена легирующими компонентами. Так например, хорошо известно, что легирование марганцем и медью приводит к понижению температуры магнитного перехода. Поэтому можно заключить, что в данной работе рассматривалось «смачивание» ферритных зерен в парамагнитном состоянии в двухфазной области «феррит+аустенит», и в ферромагнитном состоянии в двухфазной области «феррит+цементит». Таким образом, при разном магнитном состоянии феррита границы зерен в нем «смачивают» разные фазы.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа микроструктур сплавов после отжига построены температурные зависимости доли ГЗ, полностью смоченных жидкой фазой в системе Nd–Fe–B и второй твердой фазой в системах Zr–Nb, Co–Cu, Fe–Cr, Fe–C. При изучении смачивания ГЗ в сплавах Nd–Fe–B и Zr–Nb наблюдается классическая монотонно возрастающая температурная зависимость доли полностью смоченных ГЗ, тогда как в сплавах Co–Cu, Fe–Cr, Fe–C обнаружено отклонение от классического поведения в виде немонотонных температурных зависимостей.
2. Определены максимальная и минимальная температуры перехода к полному смачиванию ГЗ второй фазой в системах Nd–Fe–B и Co–Cu. Определена температура начала фазового перехода «смачивания» второй твердой фазой в системе Zr–Nb.
3. Установлено, что в исследованных сплавах Nd–Fe–B и Zr–Nb (без перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние в объеме) наблюдаются монотонные температурные зависимости доли смоченных границ зерен.
4. Установлено, что в системах с переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние в объеме наблюдаются немонотонные температурные зависимости доли «смоченных» границ и контактного угла. Доля полностью «смоченных» границ падает с понижением температуры ниже точки Кюри.
5. Когда энергия двух границ раздела фаз становится меньше энергии границы зерен при понижении температуры, то переход от неполного «смачивания» границ зерен второй твердой фазой к полному тоже происходит при понижении температуры.
6. Влияние ферромагнетизма на «смачиваемость» ГЗ связано с появлением дополнительного слагаемого в избыточной свободной энергии «смачивающей» прослойки. Это слагаемое обусловлено избыточной свободной энергией магнитного поля, заключенного внутри прослойки.

ПУБЛИКАЦИИ

По результатам выполненных исследований опубликованы 11 тезисов докладов и следующие статьи в ведущих рецензируемых журналах:

1. Б.Б. Страумал, И. Манна, А.Л. Петелин, **Ю.О. Кучеев**, А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, С.В. Добаткин, А.Б.Страумал. *Полное и неполное твердофазное смачивание границ*

- зерен в сталях // "Актуальные проблемы прочности" М.М. Криштал и др. (ред.) Тольяттинский госуниверситет, Тольятти.- 2009.- С. 205.
2. Б.Б. Страумал, И. Манна, А.О. Родин, **Ю.О. Кучеев**, А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, С.В. Добаткин, В.Г. Сурсаева. *Зернограничные преципитаты при полном и неполном твердофазном смачивании границ зерен в сталях* // Международный симпозиум "Перспективные материалы и технологии", НАН Беларуси, Витебск, Беларусь.- 2009.- С. 181.
 3. B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, **Yu.O. Kucheyev**, B. Baretzky. *Contact angles by the solid-phase grain boundary wetting (coverage) in the Co–Cu system* // J. Mater. Sci.- 2010.- № 45.- С. 4271–4275, DOI: 10.1007/s10853-010-4377-8.
 4. B.B. Straumal, **Yu.O. Kucheev**, I. L. Yatskovskaya, I. V. Mogilnikova, G. Schütz, A.N. Nekrasov, B. Baretzky. *Grain Boundary Wetting in the NdFeB-based Hard Magnetic Alloys* // Journal of Adhesion Science and Technology.- 2012.- Vol. 26.- DOI: 10.1163/016942411X567015.
 5. B.B. Straumal, A.S. Gornakova, **Y.O. Kucheev**, B. Baretzky, A.N. Nekrasov. *Grain Boundary Wetting by a Second Solid Phase in the Zr–Nb Alloys* // Journal of Materials Engineering and Performance.- 2012.- DOI: 10.1007/s11665-012-0158-7.
 6. B.B. Straumal, **Y.O. Kucheev**, L.I. Efron, A.L. Petelin, J. D. Majumdar, I. Manna. *Complete and Incomplete Wetting of Ferrite Grain Boundaries by Austenite in the Low-Alloyed Ferritic Steel* // Journal of Materials Engineering and Performance.- 2012.- DOI: 10.1007/s11665-012-0130-6.