

На правах рукописи

Страумал Александр Борисович

**Полное, неполное и псевдонеполное смачивание границ
зерен твердой и жидкой фазой**

Специальность 01.04.07
Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.ф.м.н., доцент НИТУ «МИСиС»
Родин Алексей Олегович

Содержание

Введение.....	5
Глава 1 Аналитический обзор литературы.....	10
1.1 Поверхности и их энергии	10
1.2 Макроскопическое смачивание гладкой твердой подложки жидкостью ...	11
1.3 Контактные углы вблизи линий тройного стыка: взаимодействие между поверхностями раздела.....	14
1.4 Смачивание на неограниченной изотропной подложке	15
1.5 Равновесная форма кристалла	17
1.6 Зернограничный фазовый переход смачивания	18
1.7 Твердофазное смачивание	22
1.7.1 Почему не должно быть контактного угла между твердым кристаллом и твердой подложкой, на которой он лежит?	23
1.7.2 Влияние момента силы на равновесное состояние смачивания	24
1.7.3 Твердофазное смачивание в поликристалле	25
1.8 Псевдонеполное смачивание	27
1.8.1 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах для постоянных магнитов на основе системы Nd–Fe–B	31
1.8.2 Псевдонеполное смачивание границ зерен в твердых сплавах WC–Co	34
1.8.3 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах Al–Zn	35
1.9 Обратимое смачивание и растекание	36
1.10 Интенсивная пластическая деформация	36
1.11 Взаимосвязь энергии границы зерна и смачивания	38
1.12 Постановка задач исследования.....	43
Глава 2 Материалы и методики исследования.....	48
2.1 Материалы исследований	48
2.1.1 Твердофазное смачивание на границах зерен.....	48
2.1.2 Псевдонеполное смачивание на границах зерен	51
2.1.3 Взаимосвязь жидкофазного смачивания границ зерен и их энергетического спектра в поликристалле	54

2.2 Экспериментальные методы.....	55
2.2.1 Деформация КВД	55
2.2.2 Металлографическая подготовка образцов	56
2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	57
2.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	60
2.2.5 Определение степени завершенности фазового перехода смачивание.....	61
Глава 3 Особенности твердофазного смачивания на границах зерен на примере систем Zr–Nb, Al–Mg, и Cu–In	63
3.1 Фазовые переходы «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Al–Mg.....	63
3.2 Фазовые переходы «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Zr–Nb.....	65
3.3 Фазовые переходы «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In	68
3.4 Выводы по главе	71
Глава 4 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах Al–Zn, Nd–Fe–В и WC–Co	73
4.1 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах для постоянных магнитов на основе системы Nd–Fe–В	73
4.2 Псевдонеполное смачивание границ зерен в твердых сплавах WC–Co	76
4.3 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах Al–Zn	80
4.4 Выводы по Главе.....	84
Глава 5 Взаимосвязь между смачиванием границ зерен и их энергетическим спектром в поликристалле	86
5.1 Влияние кристаллографической ориентировки границы зерна на температуру фазового перехода смачивание в системе Cu–In.....	86
5.2 Корреляция между жидкофазным и твердофазным смачиванием в системе Cu–In	95
5.3 Выводы по Главе.....	97

Заключение	99
Публикации по теме диссертации	99
Список литератур	101

Введение

В современном мире для развития науки и техники появилась необходимость в новых материалах с принципиально новыми свойствами. Классические материалы, такие как металлические сплавы, дерево, стёкла и сравнительно недавно появившиеся пластики, уже не всегда отвечают заявленным требованиям. Возможные пределы усовершенствования макро и микроструктурных материалов почти достигнуты.

В сложившихся обстоятельствах особенно актуальными стали несколько направлений развития науки в плане создания новых материалов. Первое направление это исследование и разработка наноматериалов. В случае наноструктурированных сплавов и нанокомпозитов важнейшую роль в формировании итоговых свойств материалов играют не свойства объемных фаз, а свойства границ раздела, таких как границы зерен и межфазные границы. Эти границы часто обладают свойствами, существенно отличающимися от объемных свойств, а количество их в наноматериалах делает их свойства определяющими для свойств всего образца.

Второе направление это так называемый «дизайн границ зерен» (“Grain boundary design”), который постулировал профессор Тадао Ватанабе. Если рассмотреть свойства материалов, то мы увидим, что с точки зрения свойств существует два полярных случая. Во-первых, когда в материале нет абсолютно ни одной границы раздела. Тогда свойства образца полностью зависят от свойств объемной фазы. Во втором же случае в образце присутствует столько границ раздела, сколько этот материал может сохранять без спонтанной рекристаллизации при заданной температуре. Тогда свойства в наибольшей степени зависят от свойств границ раздела. Все остальные материалы находятся как бы между этими полярными случаями. Если постепенно двигаться от монокристалла в сторону наноматериала, увеличивая концентрацию границ раздела, то определяющая функция объема зерна в плане формирования макро-свойств всего образца будет постепенно переходить к границам раздела. Таким образом, суть данного направления заключается в том, что разрабатывать новые материалы необходимо, зная заранее свойства границ раздела и создавая нужные концентрации и конфигурации тех или иных границ раздела для достижения заданных свойств материала.

В данном направлении сразу можно выделить два краеугольных камня. Первый – это необходимость обладания знаниями о свойствах того или другого типа границ раздела в той или иной её конфигурации. Не зная, к чему мы стремимся в создаваемом материале, невозможно понять, что нужно делать для создания этого материала. Второе – это необходимость обладания знаниями о способах влияния на концентрацию и конфигурацию границ раздела для того, чтобы уже непосредственно влиять на разрабатываемый материал.

Однако без обширных знаний из первой области невозможно даже приблизиться к началу освоения второй области.

Для развития «дизайна границ зерен» очень хорошо подходит исследование такого поверхностного эффекта как зернограничный фазовый переход смачивания. Как понятно из названия данного эффекта он тесно связан с поверхностями раздела, их конфигурациями и их энергиями. Суть фазового перехода смачивания заключается в смещении равновесия между поверхностями раздела, сходящимися в тройном стыке, в результате повышения или понижения температуры и, следовательно, изменения значения энергий поверхностного натяжения у поверхностей раздела. А так как свойства границ раздела зависят от структуры этих границ, а значит и энергии, то эффект зернограничного фазового перехода смачивания дает прямую связь между свойствами границ раздела и величиной температуры смачивания данной границы раздела, которая легко измерима.

Таким образом, для развития направления «дизайна границ зерен» можно исследовать зернограничный фазовый переход смачивания:

- Исследование жидкофазного и твердофазного смачивания в различных системах даст информацию о температурных интервалах смачивания, а, следовательно, о том, как та или иная примесь влияет на энергетический спектр границ зерен в поликристаллическом материале.

- Углубленные исследования всех возможных стадий смачивания даст представления обо всех возможных энергетических конфигурациях границ зерен. В свою очередь это сделает последующие исследования по анализу состояний смачивания в других системах более точным и расширит предсказательную функцию теории смачивания.

- При использовании современных методов исследования, таких как дифракция обратно отраженных электронов, можно напрямую связать температуру смачивания с кристаллографической структурой той или иной границы зерна.

- Произвести корреляцию между спектрами встречающихся границ зерен при высоких и при низких температурах после установления равновесного состояния для проверки наличия связи между существованием твердофазного смачивания и жидкофазного смачивания в одних и тех же системах.

Таким образом, исследование зернограничного фазового перехода смачивания является одним из самых перспективных направлений в развитии создания новых материалов.

Цель работы – экспериментально показать существование фазового перехода псевдонеполного смачивания на границах зерен в случаях жидкофазного и твердофазного смачивания, изучить твердофазное смачивание в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In и установить сходство/различие (явлений жидкофазного и твердофазного смачивания и их корреляции с

кристаллографическими характеристиками ГЗ) структур жидкофазного и твердофазного смачивания по кристаллографическим характеристикам границ зерен.

Научная новизна:

1. Впервые экспериментально подтверждено существование псевдонеполного смачивания на границах зерен при их смачивании жидкой (Nd–Fe–B, WC–Co) и второй твёрдой (Al–Zn) фазами.

2. Установлены температурные интервалы зернограничного фазового перехода смачивания второй твердой фазой в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. В системе Al–Mg смачивание начинается при температуре $T_{wsmin} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, а выше $T_{wsmax} = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ все ГЗ Al/ Al полностью смочены. В системе Zr–Nb полное смачивание ГЗ не наступает. В сплавах Cu–In наблюдается двойной (реверсивный) фазовый переход смачивания с температурами начала прямого и обратного смачивания $T_w = 370^{\circ}\text{C}$ и $T_{dw} = 520^{\circ}\text{C}$.

3. Экспериментально установлена корреляция между температурами смачивания отдельных типов границ зерен и энергетическим спектром границ зерен в поликристалле на примере системы Cu–In. Спектр встречающихся границ очень схож при всех изученных температурах (при условии достижения стационарного состояния при заданной температуре).

Практическая значимость:

Экспериментальные данные о протекании зернограничного фазового перехода смачивания позволяет анализировать характер формирования структуры материалов и предсказывать в дальнейшем свойства двухфазных структур. Зная механические и физические свойства той или иной структуры в зависимости от доли смоченных границ, можно управлять формированием заданных свойств материалов, подбирая различные последовательности термо-и/или механической обработки.

Особую важность имеет исследование твердофазного смачивания, так как оно протекает в температурных интервалах, которые соответствуют рабочим температурам многих деталей и механизмов. Знание процессов, протекающих в двухфазных поликристаллах с разной долей смоченных границ и разной топологией ансамбля зернограничных прослоек второй фазы, а также характера изменения механических свойств, позволяет своевременно производить замену деталей еще до их разрушения или улучшить их прочностные свойства и долговечность с помощью легирования.

Исследование псевдонеполного смачивания имеет особую важность для практического применения. До недавних пор это явление оставалось неизвестным из-за трудности его наблюдения. Наличие данного зернограничного фазового перехода объясняет множество

непонятных ранее явлений и процессов. В частности, стали понятны причины высокой пластичности ультрамелкозернистых сплавов Al–Zn при комнатной температуре, высокие прочность и пластичность твердых сплавов WC–Co при кажущемся неполном смачивании твердых зерен карбида вольфрама мягкой кобальтовой матрицей, а также уникальные магнитные свойства сплавов Nd–Fe–B для постоянных магнитов, которые обеспечиваются прослойками неодима толщиной в несколько нанометров между зернами фазы Nd₂Fe₁₄B.

Объяснение взаимной связи энергетического спектра встречающихся в поликристаллических образцах границ зерен и температур их смачивания – очередной важный шаг в развитии одного из передовых способов формирования новых материалов под названием «дизайн границ зерен» (Grain Boundary Design), предложенного в 1990-х гг. Уже тогда было впервые отмечено, что многие новые материалы принципиально не отличаются по составу от старых, давно используемых материалов, а все отличия в революционных новых свойствах определяются параметрами внутренних поверхностях раздела (в частности – границ зерен). Это означает, что, зная свойства границ зерен, причины появления тех или иных границ в интересующей системе и умея нужным образом влиять на структуру ансамблей границ, можно заранее спроектировать новый материал с необходимыми свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Наличие эффекта псевдонеполного смачивания на границах зерен в системах Nd–Fe–B, WC–Co и Al–Zn и его связь с полным и неполным смачиванием ГЗ.
2. Фазовый переход твердофазного смачивания в системах: Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.
3. Данные о спектре энергий границ, встречающихся в модельной системе Cu–In, и корреляции энергий с кристаллографическими параметрами и температурами смачивания. Корреляция результатов по жидкофазному смачиванию с данными о твердофазном смачивании в этой же системе.

Результаты диссертационной работы были получены в ходе выполнения работ поддержанных грантами № 08-08-90105, № 15-03-01127 и № 15-53-06008 Российского фонда фундаментальных исследований, а также стипендией по программе Erasmus Mundus Action 2 Европейского Союза и программой развития НИТУ «МИСиС».

Вклад автора. Соискатель лично занимался постановкой и реализацией экспериментов: выполнены отжиги при всех перечисленных температурах, последующая металлографическая подготовка образцов перед измерениями, а так же исследования с помощью электронного микроскопа. Соискатель лично проводил обработку и анализ полученных данных и участвовал

в обсуждении и формировании итоговых выводов по результатам работы. Он также лично подготавливал научные публикации и представлял результаты работы на научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: III International Conference on Colloid Chemistry and Physico-chemical Mechanics ICCPCM'08 (2008, Москва), 48 и 49 Международные конференции «Актуальные проблемы прочности» (2009, Тольятти и 2010, Киев, Украина), International conference on Grain Boundary Diffusion, Stresses and Segregation DSS-2010 (2010, Москва), VII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» MPFP – 2013 (2013, Тамбов), European Congress on Advanced Materials and Processes EUROMAT 2013 (2013, Sevilla, Spain), XXI Петербургских чтений по проблемам прочности (2014, Санкт-Петербург), XIV and XV International Conferences on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (2013, Sithonia, Chalkidiki, Greece, 2016, Moscow), V, VII и IX Международные конференции "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (2008, 2012, 2016, Черноголовка), 8th and 10th International Conferences on Diffusion in Materials (2011, Dijon, Bourgogne, France, 2017 Haifa, Israel), 7th International conference "Diffusion fundamentals" (2017, Moscow).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 публикаций в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 186 наименования, изложена на 114 страницах и содержит 61 рисунок и 1 таблицу.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

О существовании процесса смачивания было известно с древнейших времен, однако, только в XX веке Кан [1], Эбнер и Саам [2] впервые сформулировали, что процесс смачивания – это поверхностный фазовый переход. Смачиваемость поверхности твердого тела жидкостью – важный технологический параметр для таких процессов как пайка и сварка [3–8], кристаллизация [9–11] и обработка поверхности композитов [12–16]. В то время как смачивание является мерой «энергии» поверхностей раздела между объемными фазами и, таким образом, величиной, связанной с равновесной термодинамикой, степень, с которой жидкость распространяется в областях контакта с твердым телом, настолько же важна для технологических процессов [17–19]. В основном смачивание зависит от химического состава и атомной структуры объемных фаз и самой поверхности раздела между ними. В то время как поверхности раздела «твердое-жидкое» играют важную роль при обработке материалов, поверхности раздела «твердое-твердое» часто определяют механические и функциональные свойства материалов. Без учета необратимых процессов и деформации [20–22] именно величина поверхностной энергии «твердое-твердое» определяет номинальную энергию, необходимую для растрескивания твердых тел в местах соединения. Следовательно, измерение и, соответственно, уменьшение поверхностной энергии «твердое-твердое» создает новые возможности по оптимизации механических свойств в деле инженерии новых материалов, основанные на фундаментальных научных представлениях о поверхностях раздела [23, 24]. Проблемами физико-химии поверхностно активных веществ занимались Ребиндер П.А. [25] и Попель С.И. [26, 27].

1.1 Поверхности и их энергии

Понятие «поверхность раздела» будет использоваться ниже в обобщенном смысле, чтобы описывать слой материала, разделяющий две отличные друг от друга объемные фазы. Обычно поверхность раздела можно представить в виде тонкого слоя вещества, в котором характеристики, определяющие различие объемных фаз, изменяются от одной фазы к другой, или же её можно заменить математической плоскостью. Это общее определение понятия поверхности раздела естественным образом включает в себя поверхность твердого вещества в контакте с газовой фазой и границу между двумя зернами одной фазы, но с разной ориентировкой кристаллической решетки (граница зерна). Термин «поверхность» зарезервирован для множества поверхностей раздела между конденсированными фазами и

равновесным паром. Как теперь хорошо известно, если хотя бы одна из двух фаз, разделенных поверхностью раздела, кристаллическая, то тогда энергия γ этой поверхности раздела может быть анизотропной. Иными словами, значение энергии может зависеть от кристаллографической ориентировки поверхности раздела по отношению к кристаллической структуре самой фазы и от разориентировки граничащих фаз, если они обе кристаллические. Для облегчения представления мы начнем с рассмотрения простейших случаев смачивания и будем продвигаться к более сложным системам. С точки зрения Термодинамики мы придерживаемся подхода Гуггенгейма к определению положения поверхности раздела.

1.2 Макроскопическое смачивание гладкой твердой подложки жидкостью

Феномен смачивания связан с взаимодействием между тремя отдельными объемами, которые смыкаются на трех поверхностях раздела и встречаются на линии тройного стыка. Юнговский контактный угол θ_Y смачивающей фазы на твердой подложке (или на смоченной фазе) связан с поверхностными энергиями при помощи уравнения Юнга, написанного в данном случае для жидкой смачивающей фазы (L) на твердой подложке (S) в газовой фазе (V):

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (1.1)$$

где γ_{ij} – энергии трех поверхностей раздела ij , а i и j – фазы, существующие в равновесии на этих поверхностях. Соответственно, в равновесии по углу θ_Y можно судить о значениях относительных поверхностных энергий системы.

Уравнение (1.1) соответствует векторному равновесию, получаемому представлением всех энергий трех поверхностей раздела, сходящихся в точке тройного стыка, в качестве проекций векторов поверхностного натяжения на плоскую поверхность твердой фазы (см. Рис. 1.2а) [28].

На макроскопическом уровне жидкость на плоской горизонтальной поверхности твердого тела (или подложке) принимает форму, в общем случае описываемую как сидячая капля (см. Рис. 1.2а). Контактный угол θ_Y в тройном стыке «твердо-жидкое-газ» необходимо измерять в плоскости, перпендикулярной как к подложке, так и к линии тройного стыка.

Под воздействием гравитации форма капли изменяется в результате достижения равновесия противодействующих сил. С одной стороны на каплю действует капиллярное давление, под действием которого она стремится принять сферическую форму. С другой стороны на неё действует гидростатическое давление, стремящееся распределить всю жидкость ровным слоем по поверхности твердого тела.

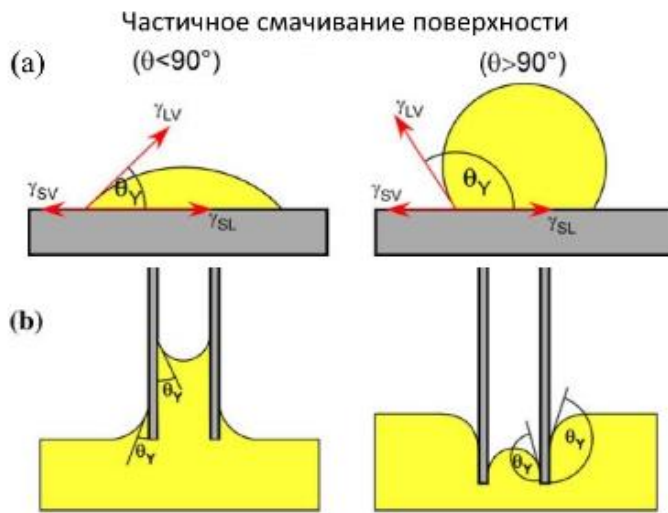


Рисунок 1.2 – Пример сидячей капли (а) и капиллярного эффекта (б) подъема воды и вдавливания ртути на одинаковых стеклянных поверхностях. Показаны Юнговский или равновесный контактный угол и энергии поверхностей раздела. Контактный угол для заданной трехфазной системы не изменяется с изменением макроскопической формы твердого тела.

Однако равновесный контактный угол θ_Y не изменяется под действием гравитации. Капиллярная длина L_c – это характеристическая мера длины для поверхности жидкости, подверженной обоим давлениям:

$$L_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\Delta \rho g}}, \quad (1.2)$$

где $\Delta \rho$ – это разность плотности между двумя сосуществующими на поверхности жидкостями, а g – ускорение свободного падения. Если радиус капли меньше, чем L_c , то она сохранит сферическую форму, тогда как капли большего размера будут становиться плоскими.

Для любой заданной системы «твердое-жидкое-газ» Юнговский контактный угол не зависит от макроскопической формы твердого вещества, пока твердое вещество обладает только плавными изгибами. Например, если твердое вещество имеет форму маленькой вертикальной трубки, то контактный угол внутри и снаружи трубки идентичен θ_Y сидячей капли той же жидкости на плоской подложке того же твердого вещества. Если $\theta_Y < 90^\circ$ ($> 90^\circ$), тогда жидкость внутри трубки будет подниматься (или вдавливаться) как показано на Рис. 1.2b, это феномен капиллярного поднятия и вдавливания. Высота подъема определяется значением контактного угла на внутренней поверхности цилиндра, значением капиллярной длины L_c , а также разницей кривизны поверхности жидкости внутри и снаружи трубки (разница кривизны поверхности поддерживает гидростатическое давление, созданное капиллярным поднятием см. Рис. 1.16). Случаи для смачивания поверхностей с шероховатостью будут рассмотрены позднее. Итак, высота поднятия жидкости в трубке зависит от баланса между капиллярными силами и гидростатическим давлением.

Кроме величины θ_Y для сравнения относительных энергий поверхностей раздела заданных систем часто используют величину термодинамической работы адгезии W_{ad} . Эта величина равна работе, нормированной на площадь, необходимой для разделения поверхности

раздела с энергией γ_{SL} , на две уравновешенные (то есть, не только разделенные, но и измененные из-за адсорбции и перестроения) поверхности с энергиями γ_{SV} и γ_{LV} :

$$W_{ad} = (\gamma_{LV} + \gamma_{SV}) - \gamma_{SL}. \quad (1.3)$$

Важно понимать различие между термодинамической работой адгезии и работой разделения. Работа разделения часто используется при анализе растрескивания или при компьютерном моделировании на атомном уровне для того, чтобы описывать разницу в энергиях между равновесной поверхностью раздела и двумя вновь образовавшимися поверхностями непосредственно после того, как поверхность раздела была разделена (то есть до того, как новые поверхности достигли равновесного состояния). Работа разделения больше, чем работа адгезии, так как поверхностная энергия минимальна при равновесии. Если все поверхности раздела изотропны, то комбинируя уравнение (1.3), Юнговским уравнением (1.1), работу адгезии W_{ad} можно выразить, как зависимость от контактного угла (уравнение Юнга-Дюпре):

$$W_{ad} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta), \quad (1.4)$$

которое выражает W_{ad} через две экспериментально измеримые величины в системе твердое-жидкое-газ: γ_{LV} и θ_Y . В принципе, контактные углы могут иметь любые значения в пределах от 0° до 180° . Материаловеды, работающие с неорганическими материалами при высоких температурах, привыкли разделять системы на «хорошо смачивающиеся», когда $\theta_Y < 90^\circ$, и «плохо смачивающиеся», когда $\theta_Y > 90^\circ$. Эта терминология связана со способностью жидкости самопроизвольно подниматься внутри идеально вертикального капилляра, когда $\theta_Y < 90^\circ$. Для изотропной системы, состоящей из капли жидкости, заключенной между двумя плоскими параллельными пластинами, капиллярная сила между пластинами отрицательна (то есть притягивает их друг к другу) только при $\theta_Y < 90^\circ$. При $\theta_Y > 90^\circ$ капиллярная сила имеет обратный знак, а при нулевой капиллярной силе толщина разделяющей пластины жидкости не изменяется. В данной работе для описания случаев смачивания с контактным углом между 0° и 180° будет использоваться термин «частичное смачивание» (см. Рис. 1.1).

Иногда, (например, в химии органических веществ) вместо «частичного смачивания» используют термин «несмачивание», а «смачивание» относится только к системам с нулевым контактным углом соответственно. Чтобы избежать недопонимания, при описании смачивания с нулевым контактным углом будут использованы термины «полное смачивание» или «идеальное смачивание», и термины «несмоченный» или «отсутствие смачивания» в случае, если контактный угол равен 180° . Таким образом, «частичное смачивание» наблюдается между «полным смачиванием» и «отсутствием смачивания».

Наличие непрерывающегося слоя (прослойки) на поверхности раздела не обязательно означает, что происходит полное смачивание. Такие слои могут быть не полностью самостоятельными уравновешенными фазами, а скорее поверхностными слоями, которые уменьшают суммарную свободную энергию системы локальным изменением структуры, плотности и/или химического состава. В англоязычной литературе этому феномену с недавних пор дали название «complexions», тогда как в русскоязычной литературе называют по-разному: поверхностный слой, приповерхностный слой, зернограничный слой, зернограничная фаза, двумерная фаза, «фазочка». Мы будем использовать термины «поверхностная фаза» в случае поверхности раздела между двумя разными фазами и «зернограничная фаза» в случае поверхности раздела двух зерен одной фазы. Для наступления полного смачивания поверхностный слой должен быть равновесной объемной фазой, сосуществующей в контакте с разделяемыми ей фазами или зернами одной фазы. Таким образом, необходимо чтобы смачивающая фаза соответствовала одной из фаз на фазовой диаграмме, находящейся в равновесии с другими фазами при данной температуре и данном химическом составе.

Когда $\theta_Y = 180^\circ$, то смачивание полностью отсутствует. В таком случае, газовая фаза полностью «смачивает» твердую поверхность при сосуществующей жидкой фазе. Кажущийся контактный угол может иметь значения близкие к 180° в случае, если морфология поверхности твердого вещества была специально создана таким образом, чтобы максимально уменьшить реальный контакт между жидкой фазой и всей поверхностью твердого тела. Этот феномен «супер-гидрофобности» [29], изначально называвшийся «композитное смачивание» [30], а с недавних пор переименованный в «эффект лотоса».

1.3 Контактные углы вблизи линий тройного стыка: взаимодействие между поверхностями раздела

Вблизи тройного стыка расстояние между поверхностями раздела становится очень малым, что может приводить к взаимодействиям между ними. Эти взаимодействия возникают из-за конечной толщины поверхностей раздела, как будет описано ниже, и в свою очередь могут создавать локальные искривления жидкой поверхности, которая может быть смещена либо в сторону поверхности твердое/газ, либо в сторону поверхности твердое/жидкое, как изображено на Рис. 1.3.1. Если эти искривления привязаны к линии тройного стыка, то они могут производить избыточные энергии порядка 10^{-9} Дж/м (см. для примера [31, 32]). В результате, основываясь на данных об этих искажениях, контактный угол, определяющийся по равновесию

макроскопических поверхностных энергий, никогда не должен измеряться слишком близко от линии тройного стыка. Как уже упоминалось, лучшим способом по измерению макроскопического контактного угла является нахождение подходящей функции для описания формы поверхности жидкости и усечение формы данной функции плоскостью подложки.

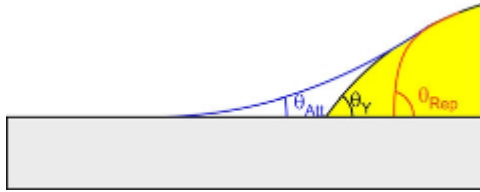


Рисунок 1.3.1 – Схема отклонения положения поверхности жидкой сидячей капли в тройном стыке под влиянием притягивающих взаимодействий двух близких поверхностей раздела с образованием кажущегося (θ_{Att}) контактного угла и под влиянием отталкивающих взаимодействий поверхностей раздела с образованием кажущегося контактного угла (θ_{Rep}) стремящегося к 90° .

1.4 Смачивание на неограниченной изотропной подложке

Смачивание деформируемых подложек, например жидкостей, показанное на Рис. 1.4.1, характеризуется двугранным углом φ внутри линзообразной капли частично смачивающей фазы. В случае трехфазной системы жидкое 1 (L1) – жидкое 2 (L2) – газ (V), в которой все поверхностные энергии изотропны, двугранный угол связан с поверхностными энергиями уравнением Неймана:

$$\frac{\gamma_{L1V}}{\sin \beta} = \frac{\gamma_{L1L2}}{\sin \alpha} = \frac{\gamma_{L2V}}{\sin \varphi} \quad (1.5)$$

Равновесная форма ограниченной фазы соответствует минимуму суммарной поверхностной энергии, которая является суммой каждой поверхностной энергии, умноженной на её площадь. Для того, чтобы минимизировать суммарную поверхностную энергию, поверхность раздела между L1 и L2 и внешняя поверхность смачивающей фазы L1 принимают форму сферических чашечек. Схема на Рис. 1.4.1 действительна в случае отсутствия плавучести и для изотропных поверхностей; с плавучестью поверхность L2V была бы изогнутой. Когда поверхность L2V плоская, значения энергетически нормированной кривизны поверхностей L1V и L1L2 на обеих сторонах линзы L1 должны быть равны: $\gamma_{L1V}/R_{L1V} = \gamma_{L1L2}/R_{L1L2}$. Для случая,

описанного на Рис. 1.4.1, следует уточнить, что «кажущийся контактный угол» выше уровня плоской поверхности подложки не может быть связан с энергией поверхности раздела через уравнение (1.1).

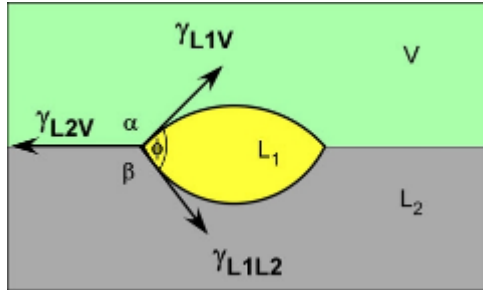


Рисунок 1.4.1 – Смачивание на деформируемой поверхности и результирующая линзообразная капля с двугранным углом ϕ

Изотропная частица, внедренная на внутреннюю поверхность раздела, также может принимать линзообразную форму, и смачивание может быть characterized по двугранному углу ϕ при вершине в точке тройного стыка. Двугранный угол может быть также использован для описания равновесного угла раскрытия канавки на поверхности при термическом травлении, сформированной пересечением поверхности образца и границы зерна (или межфазной границы раздела) (смотри Рис. 1.4.2). Кинетику роста канавок термического травления хорошо описывает теория Маллинса. Двугранный угол, показанный на Рис. 1.4.2а, связывает поверхностные энергии поверхностей по обе стороны канавки, γ_1 и γ_2 , и энергию границы γ_{12} зерна через уравнение Неймана (Ур. 1.5). Это состояние может быть также выражено через решение уравнения векторного равновесия в горизонтальном и вертикальном направлении:

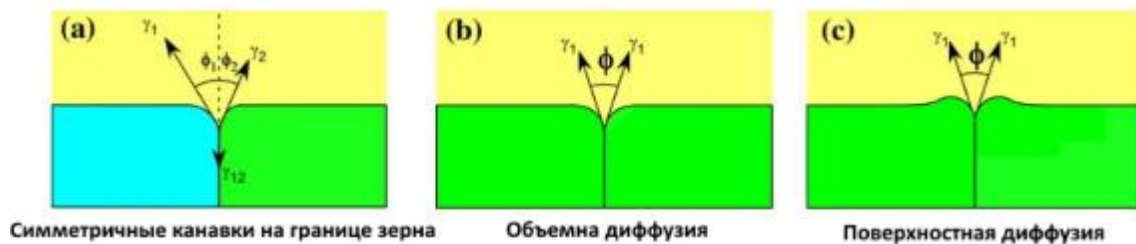


Рисунок 1.4.2 – Смачивание и канавки на внутренних поверхностях раздела: **а** общий случай, **б** и **с** классические схемы симметричной канавки на границе зерна уравновешенной по двум разным механизмам диффузии в твердом теле [33, 34]

$$\begin{aligned}
 \gamma_1 \cos \varphi_1 + \gamma_2 \cos \varphi_2 &= \gamma_{12} \\
 \gamma_1 \sin \varphi_1 &= \gamma_2 \sin \varphi_2 \\
 \varphi_1 + \varphi_2 &= \phi
 \end{aligned}
 \tag{1.6}$$

Более часто двухгранный угол встречается на границах зерен, описываемых Ур. (1.7) с условием симметричности формы канавки (где $\gamma_{i1} = \gamma_{i2} = \gamma_i$) (Рис. 1.3.2b, c).

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma_{12}}{2\gamma_i} \quad (1.7)$$

Стоит заметить, что форма поверхностей вокруг канавки кинетическая [33], но при этом угол при вершине канавки равновесный.

1.5 Равновесная форма кристалла

Равновесная форма кристалла (РФК), или форма Вульфа, удобно демонстрировать на уравновешенном в газовой фазе кристалле (смотри Рис. 1.5.1). РФК может быть получена из построения полярного графика ориентационной зависимости поверхностной энергии (γ/\hat{n}), так называемого графика Вульфа [35] (где \hat{n} — единичный вектор нормали к поверхности). РФК выпуклая и удобно центрована вокруг некоторой точки, называемой точкой Вульфа. Она может обладать фасетками (атомно плоскими поверхностями заданных ориентировок) и искривленными поверхностями (атомно шероховатыми ориентировками). Фасетки возникают в точках, соответствующих перегибам γ -графика. Чем глубже перегиб, тем меньше поверхностная энергия в данной ориентировке и тем больше будет площадь соответствующей фасетки в РФК. Все ориентировки, существующие в РФК, стабильные. Все ориентировки будут стабильными в случае РФК с фасетками и искривленными поверхностями, если они соединяются по касательной, то есть без ребра в месте контакта (смотри Рис. 1.5.1b). Если на РФК появляется острый (прерывающийся в ориентировке) переход, то некоторые ориентировки будут отсутствовать и, следовательно, окажутся нестабильными (смотри Рис. 1.5.1c) [36]. Например, гранецентрированный кристалл с РФК в виде кубооктаэдра состоит только из фасеток $\{111\}$ и $\{100\}$, это будут единственные две стабильные ориентировки. У нестабильных ориентировок есть некоторая виртуальная поверхностная энергия, которая не может быть измерена экспериментально. Такие ориентировки распадаются на микро-фасетки смежных стабильных ориентировок, присутствующих в РФК (Рис. 1.5.1c). Их эффективная энергия может быть получена из РФК, как предлагал Герринг [37]:

$$\gamma = \frac{1}{a_0} \sum_i \gamma_i a_i, \quad (1.8)$$

где a_0 — площадь нестабильной плоскости, i — представляет типы стабильных фасеток, а a_i и γ_i — площадь и поверхностная энергия i -ой фасетки, соответственно (смотри Рис. 1.5.1d).

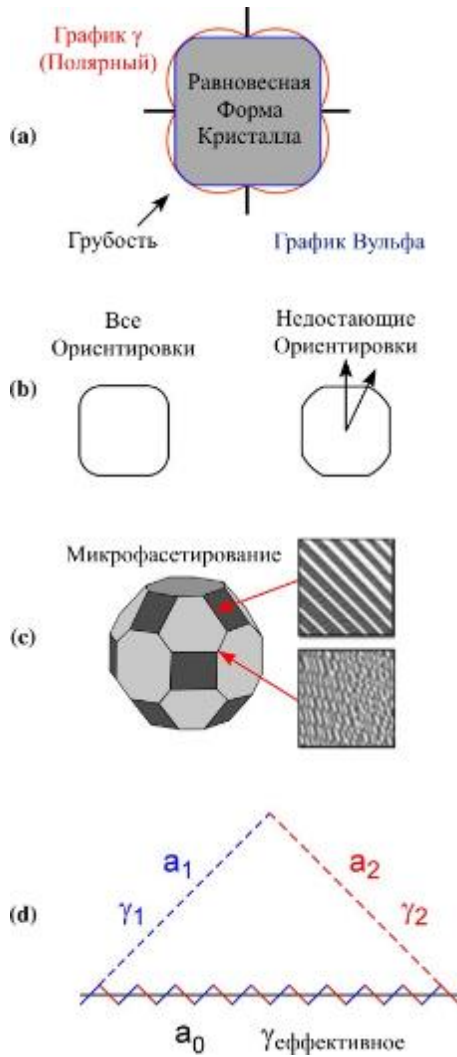


Рисунок 1.5.1 – Равновесные формы и фасетирование: **а** двумерный график и равновесная форма кристалла; **б** две двумерные равновесные формы, *левая* со всеми ориентировками, а *правая* с недостатком некоторых ориентировок, где форма имеет особенности; **с** трехмерная равновесная форма гранецентрированного кубического (ГЦК) кристалла с единственными тремя стабильными ориентировками ($\{111\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$); **д** распад нестабильной фасетки на две стабильные с энергиями γ_1 и γ_2 . В правой части картинки **с** находятся две микрофотографии, сделанные на атомном силовом микроскопе (АСМ), которые показывают примеры микро-фасетирования нестабильных ориентировок на две или три стабильные ориентировки фасеток.

1.6 Зернограничный фазовый переход смачивания

Лишь сравнительно недавно стало ясно, что переход от неполного (контактный угол $\theta > 0$, рис. 1.6.1а) к полному ($\theta = 0$, рис. 1.6.1б) смачиванию твердой подложки жидкостью представляет собой нормальный фазовый переход (фазовый переход смачивания).

После того, как Кан теоретически предсказал возможность фазовых переходов смачивания [38], их изучение (главным образом это относится к твердым подложкам и смесям жидкостей) привлекало пристальное внимание как теоретиков, так и экспериментаторов [39–41, 41]. Для жидкостей на поверхностях твердого тела был обнаружен, в частности, гистерезис, свойственный фазовым переходам I рода, и измерены значения скачка производной поверхностной энергии [42, 43]. Экспериментальных данных о явлениях смачивания на внутренних границах раздела в твердых телах (границах зерен и фаз) значительно меньше [44].

Существенное отличие состоит в том, что при смачивании внешней поверхности в равновесии находятся три фазы: твердая, жидкая и газообразная, или твердая и две жидких. При смачивании границ зерен в контакте между собой находятся только две фазы: жидкая и твердая, содержащая границу зерен (Рис. 1.6.1в, 1.6.1г).

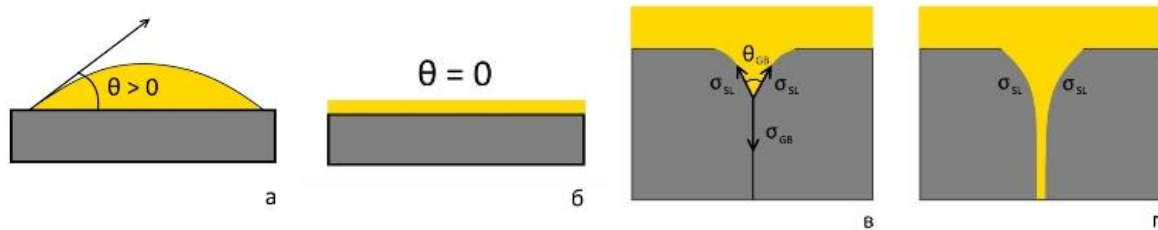


Рисунок 1.6.1 – Сравнение случаев смачивания протекающего на поверхности (а, б) и на границы зерна выходящей на поверхность (в, г).

Поэтому величина контактного угла θ_{GB} в месте выхода границы зерен на поверхность раздела твердой и жидкой фаз определяется тоже только двумя значениями поверхностных энергий (энергией границы зерен σ_{GB} и энергией межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз σ_{SL}), а не тремя, как в обычных экспериментах:

$$\sigma_{GB} = 2\sigma_{SL} \cos \frac{\theta_{GB}}{2} \quad (1.9)$$

Что же представляет собой зернограничный фазовый переход смачивания? Рассмотрим контакт между бикристаллом и жидкой фазой L . Если энергия границы зерен ниже, чем энергия двух межфазных границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$, то граница зерен не полностью смочена жидкой фазой, и контактный угол $\theta_{GB} > 0$ (Рис. 1.6.1в). Если энергия границы зерен больше, чем $2\sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой и контактный угол θ равен нулю (Рис. 1.7.1г). В этом случае граница зерен не может существовать в равновесии с жидкой фазой, и должна исчезнуть, будучи заменена прослойкой жидкой фазы.

В ряде систем переход от неполного смачивания границы зерен жидкой фазой к полному может происходить при изменении температуры. Рассмотрим зависимости энергий σ_{GB} и σ_{SL} от температуры. Обе величины понижаются с ростом температуры. Если температурные зависимости $2\sigma_{SL}(T)$ и $\sigma_{GB}(T)$ пересекаются, то при температуре их пересечения T_w происходит зернограничный фазовый переход смачивания. В этом случае контактный угол θ_{GB} в месте выхода границы зерен на поверхность раздела твердой и жидкой фаз постепенно понижается по мере повышения температуры и становится равным нулю при температуре фазового перехода смачивания T_w . При температурах выше T_w контактный угол остается равным нулю. На

объемной фазовой диаграмме при этом появляется еще одна линия, но не обычная линия объемного фазового перехода, а "зернограничная" (см. Рис. 1.5.2). Это – конода зернограничного фазового перехода смачивания при температуре T_w в двухфазной области $S+L$ на диаграмме, в которой находятся в равновесии твердая и жидкая фазы. Смысл этой линии состоит в том, что выше нее (в точке 2 на Рис. 1.5.2) граница зерен не может существовать в равновесии с жидкой фазой и должна исчезнуть. Такое "исчезновение" границы зерен при температуре T_w и есть зернограничный фазовый переход смачивания. Жидкая фаза выше T_w должна образовать слой, разделяющий отдельные твердые кристаллиты друг от друга. Коноды зернограничных фазовых переходов смачивания были экспериментально построены (по данным экспериментов на поликристаллах и одиночных границах в бикристаллах) в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In, Al–Sn–Pb, W–Ni, Al–Sn–Ga [45, 45, 45–51]. В системе Al–Sn были получены температуры смачивания для индивидуальных границ наклона $32^\circ \langle 011 \rangle \{001\}$ $T_w = 604^\circ\text{C}$ и $38,5^\circ \langle 011 \rangle \{001\}$ $T_w = 617^\circ\text{C}$ [52]. В системе Cu–In были получены температуры смачивания для индивидуальных границ наклона $141^\circ \langle 011 \rangle \{001\}$ $T_w = 930^\circ\text{C}$ и $77^\circ \langle 011 \rangle \{001\}$ $T_w = 960^\circ\text{C}$ [52]. В системе Zn–Sn [48] две границы наклона $\langle 10-10 \rangle \{1000\}$ с углами наклона в 60° и 16° имеют разные температуры смачивания $T_{\text{см1}} = 381^\circ\text{C}$ и $T_{\text{см2}} = 386,5^\circ\text{C}$ соответственно.

Логично предположить, что в двухфазной области $S+L$ на объемной фазовой диаграмме должно существовать целое семейство линий зернограничного фазового перехода смачивания для границ зерен с разной энергией. Появляются минимальная $T_{w\min}$ и максимальная $T_{w\max}$ температуры фазового перехода смачивания. Как было показано в работах на системе Al–Zn [53, 54] для жидкофазного смачивания они равны, соответственно, 440°C и 620°C (см. фазовую диаграмму на Рис. 1.6.3). Морфология поликристаллов выше $T_{w\max}$ (Рис. 1.6.4a), ниже $T_{w\min}$ (Рис. 1.6.4d) и между $T_{w\max}$ и $T_{w\min}$ принципиально отличается. Морфологией двухфазных поликристаллов можно управлять, изменяя исходную зеренную структуру поликристаллов, а также температуру и продолжительность отжига в «полужидком» состоянии.

На примере системы Cu – In была также исследована морфология поверхностного фазового перехода жидкофазное смачивание [55]. Кроме полученных данных о температурах начала ($T_{\text{нач}} = 715^\circ\text{C}$) и конца ($T_{\text{кон}} = 986^\circ\text{C}$) смачивания было явно показано, что в двухфазной области твердое/жидкое есть второй конкурирующий фактор формирования структуры смачивания и это количество второй жидкой фазы. При большом количестве второй фазы выступы жидкой фазы из тройных стыков с не нулевыми углами смачивания могут смыкаться в сплошные прослойки из-за слишком большого количества жидкой фазы. На Рис. 1.6.5 [55] показан простейший модельный случай смыкания из-за большого количества смачивающей фазы.

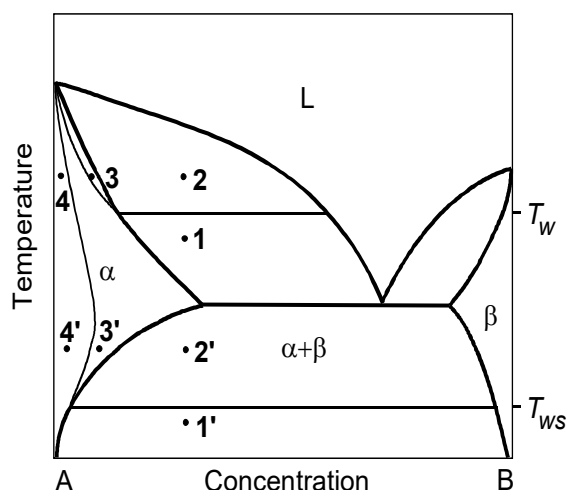


Рисунок 1.6.2. – Схематическая фазовая диаграмма с линиями зернограничных фазовых превращений. T_w – температура зернограничного фазового перехода смачивания (происходит между точками 1 и 2). T_{ws} – температура зернограничного фазового перехода смачивания твердой фазой (происходит между точками 1' и 2'). Между точками 3 и 4 происходит зернограничный фазовый переход предплавления. Между точками 3' и 4' происходит зернограничный фазовый переход предсмачивания. В точках 3 и 3' граница зерен покрыта слоем равновесной квазижидкой или β -подобной фазы, которая устойчива на границе, но неустойчива в объеме.

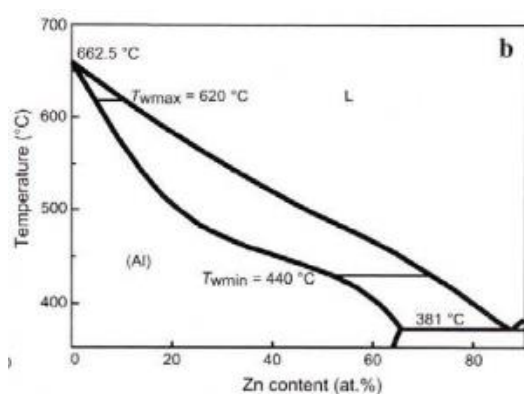


Рисунок 1.6.3 – Фазовая диаграмма Al–Zn [53, 54] с линиями объемных фазовых превращений (толстые линии) и конодами зернограничных фазовых переходов смачивания (тонкие линии) границ зерен жидкой фазой при $T_{wmax} = 620\text{ °C}$ и $T_{wmin} = 440\text{ °C}$.

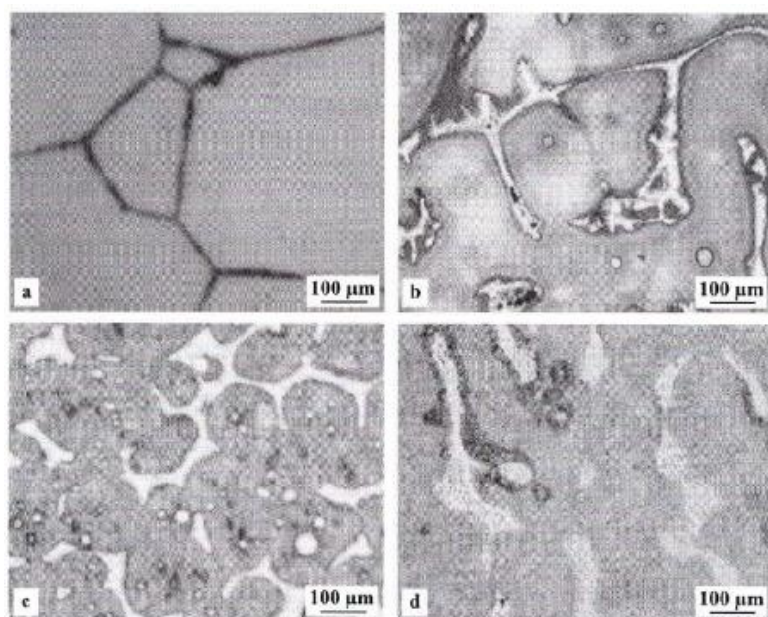


Рисунок 1.6.4 – Сплав системы Al – Zn отожженный при 620°C (a) показывает морфологию полностью смоченных границ зерен выше T_{wmax} , при температуре отжига 440°C (d) видна морфология не смоченных поликристаллов ниже T_{wmin} , а на рисунках «b» (560°C) и «c» (480°C) морфология промежуточная между T_{wmax} и T_{wmin} .

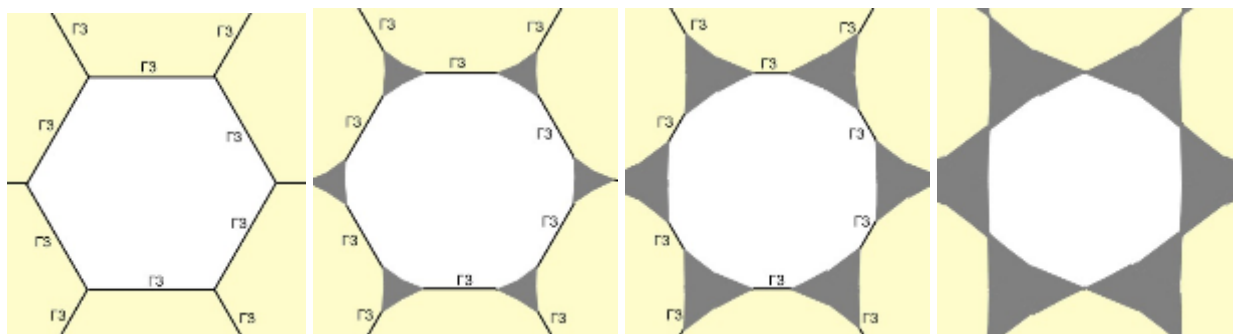


Рисунок 1.6.5 – Схема изменения распределения расплава в случае границ зерен с не нулевым углом смачивания с увеличением доли жидкой фазы (эволюция от полностью «сухого» до полностью смоченного состояния)

Таким образом, в [55] было показано, что достоверное исследование смачивания Кана возможно только в узкой области вдоль солидуса, где объемная доля жидкой фазы составляет не более 15%. Так же была составлена карта двухфазной области с областями влияния того или иного фактора формирования структуры (смотри Рис. 1.6.6).

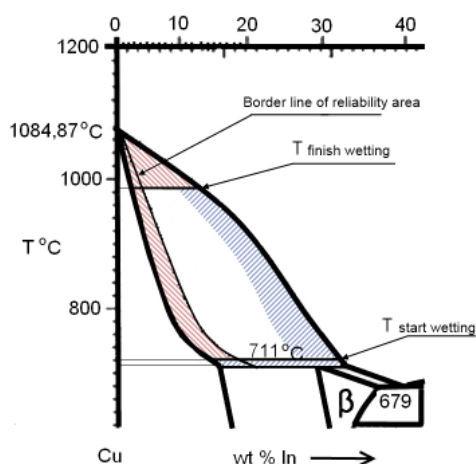


Рисунок 1.6.6 – Двухфазная область (Cu) + L фазовой диаграммы Cu–In с нанесенными на неё конодами начала и окончания фазового перехода смачивание и областями влияния различных факторов формирования структуры

1.7 Твердофазное смачивание

До этого момента мы в основном рассматривали особенности смачивания твердой подложки жидкой фазой. Понимание этих особенностей важно для фундаментального понимания феномена поверхности раздела твердо/жидкое и критически важно для инженерных методик, зависящих от поверхностей раздела твердое/жидкое, таких как затвердевание и пайка мягким или твердым припоем. Однако поверхности раздела твердое/твердое также важны для множества технологических применений, как и фундаментальных исследований. Одной из

фундаментальных целей изучения твердофазного смачивания является измерение энергии поверхности раздела между двумя твердыми телами. Этот важный параметр может быть использован в уравнении Юнга-Дюпре (1.4) для определения термодинамической работы адгезии поверхности раздела твердо/твердое, которая определяет нижний предел энергии растрескивания для поверхностей раздела (не учитывая процессы диссипации) [56].

Совершенно очевидно, что по кинетическим причинам наблюдать такие переходы экспериментально значительно труднее, чем зернограничные фазовые переходы смачивания жидкой фазой. Если при изучении смачивания жидкой фазой граница зерен легко исчезает "под натиском" проникающей по ней расплавленной прослойки, а для проведения эксперимента достаточно нескольких минут, то в случае твердой фазы подобный процесс контролируется не растворением-конденсацией, а медленной диффузией в объеме и по границам и может растянуться на месяцы и годы. Поэтому прямые экспериментальные данных по фазовым переходам смачивания граница зерен твердой фазой стали появляться только в самое последнее время.

1.7.1 Почему не должно быть контактного угла между твердым кристаллом и твердой подложкой, на которой он лежит?

Учитывая ранее описанный подход Юнга, естественной тенденцией экспериментаторов является простое измерение кажущегося контактного угла уравновешенного кристалла на плоской твердой подложке, как это делается в эксперименте с сидячей каплей. К сожалению это слишком упрощенный подход, который не учитывает влияние анизотропной формы кристалла на кажущийся контактный угол. Эта проблема продемонстрирована на простой и наглядной модели в Рис. 1.7.1.1а, где изображен твердый кристалл, уравновешенный на твердой негнущейся подложке с кажущимся контактным углом θ . Адсорбция на поверхности раздела может изменить энергию поверхности раздела. Если гипотетически предположить, что к системе на Рис. 1.7.1.1а добавили дополнительный компонент, который адсорбируется только на поверхности раздела между кристаллом и подложкой (то есть не на свободную поверхность частицы или подложки), то это понижает её энергию. В результате, суммарный баланс площадей свободных поверхностей и поверхности раздела оптимизируется для минимизации суммарной поверхностной энергии системы, и относительная площадь поверхности раздела в Рис. 1.7.1.1б увеличивается по сравнению с Рис. 1.7.1.1а при том же объеме кристалла. При этом из-за равновесной формы кристалла ориентировка фасеток не изменилась, как и

кажущийся контактный угол. Таким образом, измерение твердофазного смачивания через измерение кажущегося контактного угла объективно является ошибочным подходом.

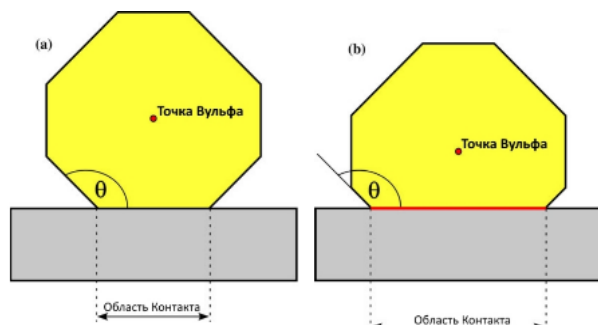


Рисунок 1.7.1.1 – Схематическое изображение монокристалла уравновешенного в контакте с плоской твердой подложкой. Кажущийся контактный угол θ в а остается неизменным и в б, где энергия поверхности раздела была уменьшена из-за сегрегации (отмечено красной линией на поверхности раздела)

1.7.2 Влияние момента силы на равновесное состояние смачивания

Выше при помощи классического уравнения Юнга уже было описано смачивание плоской твердой негнущейся подложки. Это конфигурация довольно несложная, но она описывает равновесное состояние смачивания только при условии, если подложка остается плоской. При высоких температурах начинает играть важную роль массоперенос, и поверхность контакта подложки начнет изменять свою форму таким образом, чтобы позволить тройному стыку трех изотропных поверхностей удовлетворять уравнению Неймана (1.5).

Уравнение Неймана является частным «изотропным» случаем более общего уравнения Герринга для равновесия поверхностей раздела, которое учитывает анизотропию энергии поверхности раздела, добавляя «моменты силы» [37], определенные как частные производные энергии поверхности раздела относительно ориентировки. Полное равновесие трех поверхностей в тройном стыке было выражено Геррингом [37]:

$$\sum_{i=1}^3 \left(\gamma_i \vec{t}_i + \frac{\delta \gamma_i}{\delta \vec{t}_i} \right) = 0, \quad (1.10)$$

где γ_i это три энергии поверхностей раздела, \vec{t}_i вектор в плоскости i -ой поверхности раздела нормальный к линии тройного стыка и направленный от неё; а момент силы, $\frac{\delta \gamma_i}{\delta \vec{t}_i}$, вектор перпендикулярный к \vec{t}_i и к линии тройного стыка (Рис. 1.7.2) [57]. Если ориентировка одной из поверхностей будет соответствовать перегибу в γ -графике, тогда $\frac{\delta \gamma_i}{\delta \vec{t}_i}$ не определён, но равновесие все равно может существовать, пока $\frac{\delta \gamma_i}{\delta \vec{t}_i}$ будет принимать значения, которые лежат

между двумя ограничивающими кривыми на сторонах перегиба (Рис. 1.7.2а). Таким образом, в случае если при классической конфигурации смачивания сидящей каплей, как на Рис. 1.2, моменты сил поверхностей раздела твердое/жидкое и подложка/газ соответствуют перегибам, но лежат в пределах так, что могут сбалансировать натяжение от момента силы поверхности жидкости перпендикулярного к поверхности подложки (то есть $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$), то обе эти поверхности останутся плоскими и будут лежать в одной плоскости. В это случае уравнение Юнга можно будет применять при высоких температурах.

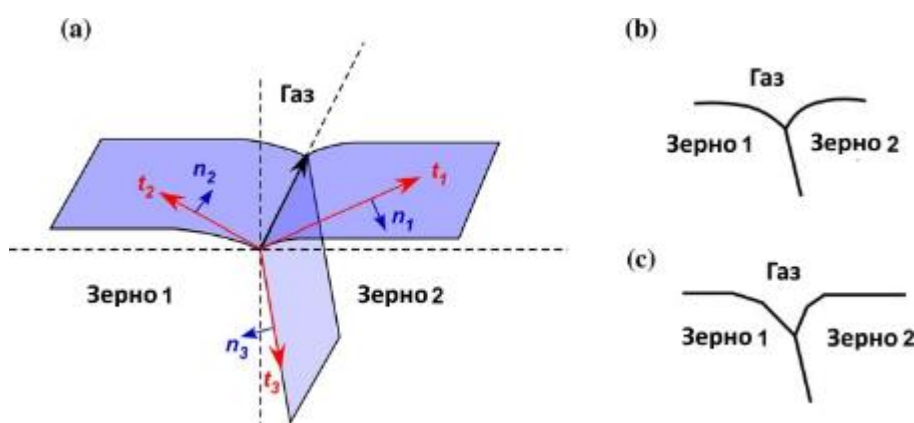


Рисунок 1.7.2 – **а** Схематический вид сечения тройного стыка, где n_i единичные векторы в направлениях $\frac{\delta \gamma_i}{\delta \vec{t}_i}$ (по Сейлору и Рореру [57]). **б** Зерна с изотропными поверхностными энергиями приводят к образованию гладких тройных стыков без фасеток, тогда как анизотропные поверхностные энергии приводят к фасетированным поверхностям рядом с тройным стыком.

1.7.3 Твердофазное смачивание в поликристалле

При повышении температуры в целом ряде систем энергия границы зерен σ_{GB} может оказаться выше энергии двух границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$. В этом случае граница зерен в равновесном контакте с жидкой фазой становится неустойчивой и должна заменяться на слой жидкой фазы, которая проникает между зернами, разделяя их друг от друга. Такое же условие может выполняться и для двух твердых фаз. Иными словами должны существовать системы и условия, в которых энергия границы зерен в α -фазе $\sigma_{\alpha\alpha}$ будет меньше энергии двух межфазных границ раздела $2\sigma_{\alpha\beta}$ твердых фаз α и β . В этом случае термодинамически выгодно, как и в случае смачивания границ жидкой фазой, чтобы граница зерен в α -фазе была заменена на слой β -фазы (точка 2' на Рис. 1.6.2). Тогда система получает термодинамический выигрыш энергии,

равный разности энергий границ зерен в α -фазе и двух границ раздела α -фазы и β -фазы $\sigma_{\alpha\alpha} - 2\sigma_{\alpha\beta}$. Такие фазовые переходы можно назвать зернограницными фазовыми переходами "смачивания твердой фазой".

«Смачивание» границы зерен второй твердой фазой подробно анализировалось теоретически в работах [58–62]. Экспериментально твердофазное смачивание наблюдалось в системах Al–Zn [63], Zn–Al [64] и в низколегированных углеродистых сталях [65].

На Рис. 1.7.3 представлены структуры протекания твердофазного смачивания в системе Zn–Al [64] на примере образца Zn – 5 масс. % Al. На рисунке видны три микроструктуры исследованного сплава соответствующие разным стадиям протекания твердофазного смачивания. На Рис. 1.7.3а при низкой температуре в 275°C и после отжига в течение 2160 часов видно, что произошла сегрегация второй твердой фазы богатой Al на границе Zn/Zn, но при этом вторая фаза выделилась в виде отдельных частиц, что соответствует состоянию отсутствия смачивания. На Рис. 1.8.1b видна структура того же сплава после отжига при 375°C в течение 720 часов. В данном случае видно, что вторая фаза выделилась на границах зерен в виде сплошной прослойки, что соответствует полному смачиванию данных границ зерен. На Рис. 1.7.3с видна похожая на прошлую структура при большем увеличении и после отжига при 375°C в течение 2160 часов. Видно, что от тройного стыка расходятся сплошные прослойки второй фазы богатой Al. Межфазные границы в данном случае сильно отличаются по виду от межфазных границ при жидкофазном смачивании. Они имеют зигзагообразный вид, так как прямая граница в данном случае имела бы много большую энергию из-за большой степени несовпадения решеток двух фаз. Для снижения энергии системы межфазные границы разбиваются на мелкие участки и разворачиваются в положения с наименьшей энергией. При этом понижение общей энергии системы с лихвой покрывает повышение энергии от удлинения межфазной границы, которое необходимо для достижения зигзагообразной формы.

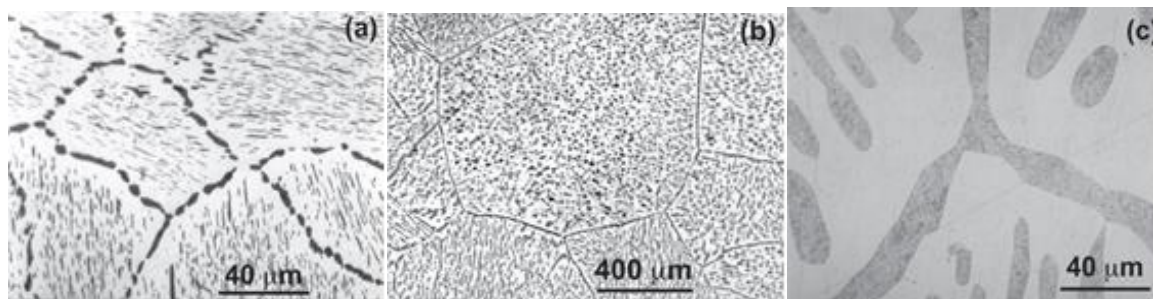


Рисунок 1.7.3 – Микроструктура сплава Zn – 5 масс. % Al после отжига в двухфазной области фазовой диаграммы «твердый раствор + расплав» и закалки. (а) отжиг при 275°C в течение 2160 ч., (б) отжиг при 372°C в течении 720 ч. и (с) отжиг при 375°C в течении 2160 ч.

1.8 Псевдонеполное смачивание

Энергетический выигрыш от замены границы зерен на две межфазные границы выше температуры фазового перехода смачивания (неважно - жидкой или твердой фазой) сохраняется при изотермическом переходе из двухфазной области в однофазную область твердого раствора (точка 3 на Рис. 1.6.2). Однако, в однофазной области появление слоя второй фазы на границе зерен связано с энергетическими потерями. Его толщина будет определяться равенством (а) выигрыша энергии от замены границы зерен на слой второй фазы и (б) проигрыша из-за метастабильности такой фазы. Таким образом, эта толщина будет функцией температуры и концентрации. По мере удаления от «объемного» солидуса проигрыш энергии растет, и при некоторой концентрации c_{bt} (зернограничный солидуса или сольвус) слой зернограничной фазы исчезнет. Переход от «обычной» границы зерен (точка 4 на Рис. 1.6.2) к границе зерен со слоем зернограничной фазы (точка 3 на Рис. 1.6.2) можно наблюдать с помощью Оже-спектроскопии, он напоминает переход от однослойной к многослойной адсорбции, но отличается очень слабой зависимостью зернограничной концентрации в прослойке фазы от температуры и концентрации [66].

Морфология двухфазных поликристаллов зависит не только от исходной зеренной структуры поликристаллов, а также температуры и продолжительности отжига в «полужидком» состоянии, но и от количества смачивающей фазы. Так, при увеличении количества смачивающей фазы расплав полностью покрывает даже те границы, для которых условие полного смачивания еще не выполняется (Рис. 1.6.5). И наоборот, если условия полного смачивания выполняются для всех границ, но расплава очень мало, то даже в двухфазной области фазовой диаграммы, но вблизи линии объемного солидуса (точки 2 и 2' на Рис. 1.6.2), расплав распределится по границам зерен в виде тонких прослоек, как в точках 3 и 3' на Рис. 1.6.2. При этом жидкая фаза в тройных стыках будет переходить в тонкие прослойки на границах с нулевым контактным углом, как показано на Рис. 1.8.1г.

Существует также еще один случай существования тонких прослоек второй смачивающей фазы на смачиваемой поверхности раздела. В разных литературных источниках данный случай называется по-разному. В русскоязычной литературе [67, 68] это называется формированием пленки прекурсора на смачиваемой поверхности, тогда как в западных статьях наравне с аналогом русского термина [38, 60, 69] используется термин псевдонеполное смачивание [70]. Суть этого явления заключается в том, что в равновесии с объемными частицами второй смачивающей фазы на границе раздела (Рис. 1.6.1а и 1.6.1в) существует тонкий (несколько нанометров) поверхностный слой «фазочки» того же состава, что и вторая

фаза. При этом у второй фазы существует не нулевой контактный угол (Рис. 1.8.1а,б,в), а «фазочку» на поверхности раздела строго говоря нельзя назвать фазой, что значит, что полного смачивания в данной системе не наступило.

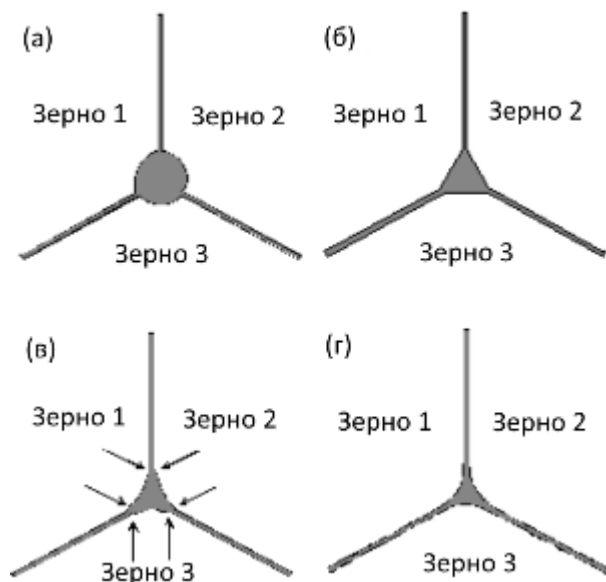


Рисунок. 1.8.1 – Различные конфигурации жидкой фазы в тройном стыке границ зерен и тонких квазизжидких прослоек на границе.
а Псевдонеполное смачивание границ зерен, $\theta > 60^\circ$. **б** Псевдонеполное смачивание границ зерен, $\theta = 60^\circ$. **в** Псевдонеполное смачивание границ зерен, $\theta < 60^\circ$. Точки перехода между жидкой фазой в тройном стыке и тонкими квазизжидкими прослойками на границе показаны стрелками.
г Полное смачивание границ зерен, $\theta = 0^\circ$.

Явление псевдонеполного смачивания было впервые обнаружено в середине 2000-х годов на внешних поверхностях в смесях жидкостей (алканы-вода) [38, 69]. В химии данный процесс называют формированием пленки перкурсора вещества одной жидкости лежащей на поверхности другой жидкости. Данный эффект происходит только на поверхности не смешивающихся жидкостей. Он встречается в большинстве случаев контакта двух несмешивающихся жидкостей. Данный процесс имеет диффузионный механизм действия, то есть пленка прекурсора расползается из-под капли на поверхности, а не испаряется и оседает потом на поверхность.

В случае с металлами данный эффект был впервые показан на системах Cu–Bi и Cu–Pb [70]. В данной работе было исследовано поведение висмута и свинца на поверхности меди. Слои висмута и свинца в несколько микрон толщиной были нанесены на подложки меди и отожжены. При этом происходило обратное смачивание, то есть слои металлов лежащих на меди стягивались в сидящие на поверхности меди капли. После стягивания на поверхности меди оставались очень тонкие слои металлов толщиной около 0,82 моноатомного слоя. До нанесения на медь висмута и свинца и до отжигов все поверхности были отчищены ионно-плазменным травлением. Толщина остаточных слоёв и концентрация элементов была измерена методом Оже спектроскопии по схеме М. Шона [70]. После измерения толщины остаточного

слоя образцы снова были подвержены ионно-плазменному травлению для отчистки поверхности меди от слоя второго вещества. После измерения концентраций веществ было подтверждено, что поверхность меди чиста. Далее данные образцы отжигались в разных режимах при высоком вакууме. Высокий вакуум был необходим для того, чтобы в случае повторного образования слоёв вторых материалов исключить возможность осаждения материала на поверхность из газа. Было показано, что как в случае если частицы второй фазы на поверхности твердые, так и в случае сидящих жидких капель, поверхность меди покрывается слоем «фазочки» толщиной около 0,85 моноатомных слоёв. На Рис. 1.8.2 видны частицы свинца лежащие на поверхности меди. То что свинец находится в твердом состоянии видно по фасетками плоскости (111) на вершинах частиц. Хорошо видно, что из-под данных твердых частиц расплзается светлая область тонкого слоя свинца.

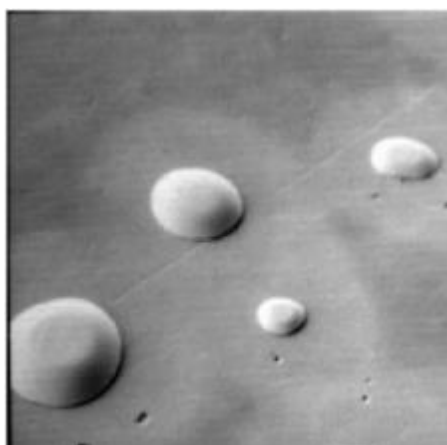


Рисунок 1.8.2 – Экспериментальное наблюдение фазового перехода псевдонеполного смачивания [70]. Светлые области растекания на поверхности меди это слой свинца толщиной около 0,85 моноатомного слоя растекающийся из под капель свинца с ненулевым контактным углом смачивания.

В статье [70] слои свинца и висмута называют слоями прекурсора, то есть слоями покрывающими поверхность перед тем как начинается происходить смачивание. Однако, частицы и капли свинца и висмута не растекаются по поверхности и не смачивают её, более того они имеют конечные значения контактных углов с поверхностью, не говоря уже о том, что в начальной стадии эксперимента происходит обратимое смачивание и слои собираются в капли. Но при этом очевидно, что поверхность меди модифицирована слоем «фазочки» и следовательно некий фазовый переход все таки произошел. Поэтому авторы используют термин псевдонеполное смачивание или фазовый переход псевдонеполное смачивание.

Очевидно, что если фазовый переход смачивание встречается как на внешних поверхностях раздела, так и на внутренних поверхностях раздела в металлах, то фазовый переход псевдонеполное смачивание должен встречаться и на внутренних поверхностях раздела, например, на границах зерен. В литературе не встречается прямого подтверждения существования псевдонеполного смачивания на границах зерен. Однако, в некоторых системах

наблюдаются эффекты возможные только при существовании очень тонких прослоек второй фазы на границах зерен, что косвенно подтверждает возможность псевдонеполного смачивания на границах зерен и дает нам возможные направления для поисковых исследований.

При существовании псевдонеполного смачивания на границах зерен его структура будет в принципе схожа со структурой полного смачивания за исключением нескольких отличий. Толщина прослоек «фазочки» будет значительно меньше, чем толщина прослоек второй фазы при смачивании. В районе нескольких атомных слоев. В том месте, где тонкие прослойки будут контактировать с объемными частицами второй фазы у этих частиц будут не нулевые углы смачивания (Рис. 1.8.3а).

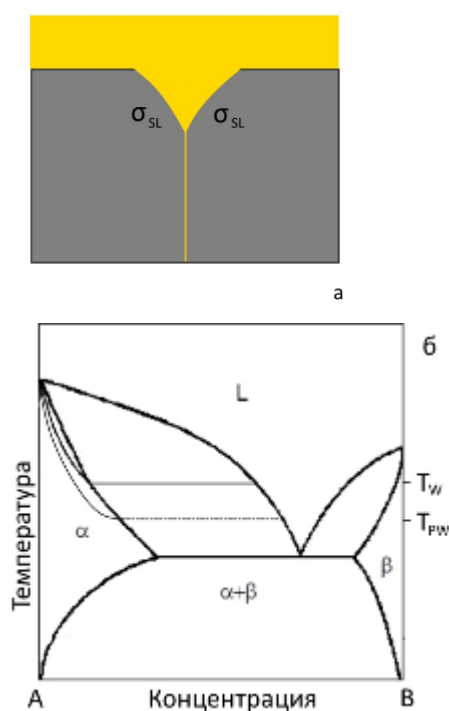


Рисунок 1.8.3 – а – схематичное изображение случая псевдонеполного смачивания; контактный угол смачивания не нулевой, но граница модифицирована атомами второй фазы. б – Условная фазовая диаграмма с двумя зернограницными фазовыми переходами полное↔псевдонеполное и псевдонеполное↔неполное смачивание

На схеме (Рис. 1.8.3б) изображен случай наличия в системе как фазового перехода первого рода «полное↔псевдонеполное смачивание» при температуре T_w , так и фазового перехода второго рода «псевдонеполное↔неполное смачивание» при температуре T_{PW} . Логично, что конода зернограницного фазового перехода «псевдонеполное↔неполное смачивание» будет находиться при более низкой температуре, так как для полной замены границы зерна на прослойку второй фазы требуется большее изменение в поверхностных энергиях, а значит и большая температура, чем при модификации поверхности тонким поверхностным слоем «фазочки». Таким образом, если выполняется условие, что системе выгодно модифицировать границу без формирования на ней новой фазы, то сначала происходит переход «неполное смачивание – псевдонеполное смачивание», а потом уже по

сформированным сеткам зернограницных фаз происходит переход «псевдонеполное смачивание – полное смачивание». В некоторых системах модификация границ зерен остается невыгодной вплоть до наступления зернограницного фазового перехода смачивания, и тогда коноды фазового перехода псевдонеполное смачивание на фазовой диаграмме не будет видно. Она сольется с конодой фазового перехода смачивания.

1.8.1 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах для постоянных магнитов на основе системы Nd–Fe–B

Постоянные магниты находят широкое применение в разнообразных отраслях техники, а их свойства характеризуются величиной коэрцитивной силы H_C , остаточной намагниченности J_R и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ [71]. Уникальные свойства современных магнито жестких материалов для постоянных магнитов основаны на необычных собственных магнитных свойствах входящих в них фаз и оптимальной микроструктуре этих многокомпонентных и многофазных материалов, формирующейся при их кристаллизации (жидкофазном спекании) и последующей термической обработке. Поскольку микроструктура современных магнито жестких материалов состоит из множества разных фаз, то их свойства в значительной мере определяются такими дефектами кристаллического строения, как внутренние границы раздела зерен и фаз.

Наиболее перспективные современные магнито жесткие материалы для постоянных магнитов основаны на свойствах интерметаллических соединений между редкоземельными металлами (RE) и переходными металлами (TM), у которых высокая спонтанная поляризация J_S и температура Кюри T_C переходных металлов сочетается с высокой кристаллографической анизотропией K_1 редкоземельных металлов. Это сочетание позволяет добиться исключительно высокого уровня магнитных свойств ($J_S > 1.2$ Т, $T_C > 250$ °С, $K_1 > 10^6$ Дж/м³). Наилучшими свойствами обладают в настоящее время (и в обозримом будущем) постоянные магниты на основе системы Nd–Fe–B с $(BH)_{\max} = 450$ кДж/м³ (Рис. 1.8.1.1) [72].

Оптимальная микроструктура магнито жестких материалов на основе системы Nd–Fe–B содержит зерна магнито жесткой фазы типа Nd₂Fe₁₄B с размерами в микро- или нанометровой области. Ее можно достичь, направленно изменяя состав сплава и метод изготовления. Наиболее распространенными методами являются жидкофазное спекание [72] и закалка из жидкого состояния [73–75], а также механическое легирование [73] и HDDR (hydrogenation,

disproportionation, desorption, recombination – наводороживание, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация) [73, 76, 77].

Спеченные магниты на основе системы Nd–Fe–B обычно получают размолот литого сплава Nd–Fe–B в порошок (размер частиц – несколько микрон). Затем частицы порошка ориентируют в приложенном магнитном поле и спекают при температурах около 1000°C [73]. В ходе этого процесса, который обычно завершают дополнительным коротким отжигом при температуре около 600°C, получают мелкие зерна магнитоупорной фазы типа Nd₂Fe₁₄B, которые магнитно изолированы друг от друга межзеренными прослойками промежуточной фазы, богатой неодимом.

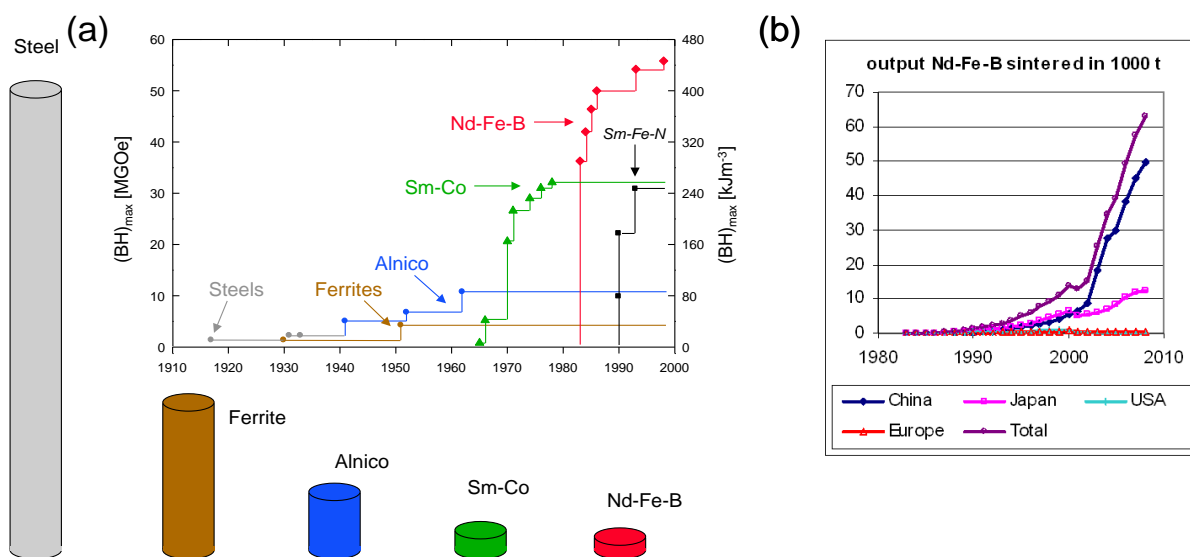


Рисунок 1.8.1.1 – (а) Рост энергетического произведения $(BH)_{max}$ коммерчески доступных постоянных магнитов в 20 веке. В нижней части рисунка схематически показано, какой объем разных магнитных сплавов нужен для достижения одинаковой запасенной магнитной энергии [78]. (б) рост мирового производства спеченных магнитов на основе системы Nd–Fe–B и его распределение по странам [79].

Эти зернограничные прослойки остаются жидкими при температуре спекания, а при затвердевании по эвтектической реакции при 655°C приобретают сложную микроструктуру. Именно эти зернограничные прослойки играют ключевую роль в достижении исключительных свойств постоянных магнитов на основе системы Nd–Fe–B. Опубликованные к настоящему времени результаты исследований показывают, что не все границы зерен Nd₂Fe₁₄B после спекания полностью смочены жидкой фазой, богатой неодимом [72, 73, 80] и потому зерна Nd₂Fe₁₄B не полностью отделены друг от друга. С понижением температуры доля неполностью смоченных границ зерен Nd₂Fe₁₄B/Nd₂Fe₁₄B увеличивается [81–83]. Поэтому смачивание границ зерен жидкой фазой, богатой неодимом, играет ключевую роль в улучшении магнитных

свойств. Улучшить свойства постоянных магнитов можно с помощью явления псевдонеполного смачивания (Рис. 1.8.1.2, 1.8.1.3). При полном смачивании жидкая фаза образует на границах зерен сплошные, но толстые (несколько микрон и более) прослойки переменной толщины (Рис. 1.8.1.3а). При неполном смачивании жидкая фаза образует на ГЗ и тройных стыках границ изолированные капли (или каналы), разделенные участками «сухой» границы (Рис. 1.8.1.3с). При псевдонеполном смачивании на границе зерен между каплями жидкой фазы существует тонкая (несколько нанометров) прослойка квазизжидкой фазы постоянной толщины (Рис. 1.8.1.3б).

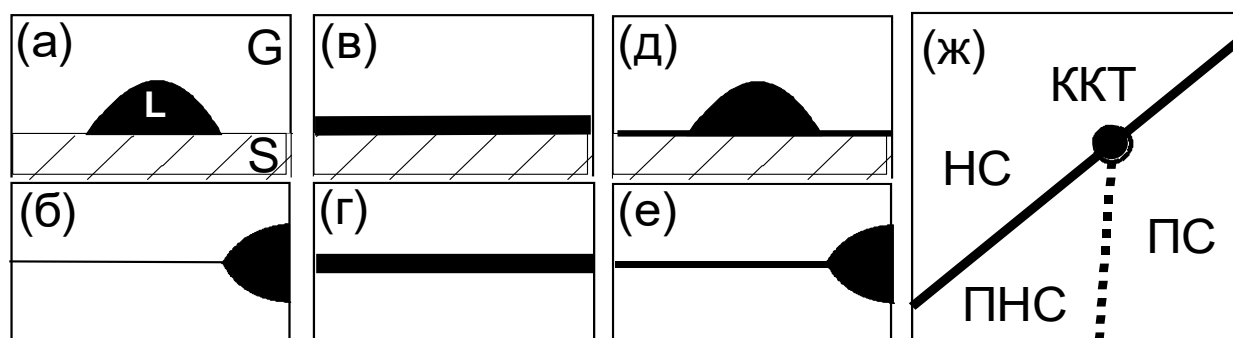


Рисунок 1.8.1.2 – Схемы, иллюстрирующие смачивание свободных поверхностей и ГЗ. *а* и *б* – частичное смачивание внешней поверхности (*L* – жидкая фаза, *S* – твердая, *G* – газовая) (*а*) и ГЗ (*б*) *в* и *г* – полное смачивание поверхности (*в*) и ГЗ (*г*); *д* и *е* – псевдонеполное смачивание поверхности (*д*) и ГЗ (*е*); *ж* – взаимное расположение превращений смачивания $HC \leftrightarrow ПНС \leftrightarrow ПС \leftrightarrow HC$ [2] (ККТ – критическая конечная точка, толстая сплошная линия обозначает переход смачивания первого рода, тонкая штриховая линия – 2-го рода (непрерывный))

Недавно было экспериментально установлено, что, как в модельных трехкомпонентных сплавах Nd–Fe–B, так и в спеченных многокомпонентных магнитомягких сплавах на основе этой системы не наблюдается полного смачивания всех ГЗ расплавом [84, 85]. На большинстве ГЗ в изученных спеченных промышленных сплавах наблюдались ненулевые контактные углы с расплавом [84, 85]. В то же время из литературы известно, что в наноструктурированном (Nd,Pr)–Fe–B на границах зерен часто присутствуют тонкие прослойки фазы, богатой (Nd,Pr), постоянной толщины (Рис. 1.8.1.4) [86].

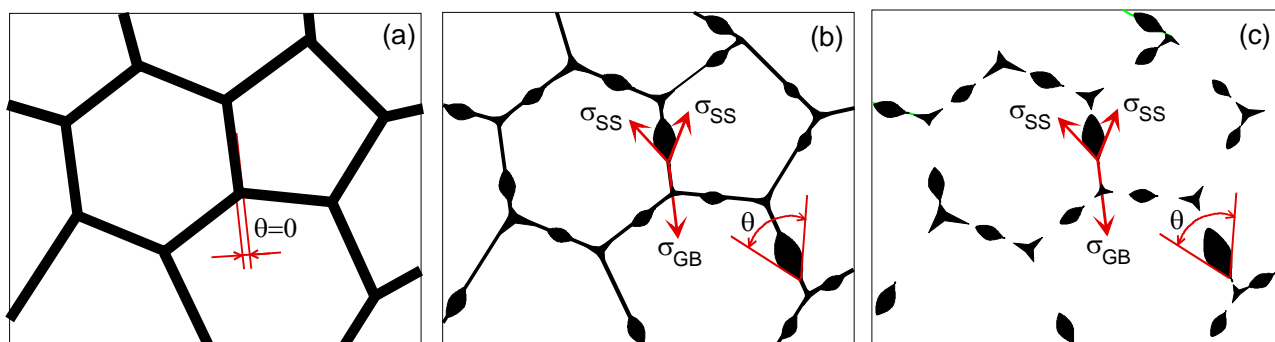


Рисунок 1.8.1.3– Полное (а), неполное (с) и псевдонеполное (в) смачивание границ зерен жидкой фазой.

Эта совокупность фактов позволяет предположить, что в сплавах Nd–Fe–B, наряду с полным и неполным, проявляется также и псевдонеполное смачивание ГЗ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В этом случае жидкая фаза в тройных стыках зерен демонстрирует при спекании материала большие контактные углы (как при неполном смачивании), а на ГЗ формируется прослойка постоянной толщины в несколько нанометров (как при полном смачивании и дефиците смачивающей фазы).

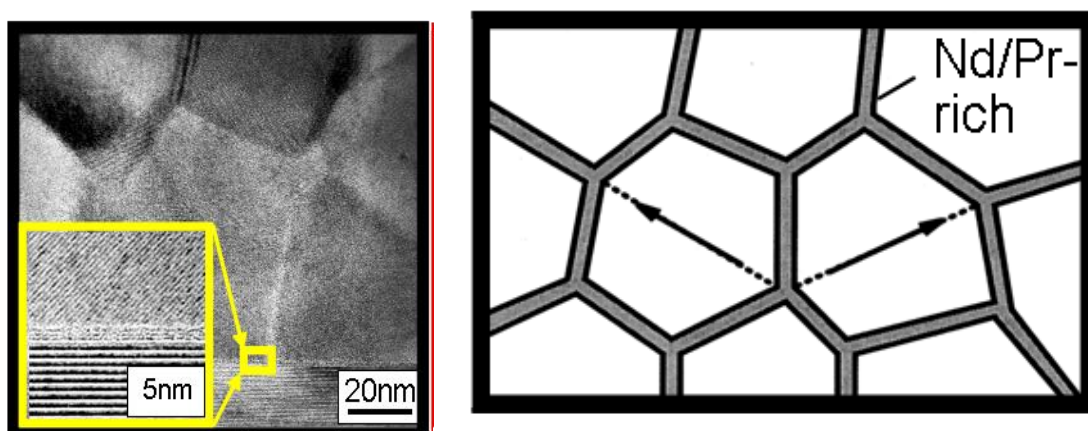


Рисунок 1.8.1.4 – Прослойки фазы богатой неодимом и празеодимом на границах зерен $(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Прослойки имеют постоянную толщину около 2 нм [86].

1.8.2 Псевдонеполное смачивание границ зерен в твердых сплавах WC–Co

Металлокерамические твердые сплавы WC–Co состоят из керамической фазы, карбида вольфрама, и кобальтовой связки. Они широко используются в различных промышленных технологиях и почти в каждом домашнем хозяйстве (например, свёрла по бетону) из-за их

уникальной комбинации высокой твердости, износостойкости и прочности. Со времени их открытия в Германии в 1920е годы, состав WC-Co твердых сплавов изменился незначительно. Основные улучшения были связаны с небольшими изменениями размера зерна WC, состава кобальтовой связки и применением ингибиторов роста зерен WC при жидкофазном спекании [87, 88]. Ключом к исключительным свойствам твердых сплавов является оптимальное сочетание твердости и износостойкости зерен WC, и ударной вязкости и пластичности на основе Co матрицы. Кроме того, наличие карбидного скелета или, лучше сказать, "псевдоскелета" из зерен WC в карбидной микроструктуре, играет очень важную роль в получении уникального сочетания твердости и вязкости разрушения твердых сплавов. Карбидный скелет (или псевдоскелет) возникает из-за того, что почти все границы зерен WC/WC содержат очень тонкие прослойки кобальта с толщиной от одного атомного монослоя до нескольких нанометров [89–91]. В этом отношении, смачивание границ зерен WC при жидкофазном спекании является ключевым вопросом. Чистые границы WC/WC, не содержащие кобальтовой прослойки должны быть достаточно хрупкими. Хорошо известно, что смачиваемость WC расплавом кобальта при температуре от 1400 до 1500 °C, изученная исследовали методом лежащей капли, является полным, а угол смачивания капли жидкого кобальта на поверхности карбида вольфрама равен нулю [92, 93].

Тем не менее, наличие "псевдоскелета" зёрен WC в микроструктуре твёрдых сплавов ясно показывает, что WC/WC ГЗ характеризуются различными контактными углами с кобальтовой связкой, и только очень немногие ГЗ имеют контактные углы, равные нулю. Таким образом, существует противоречие между фактом полного смачивания свободной поверхности карбида вольфрама жидким кобальтом, с одной стороны, и ненулевыми контактными углами между ГЗ WC/WC ГБ и кобальтовой связкой, которые отличны от нуля. Это противоречие было отмечено ещё в 1972 году Уорреном и Уолдроном [93, 94]. Следовательно, в системе WC–Co возможно существует псевдонеполное смачивание, которое объяснило бы существующие противоречия.

1.8.3 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах Al–Zn

Система Al–Zn является хорошим объектом для исследования псевдонеполного смачивания (Рис. 2.1.2.1). В ней имеются разнообразные переходы смачивания ГЗ как первого, так и второго рода [95], как жидкой [46, 48, 95, 96], так и второй твердой фазой [63, 97]. Тонкие квазижидкие прослойки на ГЗ и тройных стыках ГЗ наблюдались с помощью просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ) [70, 98] и дифференциальной сканирующей калориметрии [98, 99]. К тому же после КВД в данных сплавах наблюдалась нехарактерно высокая пластичность, что может быть объяснено наличием тонких неразличимых прослоек на границах зерен [100, 101]. Таким образом, целесообразно искать псевдонеполное смачивание ГЗ второй твердой фазой именно в этих материалах.

1.9 Обратимое смачивание и растекание

В то время как термин «смачивание» использовался выше для описания термодинамического состояния систем (выраженного в контактном угле), его часто неправильно используют для описания кинетического процесса распределения жидкости по поверхности твердого тела. Кинетика распределения жидкости по поверхности, приводимого в движение минимизацией поверхностной энергии и энергии поверхности раздела (определяемой смачиванием) является очень важной технологической темой. Для преодоления путаницы в дальнейшем для описания кинетических изменений поверхностей и поверхностей раздела будет использоваться термин «растекание», тогда как термин «смачивание» будет описывать термодинамические (равновесные) эффекты. Термин «обратимое смачивание» тоже стал общеупотребимым для описания процесса распада тонких жидких (или твердых) пленок на капли (частицы). Данный процесс приводится в движение минимизацией поверхностной энергии и энергии поверхности раздела в системах, где три существующие фазы находятся в равновесии. Пока кинетику обратимого смачивания можно исследовать для получения важной информации о массопереносе на поверхности, равновесное состояние, достигнутое кинетически процессом обратимого смачивания, дает альтернативный подход к исследованию равновесных состояний поверхностей раздела твердое/твердое и твердое/жидкое. Недавняя обзорная работа Томпсона [102] была посвящена этому вопросу.

1.10 Интенсивная пластическая деформация

В данной работе на стадии эксперимента использовалась интенсивная пластическая деформация (ИПД), в частности кручение под высоким давлением (КВД), для достижения нано размеров зерен сплава и ускорения процессов распада на две фазы.

ИПД – один из самых простых способов увеличения прочности материала методом уменьшения размера его зерна. В таких материалах существенная часть атомов сидит на границах зерен и межфазных границах [103]. Среди других методик производства наноматериалов существенная часть (измельчение шаровой мельницей, конденсация в инертном газе) приводит к производству порошков, которые потом требуется прессовать в объемные образцы. В отличие от них, методы ИПД производят образцы большие по размеру и с полной плотностью обычного объемного материала. А по сравнению с обычными методами высокой деформации, такими как прокатка и волочение, при которых сильно меняется геометрия образцов, методики ИПД, такие как равно канальное угловое прессование (РКУП) и КВД, сохраняют геометрию, при этом сильно измельчая зеренную структуру [104, 105]. Возможность производства объемных материалов с размерами зерен в диапазоне от субмикрометровых до нанометровых размеров данными методами были неоднократно продемонстрированы на многих металлических материалах [106]. Было также показано, что ИПД чистых металлов и многофазных сплавов позволяет получать материалы с ультра мелко дисперсными зёрнами или фазовым составом не достижимым при использовании обычных термических обработок. Например, формирование пересыщенного твердого раствора в несмешиваемой системе сплавов Al–Fe и перлитной стали [107–109] или разупорядочение или даже аморфизация интерметаллидов при ИПД [110–112]. Одни из важнейших ролей в ИПД играют диффузионно-контролируемые процессы. В обычных термомеханических обработках есть четкая дифференциация между холодной деформацией и горячей деформацией. При высокой температуре диффузионные потоки очень сильны и обеспечивают процессы релаксации, которые происходят одновременно с деформацией со сравнимой скоростью. При обычной холодной деформации диффузионными процессами можно пренебречь и в результате микроструктура и свойства материала полностью контролируются деформацией. Сильная пластическая деформация производит большое количество решеточных дефектов и можно предположить, что производство вакансий и междоузельных атомов во время ИПД достаточно высоко для протекания диффузионно-контролируемой релаксации. Такая релаксация будет происходить одновременно с деформацией при низкой температуре. Хорошо известно, что вакансии, производимые под действием излучения, могут создавать диффузионные потоки и позволяют достигнуть термодинамически равновесную фазовую структуру при низких температурах (распад твердого раствора или формирование низкотемпературной фазы) [113]. Таким образом, видно, что ИПД ведет к измельчению зерен в структуре и освобождению кинетически подавляемых процессов формирования равновесных фаз для температуры и давления, при которых протекает ИПД. В статье [114] показано, что пересыщенные растворы в

образцах после ИПД можно рассматривать как результат равновесия между деформационным разупорядочением и ускоренной деформацией диффузионной релаксацией.

В течении ИПД при определенном напряжении обычно достигается устойчивое состояние. Размер зерна, твердость, прочность, концентрация водорода, параметр дальнего порядка, состав фаз и т.д. перестают изменяться с увеличением напряжения (то есть увеличением количества проходов при РКУП, увеличением количества оборотов при КВД или числа проходов прокатки) [106, 115, 116]. Более того, структура и состав фаз обычно отличаются от состояния до ИПД [117, 118]. Часто после ИПД находят фазы такого, которые также встречаются при длительном отжиге при некоторой T_{eff} [114, 119–124]. ИПД, в частности КВД, может также приводить не только к объемным фазовым превращениям, но и к фазовым превращениям на границах зерен [125].

1.11 Взаимосвязь энергии границы зерна и смачивания

Еще на рубеже 1940-х – 1950-х годов стало ясно, что границы зерен в металлах не являются аморфными прослойками между кристаллитами, а имеют определенную кристаллографическую структуру. Наиболее простыми для теоретического и экспериментального анализа оказались так называемые границы наклона. Они представляют собой границы между кристаллитами, развернутыми между собой вокруг определенной общей кристаллографической оси $\langle hkl \rangle$ (обычно с низкими индексами) на некоторый угол разориентации θ , причем ось поворота $\langle hkl \rangle$ лежит в плоскости границы. Понятно, что при этом плоскости $\{hkl\}_1$ одного зерна совпадают (иногда с небольшим сдвигом вдоль оси поворота) с плоскостями $\{hkl\}_2$ второго зерна. Еще в ранних работах на одиночных границах было показано, что энергия границы зерен σ_{GB} плавно возрастает от нуля с ростом θ , достигает максимума при некотором θ_{max} , а затем снова снижается до нуля [126–131]. Величина θ_{max} определяется симметрией оси поворота $\langle hkl \rangle$. При малых углах граница наклона состоит из стенки решеточных дислокаций, и зависимость $\sigma_{\text{GB}}(\theta)$ описывается выражением Рида-Шокли [132]:

$$\sigma_{\text{GB}} = \frac{Gb\theta \ln(\alpha e/2\pi\theta)}{[4\pi(1-\nu)]}, \quad (1.11.1)$$

где b – решеточный вектор Бюргерса, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, π и e имеют обычный смысл, а α – численная константа, которая для кристаллов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой близка к единице, для германия близка к 4, а

для кристаллов с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой находится между 1 и 4 [133].

Позднее было обнаружено, что при некоторых разориентациях θ_Σ образуются так называемые решетки совпадающих узлов (PCY). PCY представляет собой сверхрешетку, общую для двух решеток развернутых зерен 1 и 2. Параметр Σ определяет, сколько узлов каждой из решеток 1 и 2 приходится на один узел сверхрешетки PCY. Минимально возможное для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки значение $\Sigma=3$ соответствует двойниковой границе (дефекту упаковки). Оказалось, что в окрестности углов θ_Σ на зависимости $\sigma_{GB}(\theta)$ есть глубокие минимумы [134–136]. Их форма тоже подчиняется закону Риды-Шокли, но только вместо угла θ в формуле (5.2.1) появляется разность $|\theta - \theta_\Sigma|$, а вместо решеточного вектора Бюргерса b – зернограницный вектор Бюргерса $b_\Sigma = b/\Sigma$, который является вектором полной решетки наложений, обратной решетке PCY [137, 138]. В свою очередь, такая же зависимость с минимумами появляется и если поворачивать плоскость границы наклона вокруг оси $\langle hkl \rangle$, меняя угол ориентации и оставляя постоянным угол разориентации θ [139]. Постепенно (по умолчанию) установилось мнение, что спектр энергий границ наклона от нуля или от $\sigma_{GB}(\theta_\Sigma=3)$ до $\sigma_{GB}(\theta_{\max})$ – это и есть спектр энергий границ зерен в поликристалле (или по крайней мере его главная часть). Это связано с тем, что до недавних пор не существовало простого экспериментального метода сравнения энергий границ наклона с разными осями разориентации между собой, а всех вместе границ наклона – с энергиями границ общего типа, у которых нет совпадения решеточных плоскостей. В работах [126–136, 139] энергия границ измерялась методом канавки термического травления, а он всегда дает относительную величину, выраженную в единицах энергии внешней поверхности, на которую выходит граница зерен при измерениях. Другие методы (например, измерения нуль-ползучести [140–143]) позволяют определить среднее значение σ_{GB} для поликристалла, не давая информации о полной амплитуде величины σ_{GB} . Недавно экспериментальный способ сравнения энергий σ_{GB} для самых разных границ появился. Он связан с измерением температуры перехода от неполного к полному смачиванию границ зерен жидкой фазой (расплавом) [46–48, 52].

При исследовании жидкофазного смачивания в системе Cu–In [55] было определено, что первые границы зерен, полностью смоченные расплавом, появляются при $T_{wmin} = 715^\circ\text{C}$ (Рис. 1.11.2). При температуре $T_{wmin} = 715^\circ\text{C}$ на объемной фазовой диаграмме (Рис. 1.11.2) изображена конода начала фазового перехода смачивания большеугловых границ.

При этой температуре полностью смоченными становятся границы зерен с наибольшей энергией (см. схему на Рис. 1.11.3).

Последние границы зерен, не полностью смоченные расплавом, исчезают при $T_{wmax} = 986^{\circ}\text{C}$ (Рис. 1.11.2). При температуре $T_{wmax} = 986^{\circ}\text{C}$ на объемной фазовой диаграмме (Рис. 1.11.2) изображена конода конца фазового перехода смачивания границ. При этой температуре полностью смоченными становятся границы зерен с наименьшей энергией (Рис. 1.11.2). На Рис. 1.11.5 приведена температурная зависимость доли смоченных границ в (Cu). Она повышается от нуля при $T_{wmin} = 715^{\circ}\text{C}$ до 100% при $T_{wmax} = 986^{\circ}\text{C}$.

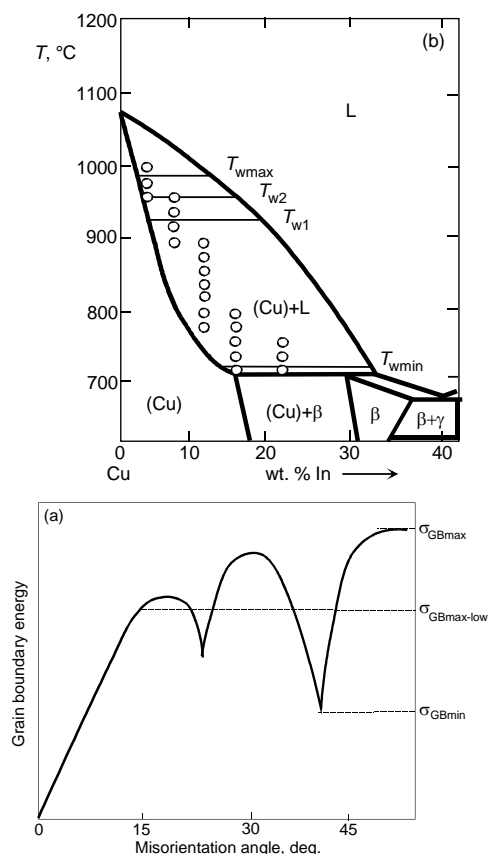


Рисунок 1.11.2 – Часть фазовой диаграммы Cu–In [144]. Жирными линиями показаны объемные фазовые превращения. Тонкими линиями показаны коноды зернограницных фазовых переходов смачивания. Точками показаны температуры отжига и состав изученных сплавов.

Рисунок 1.11.3 – Схема зависимости энергии границ зерен от угла разориентации. Минимумы отвечают специальным границам вблизи разориентаций совпадения.

На Рис. 1.11.4 показана микроструктура сплава Cu–4 масс. % In после отжига при температуре 972°C . Практически все границы в этой структуре полностью смочены.

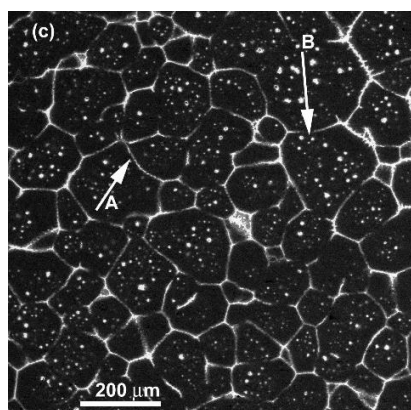


Рисунок 1.11.4 – Микроструктуры сплава Cu–4 масс. % In после отжига в двухфазной области фазовой диаграммы при 772°C . Стрелками показаны полностью (A) и не полностью (B) смоченные границы зерен.

В работе [47] были измерены температуры T_w для двух границ наклона в меди с осью разориентации $\langle 110 \rangle$ с углами разориентации $\theta = 77^\circ$ and 141° . Они составляют $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$, соответственно. Угол разориентации $\theta = 77^\circ$ близок к $\theta = 70.5^\circ$ для симметричной границы двойника и ее энергия σ_{GB1} близка к минимально возможной для границ наклона в меди. Энергия границы с $\theta = 141^\circ$ σ_{GB1} на 40% выше и близка к максимально возможной для границ наклона $\langle 110 \rangle$. Обе коноды при $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$ показаны на Рис. 1.11.2. Хорошо видно, что разность $T_{w2} - T_{w1} = 30^\circ\text{C}$ очень мала (около 11%) по сравнению с разностью температур $T_{w\max} - T_{w\min} = 271^\circ\text{C}$ (Рис. 1.11.2 и 1.11.5), при этом обе температуры $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$ чрезвычайно близки к $T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$.

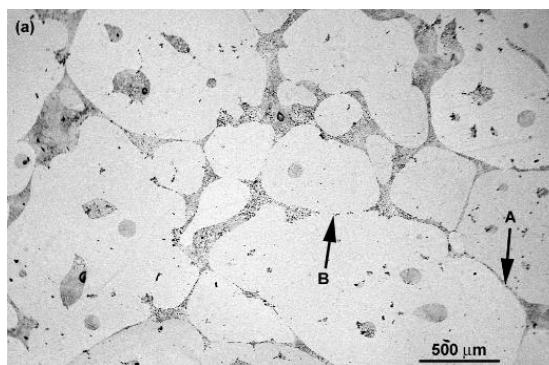
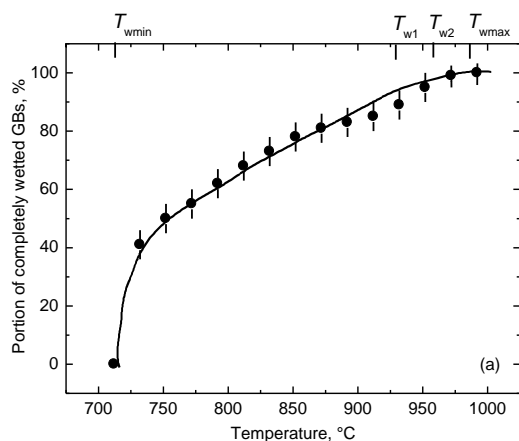


Рисунок 1.11.5 – Температурная зависимость доли смоченных границ в сплавах медь-индий. Показаны также температуры начала $T_{w\min} = 715^\circ\text{C}$ и конца $T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$ перехода смачивания и в поликристаллах и также температуры перехода смачивания на индивидуальных границах наклона с углами разориентации $\theta = 77^\circ$ и 141° . Они составляют $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$.

Рисунок 1.11.6 – Микроструктура сплава Sn–2 масс. % Zn. после отжига в двухфазной области фазовой диаграммы при 220°C . Стрелками показаны полностью (A) и не полностью (B) смоченные границы зерен [145, 146]

В сплаве Sn – 2 масс.% Zn (Рис. 1.11.6) полное смачивание всех границ зерен наступает при $T_{w\max} = 220^\circ\text{C}$ [101, 145, 146]. Однако уже при 201°C (то есть при температуре, немного превышающей эвтектическую 198.5°C [144]) 90% границ в олове уже смочены расплавом. Это означает, что температура $T_{w\min}$ лежит ниже эвтектической, ее можно формально определить экстраполяцией температурной зависимости доли смоченных границ к нулю. В работе [147] были измерены температуры T_w для двух границ наклона в олове с осью разориентации $\langle 100 \rangle$ с

углами разориентации, близкими к разориентациям совпадения $\Sigma 5$ и $\Sigma 17$. Температуры T_{w1} и T_{w2} практически совпадают и равны 217°C . Эта температура также очень близка к $T_{w\max}$, как и в системе медь-индий.

На Рис. 1.11.7 показаны температуры перехода от неполного смачивания к полному от энергии дефекта упаковки. Нулю на оси ординат соответствует температура $T_{w\min}$, единице – температура $T_{w\max}$. Энергия дефекта упаковки для меди составляет по разным данным от 30 до 45 мДж/м^2 [148], а для олова – 30 мДж/м^2 [149]. Наряду с данными, полученными для систем медь-индий и олово-цинк, приведены точки для других систем изученных ранее. Так, в работе [150] были получены значения $T_{w\min} = 440^\circ\text{C}$ и $T_{w\max} = 620^\circ\text{C}$ для поликристаллов Al–Zn, а в работе [95] измерены температуры $T_{w1} = 530^\circ\text{C}$ и $T_{w2} = 525^\circ\text{C}$ для границ наклона $\langle 110 \rangle$ в алюминии с углами разориентации 15° и 35° . По данным [134] энергия границ наклона при этих углах разориентации близка, соответственно, к максимальному и минимальному значениям. Энергия дефекта упаковки для алюминия составляет 140 мДж/м^2 [151]. В системе цинк-индий ($T_{\text{эвт}} = 143.5^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Zn}) = 419.58^\circ\text{C}$ [26]) при 210°C смочено уже 18% границ, а при 380°C – 63% границ [152]. Это означает, что как $T_{w\min}$, так и $T_{w\max}$ можно получить только экстраполяцией (соответственно, $150 \pm 20^\circ\text{C}$ and $550 \pm 20^\circ\text{C}$). Температуры перехода от неполного смачивания к полному были измерены для границ наклона $[10\bar{1}0]$ в цинке с углами разориентации $\theta_1 = 19^\circ$ и $\theta_2 = 66^\circ$ и границы наклона с $\theta_3 = 79^\circ$ [152]. θ_2 и θ_3 близки к разориентациям совпадения, а граница с θ_1 – общего типа. Температуры перехода составляют, соответственно, $T_{w1} = 362^\circ\text{C}$, $T_{w2} = 376^\circ\text{C}$ и $T_{w3} = 375^\circ\text{C}$. Энергия дефекта упаковки для цинка составляет по разным данным от 160 до 200 мДж/м^2 [149].

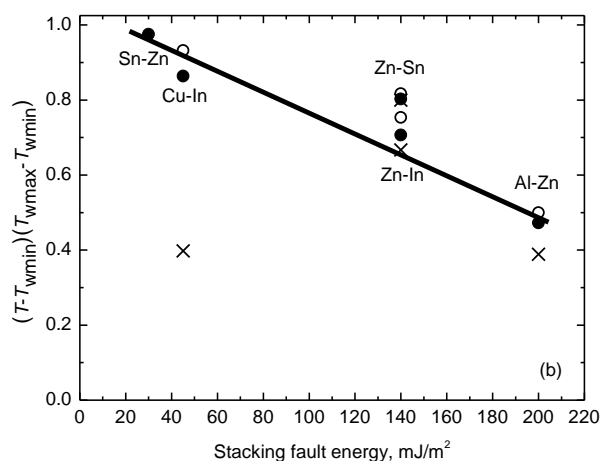


Рисунок 1.11.7 – Максимальные (светлые кружки) и минимальные (темные кружки) температуры перехода смачивания T_w для границ наклона в металлах с разной энергией дефекта упаковки. Температуры T_w нормированы на величину интервала между максимальной $T_{w\max}$ и минимальной $T_{w\min}$ температурами перехода смачивания в поликристаллах. Крестами показаны также температуры, при которых в поликристаллах смочена половина границ [145]

В системе цинк-олово ($T_{эвт} = 198,5^{\circ}\text{C}$ [144]) при 260°C смочено уже 19% границ, а при 395°C – 68% границ [152]. Следовательно, T_{wmin} , так и T_{wmax} можно получить только экстраполяцией (соответственно, $100 \pm 20^{\circ}\text{C}$ and $450 \pm 20^{\circ}\text{C}$). Температуры перехода от неполного смачивания к полному были определены для границ наклона [10-10] в цинке с углами разориентации $\theta_1 = 16^{\circ}$ и $\theta_2 = 60^{\circ}$ [48]. θ_2 близка к разориентации совпадения, а граница с θ_1 – общего типа. Температуры перехода составляют, соответственно, $T_{w1} = 386,5^{\circ}\text{C}$ и $T_{w2} = 381^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, в [145] была дана первая оценка спектру энергий существующих границ зерен с помощью измерения температур перехода от неполного смачивания границ к полному T_w на поли- и бикристаллах. Была дана оценка места спектра энергий границ наклона в полном спектре энергий границ зерен в поликристалле. Оказалось, что все границы наклона (от границ совпадения с самой низкой энергией до границ общего типа с самой высокой) занимают весьма узкую (всего 5–10%) часть полного спектра энергий границ зерен в поликристаллах. В металлах с низкой энергией дефекта упаковки (медь, олово, цинк) границы наклона принадлежат к 10–20% границ с самыми высокими температурами перехода T_w . (а значит – низкими энергиями). В металле с высокой энергией дефекта упаковки (алюминий) T_w границ наклона лежит примерно посередине между минимальной T_{wmin} и максимальной температурами перехода от неполного смачивания границ к полному T_{wmax} . Это означает, что в алюминии можно найти границы зерен, структура которых энергетически более выгодна, чем у симметричных двойниковых границ (или дефектов упаковки).

Однако, для более полного понимания распределения по энергиям границ зерен в общем спектре границ зерен, необходимо также будет исследовать распределение всех типов границ зерен по температурам смачивания.

1.12 Постановка задач исследования

Из литературного обзора видно, что феномен смачивания изучается уже довольно давно и достиг определенного прогресса. Известны следующие случаи смачивания:

- Смачивание, когда вся смачиваемая поверхность покрыта другой фазой.
- Не смачивание или отсутствие смачивания, когда смачивающая фаза собирается каплей и не покрывает поверхность, находящуюся с ней в контакте.
- Не полное смачивание, когда смачиваемая поверхность частично заполнена смачивающей фазой, но при этом существует остаток чистой от смачивающей фазы

поверхности. Часто данное понятие применяется для характеристики протекания фазового перехода смачивания в объеме поликристаллического образца, суммируя таким образом факты смоченности и несмоченности отдельных границ зерен, входящих в спектр встречающихся в данном поликристалле границ зерен.

- Псевдонеполное смачивание или пленка прекурсора смачивания. В коллоидной химии используется только понятие существования пленки прекурсора на поверхности несмешивающихся жидкостей. Данное состояние встречается в органических системах очень часто и связано с существованием Ван-дер-Вальсовых взаимодействий между жидкостями. Однако в случае с металлическими системами мы будем использовать понятие псевдонеполного смачивания, так как Ван-дер-Вальсовы взаимодействия намного слабее ионных или металлических связей и, следовательно, непонятна причина возникновения данного состояния. Также данное состояние пока встречалось только на поверхности систем Cu–Pb и Cu–Bi и не находилось в других двухфазных системах, что дает возможность полагать, что данный эффект в металлических системах может иметь другие причины возникновения, учитывая, что оно встречается много реже.

При этом зернограничный фазовый переход смачивания в металлах исследовался не так глубоко, как например смачивание молекулярными жидкостями. В металлических системах смачивание встречается в следующих конфигурациях:

- Жидкофазное смачивание.
- Твердофазное смачивание.

В случае жидкофазного смачивания уже были экспериментально исследованы случаи смачивания, отсутствия смачивания, неполного смачивания и псевдонеполного смачивания жидкой каплей сидящей на поверхности твердой смачиваемой подложки.

Жидкофазное смачивание на границах зерен исследовалось как на индивидуальных границах, так и в поликристаллических образцах. Смачивание границ зерен протекает при высоких температурах в двухфазных областях твердое/жидкое. Оно зависит от значения поверхностных энергий границ зерен и значения поверхностной энергии межфазной границы. Энергии границ зерен зависят от их кристаллической структуры, состава фазы, формирующей зерна, и температуры. Энергия межфазных границ твердое/жидкое по сути зависит в большей степени от состава фаз, находящихся в контакте на этой границе, и от температуры. Зависимость от кристаллической структуры межфазных границ, несомненно, тоже существует, но вариация значений поверхностных энергий в зависимости от ориентации межфазной границы настолько мала по сравнению с вариацией энергий границ зерен, что её можно пренебречь. Единственный случай, при котором значение энергии межфазной границы,

возможно, будет существенно отличаться, это если плоскостью границы в твердой фазе будет кристаллографическая плоскость семейства $\{100\}$.

Псевдонеполное смачивание жидкой фазой на границах зерен пока не исследовалось и не имеет экспериментального подтверждения. Однако, можно предположить, что оно существует на границах зерен. В частности, в системах Fe–Nd–B и WC–Co, физические свойства сплавов имеют особенности, указывающие на возможность жидкофазного псевдонеполного смачивания. При этом, если в случае пленок прекурсора на поверхности контакта двух несмешивающихся жидкостей известно, что действуют силы Ван-дер-Вальса, то в случае псевдонеполного смачивания на границах зерен в металлических системах должны скорее всего действовать другие силы, так как силы Ван-дер-Вальса существенно слабее металлических сил и вряд ли. Возможно образуются своего рода ассоциативные растворы.

Твердофазное смачивание исследовалось сравнительно мало и только на поликристаллических образцах. На индивидуальных границах твердофазное смачивание не исследовалось из-за сложностей в организации эксперимента. В частности, во время эксперимента система может развернуть плоскость индивидуальной границы и это уже будет не так граница зерна. Твердофазное смачивание происходит при низких температурах, однако, сама по себе температура не является причиной наличия или отсутствия превращения смачивания. Оно, как и жидкофазное смачивание, зависит от значения поверхностных энергий границ зерен и значения поверхностной энергии межфазной границы. Однако в данном случае значение энергий межфазных границ также сильно зависит от кристаллической структуры межфазной границы. А это значит, что возможны следующие вариации соотношения энергий на индивидуальной границе зерен:

- Энергия границы зерен ниже энергий межфазных границ. Смачивания нет.
- Энергия границы зерен выше некоторых энергий межфазных границ и ориентировка второй фазы соответствует межфазной границе с более низкой, чем у границы зерен, энергией. Процесс смачивания протекает.
- Энергия границы зерен выше энергий межфазных границ. Процесс смачивания протекает.

Так же возможен вариант:

- Энергия границы зерен выше некоторых энергий межфазных границ, но ориентировка второй фазы соответствует межфазной границе с более высокой, чем у границы зерен, энергией.

В этом случае смачивание может наступить только через существенное время, которое потребуется для того, чтобы перестроить структуру частиц второй фазы и область вокруг и на

месте границы зерна. В частности возможен так же вариант, когда межфазная граница в итоге будет иметь не прямой, а зигзагообразный вид. Фасетки между углами зигзага будут иметь подходящую ориентировку для понижения энергии системы, а понижение энергии при смачивании компенсирует повышение энергии от углов между фасетками.

Таким образом, вероятность встретить твердофазное смачивание в двухфазных твердых системах ниже, чем в системах твердое/жидкое. Пока что чаще всего твердофазное смачивания в двухфазных системах ищется (и чаще всего находится) по принципу, что если в системе наблюдалось жидкофазное смачивание, то возможно существует и твердофазное. По этому принципу для дальнейшего исследования твердофазного смачивания можно предложить следующие системы с большой вероятностью нахождения твердофазного смачивания: Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.

Твердофазное смачивание было исследовано в очень малом количестве систем. Псевдонеполное смачивание границ зерен, так же как и в случае жидкофазного смачивания, не исследовалось.

Для понимания того как протекает процесс смачивания границ зерен жидкой, а тем более твердой фазой необходимо знать особенности кристаллографии границ зерен и межфазных границ встречающихся в системе при всех температурах и стадиях протекания смачивания. Данное исследование можно провести новым методом доступным в сканирующей электронной микроскопии – дифракцией обратно отраженных электронов (EBSD). Данный метод позволяет делать картирование кристаллографических ориентировок на большой площади поликристаллического образца, что в свою очередь позволяет получить информацию о кристаллографии границ зерен. Более полное описание метода будет в Главе 2. Для отработки данного метода на эффекте смачивания лучше всего будет сначала исследовать систему, где уже известно присутствие данного эффекта. Например, жидкофазное смачивание в системе Cu–In. Получив результаты о спектре встречающихся в данном сплаве границ зерен и их температурах смачивания, можно будет сравнить их с результатами о твердофазном смачивании в этой же системе.

Теория смачивания способна в данный момент лишь в очень общих чертах описать, что происходит в той или иной системе смачивания и не способна сколь бы то ни было точно предсказать поведение системы, в которой смачивание еще не исследовали. Отсюда следует, что теорию смачивания необходимо развивать дальше в сторону большего понимания процессов в реальных материалах, для того, чтобы дать данной теории предсказательную функцию. Тогда теория смачивания станет эффективным инструментом в модификации имеющихся материалов и создании новых. Данный инструмент будет, в частности, очень востребован при так называемом «дизайне границ зерен», принципиально новом подходе к

созданию новых материалов, сформулированном профессором Тадао Ватанабе. Профессор Ватанабе предлагает создавать новые материалы с заданными свойствами, контролируя эти свойства через контроль над спектром и количеством границ зерен встречающихся в этом новом материале.

Из литературного обзора вытекают следующие задачи для диссертационной работы:

1. Разработать методы для исследования разных морфологических типов смачивания, включая псевдонеполное смачивание на границах зерен в системах твердое/жидкое и твердое/твердое.
2. Исследовать смачивание границ зёрен второй твёрдой фазой в системах, предрасположенных к существованию твердофазного смачивания: Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.
3. Выбрать системы и провести исследования морфологии смачивающих фаз в системах, где реализуется псевдонеполное смачивание на ГЗ.
4. Провести количественное сравнение спектра температур смачивания ГЗ и спектра кристаллографических ориентаций ГЗ с системе Cu–In.

Глава 2 Материалы и методики исследования

2.1 Материалы исследований

Для исследования всего многообразия явлений на внутренних поверхностях раздела, связанных со смачиванием, были выбраны разные системы. Это объясняется тем, что в разных системах эффекты смачивания проявляются с разной силой, а могут и не проявляться вовсе. При этом выбор систем был обусловлен применимостью данных сплавов в промышленности или хотя бы близостью к реальным применяемым сплавам. Кроме того учитывали удобство в проведении исследований, то есть их подбирали с учетом возможности формирования хорошего контраста при исследовании методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и т.д., В соответствии с задачами выбрали следующие системы:

- (а) *твердофазное смачивание на границах зерен*: Al–Mg, Zr–Nb, Cu–In,
- (б) *псевдонеполное смачивание на границах зерен*: Al–Zn, Nd–Fe–B, WC–Co,
- (в) *взаимосвязь жидкофазного смачивания границ зерен и их энергетического спектра в поликристалле*: Cu–In.

2.1.1 Твердофазное смачивание на границах зерен

Для исследования особенностей твердофазного смачивания на границах зерен были использованы образцы систем Al–Mg, Zr–Nb, Cu–In. Система алюминий – магний (Al–Mg) была выбрана по нескольким причинам. Во-первых, в данной системе наблюдался жидкофазный зернограницный переход смачивания [153], что существенно повышает вероятность нахождения твердофазного зернограницного перехода смачивания. Во-вторых, система Al–Mg лежит в основе очень важного класса материалов на базе Алюминия. Формирование на границах зерен равновесных частиц или, в случае полного смачивания, сплошных прослоек хрупкой фазы Al_3Mg_2 может очень существенно влиять на механические свойства сплавов системы Al – Mg.

В системе Al – Mg были выплавлены сплавы следующих концентраций: Al – 10 масс.% Mg, Al – 15 масс.% Mg, Al – 18 масс.% Mg и Al – 25 масс.% Mg (Рис. 2.1.1.1).

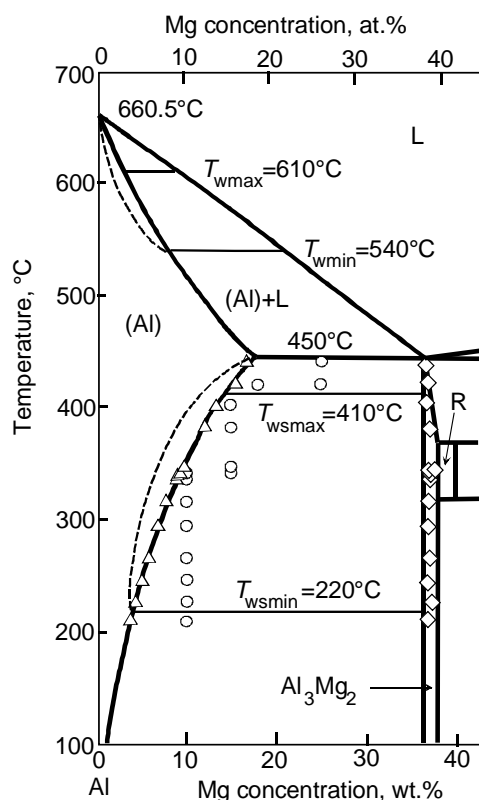


Рисунок 2.1.1.1 – Фазовая диаграмма Al–Mg с линиями объемных фазовых превращений (толстые линии) и конодами зернограничных фазовых переходов смачивания (тонкие линии) границ зерен жидкой фазой при T_{wmax} и T_{wmin} и второй твердой фазой Al_3Mg_2 при T_{wsmax} и T_{wsmin} [153, 154]. Круги обозначают температуры проведения отжигов, треугольники – измеренные концентрации в твердом растворе на основе алюминия, ромбы – концентрации в твердой фазе Al_3Mg_2 . Пунктирные линии обозначают зернограничные солидус и сольвус.

Сплавы Zr–Nb широко используются в современном реакторном машиностроении. Их поведение при термомеханической обработке и последующее изменение свойств во время эксплуатации (коррозия, гидридное охрупчивание) зависят от морфологии фаз α -Zr и β -Zr (β -Nb). Поэтому для достижения оптимальной эффективности реакторных материалов необходимо знать соответствующие фазовые диаграммы и особенности фазовых превращений. Это относится как к объемным диаграммам и превращениям, так и к зернограничным превращениям. Сплавы на основе циркония широко используются в атомной технике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов [155]. Наиболее широко в этих целях используются сплавы Zr–2,5 масс. % Nb. Эти сплавы применяют и в сочетании с другими легирующими компонентами, такими как железо [156, 157], олово [158], хром [159, 160], медь [161]. Эти элементы могут использоваться и в различных сочетаниях друг с другом [162, 163]. Изделия из сплавов цирконий–ниобий получают в основном с помощью механической экструзии в двухфазной области, где в равновесии находятся две твердые фазы α -Zr и β -Zr (β -Nb) [164]. Механические свойства материала при деформации сильно зависят от его структуры и морфологии составляющих фаз. Свойства сплавов цирконий–ниобий во время эксплуатации определяются процессами деградации: (а) образованием гидридов в объеме материала [165] за счет диффузии водорода через защитный слой оксидов [164]; (б) коррозией; (в) ползучестью [166]. Все эти процессы деградации тоже определяются морфологией фаз, составляющих материал.

В системе Zr – Nb были выплавлены сплавы следующих концентраций: Zr – 1 масс.% Nb, Zr – 2,5 масс.% Nb, Zr – 4 масс.% Nb и Zr – 8 масс.% Nb (Рис. 2.1.1.2).

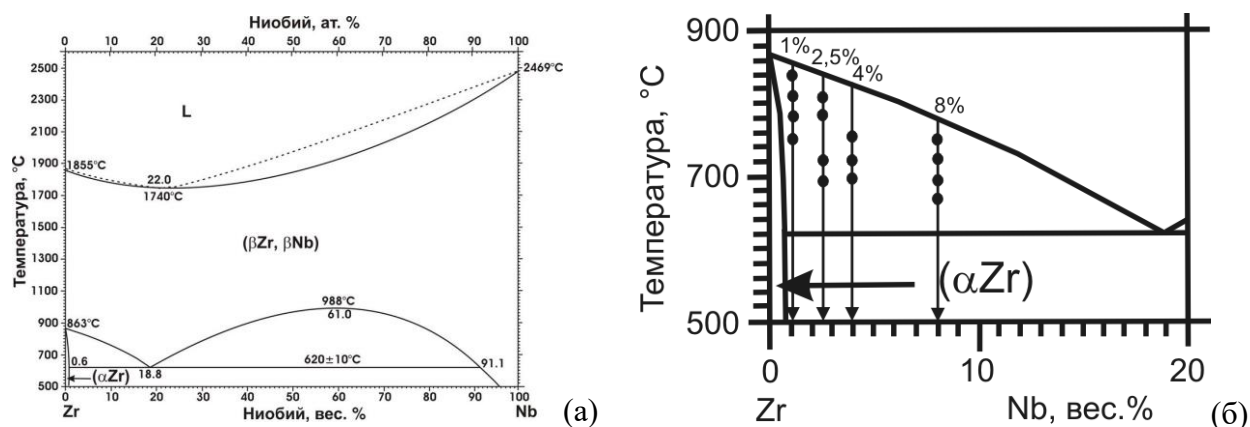


Рисунок 2.1.1.2 (а) Объемная фазовая диаграмма Zr–Nb[154]. (б) Часть фазовой диаграммы Zr–Nb, с черными кружками, соответствующими температурам отжига.

В системе Cu–In со стороны меди ранее был исследован зернограничный фазовый переход смачивания второй жидкой фазой. Было определено, что смачивание протекает до конца, и поэтому было сделано предположение о том, что в данной системе возможно протекание также и зернограничного фазового перехода смачивания второй твердой фазой.

В системе Cu–In были выплавлены сплавы следующих концентраций: Cu – 4 масс.% In, Cu – 7 масс.% In, Cu – 9 масс.% In, Cu – 12,5 масс.% In, Cu – 13,5 масс.% In, Cu – 17,5 масс.% In и Cu – 22 масс.% In (Рис. 2.1.1.3).

Сплавы систем Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In были получены из высокочистых компонентов (99,999 масс. % Al, 99,995 масс. % Mg, 99,99 масс. % Zr, 99,95 масс. % Nb, 99,9995 масс. % Cu и 99,9993 масс. % In) методом вакуумной индукционной плавки в виде цилиндрических слитков диаметром 10 и 20 мм. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 2 мм при помощи электроискровой резки для минимизации механических напряжений в образце. Затем поликристаллические образцы запаивали в кварцевые ампулы (остаточное давление $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па) и отжигали в двухфазной области соответствующих объемных фазовых диаграмм Al–Mg (Рис. 2.1.1.1), Zr–Nb (Рис. 2.1.1.2) и Cu–In (Рис. 2.1.1.3). Образцы отжигали при температурах от 210 до 440°C (см экспериментальные точки на фазовой диаграмме Al–Mg, (рис. 2.1.1.1) в течение длительного времени (между 4000 ч при 210°C и 600 ч при 440°C), а затем закачивали в воде. Отжики сплавов Zr–Nb проводили в интервале температур от 660 до 840°C в течение 720 ч. На Рис. 2.1.1.2 представлена объемная фазовая диаграмма Zr–Nb, здесь же выделена часть фазовой диаграммы Zr–Nb, на которой кружками отмечены температуры отжигов исследуемых сплавов. Сплавы Cu–In отжигали при температурах от 250°C до 590°C в течение 455–2120 ч. и

от 712°C до 992°C в течение 2 ч. Точность поддержания температуры отжига составила $\pm 2^\circ\text{C}$.

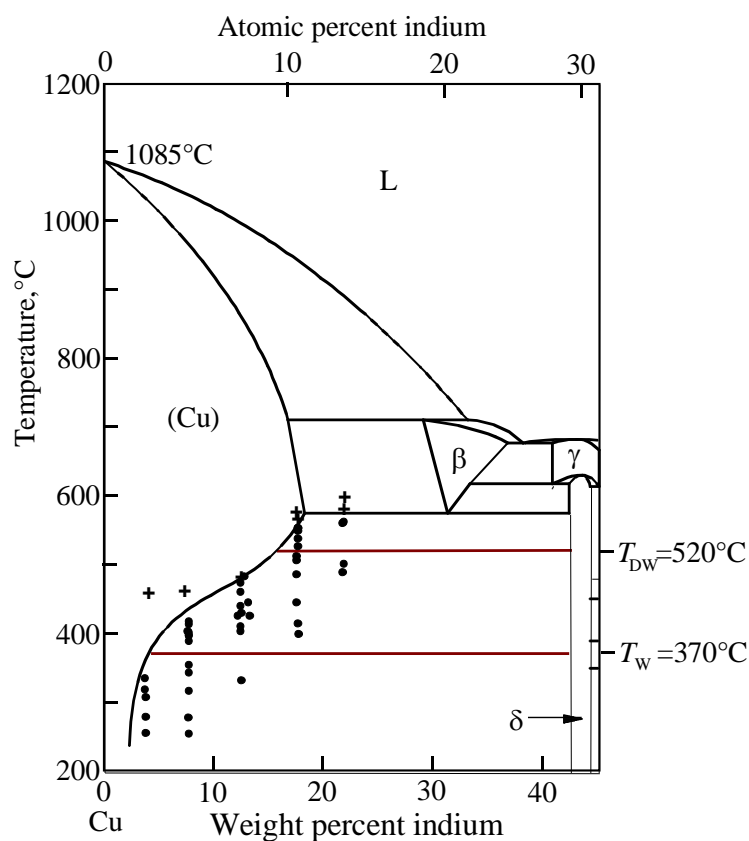


Рисунок 2.1.1.3 Часть фазовой диаграммы Cu–In [167]. Точками показаны температуры и концентрации, при которых проводились отжики в двухфазной области (Cu)+δ. Крестики обозначают условия отжигов за пределами двухфазной области (Cu)+δ. Между конодами при $T_W = 370^\circ\text{C}$ и $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$ в поликристаллах Cu–In наблюдаются границы зерен (Cu)/(Cu), полностью смоченные непрерывными прослойками фазы δ.

В интервале температур от 712°C до 732°C были проведены дополнительные отжики с шагом температуры 2°C и точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. После закалки образцы заливали в пластик, а затем механически шлифовали и полировали для металлографического исследования, используя алмазную пасту 1 мкм на последней стадии полировки. После металлографического травления образцы были исследованы с помощью световой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ исследования проводились в микроскопе Tescan Vega TS5130 М. оборудованном энергодисперсионным спектрометром производства Oxford Instruments. Состав различных структурных элементов в отожженных и закаленных образцах изучали методом электронно-зондового микроанализа.

2.1.2 Псевдонеполное смачивание на границах зерен

Для исследования особенностей псевдонеполного смачивания на границах зерен были использованы образцы систем Al–Zn, Nd–Fe–B, WC–Co.

Система Al–Zn была выбрана для исследования псевдонеполного смачивания по

нескольким причинам. Во-первых, в этой системе уже были найдены четыре зернограницных фазовых перехода смачивание, два второй жидкой фазой и два второй твердой фазой. Поэтому данная система была выбрана для того, чтобы наблюдать псевдонеполное смачивание второй твердой фазой, так как с обеих сторон фазовой диаграммы в области твердых растворов наблюдалось твердофазное смачивание. Если бы этого не было, то нахождение псевдонеполного смачивания было бы маловероятным. Во-вторых, в образцах системы Al–Zn ранее наблюдалась нехарактерно высокая пластичность после кручения под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре, что может означать, что на границах зерен после КВД есть тонкие прослойки цинка, которые «смазывают» границы алюминий-алюминий при деформации и, таким образом, повышают пластичность.

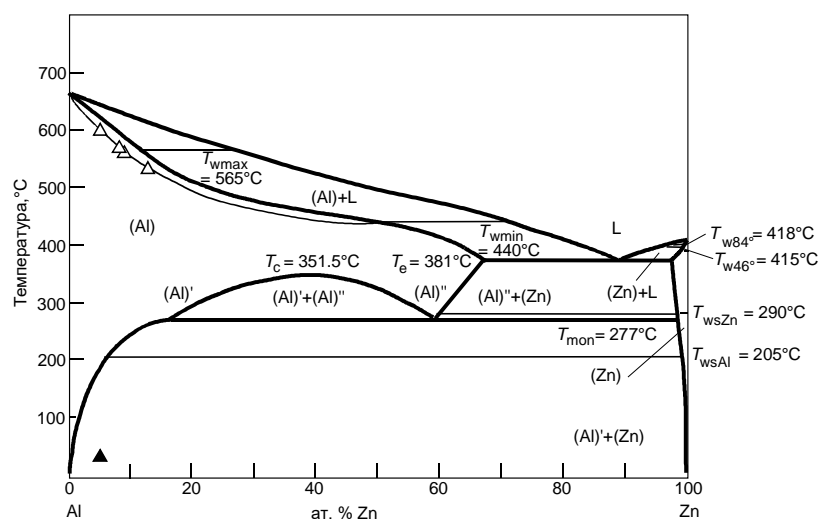


Рис. 2.1.2.1 Фазовая диаграмма Al–Zn, построенная с использованием данных [63, 95, 97–99, 168]. Толстые линии соответствуют объемным фазовым превращениям [154], тонкие – фазовым превращениям на ГЗ. Светлые треугольники обозначают ПЭМ- и ДСК-данные для линии зернограницного предсмачивания, а темный – условия КВД в настоящей работе. T_w – температура фазового перехода смачивания жидкой фазой, T_{ws} – температура фазового перехода смачивания второй твердой фазой, T_c – критическая температура, T_e – эвтектическая температура, T_{mon} – монотектическая температура.

Сплав Al – 10 масс.% Zn был приготовлен из высокочистых компонентов (99,999 % Al и 99,9995 Zn) методом индукционной плавки в вакууме. Затем его отливали в вакууме в водоохлаждаемые медные тигли с внутренним диаметром 10 мм. Деформацию проводилась при комнатной температуре по методике кручения под высоким давлением (КВД). Для этого слитки резали на диски толщиной около 0,7 мм и диаметром 10 мм при помощи электроискровой резки для минимизации механических напряжений в образце. Каждый диск помещали между двумя

стальными бойками. Приложенное давление составляло 6 ГПа, скорость деформации – 1 об/мин. Степень деформации определяли количеством поворотов бойка N . Для выбранной системы использовали деформацию в 5 оборотов бойка.

Коммерческий сплав на основе Nd-Fe-B, полученный с помощью жидкофазного спекания, был приобретен в компании Vacuumschmelze GmbH (Германия): он содержал 66,5 мас. % Fe, 22,1 мас. % Nd, 9,4 мас. % Dy, 1,0 мас. % Co, 0,8 мас. % B, 0,2 мас. % Cu. Для исследования зернограничного смачивания были вырезаны образцы размером 2×4×6 мм, а для магнитных измерений вырезаны образцы размером 3×3×3 мм. Резку производили при помощи электроискрового станка для минимизации механических напряжений в образце. Образцы были запаяны в вакуумированные кварцевые ампулы с остаточным давлением 4×10^{-4} Па. Они отжигались при 900 °C в течение 2 час, а затем закалены в воде. Образцы твердого сплава WC-Co были получены в соответствии с процедурой, описанной в работах [169–173]. Порошок WC (MAS 3000-5000, HC Starck) измельчали с 10 мас.% Co в растирающей мельнице в течение 1 ч. в гексане с 2 мас.% парафина. Образцы прессовали и спекали при 1380°C в течение 75 мин (45 мин в вакууме + 30 мин HIP) в присутствии жидкой фазы. После спекания и закалки образцы заливали в пластик, а затем механически шлифовали и полировали для металлографического исследования, используя алмазные пасты 1 мкм на последней стадии полировки. После травления, поперечные срезы исследовали с помощью оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). СЭМ исследования проводились в микроскопе Tescan Vega TS5130 M. оборудованном энергодисперсионным спектрометром производства Oxford Instruments. Используя ту же оборудование, с помощью электронно-зондового микроанализа исследовали состав различных структурных элементов. Световая микроскопия была выполнена с помощью светового микроскопа Neophot-32, оснащенного 10 Мрпх цифровой камерой Canon Rebel XT. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM, HRTEM, STEM, EDXS) были проведены на приборе Tescan. Данные дифракции рентгеновских лучей (XRD) были получены на дифрактометре Siemens (Co K α излучение). Аналитическая ПЭМ была выполнена с помощью микроскопа ARM200F JEOL (Япония), работающего при 200 кВ. Высокоугловые секторальные темнопольные изображения (БУТПИ, или HAADF в англоязычной терминологии) были получены в режиме сканирования (СПЭМ) с использованием размера зонда 0,2 нм с углом сходимости 34 мрад и углами сбора данных в диапазоне от 80 до 300 мрад.

При количественном анализе перехода смачивания, границы зерен карбида вольфрама считались полностью смоченными кобальтовой связкой, если ее тонкий слой полностью разделял зерна матрицы друг от друга на всем протяжении границы от одного тройного стыка

до другого (Рис. 4.2.3, стрелка с буквой А). В противоположном случае граница зерен считалась не полностью смоченной (Рис. 4.2.3, стрелка с буквой В). Определялись также контактные углы в точках контакта между границами зерен матрицы и кобальтовой связкой. Если граница была полностью смоченной, то контактный угол принимался равным нулю. При каждой температуре анализировали по крайней мере триста границ зерен. Типичная микрофотография, полученная с помощью РЭМ показана на Рис. 4.2.3.

2.1.3 Взаимосвязь жидкофазного смачивания границ зерен и их энергетического спектра в поликристалле

Для исследования особенностей взаимосвязи жидкофазного смачивания границ зерен и их энергетического спектра в поликристалле были использованы образцы систем Cu–In. В системе Cu–In были изготовлены сплавы со следующими концентрациями: Cu – 4 масс. % In, Cu – 8 масс. % In, Cu – 12 масс. % In, Cu – 16 масс. % In, Cu – 22 масс. % In.

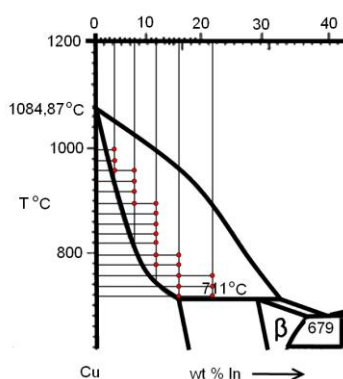


Рисунок 2.1.3.1 – Часть фазовой диаграммы Cu–In [174], показывающей точки отжига в данной системе.

Для исследований с помощью индукционной плавки в вакууме были выплавлены сплавы меди Cu – In (из меди чистотой 99,998 масс. % и индия с чистотой 99,999 масс. %). Полученные слитки диаметром 10 мм разрезали на диски толщиной 2 мм при помощи электроискровой резки для минимизации механических напряжений в образце. Образцы запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы. Ампулы с образцами отжигали в течение 2 час в печи сопротивления СУОЛ при температурах в интервале от 715 до 1000°C (сплавы медь–индий). Точки, соответствующие температурам отжига и концентрациям сплавов медь–индий, показаны на Рис. 2.1.3.1. В интервале температур от 712 до 732°C были проведены дополнительные отжики на образцах сплава Cu – 16масс.% In с шагом в 2°C и точностью ±

0,5°C. После отжигов образцы закаливали в воду (ампулы при этом разбивали), а затем механически шлифовали и полировали на кремнеземной суспензии зернистостью до 0,02 мкм. Полученные шлифы изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и метода дифракции обратно отраженных электронов на сканирующем электронном микроскопе LEO 1530 VP с детектором дифракционных картин обратно отраженных электронов фирмы TSL.

2.2 Экспериментальные методы

2.2.1 Деформация КВД

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) кручением под высоким давлением (КВД) использовалось в эксперименте по исследованию псевдонеполного смачивания для того, чтобы, во-первых, ускорить сам эксперимент. К сожалению, ниже 200°C диффузия в Al–Zn сплавах идет крайне медленно, и потому было невозможно изучить явления смачивания с использованием обычных термических отжигов за приемлемый срок (<6 месяцев). Примерно оценить скорость диффузии можно по другим исследованиям твердофазного смачивания. Например, в при исследовании смачивания границ зерен Al/Al твердым раствором Zn образцы при 275°C отжигались 720 часов и 2160 часов [64], что соответствует одному и трем месяцам соответственно. Видно, что при более длительном отжиге структура отличается от менее длительного отжига, что показывает, что при такой температуре нужен как минимум трехмесячный отжиг для достижения искомого стационарного состояния, а то и более. В Главе 3 также видно, что для достижения стационарного состояния твердофазного смачивания в системе Al–Mg отжигали до 4000 часов при 210°C, что соответствует 5,5 месяцев.

Во-вторых, метод КВД был использован для измельчения структуры сплава. Так как в данной системе будут искаться тонкие прослойки, которые хорошо различимы только в высокоразрешающих микроскопах под большим увеличением, то, уменьшая размер зерна, мы увеличиваем шанс найти такую прослойку так как в одном образце для ПЭМ будет большее количество разных границ рядом и их будет легче найти. В крупнозеренном образце пришлось бы сначала искать границы, вырезать из них образцы для ПЭМ, а потом надеяться, что на границе будут прослойки. При этом в одном образце будет только одна граница.

КВД литых сплавов Al–Zn вызывает ускоренный распад пересыщенных твердых растворов Al–Zn. Вместо Al с растворенными 15 масс.% Zn после КВД появились зерна почти

чистого Al и Zn. Краевой контактный угол между зернами Zn и границами зерен Al/Al, видимый на обычных микрофотографиях на просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составил около 60° и, следовательно, был далек от нуля [98, 114]. С другой стороны, ультра-мелкозернистые сплавы Al – 30 масс. % Zn после КВД обладают необычно высокой пластичностью при комнатной температуре, что также свидетельствует о протекании искомого фазового превращения.

Деформацию сплава Al – 10мас.% Zn проводили при комнатной температуре по методике кручения под высоким давлением (КВД). Данная методика основана на идеи наковальни Бриджмена.

Отливки нарезали на диски толщиной около 0,7 мм и диаметром 10 мм. Каждый диск помещался между двумя стальными бойками. К дискам прикладывалось давление в 6 ГПа. После приложения давления нижняя наковальня начинала вращаться со скоростью деформации – 1 об/мин. При этом силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться по типу сдвига. Из-за геометрии образца деформация происходит в условиях квазигидростатического сжатия и образец не будет разрушаться при любой степени деформации.

Деформация определялась количеством поворотов бойка $N = 5$.

2.2.2 Металлографическая подготовка образцов

После отжигов все образцы проходили металлографическую подготовку перед дальнейшим исследованием. Образцы фиксировались в металлографическом пластике. Использовались различные пластики в зависимости от цели и метода исследования. Для оптической микроскопии использовался прозрачный химически твердеющий пластик. При необходимости исследования образцов в таком пластике на СЭМ он покрывался проводящей замазкой содержащей серебро для обеспечения стока заряда. Если образцы сразу исследовали на СЭМ из закатывали в электропроводящий пластик с графитовым наполнителем. Данный пластик спекается при нагреве до 180°C под давлением в 5 МПа. В дальнейшем образцы шлифовались на шлифовальной бумаге с зернистостью 200, 500, 1000, 1800 и 2000. После этого образцы полировали при помощи полировальных паст с размером абразивных частиц 5 $\mu\text{м}$, 3 $\mu\text{м}$ и 1 $\mu\text{м}$. Для исследования методом дифракции обратно отраженных электронов образцы дополнительно полировались на виброполировочном станке с полировальными пастами с размером абразивных частиц 0,05 $\mu\text{м}$ и 0,02 $\mu\text{м}$. Для исследования методом ПЭМ подготавливали специальные образцы, которые вырезали из образцов, подготовленных для СЭМ

фокусированным ионным пучком. После этого образцы закреплялись на специальных держателях для установки в ПЭМ.

2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

В качестве зонда для исследования металлических образцов кроме света можно также использовать электроны, тогда микроскоп называется электронным. Растровым или сканирующим электронным микроскоп называется, если пучок электронов при формировании картинки сканирует поточечно всю исследуемую поверхность в форме раstra (СЭМ) (РЭМ).

При попадании сфокусированного пучка на поверхность образца происходит взаимодействие вещества с электронами в некотором реакционном объеме. В иностранной литературе этот объем иногда называют «грушей взаимодействия». На Рис. 2.2.3.1 приведена данная область взаимодействия вещества с электронным пучком. При этом максимальная глубина вещества, с которой можно получить характеристический сигнал, то есть глубина данной «груши взаимодействия» составляет 1 мкм. Видно, что большинство сигналов, получаемых от взаимодействия электронов с веществом, дают информацию о много большей области вещества, чем поверхность, где пучок электронов ударяется в образец.



Рисунок 2.2.3.1 – Схема взаимодействия электронов с поверхностью и объемом образца в точке попадания пучка на образец.

На Рис. 2.2.3.2 схематически изображена камера для образцов с детекторами различных сигналов.

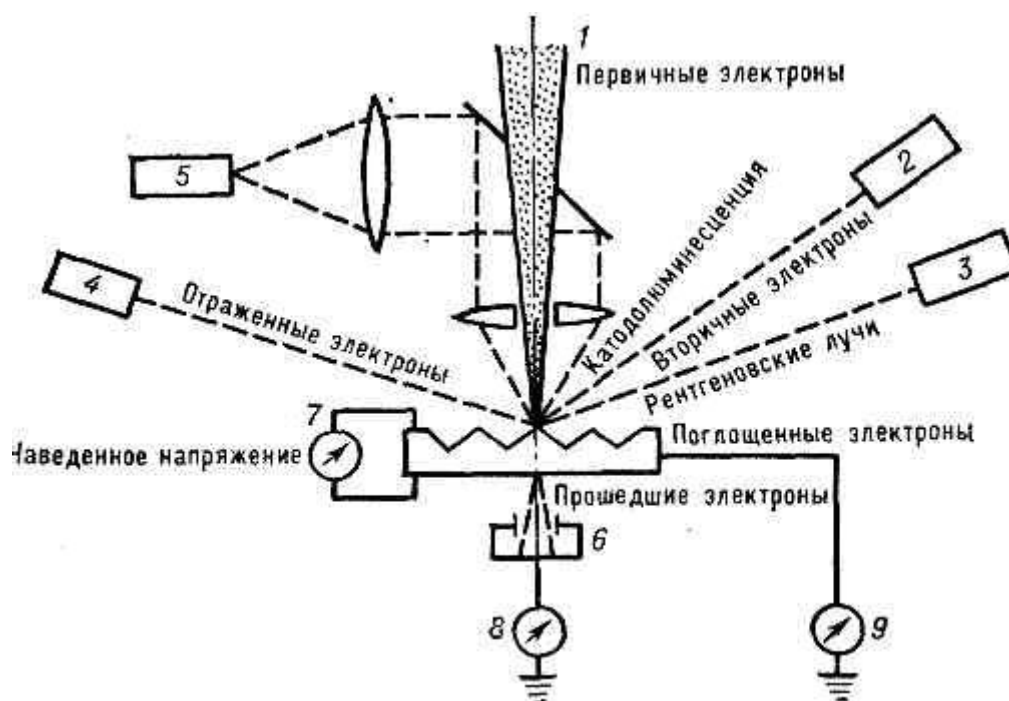


Рисунок 2.2.3.2. – Схема регистрации информации об объекте, получаемой в СЭМ:

1 — первичный пучок электронов; 2 — детектор вторичных эл-нов; 3 — детектор рентгеновского излучения; 4 — детектор отражённых эл-нов; 5 — детектор светового излучения; 6 — детектор прошедших эл-нов; 7 — прибор для измерения наведённого на объекте электрического потенциала; 8 — прибор для регистрации тока прошедших через объект электронов; 9 — прибор для регистрации тока поглощённых в объекте электронов.

Во-первых, в работе использовался детектор вторичных электронов. Вторичные электроны – это электроны, выбитые из атомов вещества в результате удара электронов пучка об атом. Обычный детектор вторичных электронов (2) располагается сбоку и детектирует электроны, выходящие из поверхности в сторону. Этот детектор позволяет видеть поверхностный рельеф, который, не смотря на полировку, все равно присутствует на поверхности образца на микро-уровне. Благодаря высокой разрешающей способности данного детектора он оптимален для наилучшего фокусирования луча на поверхности образца.

Второй использованный детектор – это детектор обратно отраженных электронов (4). Эти детекторы можно разделить по назначению на детекторы для получения элементного контраста и детекторы для анализа кристаллического строения вещества, взаимных ориентаций и текстуры. В данной работе этот метод исследования использовался очень активно, так как элементный контраст позволяет исследовать структуры многофазных композиций, а анализа кристаллического строения вещества дает информацию о кристаллическом строении внутренних поверхностей раздела, энергия которых влияет на протекание фазового перехода смачивание.

Существует два вида детекторов для получения элементного контраста: классический твердотельный полупроводниковый детектор и детектор Робинсона, в котором используется сцинтиллятор и фотоумножитель.

Первый вид детекторов располагают обычно вокруг первичного пучка падающих электронов и делят на четыре сектора. При использовании секторов попарно можно получить топографический контраст разного направления. А при использовании всех секторов разом микроскоп дает элементный контраст. Элементный контраст основан на том, что при отражении от атомов разных элементов электроны теряют разное количество энергии и поэтому от одних элементов отражается много электронов и они выглядят светлыми на картинке, а от других отражается меньше и они выглядят темными.

При этом важно понимать, учитывая данные отображенные на Рис. 2.2.3.1, что четкость отображения структуры в контрасте обратно отраженных электронов много меньше четкости при контрасте во вторичных электронах, так как максимальная глубина проникновения электронов при данном взаимодействии с веществом равна примерно 500 нм, что больше, чем у вторичных электронов.

На Рис. 3.1.1 и 3.3.3 приведены типичные микрофотографии образцов исследовавшихся в данной работе сделанных в элементном контрасте обратно отраженных электронов. СЭМ исследования проводились в микроскопе Tescan Vega TS5130 M, оборудованном энергодисперсионным спектрометром производства Oxford Instruments.

Второй вид детекторов на обратно отраженных электронах – это детекторы, регистрирующие кристаллическую структуру образца. Работа данных детекторов основана на эффекте дифракции электронов проходящих через материал открыто Сейси Кикучи в 1928 году на слюдяных пластинках. Так как объемные образцы слишком толстые, чтобы пропускать дифрагирующие лучи первичного луча, то единственный способ получить с таких образцов дифракцию – это регистрировать дифракцию обратно отраженных электронов. На Рис. 2.2.3.3 приведен пример дифракционной картины Кикучи, появляющейся на фосфорном экране детектора.

Суть эффекта заключается в том, что исходный луч, проникая в образец и отражаясь от атомов внутри, работает как источник не когерентного излучения. Электроны от этого источника дифрагируют на кристаллической решетке образца, выходя обратно наружу. Картина дифракции фиксируется на фосфорном экране детектора. Зная кристаллическую структуру фазы и состав, по картине дифракции можно точно определить кристаллическую ориентировку в исследуемой точке.

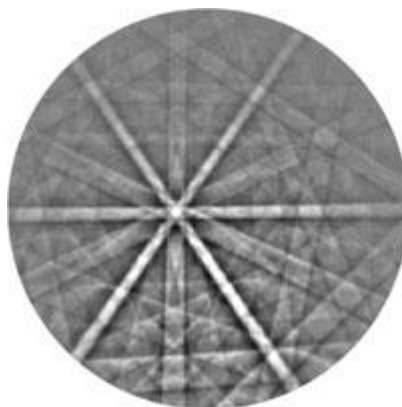


Рисунок 2.2.3.3 – Пример дифракционной картины Кикучи

Данным метод дает возможность составлять карты ориентировок для исследуемых областей и условно определять кристаллическую ориентировку границ раздела. Исследования методом дифракции обратно отраженных электронов были проведены на СЭМ LEO 1530 VP с детектором дифракционных картин обратно отраженных электронов фирмы TSL.

2.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Схема просвечивающего электронного микроскопа функционально аналогична оптическому микроскопу, работающему в проходящем свете (Рис. 2.2.4.1): осветительная система, состоящая из электронной пушки и конденсора, формирующего форму падающего на образец пучка; исследуемый образец; объективная линза, формирующая изображение; система из промежуточных и проекционной линз, обеспечивающих требуемое увеличение и проецирующих изображения на флуоресцентный экран для наблюдения или на фотопленку (или матрицу цифровой фотокамеры) для регистрации. Электронная пушка просвечивающего электронного микроскопа, в режиме работы, подходящем для исследования, разгоняет электроны до энергий от 80 до 200 – 400 кэВ.

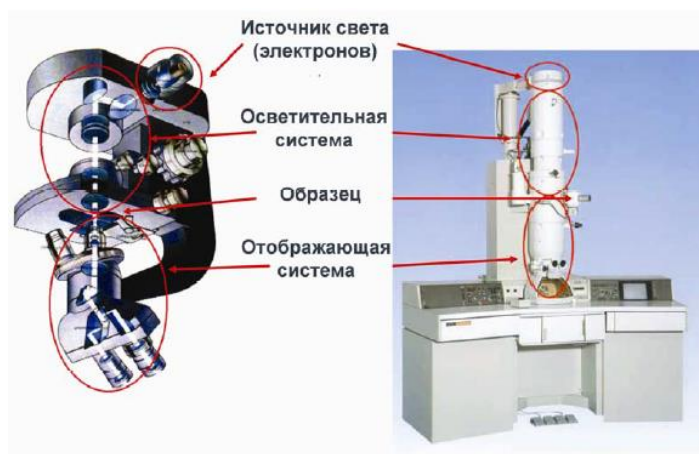


Рисунок 2.2.4.1 – Аналогия в схеме оптического и электронного микроскопов.

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В частности: темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (*HAADF* - детектор) (ТПРЭМ ВРЭ), светлопольная просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), светлопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ), высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВПЭМ) и рентгено спектральный химический микроанализ (РСХМА) Данные измерения были проведены на приборе Теснаі.

2.2.5 Определение степени завершенности фазового перехода смачивание

Как уже было сказано выше, различаются разные степени смоченности границ зерен: полностью смоченные, частично смоченные, не смоченные и псевдонеполностью смоченные. Также есть два случая смачивания: смачивание жидкой фазой и смачивание твердой фазой.

Существует несколько подходов к описанию степени завершенности фазового перехода смачивание.

При исследовании микроструктуры, снятой на микроскопе, как было рассмотрено в Главе 1, границы зерен в матрице считались полностью смоченными второй фазой, если ее тонкий слой полностью разделял зерна матрицы друг от друга на всем протяжении границы от одного тройного стыка до другого (три таких границы обозначены символом А на Рис. 3.3.2, сплавы медь-индий). В противоположном случае граница зерен считалась не полностью смоченной второй фазой.

Определяются также контактные углы в точках контакта между границами зерен матрицы и частицами второй фазы. Если граница полностью смочена, то контактный угол принимается равным нулю.

Глава 3 Особенности твердофазного смачивания на границах зерен на примере систем Zr–Nb, Al–Mg, и Cu–In

В Главе 3 описаны особенности фазовых переходов «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. Если в сплавах Al–Mg и Zr–Nb доля границ зерен, полностью «смоченных» второй твердой фазой (соответственно, Al_3Mg_2 и Zr), растёт с увеличением температуры (как это всегда бывает, если смачивающая фаза жидкая), то в системе Cu–In доля границ зерен в меди, полностью «смоченных» интерметаллидом Cu_2In (δ -фаза), вначале увеличивается с ростом температуры от нуля примерно до 90%, а с дальнейшим ростом температуры начинает уменьшаться, и постепенно снова падает до нуля.

3.1 Фазовые переходы «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Al–Mg

На Рис. 3.1.1а показана СЭМ микрофотография сплава Al –10 масс. % Mg после отжига при 210°C, 4000 ч. Частицы фазы Al_3Mg_2 (выглядят темно-серыми) образуют цепочки на границах зерен Al/Al. Зерна твердого раствора на основе алюминия (Al) выглядят светло-серыми. Границы Al/Al, полностью смоченные слоями фазы Al_3Mg_2 не наблюдаются. Контактные углы между частицами Al_3Mg_2 и границами Al/Al ГБ малы, но не равны нулю. Микроструктура сплава Al–10 масс.% Mg, отожженного при температуре 225°C, 3600 ч, показана на Рис. 3.1.1б. При этой температуре появляются первые границы зерен Al/Al, полностью смоченные непрерывными прослойками слоев фазы Al_3Mg_2 . Таким образом, температура начала перехода смачивания на границах зерен $T_{\text{wsmin}} = 220^\circ\text{C}$. С повышением температуры доля границ зерен Al/Al, полностью смоченных фазой Al_3Mg_2 , увеличивается (см. например, микрофотографию сплава Al–10 масс.% Mg, отожженного при температуре 335°C, 2180 ч, Рис. 3.1.1в). Выше максимальной температуры зернограничного перехода смачивания на $T_{\text{wsmax}} = 410^\circ\text{C}$ все границы зерен Al/Al полностью смочены фазой Al_3Mg_2 , и зерна алюминия полностью отделены друг от друга с помощью непрерывных слоев Al_3Mg_2 (см. в качестве примера микрофотографию сплава Al–18 масс.% Mg, отожженного при температуре 420°C, 600 ч, Рис. 3.1.1г).

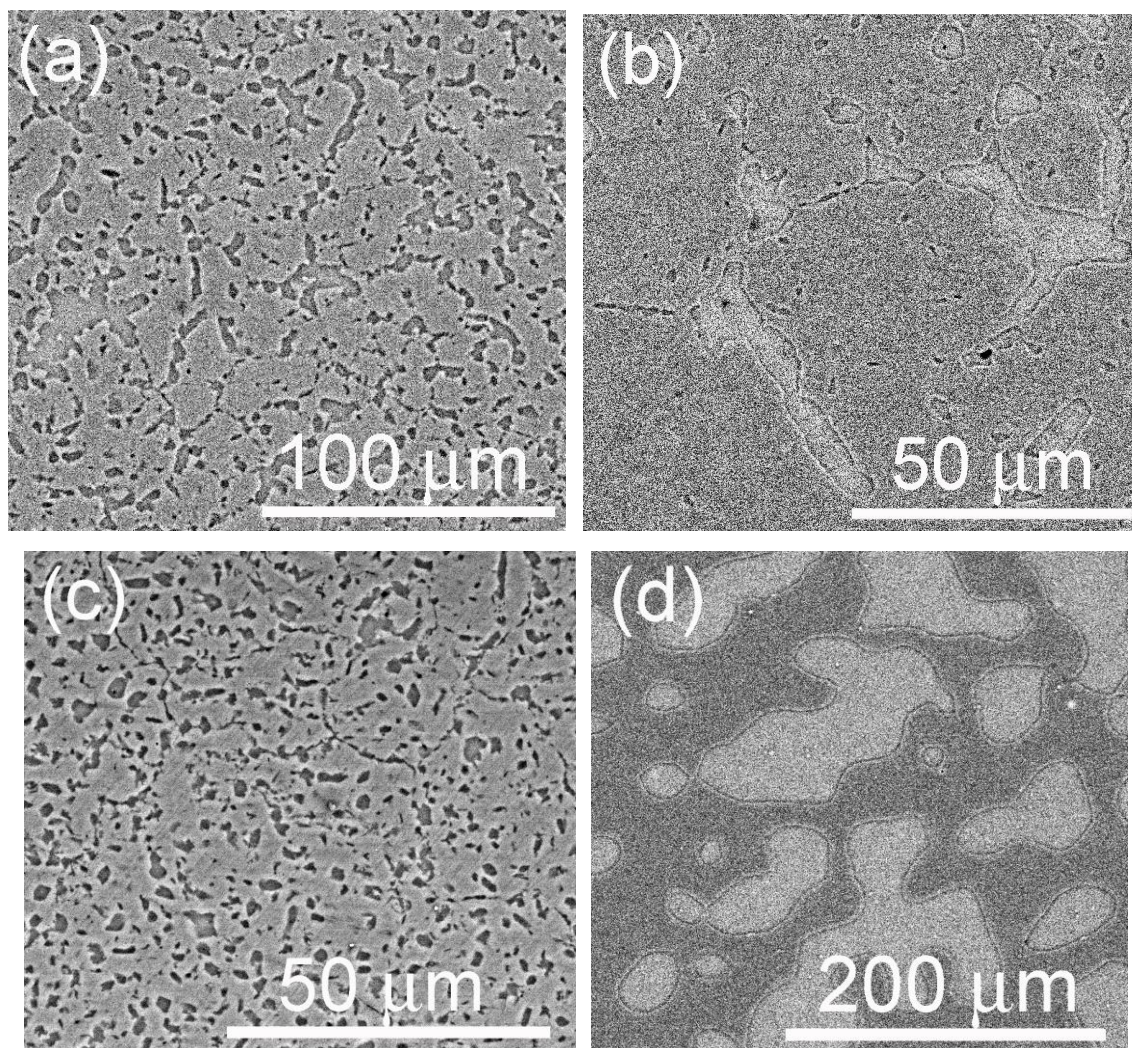


Рисунок 3.1.1 –СЭМ микрофотографии сплавов Al–Mg (а) сплав Al–10 масс.% Mg после отжига при 210°C, 4000 ч, (б) сплав Al–10 масс.% Mg после отжига при 225°C, 3600 ч, (в) сплав Al–10 масс.% Mg после отжига при 335°C, 2180 ч, (г) сплав Al–18 масс.% Mg после отжига при 420°C, 600 ч. Зерна твердого раствора на основе алюминия выглядят светло-серыми, частицы и прослойки фазы Al_3Mg_2 выглядят темно-серыми на всех снимках.

Толщина смачивающих слоев Al_3Mg_2 зависит от количества фазы Al_3Mg_2 и увеличивается с увеличением содержания магния в сплавах. Доля смоченных ГЗ в поликристаллах Al–Mg в зависимости от температуры показана на Рис. 3.1.2. Между $T_{\text{wsmin}} = 220^\circ\text{C}$ и $T_{\text{wsmax}} = 410^\circ\text{C}$ доля смоченных ГЗ постепенно увеличивается с ростом температуры от 0 до 100%.

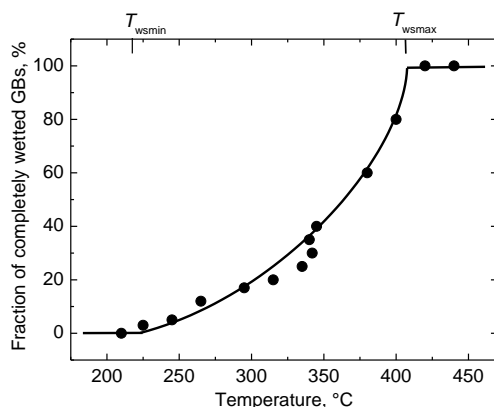


Рисунок 3.1.2 – Зависимость доли границ (Al)/(Al), полностью смоченных фазой Al_3Mg_2 , от температуры.

Таким образом, в системе Al–Mg протекает фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. На фазовой диаграмме Al–Mg появляются новые зернограницные линии-коноды (Рис. 2.1.1.1). Ниже коноды при $T_{\text{wsmin}} = 220^\circ\text{C}$ в поликристаллах нет ГЗ Al/Al, полностью смоченных второй твердой фазой Al_3Mg_2 . Выше коноды $T_{\text{wsmax}} = 410^\circ\text{C}$ все ГЗ Al/Al смочены второй твердой фазой и отделены друг от друга с непрерывными слоями фазы Al_3Mg_2 . Это явление можно использовать для управления механическими свойствами алюминиевых сплавов, легированных магнием.

3.2 Фазовые переходы «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Zr–Nb

На Рис. 2.1.1.2 представлена объемная фазовая диаграмма Zr–Nb, здесь же выделена часть фазовой диаграммы Zr–Nb, на которой кружками отмечены температуры отжига исследуемых сплавов. На Рис. 3.2.1 представлены оптические микрофотографии сплава Zr–1 масс.% Nb для четырех температур отжига 750, 780, 810 и 840°C. Видно, что с увеличением температуры отжига доля смоченных ГЗ растёт. По серии микрофотографий, сделанных для каждой температуры отжига, производился подсчет доли полностью смоченных ГЗ. Полностью смоченными считались границы зерен, на которых прослойка второй фазы непрерывно проходила от одного тройного стыка границ до другого.

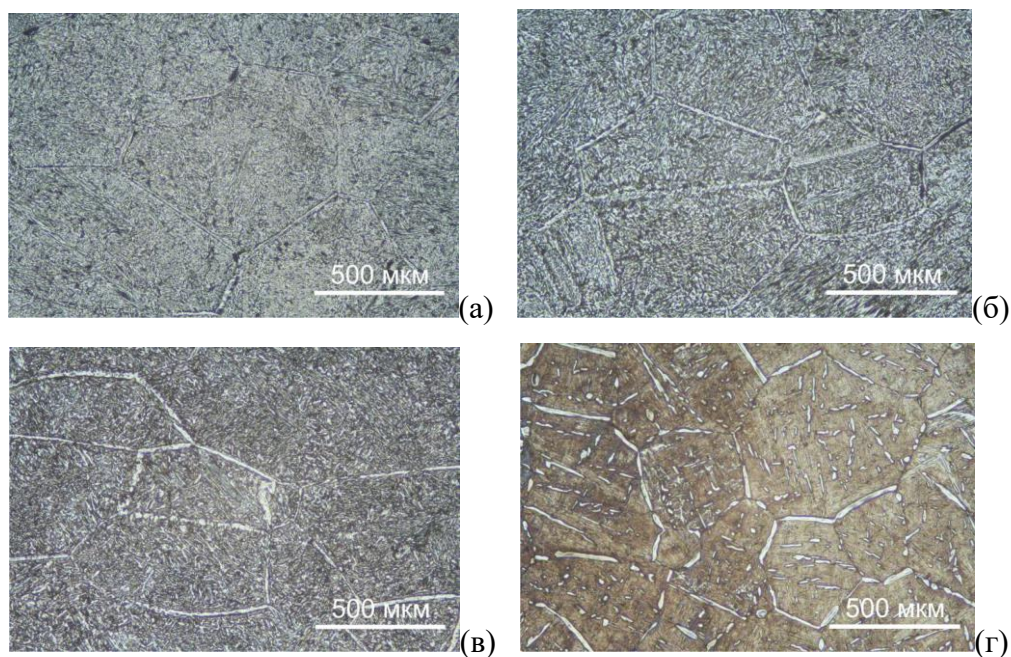


Рисунок 3.2.1 – Оптические микрофотографии поликристаллических образцов Zr–1 масс.% Nb: (а) $T = 750^{\circ}\text{C}$, (б) $T = 780^{\circ}\text{C}$, (в) $T = 810^{\circ}\text{C}$ и (г) $T = 840^{\circ}\text{C}$, отжиг производился в течение 624, 573, 271 и 668 часов, соответственно

Результаты расчетов представлены на Рис. 3.2.2а. T_{ES} – температура эвтектоидного превращения. Для всех исследованных сплавов Zr–1 масс.% Nb, Zr–2,5 масс.% Nb, Zr–4 масс.% Nb и Zr–8 масс.% Nb экстраполяцией были определены температуры $T_{\text{WS0}} = 770^{\circ}\text{C}$, 660°C , 655°C и 635°C , соответственно. T_{wsmin} – это температура, при которой доля полностью смоченных ГЗ в сплаве равна нулю.

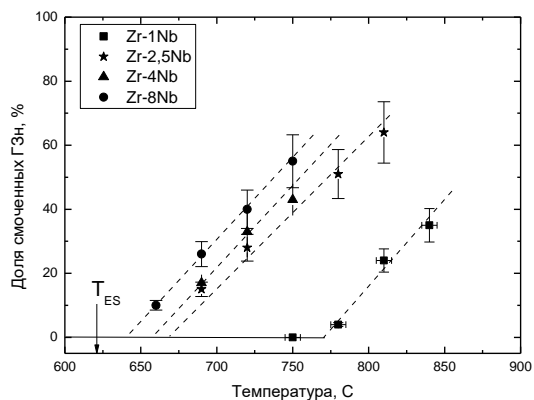


Рисунок 3.2.2а – Температурная зависимость доли смоченных ГЗ для сплавов Zr–1 масс.% Nb, Zr–2,5 масс.% Nb, Zr–4 масс.% Nb и Zr–8 масс.% Nb

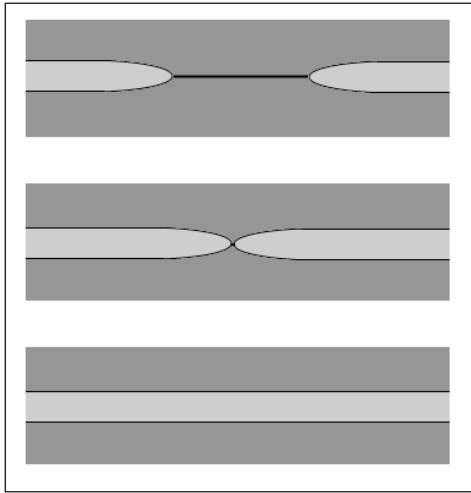


Рисунок 3.2.26 – Модель, демонстрирующая смыкание прослоек второй твердой фазы с ненулевыми контактными углами при увеличении количества смачивающей фазы.

В результате, было показано, что в данной системе происходит зернограничный фазовый переход от неполного смачивания границ Zr/Zr второй твердой фазой (Nb) к полному. Так же мы наблюдали, что с увеличением доли второго компонента температурные зависимости доли смоченных границ в образцах Zr–1 масс.% Nb, Zr–2,5 масс.% Nb, Zr–4 масс.% Nb и Zr–8 масс.% Nb смещаются в область более низких температур. Следовательно, чем больше второй компоненты, тем ниже температура перехода от неполного смачивания границ Zr/Zr второй твердой фазой (Nb) к полному. Таким образом, получается, что изменение концентрации (Nb) при одной и той же температуре отжига влияет на энергию границ зерен Zr/Zr, что не представляется возможным. В тоже время известно, что при изменении концентрации компонентов в двухфазной области изменяется количественное соотношение фаз. Количество фаз в двухфазной области рассчитывается по “правилу отрезков”. На самом деле, при увеличении количества второй фазы линзоподобным образованиям и прослойкам этой второй фазы энергетически выгоднее “растекаться” вдоль границы зерен, а не расширять ее. При некотором критическом увеличении количества второй твердой фазы (Nb) наступает “смыкание” прослоек с ненулевыми контактными углами. Как следствие, мы фиксируем зернограничный фазовый переход смачивания при значительно более низкой температуре, чем реальная температура окончания фазового перехода смачивания. На Рис. 3.2.26 представлена модель “смыкания” прослоек второй твердой смачивающей фазы с ненулевыми контактными углами смачивания при увеличении количества данной фазы. Достоверно судить о протекании фазового перехода смачивания в системе Zr–Nb можно только по точкам от сплава Zr–1 масс.% Nb, т.к. доля границ зерен, смоченных второй твердой фазой (Nb) минимальна.

Таким образом, в системе Zr–Nb наблюдается зернограничный переход смачивания второй твердой фазой; 100 % смачивания границ зерен в исследованных сплавах не

происходит; и с увеличением доли второй твердой фазы температура T_{wsmin} смещается в область более низких температур.

3.3 Фазовые переходы «смачивания» границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In

Исследуемая в данном разделе система интересна тем, что растворимость индия в меди достаточно высока и достигает 18 масс. % [154]. Более того, кривая предельной растворимости индия в твердой меди имеет достаточно сложную форму (Рис. 2.1.1.3 [154]). Это обстоятельство позволяет ожидать немонотонного превращения смачивания дважды (см. схему на Рис 3.3.1a).

Типичные микрофотографии образцов приведены на Рис. 3.3.2. Медь выглядит на этих микрофотографиях темной, а фаза δ – светлой. Фаза δ ($\text{Cu}_{70}\text{In}_{30}$) присутствует как в объеме медных зерен в виде тонких пластинок, так и на границах зерен меди. Границы зерен в меди считались полностью смоченными, если тонкий слой фазы δ полностью разделял зерна меди друг от друга на всем протяжении границы от одного тройного стыка до другого (три таких границы обозначены символом А на Рис. 3.3.2b).

В противоположном случае граница зерен считалась неполностью смоченной фазой δ . Определялись также контактные углы в точках контакта между границами зерен меди и частицами фазы δ . Если граница была полностью смоченной, то контактный угол принимался равным нулю. На фазовой диаграмме медь-индий (Рис. 2.1.1.3) приведены экспериментальные точки, показывающие изученные температуры и концентрации. Эксперимент планировали таким образом, чтобы изучить область вблизи предела растворимости индия в меди, где объемная доля смачивающей фазы невелика. Это связано с тем, что при повышении объемной доли смачивающей фазы возникает так называемое кажущееся смачивание, когда вторая фаза разделяет между собой зерна первой просто из-за того, что ее много, а не потому, что контактный угол равен нулю [55].

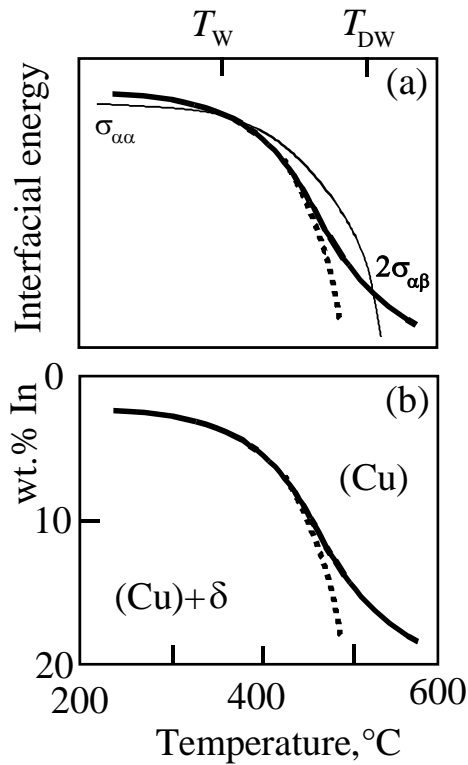


Рисунок 3.3.1 – (а) Схема температурных зависимостей энергий ГЗ (Cu)/(Cu) – кривая $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ (тонкая линия) – и межфазных границ (Cu)/δ – кривая $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ (толстые линии). Толстый пунктир обозначает обычную форму температурной зависимости $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$. Между температурами $T_W = 370^\circ\text{C}$ и $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$ в поликристаллах наблюдаются ГЗ (Cu)/(Cu), полностью смоченные фазой δ. (б) Температурная зависимость предела растворимости индия в твердом растворе (Cu), взятая с фазовой диаграммы Cu–In (Рис. 2.1.1.3) – толстая сплошная линия. Толстой пунктирной линией показана обычная форма роста предела растворимости второго компонента в твердом растворе [154].

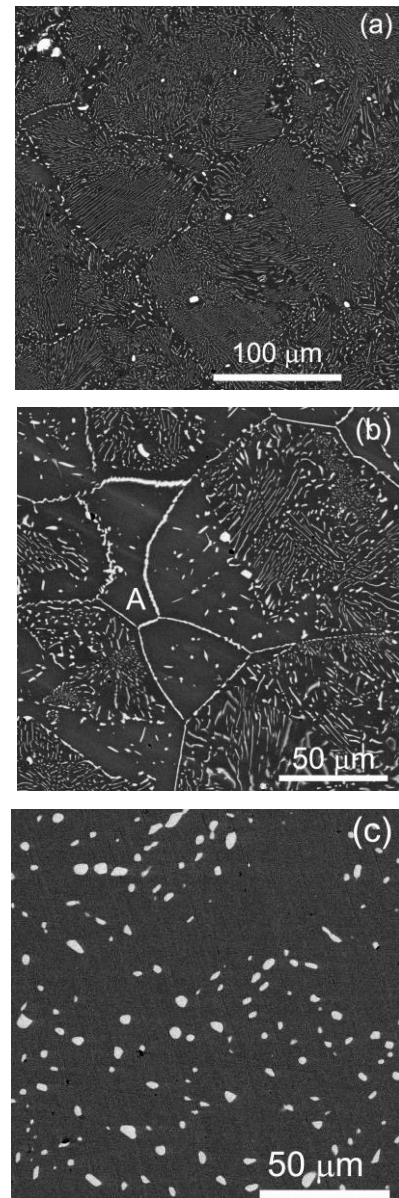


Рисунок 3.3.2 – Микрофотографии сплавов медь–индий после длительных отжигов при разных температурах. (а) Cu – 8 масс. % In, 360°C , (б) Cu – 12 масс. % In, 450°C , (с) Cu – 17,5 масс. % In, 520°C .

На Рис. 3.3.2 приведены три микрофотографии после отжигов при температурах 360, 450 и 520°C . На первой из них (Рис. 3.3.2а) хорошо видно, что фаза δ образует на границах зерен в меди цепочки отдельных частиц. Иными словами, границы зерен в меди неполностью смочены фазой δ. На Рис. 3.3.2б приведена микрофотография, на которой практически все границы зерен

в меди полностью смочены фазой δ . Сплошные прослойки этой фазы полностью отделяют друг от друга зерна меди. Это означает, что при повышении температуры происходит переход от неполного смачивания границ зерен в меди фазой δ к полному. При дальнейшем повышении температуры границы зерен в меди, полностью смоченные фазой δ , вновь исчезают (Рис. 3.3.2с). На фазовой диаграмме медь–индий, приведенной на Рис. 2.1.1.3, появляются две новые линии, а именно при температуре $T_W = 370^\circ\text{C}$ и температуре $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$. Ниже первой из этих температур полностью смоченных границ зерен нет (см. также Рис. 3.3.3, на котором приведены зависимости доли полностью смоченных границ и среднего контактного угла от температуры). Выше $T_W = 370^\circ\text{C}$ в образцах появляются полностью смоченные границы меди, их доля растет с температурой и достигает 93% (Рис. 3.3.3). Одновременно падает средний контактный угол от 27° до 2° . При 440°C доля смоченных границ зерен достигает максимума 93%, а средний контактный угол – минимума 2° . Затем, при дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных границ начинает падать, а контактный угол – расти. Доля смоченных границ вновь достигает нуля при $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$. Выше этой температуры полностью смоченных границ в меди не наблюдается, а контактный угол продолжает возрастать и достигает 37° при 570°C .

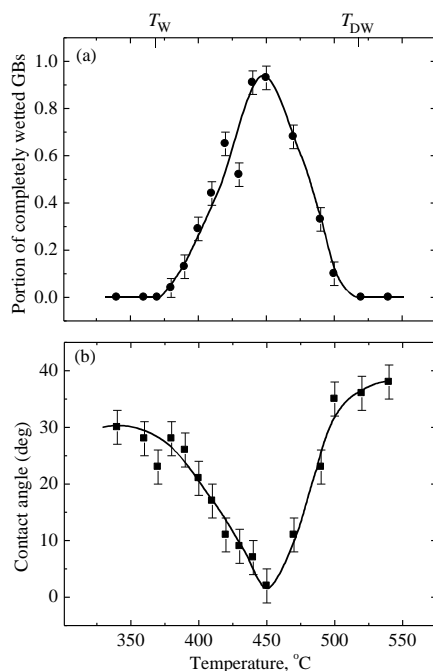


Рисунок 3.3.3 –Зависимости (а) доли границ зерен (Cu)/(Cu), полностью смоченных непрерывными прослойками фазы δ , и среднего контактного угла θ (б) от температуры. Отмечены также температуры $T_W = 370^\circ\text{C}$ и $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$.

На Рис. 3.3.1 приведена температурная зависимость предела растворимости индия в твердом растворе (Cu), взятая с фазовой диаграммы Cu–In (Рис. 2.1.1.3). Она показана толстой сплошной линией. Толстой пунктирной линией показана обычная форма роста предела растворимости второго компонента в твердом растворе, как она выглядит на огромном

большинстве фазовых диаграмм [154]. Иными словами, выше температуры около 400°C рост предельной растворимости индия в меди заметно замедляется, а на линии предела растворимости появляется характерное «плечо». На Рис. 3.3.1а показана схема температурных зависимостей энергий ГЗ (Cu)/(Cu) и межфазных границ (Cu)/ δ . Если бы линия предела растворимости индия в меди имела обычную форму, то кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ пересекались бы лишь однажды в точке $T_W = 370^\circ\text{C}$. Однако температурная зависимость $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ отклоняется от обычного поведения (толстый пунктир), и появляется второе пересечение кривых $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ в точке $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$.

Таким образом, в сплавах медь–индий действительно наблюдается двойной (реверсивный) фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. При повышении температуры неполное смачивание сменяется полным, а затем вновь неполным. Такое превращение впервые наблюдалось в системе, где нет дополнительных фазовых переходов второго рода в объеме, которые могут повлиять на форму температурных зависимостей свободных энергий границ зерен и межфазных границ. Мы объясняем это явление аномальной формой кривой предела растворимости индия в твердом растворе (Cu).

3.4 Выводы по главе

Таким образом, в системе Al–Mg протекает фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. На фазовой диаграмме Al–Mg появляются новые зернограничные линии-коноды (Рис. 2.1.1.1). Ниже коноды при $T_{w\min} = 220^\circ\text{C}$ в поликристаллах нет ГЗ Al/Al, полностью смоченных второй твердой фазой Al_3Mg_2 . Выше коноды $T_{w\max} = 410^\circ\text{C}$ все ГЗ Al/Al смочены второй твердой фазой и отделены друг от друга с непрерывными слоями фазы Al_3Mg_2 . Это явление можно использовать для управления механическими свойствами алюминиевых сплавов, легированных магнием.

В системе Zr–Nb наблюдается зернограничный переход смачивания второй твердой фазой; 100 % смачивания границ зерен в исследованных сплавах не происходит; и с увеличением доли второй твердой фазы температура $T_{w\min}$ смещается в область более низких температур.

В сплавах Cu–In действительно наблюдается двойной (реверсивный) фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. При повышении температуры неполное смачивание сменяется полным, а затем вновь неполным. Такое превращение впервые наблюдалось в системе, где нет дополнительных фазовых переходов второго рода в объеме,

которые могут повлиять на форму температурных зависимостей свободных энергий границ зерен и межфазных границ. Однако, если принять во внимание, что кривая предела растворимости индия в твердом растворе (Cu) имеет аномальную форму, то можно предположить сложную зависимость энергии твердого раствора от концентрации и температуры.

Глава 4 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах Al–Zn, Nd–Fe–B и WC–Co

В Главе 4 описаны первые экспериментальные наблюдения так называемого псевдонеполного смачивания границ зерен. Это состояние – промежуточное между полным и неполным смачиванием – наблюдалось до наших работ только на поверхности насмешивающихся жидкостей и на свободной внешней поверхности металлов. При псевдонеполном смачивании контактный угол границы зерен с каплями (или частицами) второй фазы – ненулевой (как при неполном смачивании), но на самой границе наблюдается равномерно тонкий (2-3 нм) слой смачивающей фазы (как при полном смачивании в условиях дефицита смачивающей фазы или при предсмачивании/предплавлении). Явление псевдонеполного смачивания границ зерен наблюдалось в сплавах для постоянных магнитов на основе системы Nd–Fe–B, в твердых сплавах WC–Co и в сплавах Al–Zn, подвергнутых кручению под высоким давлением.

4.1 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах для постоянных магнитов на основе системы Nd–Fe–B

На Рис. 4.1.1 показана СПЭМ микрофотография тройного стыка между зернами фазы Nd₂Fe₁₄B. Химический состав этих трех зерен, измеренных РСХМА в ПЭМ соответствует составу магнито жесткой фазы Nd₂Fe₁₄B.

Тройной стык, показанный на Рис. 4.1.1, заполнен фазой, богатой неодимом, которая была расплавленной при жидкофазном спекании и последующем отжиге при 900°C. На Рис. 4.1.2d, e и f приведены концентрационные профили железа и неодима всех трех границ зерен Nd₂Fe₁₄B/Nd₂Fe₁₄B вдоль линий C, B и A (Рис. 4.1.1), соответственно.

Первые два профиля не содержат максимумов или минимумов железа и/или неодима. Это означает, что соответствующие границы зерен C и B остаются "сухими" и не обогащаются (обедняются) в железе и/или неодимом. Границы зерен C и B образуют ненулевой контактный угол с фазой, богатой неодимом, в тройном стыке ГЗ. Другими словами, границы зерен C и B неполностью (частично) смочены расплавом, богатым неодимом. Эта ситуация соответствует схеме, показанной на рис. 3.6б.

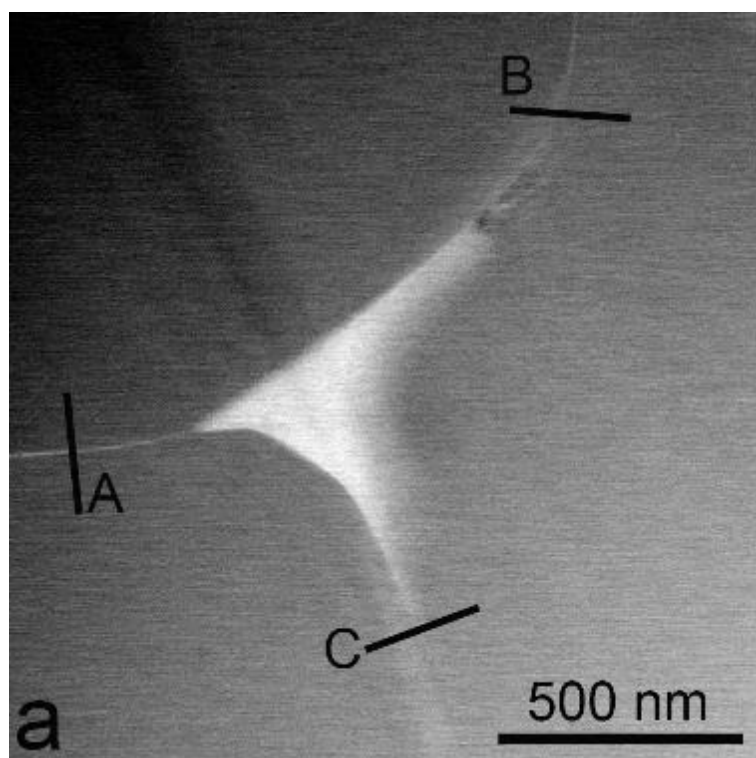


Рисунок 4.1.1 – (а) ПРЭМ микрофотография тройного стыка между тремя зернами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, заполненного фазой, богатой неодимом. Положения концентрационных профилей показаны буквами А, В и С.

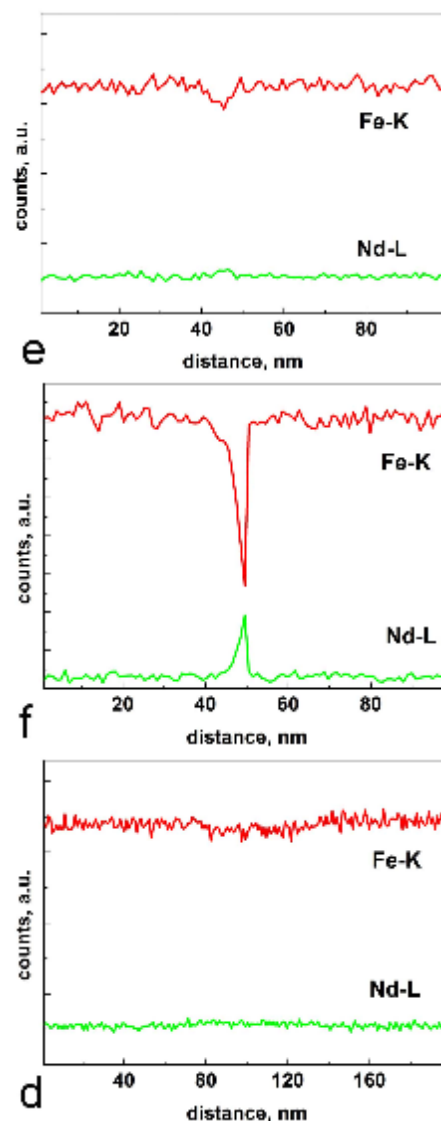


Рисунок 4.1.2 – (f, e, d) Fe и Nd профили концентрации железа и неодима в местах А, В и С, соответственно.

Граница зерен А выглядит иначе. Профиль концентрации на Рис. 4.1.2f показывает, что ГЗ А обогащена неодимом и обеднена железом по сравнению с зернами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ширина максимума концентрации неодима и минимума концентрации железа составляет около 5 нм. Равномерно тонкий светло-серый слой фазы, богатой неодимом, на ГЗ А хорошо виден также на Рис. 4.1.1. Рис. 4.1.3 показывает обычную ПЭМ микрофотографию этой ГЗ, а Рис. 4.1.4с содержит микрофотографию той же ГЗ с тонким слоем фазы, богатой неодимом. Обе микрофотографии свидетельствуют о том, что ГЗ слой фазы, богатой неодимом равномерно тонкий и имеет толщину около 5 нм. Граница зерен А, аналогично ГЗ С и В, также образует

ненулевой контактный угол с фазой, богатой неодимом, в тройном стыке ГЗ. Однако, в отличие от границ С и В, граница зерен А не "сухая", а содержит тонкий слой фазы, богатой неодимом. Эта ситуация соответствует схеме, показанной на Рис 4.1.2, 4.1.3. Другими словами, граница зерен А псевдо-неполно смочена расплавом, богатым неодимом.

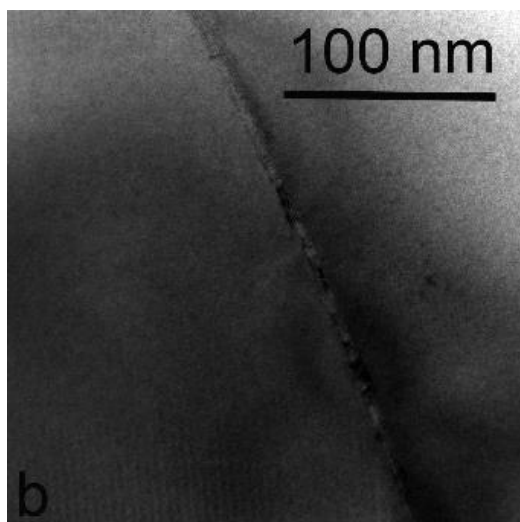


Рисунок 4.1.3 – ПЭМ микрофотографии ГЗ А с Рис. 4.1.1, содержащей равномерно тонкий слой фазы, богатой неодимом.

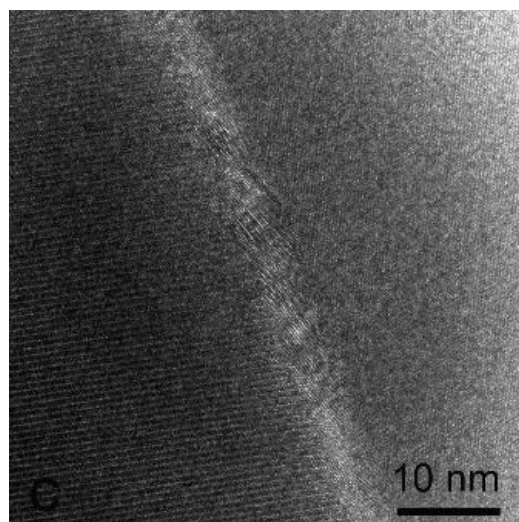


Рисунок 4.1.4 – ПЭМ микрофотография высокого разрешения ГЗ А с Рис. 4.1.1 с тонким слоем фазы, богатой неодимом.

Таким образом, было впервые показано, что границы между зернами магнито жесткой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в постоянных магнитах могут быть псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смочены расплавом, богатым неодимом. Такие ГЗ образуют ненулевой контактный угол с расплавом в тройных стыках и, одновременно, содержат равномерно тонкий (около 5 нм) слой фазы, богатой неодимом. Они отличаются от полностью смоченных ГЗ (нулевой угол контакта и не однородно тонкий слой фазы, богатой неодимом, толщиной более 100 нм), и неполностью смоченных ГЗ (ненулевой контактный угол, нет слоя фазы, богатой неодимом). Тонкие зернограницные слои фазы, богатой неодимом, в псевдо-неполностью (псевдо-частично) смоченных ГЗ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, наиболее вероятно, определяют превосходные магнитные свойства постоянных магнитов на основе NdFeB . Это происходит потому, что эти слои могут обеспечить магнитную изоляцию между зернами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, необходимую для высокой коэрцитивности.

4.2 Псевдонеполное смачивание границ зерен в твердых сплавах WC–Co

Металлокерамические твердые сплавы WC-Co состоят из керамической фазы, карбида вольфрама, и кобальтовой связки. Они широко используются в различных промышленных технологиях и почти в каждом домашнем хозяйстве (например, свёрла по бетону) из-за их уникальной комбинации высокой твердости, износостойкости и прочности. Со времени их открытия в Германии в 1920е годы, состав WC-Co твердых сплавов изменился незначительно. Основные улучшения были связаны с небольшими изменениями размера зерна WC, состава кобальтовой связки и применением ингибиторов роста зерен WC при жидкофазном спекании [87, 88]. Ключом к исключительным свойствам твердых сплавов является оптимальное сочетание твердости и износостойкости зерен WC, и ударной вязкости и пластичности на основе Co матрицы. Кроме того, наличие карбидного скелета или, лучше сказать, "псевдоскелета" из зерен WC в карбидной микроструктуре, играет очень важную роль в получении уникального сочетания твердости и вязкости разрушения твердых сплавов. Карбидный скелет (или псевдоскелет) возникает из-за того, что почти все границы зерен WC/WC содержат очень тонкие прослойки кобальта с толщиной от одного атомного монослоя до нескольких нанометров [89–91]. В этом отношении, смачивание границ зерен WC при жидкофазном спекании является ключевым вопросом. Чистые границы WC/WC, не содержащие кобальтовой прослойки должны быть достаточно хрупкими. Хорошо известно, что смачиваемость WC расплавом кобальта при температуре от 1400 до 1500 °C, изученная исследовали методом лежащей капли, является полным, а угол смачивания капли жидкого кобальта на поверхности карбида вольфрама равен нулю [92, 93].

Тем не менее, наличие "псевдоскелета" зёрен WC в микроструктуре твёрдых сплавов ясно показывает, что WC/WC ГЗ характеризуются различными контактными углами с кобальтовой связкой, и только очень немногие ГЗ имеют контактные углы, равные нулю. Таким образом, существует противоречие между фактом полного смачивания свободной поверхности карбида вольфрама жидким кобальтом, с одной стороны, и ненудевыми контактными углами между ГЗ WC/WC ГБ и кобальтовой связкой, которые отличны от нуля. Это противоречие было отмечено ещё в 1972 году Уорреном и Уолдроном [94]. Цель данной работы является изучение структуры прослоек в ГЗ WC/WC в твердых сплавах и объяснить кажущееся противоречие, упомянутое выше.

На Рис. 4.2.1 для примера полностью смоченных ГЗ показана микроструктура сплава Cu - 4 масс. % In. Видно, что в результате роста зерен по механизму растворения-осаждения крупные зерна меди (выглядят черными) растут таким образом, что между ними остаются относительно толстые прослойки расплава, богатого индием (выглядят светлыми). Эти промежуточные слои имеют толщину порядка нескольких микрон.

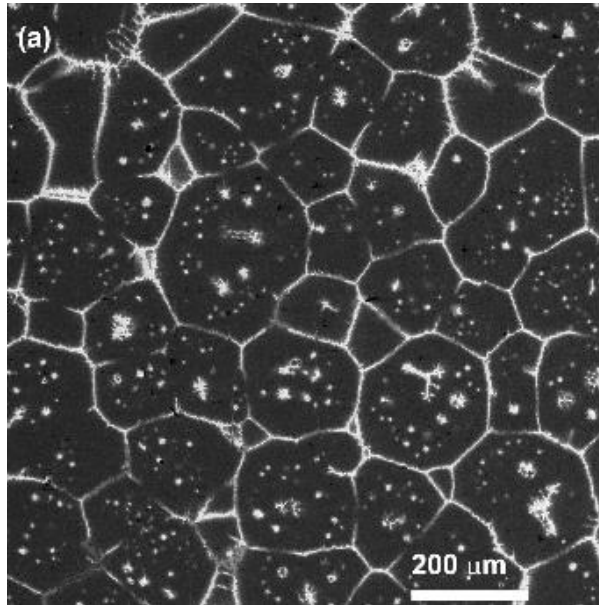


Рисунок 4.2.1 – СЭМ микрофотографии микроструктур (а) Cu-4% масс. %In после отжига при 990°C (полное смачивание ГЗ)

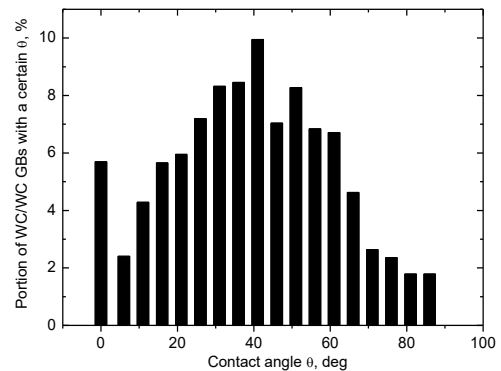


Рисунок 4.2.2 – Гистограмма, показывающая долю границ зерен WC/WC, имеющих определенный контактный угол со связкой на основе кобальта.

В отличие от этого, в микроструктуре обычного сплава WC-Co, показанной на Рис. 4.2.3а, растущие зерна WC образуют упомянутый выше "псевдоскелет". Микроструктура образца сплава, изученного в настоящей работе, показана на Рис. 4.2.3б. Рис. 4.2.2 показывает гистограмму для доли границ зерен WC/WC, имеющих определенный угол контакта с кобальтовой связкой. Нулевых контактных углов, соответствующих полному смачиванию ГЗ, среди них очень мало. Рис. 4.2.4а показывает изображение в режиме Z-контраста, полученное с помощью ТПРЭМ ВРЭ, зоны контакта двух зерен WC (светлые) и зерна кобальтовой связки (темное, удалено во время подготовки образца для ПЭМ).

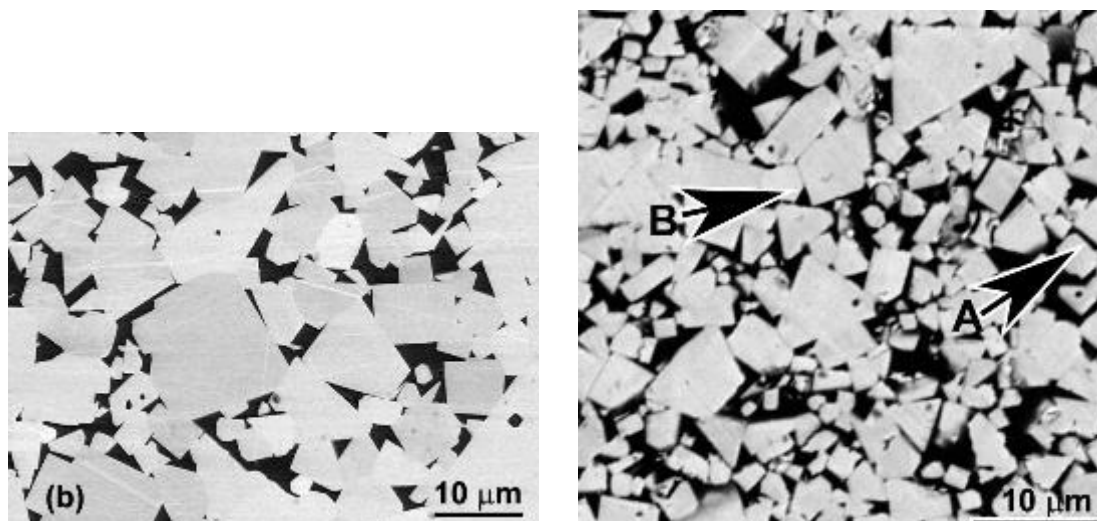


Рисунок 4.2.3 – СЭМ микрофотографии микроструктур (а) обычного промышленного твердого сплава WC-Co (часть границ WC/WC образуют нулевой контактный угол с кобальтовой матрицей и (б) твердый сплав WC-Co, изученный в данной работе после жидкофазного спекания при 1380 °С. **А:** ГЗ WC/WC, полностью смоченная расплавом, богатым кобальтом, нулевой угол контакта. **В:** ГЗ WC/WC, неполностью смоченная расплавом, ненулевой угол контакта.

Профиль концентрации кобальта через границу зерен WC/WC на Рис. 4.2.4б показывает, что это на границе зерен имеется тонкий слой около 5 до 7 нм (белая линия на Рис. 4.2.4а) фазы на основе кобальта. Положение этого концентрационного профиля показано линией на Рис. 4.2.4а.

Явление псевдонеполного смачивания может объяснить особенности микроструктуры твёрдых сплавов на основе WC-Co и кажущееся противоречие между полным смачиванием внешней поверхности карбида вольфрама расплавленным кобальтом и малой долей полностью смоченных границ зёрен WC/WC. В экспериментах по растеканию капли расплавленного кобальта по внешней поверхности карбида вольфрама тоже есть три границы: жидкость-газ, твердое тело-газ и жидкость-твердое тело. В этом случае энергия межфазных границ WC/газ и (жидкий кобальт)/газ, предположительно, значительно выше, чем между твердым WC и жидким кобальтом. В результате жидкая капля расплавленного кобальта распространяется по поверхности WC, а угол смачивания расплавленного кобальта на поверхности WC равен нулю, что указывает на полное смачивание внешней поверхности. (ССЫЛКА-откуда это) [89, 91]

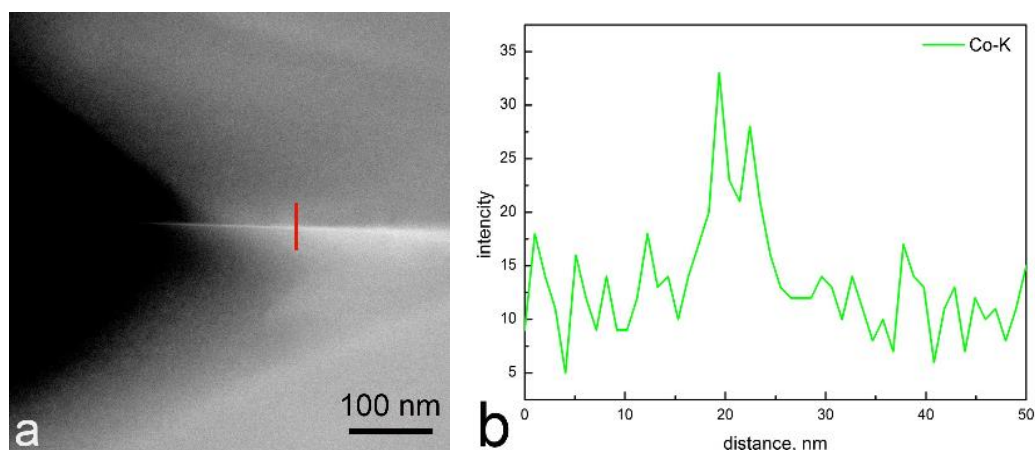


Рисунок 4.2.4 – (а) ТПРЭМ ВРЭ изображение области контакта между двумя зернами WC (светлые) и зерна кобальтовой связки (темная область, зерно кобальта удалено при подготовке образца для ПЭМ). Граница зерен WC/WC содержит тонкий слой кобальтовой фазы (белый) толщиной 5-7 нм. (б) EDS профиль концентрации кобальта поперек границы WC/WC. Положение соответствующего профиля представлено на Рис. 4.2.4а.

На начальной стадии спекания карбидных частиц, когда жидкая фаза только что образовалась, имеются три границы: жидкость-газ, твердое тело-газ и жидкость-твердое тело. В этом случае, смачивание WC жидким кобальтом является полным, и уплотнение карбидных частиц до полной плотности происходит очень быстро в результате исчезновения границ жидкость-газ и твердое тело-газ. При этом после завершения начальной стадии спекания в спеченном карбиде вольфрама остаются только границы твердое тело-жидкость, а на границах зерен наблюдается псевдонеполное смачивание. Большие зерна WC растут при спекании за счет растворения мелких зерен WC. При этом между ними не остается толстых слоев кобальта, как это было бы в случае полного смачивания. Вместо этого, они срастаются вместе, образуя "псевдоскелет", включающий очень тонкие пленки-прекурсоры кобальта в несколько нанометров толщиной. Можно ожидать, что состав пленок-прекурсоров значительно отличается от связки в макроскопических прослойках между зернами WC. В частности, хорошо известно, что тонкие прослойки кобальта, расположенные на границах WC/WC, невозможно удалить при химическом вытравливании кобальта из полностью спеченного карбида [175]. Кроме того известно, что почти все ингибиторы роста зерен WC (кроме тантала) сегрегируют на границах WC/WC, растворяясь в пленках прекурсорах на основе кобальта [91].

Ключом к исключительным свойствам твердых сплавов на основе карбида вольфрама является оптимальное сочетание твердости и износостойкости зерен WC, и высокая ударная вязкость и пластичность, которая обеспечивается кобальтовой связкой (матрицей). Мы наблюдали, что только примерно 6% (Рис. 4.2.2) ГЗ WC/WC полностью смачивается толстыми

слоями кобальта. Однако, мы впервые наблюдали, что остальные ГЗ WC/WC не являются частично смоченными и, следовательно, "сухими". Они смочены псевдо-неполно, а именно – они образуют высокий контактный угол с кобальтовой связкой но, тем не менее, содержат равномерно тонкий слой, богатый кобальтом, толщиной 5-7 нм.

4.3 Псевдонеполное смачивание границ зерен в сплавах Al–Zn

Система Al–Zn является хорошим объектом для исследования псевдонеполного смачивания (Рис. 2.1.2.1). В ней имеются разнообразные переходы смачивания ГЗ как первого, так и второго рода [95], как жидкой [46, 48, 95, 96], так и второй твердой фазой [63, 97]. Тонкие квазизидкие прослойки на ГЗ и тройных стыках ГЗ наблюдались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [70, 98] и дифференциальной сканирующей калориметрии [98, 99]. Таким образом, целесообразно искать псевдонеполное смачивание ГЗ второй твердой фазой именно в этих материалах.

К сожалению, ниже 200°C диффузия в Al–Zn-сплавах идет крайне медленно, и потому было невозможно изучать явления смачивания с помощью обычных термических отжигов за приемлемый срок (< 6 мес.). Поэтому вместо продолжительных отжигов мы использовали интенсивную пластическую деформации кручением под высоким давлением (КВД) для производства ультрамелкозернистых поликристаллов при комнатной температуре. В работе [98] было показано, что краевой угол между зернами Zn и границами зерен Al/Al, видимый на обычных ПЭМ-микрофотографиях после КВД, составил около 60° и, следовательно, был далек от нуля. С другой стороны, ультрамелкозернистые сплавы Al–30мас.%Zn после КВД обладают необычно высокой пластичностью при комнатной температуре [176]. Мы предположили, что богатые цинком прослойки по границам будут, как своего рода смазочный материал, способствовать взаимному скольжению вдоль ГЗ Al/Al.

Как и в работе [168], пересыщенный твердый раствор в литых образцах почти полностью распадался после КВД. Средний размер зерна в алюминии снизился в ходе деформации с 500 мкм до 800 нм, а в цинке – с 5 мкм до 200 нм. Рис. 2.1.2.1, *а* показывает ТПРЭМ ВРЭ, где контраст связан со средним локальным атомным номером. Таким образом, богатые цинком зоны выглядят более светлыми, в то время как более темные участки соответствуют алюминию. В нижней части микрофотографии видно белое зерно цинка. Наблюдается также граница зерен Al/Al, которая тянется от нижней к верхней части снимка. Сверху [3] полностью смочена слоем фазы с высоким содержанием Zn.

Профиль интенсивности сигнала ТПРЭМ ВРЭ поперек ГЗ Al/Al (см. Рис. 4.3.1 б) показывает, что толщина слоя, богатого цинком, составляет около 30 нм (удлиненный белый прямоугольник на рис. 3, а указывает местоположение профиля). На Рис. 4.3.1 в и г показаны электронограммы с локальных участков (ЭЛУ) от левого 1 и правого 2 зерен алюминия (Рис. 4.3.1 а) соответственно, позволяющие определить нормаль к плоскостям образца [114] и [547]. Это означает, что ГЗ не является симметричной.

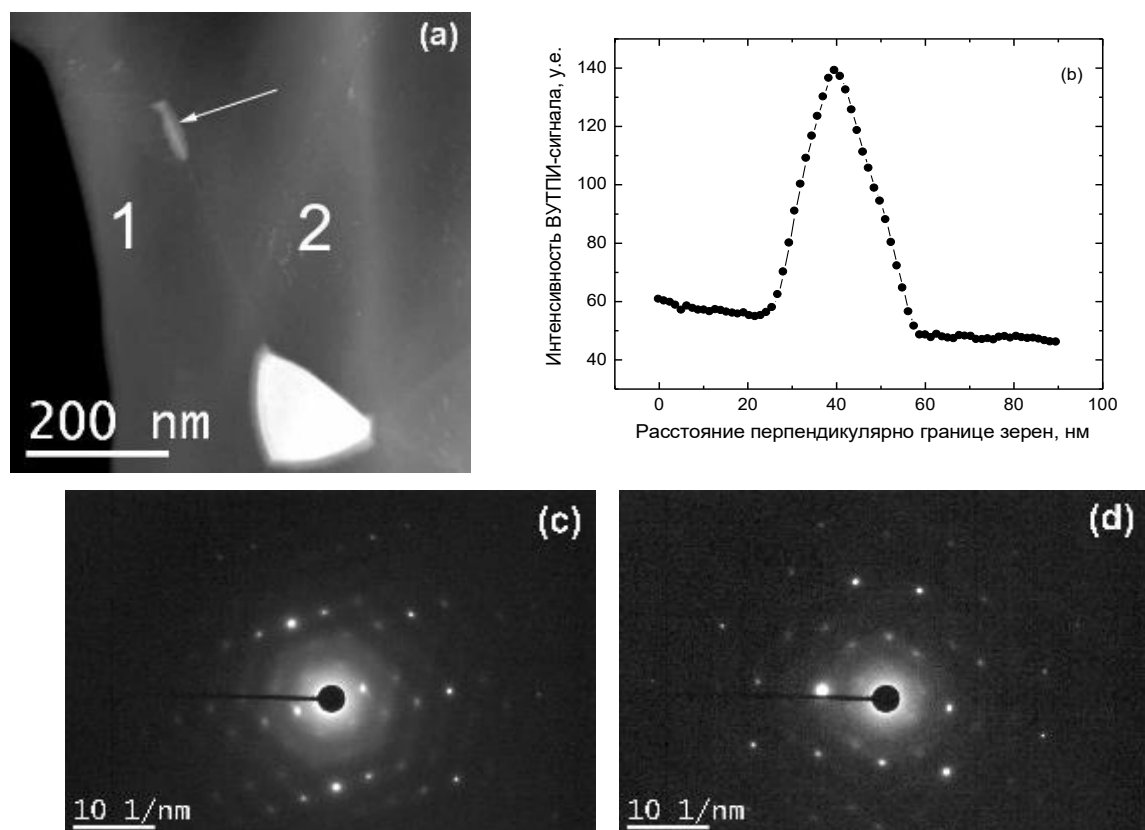


Рисунок 4.3.1 – Полное смачивание границы зерна Al/Al. **а** – изображение, полученное с помощью ТПРЭМ ВРЭ в режиме Z-контраста (стрелка указывает местоположение профиля ТПРЭМ ВРЭ), **б** – интенсивность ТПРЭМ ВРЭ -сигнала вдоль профиля, перпендикулярного ГЗ Al/Al; **в**, **г** – картины локальной микродифракции электронов от левого 1 и правого 2 зерен Al

На Рис. 4.3.2 а приведено светлопольное изображение, показывающее зерно цинка (темное) в правой части и частично смоченную ГЗ Al/Al (начинается в левом нижнем углу снимка и тянется направо вверх). Краевой угол между Zn-частицей и ГЗ Al/Al составляет около 115° . Интенсивность ТПРЭМ ВРЭ-сигнала в профиле, перпендикулярном этой границе, не обнаруживает ее обогащение цинком. Этот случай соответствует неполному смачиванию ГЗ Al/Al фазой, богатой цинком. Электронограммы с локальных участков от верхнего и нижнего

зерен Al приведены на Рис. 4.3.2 *в* и *г*. Соответствующие нормали к плоскости образца определяются как $[001]$ и $[114]$.

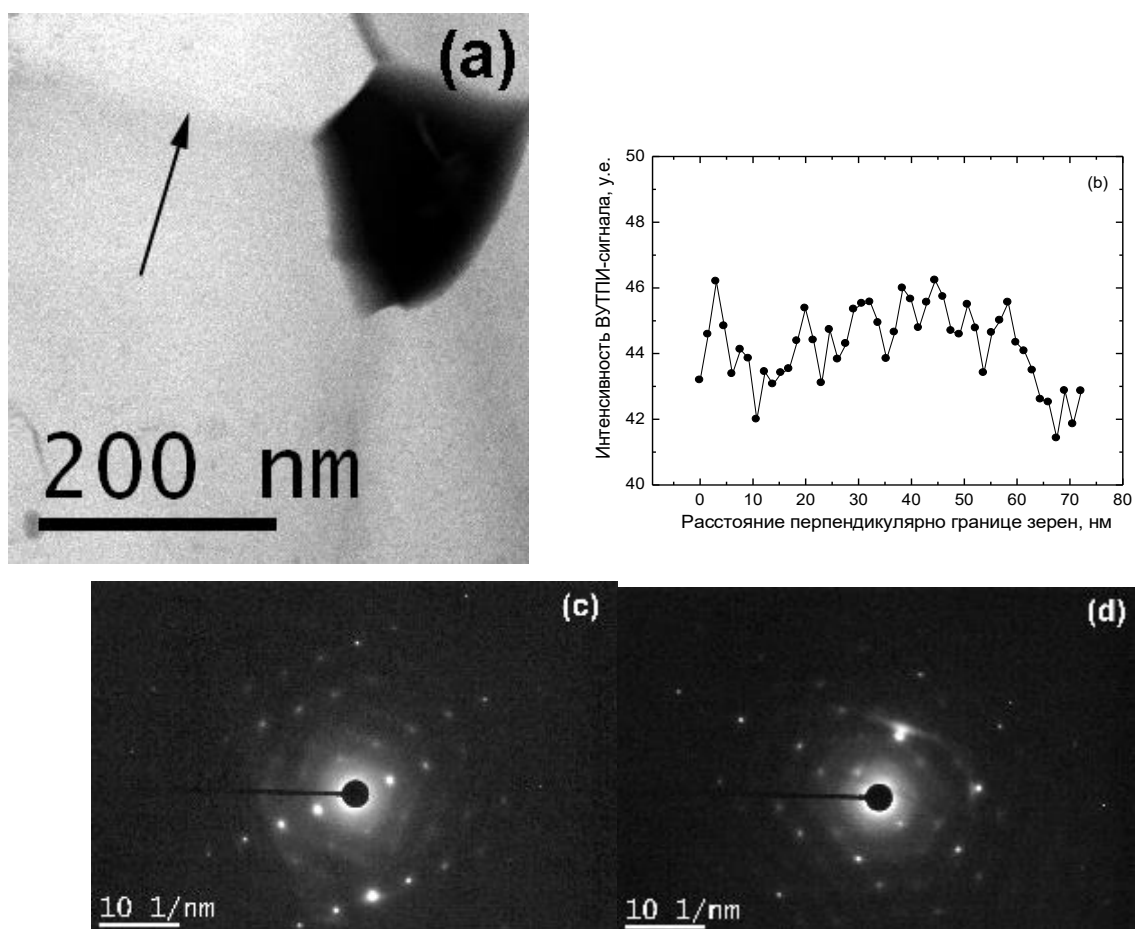


Рисунок 4.3.2 – Неполное (частичное) смачивание границы зерна Al/Al. *а* – светлопольное изображение в режиме ПРЭМ (стрелка указывает местоположение профиля ТПРЭМ ВРЭ); *б* – интенсивность ТПРЭМ ВРЭ сигнала вдоль профиля, перпендикулярного ГЗ Al/Al; *в*, *г* – картины локальной микродифракции электронов от верхнего и нижнего зерен Al

На светлопольном СПЭМ-изображении (Рис. 4.3.3*а*) наблюдаются зерно цинка (темное) и две псевдонеполно смоченные границы зерен Al/Al (направлены от середины вверх влево и вправо). Два соответствующих ТПРЭМ ВРЭ, полученные в режиме Z-контраста, приведены на Рис. 4.3.3 *б* и *в*. Углы контакта между Zn-частицей и ГЗ Al/Al составляют около 110° (левая ГЗ) и 60° (правая ГЗ). Эти границы четко видны на изображении как яркие линии, что указывает на локальное обогащение цинком. Профили интенсивности ТПРЭМ ВРЭ сигнала на левой и правой ГЗ Al/Al на Рис. 4.3.3 *г* и *д* содержат высокие, но узкие максимумы. Эти профили показывают обогащенные цинком слои на ГЗ с толщиной 1–2 нм.

Электронogramмы с локальных участков от левого, среднего и правого зерен алюминия приведены на Рис. 4.3.3 *е–з*. Соответствующие нормали к плоскости образца – $[110]$, $[111]$ и $[114]$. Это означает, что обе ГЗ Al/Al не симметричны.

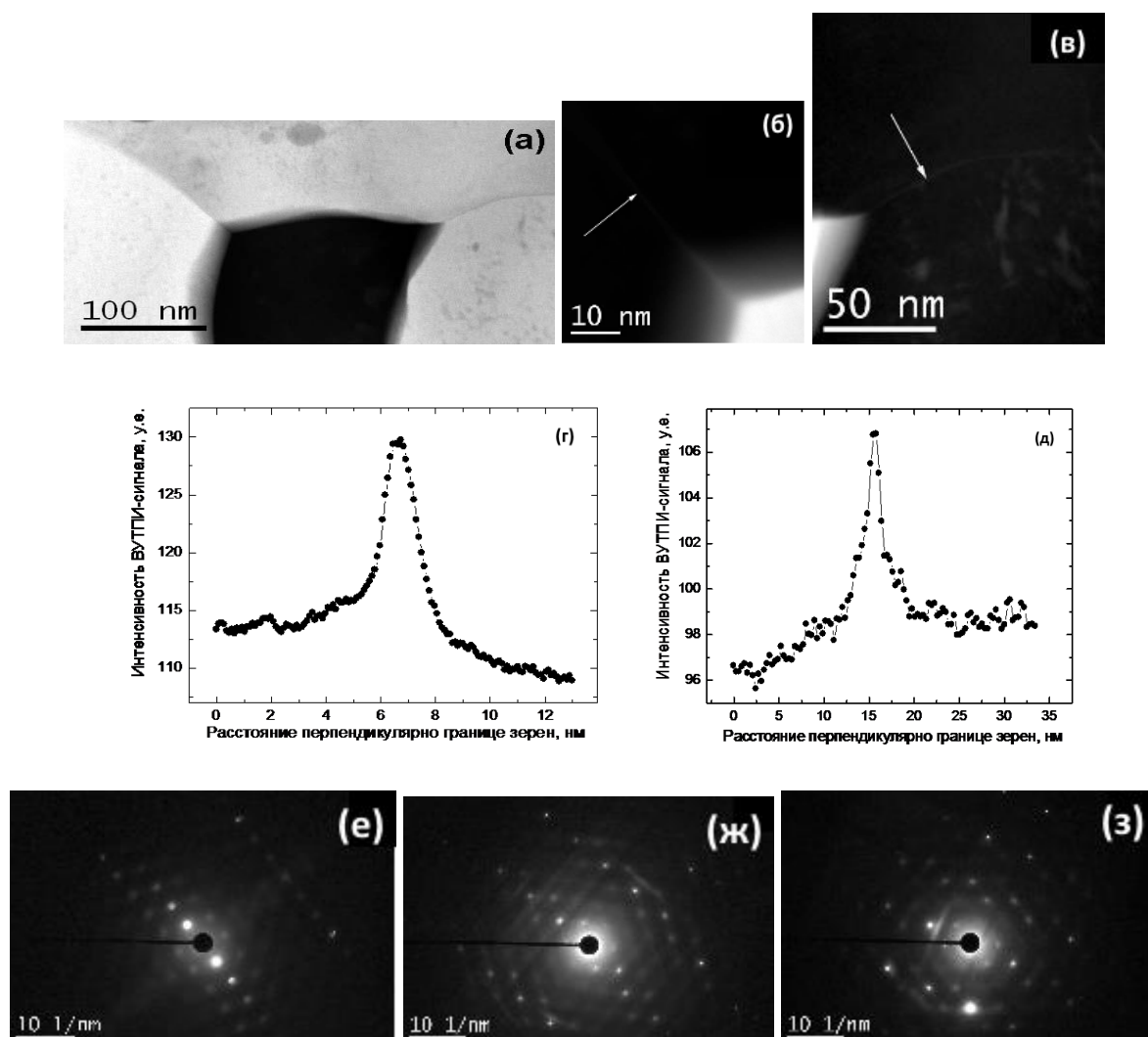


Рисунок 4.3.3 – Псевдонеполное смачивание границ зерен Al/Al. *а* – светлопольное изображение в режиме СПЭМ; *б, в* – изображения, полученные с помощью ТПРЭМ ВРЭ в режиме Z-контраста для левой и правой ГЗ Al/Al соответственно (стрелки указывают расположение профилей ТПРЭМ ВРЭ); *г, д* – профили интенсивности сигнала ТПРЭМ ВРЭ от левой и правой ГЗ Al/Al соответственно; *е–з* – картины локальной микродифракции электронов от левого, среднего и правого зерен Al

На Рис. 4.3.4 представлена ПЭМ-микрофотография высокого разрешения одной из псевдонеполно смоченных ГЗ Al/Al. Оба зерна Al остаются кристаллическими, аморфных слоев на ГЗ нет. Таких ПНС-границ в образце наблюдалось примерно 20–30 %.

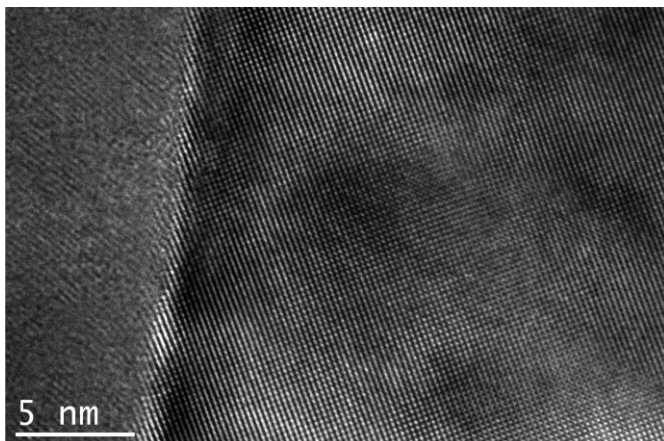


Рисунок 4.3.4 – Микрофотография одной из псевдонеполно смоченных ГЗ Al/Al, полученная с помощью электронной микроскопии высокого разрешения на приборе ARM200F

Прежде всего, отметим, что состояние материала, полученное после КВД (как объемных, так и зернограницных фаз), не соответствует равновесию при температуре и давлении КВД. В нашем случае оно отвечает стационарному состоянию, которое достигается в сплавах Al–Zn после ~ 1 поворота наковален [168]. Поэтому было бы некорректно утверждать, что применение КВД эквивалентно увеличению продолжительности отжига. Стационарное состояние при интенсивной пластической деформации (ИПД) обычно наблюдается по достижении определенной степени деформации. Размер зерна, прочность, твердость, параметр дальнего порядка, состав фаз и т.д. при этом перестают изменяться с ростом деформации (т.е. количества проходов при равноканальном угловом прессовании, или поворотов бойков при кручении под высоким давлением, или проходов при накопительной прокатке).

4.4 Выводы по Главе

В этой работе мы впервые наблюдали, что границы между зернами магнито жесткой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в постоянных магнитах могут быть псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смочены расплавом, богатым неодимом. Такие ГЗ образуют ненулевой контактный угол с расплавом в тройных стыках и, одновременно, содержат равномерно тонкий (около 5 нм) слой фазы, богатой неодимом. Таким образом, они отличаются от полностью смоченных ГЗ (нулевой угол контакта и не однородно тонкий слой фазы, богатой неодимом, толщиной более 100 нм), и неполностью смоченных ГЗ (ненулевой контактный угол, нет слоя фазы, богатой неодимом). Тонкие зернограницные слои фазы, богатой неодимом, в псевдо-неполностью (псевдо-частично) смоченных ГЗ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, наиболее вероятно, определяют превосходные магнитные свойства постоянных магнитов на основе NdFeB. Это происходит потому, что эти

слои могут обеспечить магнитную изоляцию между зернами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, необходимую для высокой коэрцитивности.

Ключом к исключительным свойствам твердых сплавов на основе карбида вольфрама является оптимальное сочетание твердости и износостойкости зерен WC, и высокая ударная вязкость и пластичность, которая обеспечивается кобальтовой связкой (матрицей). Мы наблюдали, что только меньшинство ГЗ WC/WC полностью смачивается толстыми слоями кобальта. Однако, мы впервые наблюдали, что остальные ГЗ WC/WC не являются частично смоченными и, следовательно, "сухими". Они смочены псевдо-неполно, а именно – они образуют высокий контактный угол с кобальтовой связкой но, тем не менее, содержат равномерно тонкий слой, богатый кобальтом, толщиной 2-3 нм.

Интенсивная пластическая деформация сплавов Al–Zn кручением под высоким давлением приводит к образованию трех различных классов ГЗ Al/Al, смоченных твердой фазой, богатой цинком, а именно – полностью, частично и псевдонеполно смоченных. Полностью смоченные ГЗ Al/Al покрыты слоем твердой фазы, богатой цинком, с толщиной более 30 нм. Частично смоченные ГЗ Al/Al лежат между частицами твердой фазы, богатой цинком, с контактным углом $> 60^\circ$ и не содержат какой-либо измеримой концентрации цинка. Псевдонеполно смоченные ГЗ Al/Al похожи на частично смоченные: они тоже расположены между частицами твердой фазы, богатой цинком, с контактным углом $> 60^\circ$. Тем не менее они содержат тонкий слой фазы, богатой цинком, с равномерной толщиной 2-4 нм. Его наличие обуславливает необычайно высокую пластичность сплавов Al–Zn после кручения под высоким давлением.

Глава 5 Взаимосвязь между смачиванием границ зерен и их энергетическим спектром в поликристалле

В главе 5 было исследовано жидкофазное смачивание в системе Cu–In методом дифракции обратно отраженных электронов. В данной главе описано выполнение пункта 4 поставленных задач для диссертационной работы. Было исследовано смачивание на всех границах зерен в целом, а так же впервые было исследовано смачивание на индивидуальных классах границ зерен, например, таких как случайные границы зерен с большими углами разориентировки и двойниковые границы совпадающих узлов $\Sigma 3$, в реальном поликристаллическом образце, то есть в наиболее близком состоянии сплава к реальным, а не модельным, условиям формирования и роста структуры сплава. Была также исследована морфология структур смачивания и показано влияние количества второй фазы и энергетических соотношений между границами зерен на формирование структуры смачивания. Были рассмотрены разные типа границ зерен и найдено их место в энергетическом спектре границ зерен, а также была показана прямая связь энергии границы зерна и её температуры смачивания. Так же показано, что метод дифракции обратно отраженных электронов хорошо применим для исследования эффекта смачивания границ зерен и даже очень существенно повышает точность данных исследований.

В конце главы проведена корреляция между данным случаем жидкофазного смачивания и твердофазным смачиванием в этой же системе.

5.1 Влияние кристаллографической ориентировки границы зерна на температуру фазового перехода смачивание в системе Cu–In

В данной работе исследовалось смачивание для нескольких отдельных классов границ зерен в реальных поликристаллических материалах. Для разделения границ зерен по классам использовалась корреляция между микрофотографиями в контрасте обратно отраженных электронов и сканами той же области методом дифракции обратно отраженных электронов. Данная методика несколько отличается от обычной методики, используемой при исследовании смачивания на поликристаллических образцах.

Все измерения проводились на микроскопе LEO 1530 VP оснащенном детектором дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) фирмы TSL EDAX. На каждом образце

производили четыре больших сканирования методом EBSD размером 1000×1000 мкм с минимальным шагом в 1 мкм, что дает суммарно 10^6 точек на скан. Каждый скан снимается примерно 12 часов. Такое разрешения было необходимо для того, чтобы различить тонкие двойниковые границы, которые обычно не различимы в электронной микроскопии без травления образцов, что в данном случае не приемлемо. Определение состояния смачивания на границах зерен только по визуализации скана распределения кристаллографических ориентировок невозможно потому, что некоторые прослойки второй смачивающей фазы бываю толщиной в 0,5мкм, что не позволяет, не только измерить контактный угол смачивания при вершине неполной прослойки, но и регистрировать её при шаге сканирования больше толщины прослойки.

Для определения морфологии смачивания снимали микрофотографии исследуемой области в контрасте обратно отраженных электронов на СЭМ с высоким разрешением. Такой метод съемки даёт очень отчетливый элементный контраст между областями богатыми медью и областями богатыми индием. На Рис. 5.1.1а и 5.1.1б приведены примеры картирования микроструктуры по данным сканирования EBSD и микрофотография той же структуры в контрасте обратно отраженных электронов.

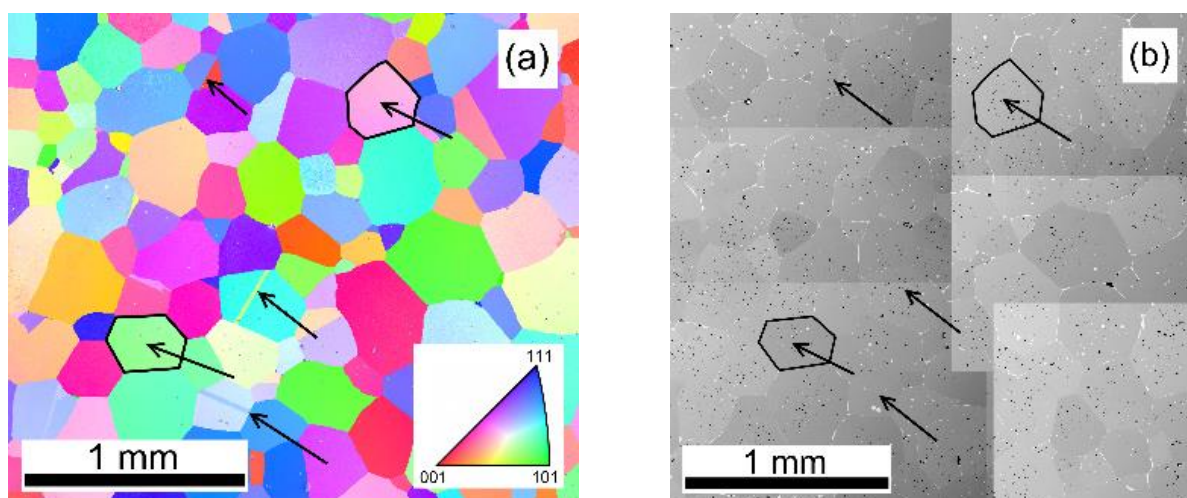


Рисунок 5.1.1 – (а) Картирование микроструктуры по данным сканирования EBSD и (б) микрофотография структуры в контрасте обратно отраженных электронов

Количественная оценка протекания фазового перехода смачивание несколько отличалась от описанной в Главе 2. Обработка данных EBSD проводилась на программном обеспечении TSL OIM Analysis 6 фирмы EDAX. В процессе первичной обработки данных происходило разделение всех границ зерен на смоченные и не смоченные границы зерен. В программе сначала набиралась база данных кристаллографических ориентировок всех смоченных границ

зерен, то есть обладающих сплошной прослойкой второй фазы на всем протяжении границы зерна от тройного стыка до тройного стыка, а потом база данных всех не смоченных границ зерен, не имеющих сплошных прослоек. Кристаллографические ориентировки границ зерен вычислялись методом вычисления разориентировки между двумя точками карты ориентировок с двух сторон от границы зерна, причем линия соединяющая данные точки была перпендикулярна границе зерна. По микрофотографии структуры в контрасте обратно отраженных электронов определялось состояние смоченности границ зерен в реальном времени параллельно с набором баз данных. Для каждого образца исследовалось не менее 1000 границ зерен. После создания баз данных все границы разделялись по классам на основе модели решеток совпадающих узлов (PCY) [23] и критерия Брендона [24]. В соответствии с используемой классификацией границ зерен была построена таблица 5.1.1 с распределением всех зарегистрированных границ зерен по данным классам.

Таблица 5.1.1 – Распределение всех зарегистрированных границ зерен по классам

Класс границы зерна	Частота	Т _{кон} , [°C]
$\Sigma 3$	8.56%	не достигнута
$\Sigma 5$	1.17%	819
$\Sigma 7$	0.98%	811
$\Sigma 9$	0.90%	805
$\Sigma 11$	0.80%	947
$\Sigma 13$	0.75%	836
$\Sigma 15$	0.85%	803
$\Sigma 17$	0.48%	нет данных
$\Sigma 19$	0.56%	805
$\Sigma 21$	0.74%	811
$\Sigma 23$	0.49%	нет данных
$\Sigma 25$	0.43%	нет данных
$\Sigma 27$	0.47%	нет данных
$\Sigma 29-49$	4.16%	нет данных
Низкоугловые случайные границы зерен	5.94%	не достигнута
Высокоугловые случайные границы зерен	72.72%	825
Среднее количество границ зерен на образец		1820

Как видно из таблицы основную массу встречаемых границ зерен составляют случайные границы зерен с большими углами разориентировки – 72,7%. Двойниковые границы совпадающих узлов $\Sigma 3$ составляют 8,6%, малоугловые случайный границы зерен – 5,9% и границы совпадающих узлов $\Sigma 5$ – 1,2%. Границы зерен с другими значениями Σ от 7 до 49 имеют меньше 1%. Среднее количество границ зерен использованных при статистическом анализе было 1820 (минимально – 1000, максимально – 4000). Таким образом, 1% от общего количества границ зерен составляет в среднем 18 границ. Из этого следует, что данные по смачиванию границ зерен имеющих долю меньше 1% должны обрабатываться и обсуждаться с осторожностью, так как количество границ зерен меньше 18 слабо репрезентативно и повторяемость данных результатов под вопросом.

На Рис. 5.1.2 изображены температурные зависимости доли смоченных границ зерен для «всех границ зерен» (график показывает суммарное смачивание всех границ зерен в образце), «случайных большеугловых границ зерен», «случайных малоугловых границ зерен» и двойниковых границ совпадающих узлов $\Sigma 3$.

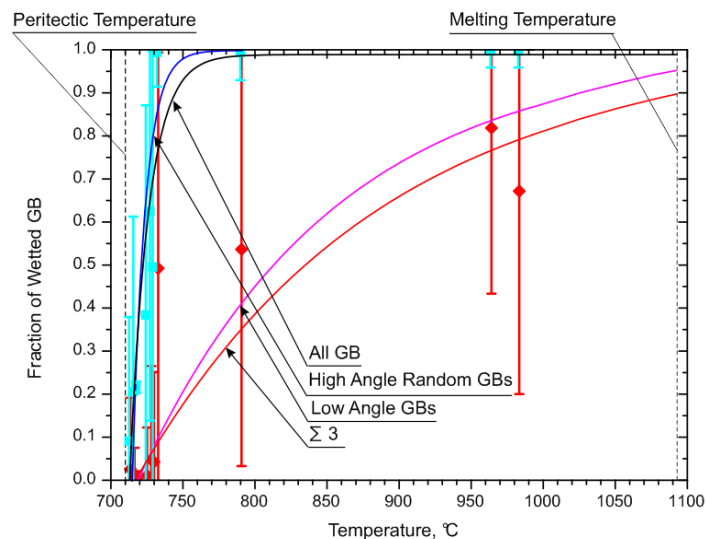


Рисунок 5.1.3 – Температурные зависимости доли смоченных границ зерен для основных, часто встречающихся, классов

На Рис. 5.1.3 так же показаны экспериментальные точки для случайных границ зерен с большими углами разориентации и для двойниковых границ $\Sigma 3$. Границы погрешности, указанные у данных точек, такие большие так как, по сути, в эксперименте регистрировались только значения «1» для смоченных границ и значения «0» для не смоченных границ зерен без каких бы то ни было промежуточных значений. Единственный способ уменьшить размер погрешности в данном случае – это увеличить количество анализируемых границ зерен. Тем не

менее, мы считаем, что общие тенденции поведения смачивания для данных классов границ легко прослеживаются в Рис. 5.1.3. По экспериментальным точкам были построены методом наименьших квадратов и последовательным приближением асимптотические функции с максимумами в 1. Эта операция была произведена для всех типов границ зерен для того, чтобы определить значения $T_{кон}$.

Случайные большеугловые границы зерен полностью смочены при температуре в 825 °С. В отличие от них случайные малоугловые границы зерен и двойниковые ГСУ $\Sigma 3$ вообще не достигают смачивания в представленном температурном интервале двухфазной области фазовой диаграммы. Только при температуре близкой к температуре плавления системы линия для случайных малоугловых границ зерен приближается к значению «1». Если просуммировать все имеющиеся границы зерен результирующая линия для «всех границ зерен» не будет достигать значения «1» в результате вклада не смоченных и не полностью смоченных границ зерен (в основном случайных малоугловых границ зерен и двойниковых ГСУ $\Sigma 3$). Кривые для всех остальных классов границ зерен (не приведенных на Рис. 5.1.3) имеют вид схожий с видом кривой для случайных большеугловых границ зерен. Температуры наступления окончательного смачивания для этих типов границ зерен представлены в таблице 5.1.1.

Как показано на Рис. 5.1.3 линия «все границы зерен» достигает насыщения на значении 0,988 при температуре 867 °С. Это температура окончания фазового перехода смачивание для «всех границ зерен» в псевдо полностью смачиваемой системе Cu – In. В предыдущих работах эта температура из-за не точностей при измерении оптической микроскопией была установлена как 986 С.

Распределение всех температур начала и окончания смачивания для всех типов границ зерен встречающихся в образце представлено на Рис. 5.1.4 (стоит заметить, что ось температуры на данном графике инвертирована по причинам описываемым ниже).

Большая серая область представляет интервал между $T_{нач}$ и $T_{кон}$ для случайных границ зерен. Полное смачивание первых границ зерен из этого класса начинается при 715 °С [55]. Некоторые из специальных ГСУ уже полностью смочены еще до того как полностью смочены все случайные границы зерен. Температуры окончания смачивания для таких границ отмечены кружками на Рис. 5.1.4. При 825 °С все случайные границы зерен с большими углами разориентировки смочены полностью. Все выступы, существующие ниже линии полного смачивания большеугловых границ зерен, соответствуют границам зерен с большими температурами окончания смачивания. Случайные границы зерен с малыми углами разориентировки и ГСУ $\Sigma 3$ не достигают своих температур полного смачивания в температурном интервале двухфазной области исследуемой фазовой диаграммы. Линия для малоугловых случайных границ зерен не достигает значения в 0° разориентировки, а линии для

ГСУ $\Sigma 3$ упираются в линия температуры плавления и не формируют пика, как другие низкоэнергетические границы зерен, достигшие полного смачивания. Это означает, что некоторые из этих границ зерен все еще остаются не смоченными или частично смоченными даже в тот момент, когда начинается плавление объема зерен. Для наглядности и дополнительного обоснования применения метода построения кривых через экспериментальные точки на Рис. 5.1.4 добавлены точки (заполненные ромбы) соответствующие не смоченным и частично смоченным границам зерен.

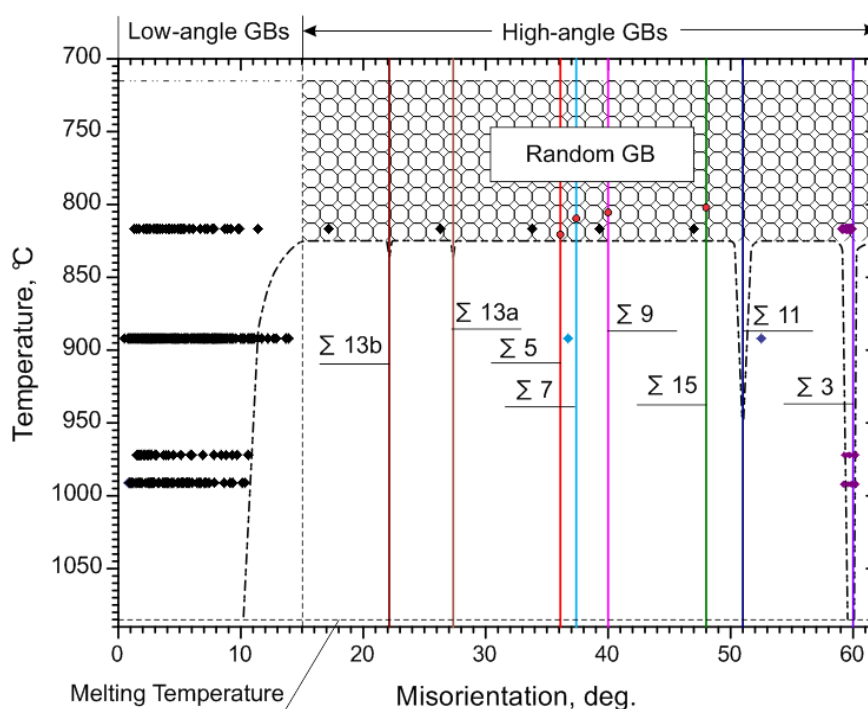


Рисунок 5.1.4 – Распределение всех температур начала и окончания смачивания для всех типов границ зерен встречающихся в образце

Цветовая кодировка, использованная на Рис. 5.1.5 для схематического обозначения количества смачиваемых границ зерен при различных температурах, явно показывает, как и Рис. 5.1.3, что 80% границ зерен смочено уже в пределах 50 °C над температурой перитектического превращения и в пределах 35 °C над температурой начала смачивания. Это соответствует всего 13,4% и 9,4% от всего 373 °C температурного интервала двухфазной области фазовой диаграммы.

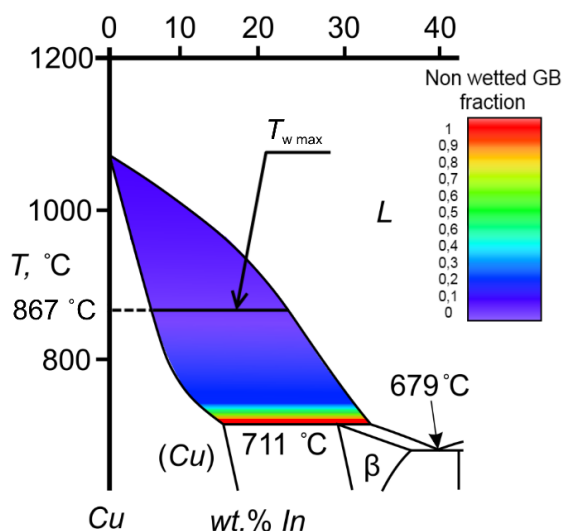


Рисунок 5.1.5 — Схематическое отображение с помощью цветовой кодировки количества смачиваемых границ зерен в разных областях двухфазной области фазовой диаграммы

В предыдущей работе [55] $T_{\text{кон}}$ было определено как 986 °C на основе анализа состояния смачивания системы по микрофотографиям сделанным на световом микроскопе и в СЭМ в контрасте обратно отраженных электронов. Рис. 5.1.3 ясно показывает, что значение $T_{\text{кон}}$ было явно установлено слишком высоко. Картирование ориентировок при помощи дифракции обратно отраженных электронов выявило два источника погрешности повлиявших на предыдущие измерения. Во-первых, это низкий контраст между зернами одной фазы, что в световом микроскопе, что в СЭМ в контрасте обратно отраженных электронов, а, во-вторых, это рост зерен вследствие низкой скорости закалки в воде. Низкий контраст между зернами одной фазы означает, что идентификация случайных малоугловых границ зерен и ГСУ $\Sigma 3$ становится невозможной, так как они не различаются, а, из-за отсутствия смачивания на них, их невозможно найти даже по неполным смачивающим прослойкам. Так что они в результате отсутствуют в итоговой статистике.

Низкая скорость закалки приводит к тому, что уже сформировавшиеся сплошные прослойки второй фазы на смоченных при заданной температуре границах зерен с относительно не высокой энергией претерпевают обратное превращение и становятся частью разделяемых зерен в результате гетерогенной кристаллизации. При большой скорости закалки жидкая фаза затвердела бы сразу в перитектоид из-за гомогенной кристаллизации (то есть быстрого зарождения и роста зародышей в объеме жидкой фазы, таким образом, конкурирующих с ростом объема больших зерен за счет гетерогенной кристаллизации). Перитектоид было бы хорошо видно в любой микроскоп при комнатной температуре, но при замедленной кристаллизации зерна врастают в жидкость и смыкаются, посередине образуя границу зерна не различимую при помощи микроскопии.

Оба этих источника ошибок легко обходятся при использовании картирования ориентировок по сканам дифракции обратно отраженных электронов. Данный метод дает очень четкий и хороший контраст между зернами с разной кристаллографической ориентировкой решетки, что сразу отмечает первый источник ошибок. Даже при малейшем отличии в ориентировке соседние зерна будут иметь существенное различие в цвете, что сразу выделяет не только большеугловые случайные границы зерен, но и малоугловые, а тем более и ГСУ $\Sigma 3$, у которого угол разориентировки зерен 60° . В случае же со вторым источником ошибок происходит следующее. Как правило, при гетерогенной кристаллизации жидкой фазы на поверхности твердых зерен одна из поверхностей является более выгодной для кристаллизации на ней атомов по причине более низкой энергии поверхности раздела твердое/жидкое. Атомам жидкой фазы выгоднее сесть на эту поверхность и сильнее понизить суммарную энергию системы чем, если они сядут на другую поверхность. Получается, как будто одно зерно (с меньшей энергией поверхности раздела твердое/жидкое) вросло с другое зерно между вершинками прослоек второй фазы, не соединенных между собой. При этом линия новой границы зерна не накладывается на линию старой границы зерна, которую изначально заменила прослойка жидкой фазы. Таким образом, такие границы легко вычисляются и переносятся в базу данных для полностью смоченных границ зерен.

Это показывает, насколько важным является использование метода дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) при исследовании микроструктур сплавов, где важно различать границы зерен и межфазные границы раздела, а так же видеть все существующие границы вообще, в частности при исследовании смачивания. Важно отметить, что у образцов, отжигавшихся в температурном интервале от 712°C до 750°C , скорость закалки была достаточно высока для того, чтобы 95% экспериментальных данных в данной работе не были подвержены второму из описанных выше факторов ошибок.

Данные представленные на Рис. 5.1.4 в заданном виде позволяют провести сравнение с графиками распределения зернограницных энергий при разных углах разориентировки. Все границы зерен смачиваются одной и той же жидкой фазы с постоянным содержанием индия (In) во всем объеме данной фазы мы предполагаем, что все поверхности раздела твердое/жидкое имеют примерно одинаковую поверхностную энергию $\sigma_{\text{тж}}$ для всех ориентировок твердых поверхностей зерен в контакте с жидкой фазой. Аналогичное предположение используется в экспериментах с канавками термического травления на границах зерен [177]. Только специальные кристаллографические ориентировки твердых поверхностей зерен вроде $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ могут иметь существенно отличающиеся значения $\sigma_{\text{тж}}$. Предполагая, что концентрация таких ориентировок поверхностей зерен во всей структуре слишком мала мы можем предположить, что энергия поверхности раздела $\sigma_{\text{тж}}$

одинакова для всех зерен. Тогда различные энергии границ зерен будут напрямую связаны с температурами смачивания данных границ зерен.

Из Рис. 5.1.4 ясно, что, хотя склонность границ зерен к смачиванию и можно рассматривать как явный параметр для разделения границ зерен на «общие» («случайные») и «специальные» границы зерен, нет явной простой связи между «специальностью» границы зерна и степенью совпадения узлов решетки на ГСУ, как было определено в критерии Брендона и в другой литературе [178]. Только границы совпадающих узлов (ГСУ) $\Sigma 1$ (малоугловые), $\Sigma 3$ и $\Sigma 11$ показывают явные «специальные» свойства при протекании фазового перехода смачивание. Это совпадает с экспериментальными данными по энергии границы зерна [179] и данными из моделирования [180, 181] для чистой меди. На других ГСУ (как например $\Sigma 5$ и $\Sigma 9$) наблюдалось протекание смачивания при тех же или даже более низких температурах как у случайных границ зерен с большими углами разориентировки. Данные для ГСУ $\Sigma 9$ подтверждают предыдущие данные полученные методом компьютерного моделирования [181]. Отсутствие «специального» поведения ГСУ $\Sigma 5$ при смачивании можно объяснить либо тем, что согласно литературе [182] относительное значение энергии ГСУ $\Sigma 5$ не сильно ниже энергии случайных границ зерен, или недостаточной строгостью критерия Брендона. Следует также отметить, что отклонения от идеального положения решетки совпадающих узлов на границах зерен, в пределах которых наблюдаются «специальные» свойства при протекании смачивания на границах зерен (кроме $\Sigma 1$), составляют примерно $1^\circ - 2^\circ$, что значительно меньше разрешенных отклонений в критерии Брендона ($8,6^\circ$ в случае $\Sigma 3$).

Таким образом, эти наблюдения подтверждают высказывавшиеся ранее в литературе [183, 184] сомнения о применимости критерия Брендона и о большем влиянии на специальные свойства в некоторых случаях ориентировки кристаллографической плоскости границы зерна, нежели степени совпадения узлов в ГСУ [185]. Доказательство влияния на специальные свойства ориентировки кристаллографической плоскости границы зерна можно наблюдать, например, на не полностью смоченной ГСУ $\Sigma 3$ идущей диагонально посередине между центральной парой зерен в Рис. 5.1.6. Граница зерна формирует ступенчатые фасетки, которые из которых заполнены линзообразными каплями второй фазы. Используя метод анализа вектора на поверхности по Ренделу [186], в котором плоскость с вектором \mathbf{t} на поверхности может быть типа (hkl) , если $\hat{\mathbf{t}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$, где \mathbf{n} – это нормаль к поверхности (hkl) , были определены значения $|\hat{\mathbf{t}} \cdot \hat{\mathbf{n}}|$ для ближайшей $\{111\}$ (когерентное двойникование) плоскости для всех участков ступенчатой границы зерна. Со всех сторон не смоченной границы зерна и на одной стороне каждой фасетки находятся плоскости из семейства $\{111\}$ со значениями $|\hat{\mathbf{t}} \cdot \hat{\mathbf{n}}|$ менее 0,15. Эти плоскости отмечены черным на Рис. 5.1.6.

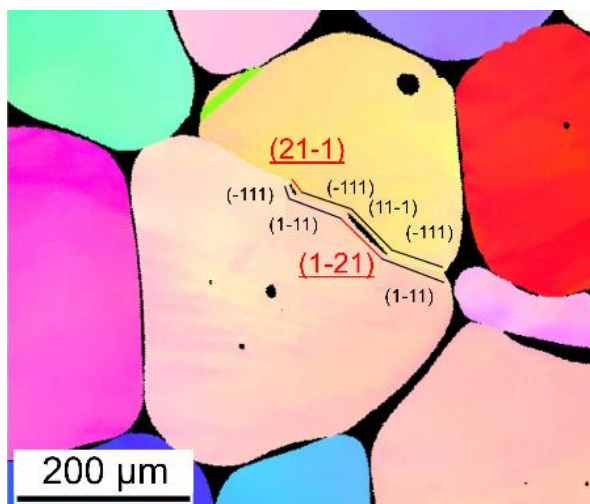


Рисунок 5.1.6 – Двойниковая граница совпадающих узлов $\Sigma 3$ с обозначенными кристаллографическими плоскостями границы зерна в обоих зернах по разные стороны от границы. Ясно видны ступенчатые фасетки с линзами жидкой фазы. Черным отмечены плоскости семейства $\{111\}$, красным – плоскости типа $\{112\}$

На других сторонах от смоченных ступенек на границе зерна с линзообразными каплями жидкой фазы не было плоскостей типа $\{111\}$ со значениями $|\hat{t} \cdot \hat{n}|$ менее 0,15. Вместо этого путем нахождения плоскости с наименьшим $|\hat{t} \cdot \hat{n}|$ были определены плоскости типа $\{112\}$. Показаны красным на Рис. 5.1.6. На рисунке видно, что на некогерентных секциях двойниковой границы зерна присутствуют смачивающие прослойки, то есть на тех секциях, где плоскости не границы зерна в обоих зернах не принадлежат к типу $\{111\}$.

5.2 Корреляция между жидкофазным и твердофазным смачиванием в системе Cu–In

В разделе 3.3 главы 3 было описано экспериментальное изучение твердофазного смачивания в системе Cu – In. Было найдено, что в данной системе протекает фазовый переход смачивание границ зерен раствора на основе меди второй твердой δ -фазой. До температуры 520°C доля смоченных границ зерен достигает 93%, после чего падает до нуля с повышением температуры. Происходит обратное смачивание. Данный эффект мы связываем с необычной формой предела растворимости индия в меди.

В главе 5 был повторно исследован фазовый переход смачивание в системе Cu – In второй жидкой фазой на основе индия методом дифракции обратно отраженных электронов. Был изучен спектр встречающихся границ зерен и проведена корреляция между типами зерен и их температурами смачивания. Было показано, что с учетом поправок на экспериментальные ошибки, допущенные ранее, полного смачивания достигают только примерно 95% границ зерен. Если же посмотреть на таблицу 5.1.1, то мы увидим, что целых два типа границ зерен из

представленной классификации не достигают смачивания. Это ГСУ $\Sigma 3$ и малоугловые границ зерен. Если сложить проценты данных границ зерен от общего спектра, то они будут составлять целых 14,5%, и только 85,5% остальных границ зерен будут достоверно смачиваться в диапазоне температур данной двухфазной области.

На первый взгляд это никак не коррелирует с данными о том, что на низких температурах доля смоченных границ достигает 93%. Однако, надо учитывать, что твердофазное смачивание исследовалось методом обычной СЭМ, а не методом дифракции обратно отраженных электронов. В данном случае, если ГСУ $\Sigma 3$ и малоугловые границ зерен не будут никак выделены особенностями структуры, они не будут зарегистрированы, так как на них отсутствует контраст. Особенностью структуры, которая обычно дает возможность видеть границы зерен в этом случае являются сами частицы второй фазы на этих границах или контактные углы, вытягивающиеся в сторону данных границ. С ГСУ $\Sigma 3$ и малоугловыми границами зерен в это случае возникает проблема, так как они обладают настолько низкой энергией, что на них не то, что частиц не образуется, но и контактные углы близки к 180° . В случае же твердофазного смачивания в системе Cu – In в большей части температур у нас наблюдается структура эвтектоида. Если посмотреть на Рис. 3.3.2b, то там явно видны двойники $\Sigma 3$, пересекающие эвтектоидные зерна поперек. Это значит, что ГСУ $\Sigma 3$ были учтены в общем подсчете как не смоченные. Однако, малоугловые границы зерен невозможно визуализировать через эвтектоидную структуру, если в ГСУ $\Sigma 3$ угол разориентировки 60° и поворот решетки зерна сильно меняет направление прослоек δ -фазы, то в малоугловых границах зерен углы разориентировки варьируются от 1° до 10° , что сравнимо с естественным разбросом поворотов прослоек в эвтектоиде.

Итого, при учете ошибки эксперимента, если не учитывать невидимых малоугловых границ зерен в жидкофазном смачивании будут смочены только 91% границ зерен, что коррелирует с 93% при твердофазном смачивании. Таким образом, существует вероятность, что в обоих случаях, если дать системе стабилизироваться, будет образовываться одинаковый спектр границ зерен, как при жидкофазном смачивании.

При этом стоит задаться вопросом, что же происходит тогда при протекании обратимого смачивания при повышении температуры. Изменяется ли спектр встречающихся границ?

Если судить по Рис. 3.3.2b и 3.3.2c, то видно, что средний размер зерна при повышении температуры уменьшается в двое и пропадают включения δ -фазы в объеме зерен. Это значит, что при данной температуре произошла рекристаллизация, которая собрала всю δ -фазу в частицы на границах и уменьшила средний размер зерна. При этом образцы на Рис. 3.3.2a и 3.3.2b явно отжигались достаточно долго для того, чтобы произошла рекристаллизация (4000 часов), если бы она была термодинамически необходима. Возможно при температуре

наступления обратного смачивания происходит какое-то ранее незарегистрированное превращение, тепловой эффект которого настолько мал, что при экспериментальном построении его не регистрировали. Например, есть вероятность, что при 30 атомных % друг над другом находятся не только δ -фаза и γ -фаза, но и еще одна низкотемпературная фаза переходящая в δ -фазу примерно при 500°C . Это объяснило бы рекристаллизацию, изгиб линии предела растворимости индия в меди и отсутствие смачивания. В частности, смачивание может отсутствовать потому, что новые межфазные границы твердое/твердое обладают намного большей энергией. Если это верно, то спектр границ (Cu)/(Cu) мог и не измениться при протекании обратного смачивания.

5.3 Выводы по Главе

В данной главе было показано, что метод дифракции обратно отраженных электронов хорошо применим для исследования эффекта смачивания. Была исследована кристаллография имеющихся в поликристаллическом образце границ зерен и выделены из общего спектра их температуры смачивания. Также было показано, что ширина температурного интервала смачивания между $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{кон}}$ связана со значительным различием в температурах смачивания специальных границ зерен и случайных границ зерен. Было показано, что в спектре температур смачивания 80% границ зерен имеют очень низкие температуры смачивания в очень узком температурном интервале, а следовательно они имеют очень близкие высокие значения поверхностной энергии. Специальное поведение границ при смачивании было найдено на случайных границах зерен с малыми углами разориентировки, на границах совпадающих узлов (ГСУ) $\Sigma 3$ и $\Sigma 11$ (и возможно $\Sigma 7$), что составляет суммарно меньше 20% границ. Больше никакие из ГСУ границ не показали специальных свойств. Таким образом, применяемый обычно подход для выделения специальных границ зерен из общей массы (модель границ совпадающих узлов и критерий Брендона) не способен достоверно разделить общие границы зерен и границы зерен со специальным поведением при смачивании. Возможно, в формировании специальных свойств большую роль играет кристаллографическая ориентировка границы зерна, чем степень совпадения узлов в решетках совпадающих узлов.

Проведя корреляцию между данными по твердофазному смачиванию в системе Cu – In и спектру встречающихся границ и их температур смачивания при жидкофазном смачивании в той же системе можно сделать предположение о том, что спектр встречающихся границ при

условии достижения стационарного состояния при заданной температуре очень схож на всех температурах.

Заключение

1. Разработана методика изучения явления псевдонеполного смачивания внутренних поверхностей раздела в системах разной природы, на примере сплавов Nd–Fe–B, W–C–Co, Al–Zn.

2. Впервые экспериментально показано существование псевдонеполного смачивания границ зерен при их смачивании жидкой или второй твердой фазами.

– показано, что происходит псевдонеполное смачивание границ зерен Nd₂Fe₁₄B/ Nd₂Fe₁₄B фазой, богатой неодимом, в сплавах Nd–Fe–B для постоянных магнитов.

– показано, что в сплавах W–C–Co происходит псевдонеполное смачивание кобальтом границ зерен WC/WC, причём доля таких границ достигает 90%. Показано, что почти все границы WC/WC содержат тонкий слой фазы, богатый кобальтом, толщиной 5-7 нм. При этом лишь около 6% границ имеют нулевой контактный угол с кобальтовой связкой (т.е. смочены полностью), а на остальных ГЗ наблюдали высокий контактный угол.

– показано, что после интенсивной пластической деформации сплавов Al–Zn кручением под высоким давлением наблюдается псевдонеполное смачивание границ Al/Al твердой фазой, богатой цинком. При этом контактный угол между частицами твердой фазы, богатой цинком, и границей превышает 60° и наблюдаются тонкие слои фазы, богатой цинком, с постоянной толщиной 2-4 нм и кристаллической структурой.

3. Исследован зернограничный фазовый переход смачивания твердой фазой в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.

– В системе Al–Mg протекает фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. Смачивание начинается при температуре $T_{wsmin} = 220$ °C, а выше $T_{wsmax} = 410$ °C все ГЗ Al/ Al полностью смочены.

– В системе Zr–Nb наблюдается зернограничный переход смачивания второй твердой фазой; при этом не все границы зерен в исследованных сплавах смачиваются; и с увеличением доли второй твердой фазы температура T_{wsmin} смещается в область более низких температур.

– В сплавах системы Cu–In показано наличие двойного (реверсивного) фазового перехода смачивания границ зерен второй твердой фазой. При повышении температуры неполное смачивание сменяется полным, а затем вновь неполным.

4. Путем сравнения спектра смачивания границ зерен и данных EBSD установлена количественная корреляция между энергией границ и температурой смачивания: при доле большеугловых границ со случайной разориентировкой в 73%, 80 % границ смачивается в очень узком (35 °C) интервале температур после начала смачивания.

Публикации по теме диссертации

1. **Straumal, A. B.** Observation of pseudopartial grain boundary wetting in the NdFeB-based alloy // B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, G. Schütz, A.B. Straumal, B. Baretzky // *J. Mater. Eng. Perform.* **25** (2016) 3303–3309.
2. **Straumal, A. B.** Pseudopartial wetting of WC/WC grain boundaries in cemented carbides // B.B. Straumal, I. Konyashin, B. Ries, A.B. Straumal, A.A. Mazilkin, K.I. Kolesnikova, A.M. Gusak, B. Baretzky // *Mater. Lett.* **147** (2015) 105–108.
3. **Straumal, A. B.** Influence of the grain boundary character on the temperature of transition to complete wetting in Cu–In system // A.B. Straumal, V.A. Yardley, B.B. Straumal, A.O. Rodin // *J. Mater. Sci.* **50** (2015) 4762–4771.
4. **Страумал А.Б.** Псевдонеполное смачивание границ зерен в сильно деформированных сплавах Al–Zn // Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, Г. Соваж, Р.З. Валиев, А.Б. Страумал, А.М. Гусак // *Изв. вузов. Цвет. металл.* **55** (2014) 44–50.
5. **Страумал А.Б.** Реверсивное «смачивание» границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In // Б.Б. Страумал, О.А. Когтенкова, К.И. Колесникова, А.Б. Страумал, М.Ф. Булатов, А.Н. Некрасов. // *Письма в ЖЭТФ* **100** (2014) 596–600.
6. **Straumal, A. B.** Grain boundary phenomena in NdFeB-based hard magnetic alloys // B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, A.M. Gusak, M.F. Bulatov, A.B. Straumal, B. Baretzky. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **38** (2014) 17–28.
7. **Straumal, A. B.** Pseudopartial grain boundary wetting: key to the thin intergranular layers // B.B. Straumal, A.O. Rodin, A.E. Shotanov, A.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, B. Baretzky // *Def. Diff. Forum* **333** (2013) 175–192.
8. **Страумал А.Б.** Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zr–Nb // А.С. Горнакова, Б.Б. Страумал, А.Л. Петелин, А.Б. Страумал // *Известия РАН (сер. физ.)* **76** (2012) 114–117.
9. **Straumal, A. B.** Wetting of grain boundaries in Al by the solid Al₃Mg₂ phase // B.B. Straumal, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, A.S. Sidorenko // *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 2057–2061.

Список литератур

- [1] Cahn, J. W. Critical point wetting/ J.W. Cahn// J. Chem. Phys. – 1977. – № 8. – С. 3667.
- [2] Ebner, C. New Phase-Transition Phenomena in Thin Argon Films/ C. Ebner, W.F. Saam// Phys. Rev. Lett. – 1977. – № 25. – С. 1486–1489.
- [3] Akselsen, O.M. Advances in brazing of ceramics/ O.M. Akselsen// J Mater Sci. – 1992. – № 8. – С. 1989–2000.
- [4] R.A. Marks, Ceramic joining IV. effects of processing conditions on the properties of alumina joined via Cu/Nb/Cu interlayers/ R.A. Marks, J.D. Sugar, A.M. Glaeser// J Mater Sci. – 2001. – № 23. – С. 5609–5624.
- [5] Yacobi, B.G. Adhesive bonding in microelectronics and photonics/ B.G. Yacobi, S. Martin, K. Davis, A. Hudson, M. Hubert// J. Appl. Phys. – 2002. – № 10. – С. 6227.
- [6] Kim, J.Y. Weil Effects of CuO Content on the Wetting Behavior and Mechanical Properties of a Ag-CuO Braze for Ceramic Joining/ J.Y. Kim, J.S. Hardy, K. Scott Weil// J American Ceramic Society. – 2005. – № 9. – С. 2521–2527.
- [7] Karpel, A. TEM microstructural analysis of As-Bonded Al–Au wire-bonds/ A. Karpel, G. Gur, Z. Atzmon, W.D. Kaplan// J Mater Sci. – 2007. – № 7. – С. 2334–2346.
- [8] Karpel, A. Microstructural evolution of gold–aluminum wire-bonds/ A. Karpel, G. Gur, Z. Atzmon, W.D. Kaplan// J Mater Sci. – 2007. – № 7. – С. 2347–2357.
- [9] Hoyt, J.J. Crystal–Melt Interfaces and Solidification Morphologies in Metals and Alloys/ J.J. Hoyt, M. Asta, T. Haxhimali, A. Karma, R.E. Napolitano, R. Trivedi, B.B. Laird, J.R. Morris// MRS Bull. – 2004. – № 12. – С. 935–939.
- [10] Kelton, K.F. The Influence of Order on the Nucleation Barrier/ K.F. Kelton, A.L. Greer, D.M. Herlach, D. Holland-Moritz// MRS Bull. – 2004. – № 12. – С. 940–944.
- [11] Levi, G. Interfacial phenomena and microstructure evolution during solidification of binary and ternary Al–Mg–Si alloys cast with titanium carbonitride/ G. Levi, W.D. Kaplan, M. Bamberger// Materials Science and Engineering: A. – 2002. – № 2. – С. 288–296.
- [12] Loehman, R.E. Synthesis of Al₂O₃-Al Composites by Reactive Metal Penetration/ R.E. Loehman, K. Ewsuk, A.P. Tomsia// J American Ceramic Society. – 1996. – № 1. – С. 27–32.
- [13] Kennedy, A.R. The wetting and spontaneous infiltration of ceramics by molten copper/ A.R. Kennedy, J.D. Wood, B.M. Weager// J Mater Sci. – 2000. – № 12. – С. 2909–2912.

- [14] Ji, Y. Microstructure and mechanical properties of chromium and chromium/nickel particulate reinforced alumina ceramics/ Y. Ji, J.A. Yeomans// J Mater Sci. – 2002. – № 24. – С. 5229–5236.
- [15] Aizenshtein, M. Interface interaction in the (B₄C + TiB₂)/Cu system/ M. Aizenshtein, N. Frage, N. Froumin, E. Shapiro-Tsoref, M.P. Dariel// J Mater Sci. – 2006. – № 16. – С. 5185–5189.
- [16] Wagner, F. Claussen Interpenetrating Al₂O₃-TiAl₃ alloys produced by reactive infiltration/ F. Wagner, D.E. Garcia, A. Krupp, N. Claussen// Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – № 13-14. – С. 2449–2453.
- [17] Voué, M. Spreading and wetting at the microscopic scale: recent developments and perspectives/ M. Voué, J. de Coninck// Acta Materialia. – 2000. – № 18-19. – С. 4405–4417.
- [18] Luigia Muolo, M. Wetting, spreading and joining in the alumina–zirconia–Inconel 738 system/ M. Luigia Muolo, E. Ferrera, L. Morbelli, A. Passerone// Scripta Materialia. – 2004. – № 3. – С. 325–330.
- [19] Laurent, V. Wetting kinetics and bonding of Al and Al alloys on α -SiC/ V. Laurent, C. Rado, N. Eustathopoulos// Materials Science and Engineering: A. – 1996. – № 1-2. – С. 1–8.
- [20] Cook, R.F. Segregation effects in the fracture of brittle materials: Ca \square Al₂O₃/ R.F. Cook// Acta Metallurgica et Materialia. – 1990. – № 6. – С. 1083–1100.
- [21] de Graef, M. Interfaces between alumina and platinum: Structure, bonding and fracture resistance/ M. de Graef, B.J. Dalgleish, M.R. Turner, A.G. Evans// Acta Metallurgica et Materialia. – 1992. – № – С. S333.
- [22] Dalgleish, B.J. Interface formation and strength in ceramic-metal systems/ B.J. Dalgleish, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.M. Cannon, R.O. Ritchie// Scripta Metallurgica et Materialia. – 1994. – № 8. – С. 1109–1114.
- [23] Saiz, E. Wetting and strength issues at Al/ α -alumina interfaces/ E. Saiz, A.P. Tomsia, K. Suganuma// Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – № 15. – С. 2787–2796.
- [24] Gremillard, L. Wetting and strength in the tin–silver–titanium/sapphire system/ L. Gremillard, E. Saiz, J. Chevalier, A.P. Tomsia// MEKU. – 2004. – № 4. – С. 261–265.
- [25] Ребиндер, П.А. Физико-химия флотационных процессов/ Ребиндер П.А., Липец М.Е., Римская М.М. – Свердловск М., Л., 1933.
- [26] Попель, С.И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов/ С.И. Попель, В.В. Павлов – Нальчик Кабардино-Балк. кн. изд-во, 1965 – 46-60с.

- [27] Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах/ С.И. Попель – М. Металлургия, 1994 – 432с.
- [28] Cahn, J.W. Interfacial segregation/ J.W. Cahn // ASM, Metals Park, 1979.
- [29] Marmur, A. Hydro- hygro- oleo- omni-phobic Terminology of wettability classification/ A. Marmur// Soft Matter. – 2012. – № 26. – С. 6867.
- [30] Johnson, R.E. Contact angle, wettability, and adhesion/ R.E. Johnson, R.H. Dettre – Washington, DC American Chemical Society, 1964 – 112с.
- [31] Herminghaus, P. Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies/ P. Herminghaus// Phys. Rev. Lett. – 2000. – № 9. – С. 1930–1933.
- [32] Solomentsev, Microscopic Drop Profiles and the Origins of Line Tension/ Solomentsev White// Journal of Colloid and Interface Science. – 1999. – № 1. – С. 122–136.
- [33] Mullins, W.W. Solid surface morphologies governed by capillarity/ W.W Mullins. – Cleveland ASM, 1963 – 17с.
- [34] Nichols, F.A. Surface (Interface) and Volume Diffusion Contributions to Morphological Changes Driven by Capillarity/ F. A. Nichols, W. W. Mullins// Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965. – № – С. 1840.
- [35] Wulff. G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen/ G. Wulff// Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1901. – № 1-6.
- [36] Chatain, D. Anisotropy of Wetting/ D. Chatain// Annu. Rev. Mater. Res. – 2008. – № 1. – С. 45–70.
- [37] Herring, C. Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces/ C. Herring// Phys. Rev. – 1951. – № 1. – С. 87–93.
- [38] Rafai, S. Long-range critical wetting: observation of a critical end point/ S. Rafai, D. Bonn, E. Bertrand, J. Meunier, V.C. Weiss, J.O. Indekeu// Phys. Rev. Lett. – 2004. – № 24. – С. 245701.
- [39] Dietrich, S. Phase Transitions and Critical Phenomena/ Dietrich S. – London Academic Press, 1988 – 1-218с.
- [40] de Gennes, P. G. Wetting: statics and dynamics/ de Gennes, P. G.// Rev. Mod. Phys. – 1985. – № 3. – С. 827–863.
- [41] Jasnow, D. Critical phenomena at interfaces/ D. Jasnow// Rep. Prog. Phys. – 1984. – № 9. – С. 1059–1132.

- [42] Kellay, Prewetting in a binary liquid mixture/ Kellay, Bonn, Meunier// *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – № 16. – C. 2607–2610.
- [43] Schmidt, J.W. First-order wetting transition at a liquid–vapor interface/ J.W. Schmidt, M.R. Moldover// *J. Chem. Phys.* – 1983. – № 1. – C. 379.
- [44] Rabkin, E.I. Grain boundaries phase transition and critical phenomena/ E.I. Rabkin, L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal// *Int. J. Mod. Phys. B.* – 1991. – № 19. – C. 2989–3028.
- [45] Straumal, B. Grain Boundary Wetting Phase Transitions on the Al-Sn and Al-Sn-Pb Systems/ B. Straumal, D.A. Molodov, W. Gust// *MSF.* – 1996. – № – C. 437–440.
- [46] Straumal, B.B. Wetting transition on grain boundaries in Al contacting with a Sn-rich melt/ B.B. Straumal, W. Gust, D.A. Molodov// *Interface Sci.* – 1995. – № 2.
- [47] Straumal, B. The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the Cu(In) system/ B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel// *Acta Metallurgica et Materialia.* – 1992. – № 5. – C. 939–945.
- [48] Straumal, B. Tie Lines of the Grain Boundary Wetting Phase Transition in the Zn-Rich Part of the Zn-Sn Phase Diagram/ B. Straumal, W. Gust, T. Watanabe// *MSF.* – 1999. – № – C. 411–414.
- [49] Glebovsky, V. Grain Boundary Penetration of a Ni-Rich Melt in Tungsten Polycrystals/ V. Glebovsky, B. Straumal, V. Semenov, V. Sursaeva, W. Gust// *High Temperature Materials and Processes.* – 1995. – № 2.
- [50] Straumal, B. Grain Growth and Grain Boundary Wetting Phase Transitions in the Al-Ga and Al-Sn-Ga Alloys of High Purity/ B. Straumal, S. Risser, V. Sursaeva, B. Chenal, W. Gust// *J. Phys. IV France.* – 1995. – № C7. – C. C7-233.
- [51] Straumal, B. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Al-Sn System/ B. Straumal, W. Gust, D. Molodov// *JPE.* – 1994. – № 4. – C. 386–391.
- [52] Straumal, B. Lines of Grain Boundary Phase Transitions in Bulk Phase Diagrams/ B. Straumal, W. Gust// *MSF.* – 1996. – № – C. 59–68.
- [53] Straumal, B.B. Wetting transition of grain-boundary triple junctions/ B.B. Straumal, O. Kogtenkova, P. Zięba// *Acta Materialia.* – 2008. – № 5. – C. 925–933.
- [54] Straumal, B. Effect of Grain Boundary Phase Transition on the Superplasticity in the Al-Zn system/ B. Straumal, G. López, W. Gust, E. Mittemeijer. – Weinheim Wiley-VCH, 2004 – 642-647c.

- [55] Straumal, A.B. Apparently complete grain boundary wetting in Cu–In alloys/ A.B. Straumal, B.S. Bokstein, A.L. Petelin, B.B. Straumal, B. Baretzky, A.O. Rodin, A.N. Nekrasov// *J Mater Sci.* – 2012. – № 24. – C. 8336–8343.
- [56] Lipkin, D. Effect of interfacial carbon on adhesion and toughness of gold–sapphire interfaces/ D. Lipkin, D. Clarke, A. Evans// *Acta Materialia.* – 1998. – № 13. – C. 4835–4850.
- [57] Saylor, D.M. Measuring the Influence of Grain-Boundary Misorientation on Thermal Groove Geometry in Ceramic Polycrystals/ D.M. Saylor, G.S. Rohrer// *J American Ceramic Society.* – 1999. – № 6. – C. 1529–1536.
- [58] Wynblatt, P. Solid-state wetting transitions at grain boundaries/ P. Wynblatt, D. Chatain// *Materials Science and Engineering: A.* – 2008. – № 1-2. – C. 119–125.
- [59] Wynblatt, P. Some aspects of the anisotropy of grain boundary segregation and wetting/ P. Wynblatt, D. Chatain, Y. Pang// *J Mater Sci.* – 2006. – № 23. – C. 7760–7768.
- [60] Bonn, D. Wetting and spreading/ D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley// *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – № 2. – C. 739–805.
- [61] Kaplan, W.D. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting/ W.D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, W.C. Carter// *J Mater Sci.* – 2013. – № 17. – C. 5681–5717.
- [62] Cantwell, P.R. Grain boundary complexions/ P.R. Cantwell, M. Tang, S.J. Dillon, J. Luo, G.S. Rohrer, M.P. Harmer// *Acta Materialia.* – 2014. – № – C. 1–48.
- [63] Protasova, S.G. Inversed solid-phase grain boundary wetting in the Al–Zn system/ S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, P. Zięba, B. Baretzky// *J Mater Sci.* – 2011. – № 12. – C. 4349–4353.
- [64] Straumal, B.B. 'Wetting by solid state' grain boundary phase transition in Zn–Al alloys/ B.B. Straumal, A.S. Khruzhcheva, G.A. Lopez // *Reviews on advanced material science.* – 2004. – № 1. – C. 13–22.
- [65] Straumal, B.B. Complete and Incomplete Wetting of Ferrite Grain Boundaries by Austenite in the Low-Alloyed Ferritic Steel/ B.B. Straumal, Y.O. Kucheev, L.I. Efron, A.L. Petelin, J.D. Majumdar, I. Manna// *JMEP.* – 2012. – № 5. – C. 667–670.
- [66] Chang, L.-S. Thermodynamic aspects of the grain boundary segregation in Cu(Bi) alloys/ L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, B. Baretzky, W. Gust// *Acta Materialia.* – 1999. – № 15-16. – C. 4041–4046.

- [67] Boinovich, L. Wetting behaviour and wetting transitions of alkanes on aqueous surfaces/ L. Boinovich, A. Emelyanenko// *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – № – С. 44–55.
- [68] Boinovich, L. Wetting and surface forces/ L. Boinovich, A. Emelyanenko// *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – № 2. – С. 60–69.
- [69] Bertrand, First-order and critical wetting of alkanes on water/ Bertrand, Dobbs, Broseta, Indekeu, Bonn, Meunier// *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – № 6. – С. 1282–1285.
- [70] Moon, J. Pseudopartial Wetting and Precursor Film Growth in Immiscible Metal Systems/ J. Moon, S. Garoff, P. Wynblatt, R. Suter// *Langmuir*. – 2004. – № 2. – С. 402–408.
- [71] Дерягин А.В. / А.В. Дерягин// *УФН*. – 1976. – № – С. 393.
- [72] Rodewald, W. *Handbook of Magnetism and advanced magnetic materials* W. Rodewald John Wiley & Sons, 2007 – 1969с.
- [73] Buschow, K.H.J. *Handbook of magnetic materials*/ K.H.J. Buschow – North Holland, Amsterdam, 1997 – 463с.
- [74] Goll, D. High-performance permanent magnets/ D. Goll, H. Kronmüller// *Naturwissenschaften*. – 2000. – № 10. – С. 423–438.
- [75] Marinescu, M. *Handbook of Magnetism and advanced magnetic materials*/ M. Marinescu, A. Gabay, G.C. Hadjipanayis John Wiley & Sons, 2007 – 2005-2034с.
- [76] Gutfleisch, O. Hydrogenation disproportionation desorption recombination in Sm–Co alloys by means of reactive milling/ O. Gutfleisch, M. Kubis, A. Handstein, K.-H. Müller, L. Schultz// *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – № 20. – С. 3001.
- [77] Harris, I.R. *Rare-earth iron permanent magnets*/ I.R. Harris – Clarendon, Oxford, 1996 – 336-380с.
- [78] Gutfleisch, O. High performance permanent magnets/ O. Gutfleisch// *TU Dresden*. – 2007. – № .
- [79] Luo, Y./ Y. Luo// *UK-Magnetics Society Magazine*. – 2009. – № .
- [80] Schneider, G. / G. Schneider, E.-T. Henig, F.P. Missell, G. Petzow// *Z. Metallkunde*. – 1990. – № .
- [81] Madaah Hosseini, H.R. The role of milling atmosphere on microstructure and magnetic properties of a Nd_{12.8}Fe_{79.8}B_{7.4}-type sintered magnet/ H.R. Madaah Hosseini, A. Kianvash// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – № 1. – С. 92–96.

- [82] Faria, R.N. Chemical microanalysis of rare-earth–transition metal–boron alloys and magnets using scanning electron microscopy/ R.N. Faria, H. Takiishi, A.R. M. Castro, L. Lima, I. Costa// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – № 3. – С. 351–359.
- [83] Yue, M. Chemical stability and microstructure of Nd-Fe-B magnet prepared by spark plasma sintering/ M. Yue, J. Zhang, W. Liu, G. Wang// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – № 2-3. – С. 364–368.
- [84] Кучеев, Ю.О./ Ю.О. Кучеев, А.Б. Страумал, И.В. Могильникова, Б.Б. Страумал, А.М. Гусак, Б. Баретцки// *Изв. вузов. Цвет. металл.* – 2012. – № 6. – С. 27.
- [85] Straumal, B.B. Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys/ B.B. Straumal, Y.O. Kucheev, I.L. Yatskovskaya, I.V. Mogilnikova, G. Schütz, A.N. Nekrasov, B. Baretzky// *J Mater Sci.* – 2012. – № 24. – С. 8352–8359.
- [86] Goll, D. Advanced ferromagnetic nanostructures/ D. Goll// *Universität Stuttgart*. – 2009. – № .
- [87] Bose, A. A perspective on the earliest commercial PM metal-ceramic composite: cemented tungsten carbide/ A. Bose// *International Journal of Powder Metallurgy*. – 2011. – № 2. – С. 31–50.
- [88] Kolaska, H/ H Kolaska // *Powder Met Int.* – 1992. – № 5. – С. 311–314.
- [89] Sharma, N.K. STEM Analysis of Grain Boundaries in Cemented Carbides/ N.K. Sharma, I.D. Ward, H.L. Fraser, W.S. Williams// *J American Ceramic Society*. – 1980. – № 3-4. – С. 194–196.
- [90] Henjered, A/ A. Henjered, M. Hellsing, G. Nouet, A. Dubon, Laval// *Journal of Materials Science & Technology*. – 1994. – № 847-902.
- [91] Weidow, J. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions/ J. Weidow, H.-O. André// *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2011. – № 1. – С. 38–43.
- [92] Gurland, J Role of the binder phase in cemented tungsten carbide - cobalt alloys/ J Gurland, L. Norton // *J Metals*. – 1952. – № 10. – С. 1051–1056.
- [93] Ramqvist, L/ L Ramqvist // *Int J Powder Met.* – 1965. – № – С. 2–22.
- [94] Warren, R. Microstructural development during liquid-phase sintering of cemented carbides. 1. wettability and grain contact./ R. Warren, M.B. Waldron // *Powder Met.* – 1972. – № 30. – С. 166–248.
- [95] Straumal, B.B. Continuous and discontinuous grain-boundary wetting in $Zn_{x}Al_{1-x}$ / B.B. Straumal, A.S. Gornakova, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, V.G. Sursaeva, B. Baretzky// *Phys. Rev. B.* – 2008. – № 5.

- [96] Straumal, B. Pressure influence on the grain boundary wetting phase transition in Fe–Si alloys/ B. Straumal, E. Rabkin, W. Łojkowski, W. Gust, L.S. Shvindlerman// *Acta Materialia*. – 1997. – № 5. – C. 1931–1940.
- [97] López, G. Grain boundary wetting by a solid phase; microstructural development in a Zn–5 wt% Al alloy/ G. López, E. Mittemeijer, B. Straumal// *Acta Materialia*. – 2004. – № 15. – C. 4537–4545.
- [98] Straumal, B. Thermal evolution and grain boundary phase transformations in severely deformed nanograined Al–Zn alloys/ B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna// *Acta Materialia*. – 2008. – № 20. – C. 6123–6131.
- [99] Straumal, B. Wetting and premelting of triple junctions and grain boundaries in the Al–Zn alloys/ B. Straumal, O. Kogtenkova, S. Protasova, A. Mazilkin, P. Zieba, T. Czeppe, J. Wojewoda-Budka, M. Faryna// *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – № 1-2. – C. 126–131.
- [100] Kogtenkova, O.A. Effect of the wetting of grain boundaries on the formation of a solid solution in the Al–Zn system/ O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.S. Gornakova, P. Zięba, T. Czeppe// *Metall. Lett.* – 2012. – № 6. – C. 380–384.
- [101] O.A. Kogtenkova, A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, G.E. Abrosimova, P. Zięba, T. Czeppe, B. Baretzky R.Z. Valiev Phase transformations in Al–Mg–Zn alloys during high pressure torsion and subsequent heating/ O.A. Kogtenkova, A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, G.E. Abrosimova, P. Zięba, T. Czeppe, B. Baretzky R.Z. Valiev// *J Mater Sci*. – 2013. – № 13. – C. 4758–4765.
- [102] C.V. Thompson Solid-State Dewetting of Thin Films/ C.V. Thompson// *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2012. – № 1. – C. 399–434.
- [103] H. Gleiter Nanostructured materials: basic concepts and microstructure/ H. Gleiter// *Acta Materialia*. – 2000. – № 1. – C. 1–29.
- [104] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov R.R. Mulyukov Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation/ R.Z. Valiev, A.V. Korznikov R.R. Mulyukov// *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – № 2. – C. 141–148.
- [105] Valiev, R.Z. Ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation: An introduction/ R.Z. Valiev// *Annales de Chimie-science des Materiaux*. – 1996. – № 6-7. – C. 369–378.
- [106] R. Valiev, R. Islamgaliev I. Alexandrov Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation/ R. Valiev, R. Islamgaliev I. Alexandrov// *Progress in Materials Science*. – 2000. – № 2. – C. 103–189.

- [107] Nazarov, A.A. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries/ A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev// *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – № 4. – C. 1033–1040.
- [108] Senkov, O.N. Microstructure and microhardness of an Al–Fe alloy subjected to severe plastic deformation and aging/ O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, J. Liu// *Nanostructured Materials*. – 1998. – № 5. – C. 691–698.
- [109] Ivanisenko, Y. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion/ Y. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht// *Acta Materialia*. – 2003. – № 18. – C. 5555–5570.
- [110] Rybin, V.V. Large plastic deformations and fracture of metals/ V.V. Rybin – *Metallurgiya*, Moscow, 1986.
- [111] Rybin, V.V. Junction disclinations in plastically deformed crystals/ V.V. Rybin, A.A. Zisman, N. Zolotarevsky// *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – № 7. – C. 2211–2217.
- [112] Korznikov, A.V. Nanocrystalline structure and phase transformation of the intermetallic compound TiAl processed by severe plastic deformation/ A.V. Korznikov, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, J.P. Dallas, A. Quivy, R.Z. Valiev, A. Mukherjee// *Nanostructured Materials*. – 1999. – № 1. – C. 17–23.
- [113] Nolfi, F.V. Phase transformations during irradiation/ Nolfi, F.V. – London, New York, New York, NY, USA Applied Science Publishers; Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science, 1983 – xi, 363c.
- [114] Straumal, B. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al–Zn and Al–Mg alloys/ B. Straumal, B. Baretzky, A. Mazilkin, F. Phillipp, O. Kogtenkova, M. Volkov, R. Valiev// *Acta Materialia*. – 2004. – № 15. – C. 4469–4478.
- [115] Mazilkin, A.A. Gradual softening of Al–Zn alloys during high-pressure torsion/ A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, M.V. Borodachenkova, R.Z. Valiev, O.A. Kogtenkova, B. Baretzky// *Materials Letters*. – 2012. – № – C. 63–65.
- [116] Stolyarov, V. Ultrafine-grained Al–5 wt.% Fe alloy processed by ECAP with backpressure/ V. Stolyarov, R. Lapovok, I. Brodova, P. Thomson// *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – № 1-2. – C. 159–167.
- [117] Sauvage, X. Severe plastic deformation and phase transformations/ X. Sauvage, A. Chbihi, X. Quelennec// *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2010. – № – C. 012003.

- [118] Straumal, B.B. Accelerated Diffusion and Phase Transformations in Co–Cu Alloys Driven by the Severe Plastic Deformation/ B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, Rabkin, R.Z. Valiev// *Materials transactions*. – 2012. – № 1. – C. 63–71.
- [119] Sauvage, X. Nanostructure and properties of a Cu–Cr composite processed by severe plastic deformation/ X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan// *Scripta Materialia*. – 2008. – № 12. – C. 1125–1128.
- [120] Mazilkin, A. Softening of nanostructured Al–Zn and Al–Mg alloys after severe plastic deformation/ A. Mazilkin, B. Straumal, E. Rabkin, B. Baretzky, S. ENDERS, S. Protasova, O. Kogtenkova, R. Valiev// *Acta Materialia*. – 2006. – № 15. – C. 3933–3939.
- [121] Sauvage, X. The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation/ X. Sauvage, Y. Ivanisenko// *J Mater Sci*. – 2007. – № 5. – C. 1615–1621.
- [122] Straumal, B.B. Fe–C nanograined alloys obtained by high-pressure torsion: Structure and magnetic properties/ B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, S.V. Dobatkin, A.O. Rodin, B. Baretzky, D. Goll, G. Schütz// *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – № 1-2. – C. 185–189.
- [123] Ivanisenko, Y. Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe–C composite/ Y. Ivanisenko, I. McLaren, X. Sauvage, R. Valiev, H. Fecht// *Acta Materialia*. – 2006. – № 6. – C. 1659–1669.
- [124] Pérez-Prado, M.T. First experimental observation of shear induced hcp to bcc transformation in pure Zr/ M.T. Pérez-Prado, A.P. Zhilyaev// *Phys. Rev. Lett*. – 2009. – № 17. – C. 175504.
- [125] Straumal, B.B. Grain boundary films in Al–Zn alloys after high pressure torsion/ B.B. Straumal, X. Sauvage, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, R.Z. Valiev// *Scripta Materialia*. – 2014. – № – C. 59–62.
- [126] Aust, K.T. Surface Energy and Structure of Crystal Boundaries in Metals/ K.T. Aust, B. Chalmers// *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1950. – № 1078. – C. 359–366.
- [127] Aust, K.T. The Specific Energy of Crystal Boundaries in Tin/ K.T. Aust, B. Chalmers// *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1950. – № 1065. – C. 210–215.
- [128] Dunn, C.G. The effect of orientation difference on grain boundary energies / C.G. Dunn, F. Lionetti// *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. – 1949. – № 2. – C. 125–132.
- [129] Dunn, C.G. Relative energies of grain boundaries in silicon iron / C.G. Dunn, F.W. Daniels, M.J. Bolton// *Journal of metall*. – 1950. – № 10. – C. 1245–1248.

- [130] Pond, R.C. / R.C. Pond, D.A. Smith// *Int. Met. Rev.* – 1976. – № – C. 61.
- [131] Greenough, A.P. GRAIN-BOUNDARY ENERGIES IN SILVER/ A.P. Greenough and R. King// *J. Inst. Metals.* – 1951. – № 12. – C. 415–427.
- [132] Hirth J.P. Theory of dislocations/ J.P. Hirth and J. Lothe – N.Y.: McGraw Hill, 1968.
- [133] Rabkin, E. Wetting of the low-angle grain boundaries/ E. Rabkin, I. Snapiro// *Acta Materialia.* – 2000. – № 18-19. – C. 4463–4469.
- [134] Hasson, G. Theoretical and experimental determinations of grain boundary structures and energies: Correlation with various experimental results/ G. Hasson, J.-Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi, C. Goux// *Surface Science.* – 1972. – № – C. 115–137.
- [135] Muschik, T. Energetic and kinetic aspects of the faceting transformation of a $\Sigma 3$ grain boundary in Cu/ T. Muschik, W. Laub, U. Wolf, M.W. Finnis, W. Gust// *Acta Metallurgica et Materialia.* – 1993. – № 7. – C. 2163–2171.
- [136] Barg, A.I. Faceting transformation and energy of a $\Sigma 3$ grain boundary in silver/ A.I. Barg, E. Rabkin, W. Gust// *Acta Metallurgica et Materialia.* – 1995. – № 11. – C. 4067–4074.
- [137] Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах/ А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев и В.В. Рыбин – М., 1980.
- [138] Bollmann, W. Crystal defects and crystalline interfaces/ W. Bollmann – Berlin, 1970.
- [139] Otsuki, A. Misorientation dependence of energies of Si(001) twist grain boundaries/ A. Otsuki// *Interface Sci.* – 2001. – № 3/4. – C. 293–296.
- [140] Sawai I. Über Die Schrumpfkraft der Blattmetalle bei hoher Temperatur/ I. Sawai, M. Nishida// *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1930. – № 1. – C. 375–383.
- [141] Tammann, G. Die Temperatur des Beginns der Graustrahlung von Metallen, Oxyden und Sulfiden/ G. Tammann, W. Boehme// *Ann. Phys.* – 1933. – № 8. – C. 863–868.
- [142] Udin, H. / H. Udin, A.J. Shaler and J. Wulff// *J. Metals.* – 1949. – № – C. 1936.
- [143] Бокштейн, Б. С. Изотермы поверхностного натяжения свободной поверхности и границ зерен в системе Cu-Sn/ Б.С. Бокштейн, Д.В. Ваганов, С.Н. Жевненко// *ФММ.* – 2007. – № 6. – С. 586–593.
- [144] Massalski, T.B. (ed.) Binary alloy phase diagrams/ T.B. Massalski (ed ASM International, Materials Park, OH, 1990.

- [145] Страумал, Б.Б. Место границ наклона в полном энергетическом спектре границ зерен в поликристалле/ Б.Б. Страумал, П.В. Проценко, А.Б. Страумал, А.О. Родин, Ю.О. Кучеев, А.М. Гусак, В.А. Мурашов// Письма в ЖЭТФ. – 2012. – № .
- [146] Murashov, V. Grain Boundary Wetting in Zn Bicrystals by a Sn-Based Melt/ V. Murashov, B. Straumal, P. Protsenko// DDF. – 2006. – № – С. 235–238.
- [147] Murashov, V.A. Grain boundary wetting phase transition and analysis of the energy characteristics of grain boundaries in the Sns-(Zn/Sn)l system/ V.A. Murashov, B.B. Straumal, P.V. Protsenko// Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2010. – № 11. – С. 1551–1554.
- [148] Carter Ray, C.B. On the stacking-fault energies of copper alloys/ C.B. Carter Ray, I. L. F.// Philosophical Magazine. – 1977. – № 1. – С. 189–200.
- [149] Murr, L.E. Interfacial Phenomena in Metals and Alloys/ L.E. Murr – Boston Addison-Wesley Pub. Co., 1975.
- [150] Straumal, B. Nanomaterials by severe plastic deformation. Fundamentals – Processing – Applications/ B. Straumal. G. López, W. Gust et al. – Weinheim J.Wiley VCH, 2004 – 642с.
- [151] Cai, J. Structure and stacking-fault energy in metals Al, Pd, Pt, Ir, and Rh/ J. Cai, F. Wang, C. Lu, Y.Y. Wang// Phys. Rev. B. – 2004. – № 22.
- [152] Gornakova, A.S. Grain Boundary Wetting Phase Transformations in the ZnSn and ZnIn Systems/ A.S. Gornakova, B.B. Straumal, S. Tsurekawa, L.-S. Chang and A.N. Nekrasov// REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE. – 2009. – № 1. – С. 18–26.
- [153] Straumal, B. Grain Boundary Phase Transitions in the Al–Mg System and Their Influence on High-Strain Rate Superplasticity/ B. Straumal, G.A. López, E.J. Mittemeijer, W. Gust, A.P. Zhilyaev// DDF. – 2003. – № – С. 307–312.
- [154] Massalski, T.B. Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. T.B. Massalski (ed) – Materials Park, OH ASM International, 1990.
- [155] Бескоровайный, Н.М. Конструкционные материалы ядерных реакторов/ Н.М. Бескоровайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов – Москва Энергоатомиздат, 1995 – 704с.
- [156] Kim, H.-G. Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr–Nb alloys/ H.-G. Kim, J.-Y. Park, Y.-H. Jeong// Journal of Nuclear Materials. – 2005. – № 1-2. – С. 140–150.
- [157] Ramos, C. Some new experimental results on the Zr–Nb–Fe system/ C. Ramos, C. Saragovi, M.S. Granovsky// Journal of Nuclear Materials. – 2007. – № 1-2. – С. 198–205.

- [158] Chakravartty, J.K. Characterization of hot deformation behavior of Zr–1Nb–1Sn alloy/ J.K. Chakravartty, R. Kapoor, S. Banerjee, Y. Prasad// *Journal of Nuclear Materials*. – 2007. – № 1. – C. 75–86.
- [159] González, R.O. Analysis of controversial zones of the Zr–Cr equilibrium diagram/ R.O. González, L.M. Gribaudo// *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – № 1-3. – C. 14–19.
- [160] Baek, J.H. Steam oxidation of Zr–1.5Nb–0.4Sn–0.2Fe–0.1Cr and Zircaloy-4 at 900–1200°C/ J.H. Baek, Y.H. Jeong// *Journal of Nuclear Materials*. – 2007. – № 1. – C. 30–40.
- [161] Kim, H.-G. Effect of alloying elements (Cu, Fe, and Nb) on the creep properties of Zr alloys/ H.-G. Kim, Y.-H. Kim, B.-K. Choi, Y.-H. Jeong// *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – № 3. – C. 268–273.
- [162] Liu, W. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of a Zr–Sn–Nb–Fe–Cr alloy/ W. Liu, Q. Li, B. Zhou, Q. Yan, M. Yao// *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – № 2-3. – C. 97–102.
- [163] Park, J.-Y. Corrosion behavior of Zr alloys with a high Nb content/ J.-Y. Park, B.-K. Choi, Y.H. Jeong, Y.-H. Jung// *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – № 2-3. – C. 237–246.
- [164] Nam, C. Effects of tube fabrication variables on the oxidation of experimental Zr–2.5Nb tubes/ C. Nam, J. Lin, H. Li, J.A. Szpunar, R. Holt// *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – № 1-2. – C. 135–145.
- [165] Kim, S. The texture dependence of KIH in Zr–2.5%Nb pressure tube materials/ S. Kim// *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – № 1-2. – C. 83–95.
- [166] Kim, Y. Effect of microstructural evolution on in-reactor creep of Zr–2.5Nb tubes/ Y. Kim, K. Im, Y. Cheong, S. Ahn// *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – № 2-3. – C. 120–130.
- [167] Straumal, B.B. Reversible “Wetting” of grain boundaries by the second solid phase in the Cu–In system/ B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, K.I. Kolesnikova, A.B. Straumal, M.F. Bulatov, A.N. Nekrasov// *Jetp Lett*. – 2014. – № 8. – C. 535–539.
- [168] Straumal, B.B. First measurement of the heat effect of the grain boundary wetting phase transition/ B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, P. Zięba, T. Czeppe, B. Baretzky, R.Z. Valiev// *J Mater Sci*. – 2011. – № 12. – C. 4243–4247.
- [169] Konyashin I, Cooper R, Ries B. – № EP1520056. – .
- [170] Konyashin I, Cooper R, Ries B. – № 10258537. – 2006.
- [171] Konyashin I, Ries B, Lachmann F. – № WO2012/130851. – 2012.

- [172] Konyashin, I. A novel sintering technique for fabrication of functionally gradient WC–Co cemented carbides/ I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, A.T. Fry// *J Mater Sci.* – 2012. – № 20. – C. 7072–7084.
- [173] Konyashin, I. Novel ultra-coarse hardmetal grades with reinforced binder for mining and construction/ I. Konyashin, F. Schäfer, R. Cooper, B. Ries, J. Mayer, T. Weirich// *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2005. – № 4-6. – C. 225–232.
- [174] Straumal, B. Temperature influence on the faceting of 3 and 9 grain boundaries in Cu/ B. Straumal, S. Polyakov, E. Mittemeijer // *Acta Materialia.* – 2006. – № 1. – C. 167–172.
- [175] Kreimer, G.S. Strength of hard alloys/ G.S. Kreimer – New York, USA Consultants Bureau, 1968.
- [176] Valiev, R.Z. Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminum alloy/ R.Z. Valiev, M.Y. Murashkin, A. Kilametov, B. Straumal, N.Q. Chinh, T.G. Langdon// *J Mater Sci.* – 2010. – № 17. – C. 4718–4724.
- [177] Protsenko, P. Eustathopoulos Misorientation Effects on Grain Boundary Grooving of Ni by Liquid Ag/ P. Protsenko, Y. Kucherinenko, F. Robaut, V. Traskine, N. Eustathopoulos// *DDF.* – 2003. – № – C. 225–230.
- [178] Shvindlerman, L. Regions of existence of special and non-special grain boundaries/ L. Shvindlerman, B. Straumal// *Acta Metallurgica.* – 1985. – № 9. – C. 1735–1749.
- [179] McLean, M. Grain-boundary energy of copper at 1030°C/ M. McLean// *J Mater Sci.* – 1973. – № 4. – C. 571–576.
- [180] Takata, N. Grain Boundary Structure and Its Energy of Symmetric Tilt Boundary in Copper/ N. Takata, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima, H. Abe// *MSF.* – 2004. – № – C. 807–812.
- [181] Weckman, A.V. Energy spectrum of tilt grain boundaries in copper/ A.V. Weckman, A.S. Dragunov, B.F. Dem'yanov, N.V. Adarich// *Russ Phys J.* – 2012. – № 7. – C. 799–806.
- [182] Mori, T. Determination of the energies of [001] twist boundaries in Cu with the shape of boundary SiO₂ particles/ T. Mori, H. Miura, T. Tokita, J. Haji, M. Kato// *Philosophical Magazine Letters.* – 1988. – № 1. – C. 11–15.
- [183] Palumbo, G. On a More Restrictive Geometric Criterion for “Special” CSL Grain Boundaries/ G. Palumbo, K.T. Aust, E.M. Lehigh, U. Erb, P. Lin// *Scripta Materialia.* – 1998. – № 11. – C. 1685–1690.

- [184] King A.H. What does it mean to be special? The significance and application of the Brandon criterion/ A.H. King, S. Shekhar// J Mater Sci. – 2006. – № 23. – C. 7675–7682.
- [185] Randle, V. ‘Special’ boundaries and grain boundary plane engineering/ V. Randle// Scripta Materialia. – 2006. – № 6. – C. 1011–1015.
- [186] Randle V. A methodology for grain boundary plane assessment by single-section trace analysis/ V. Randle// Scripta Materialia. – 2001. – № 12. – C. 2789–2794.