

Российская Академия Наук
Институт физики твердого тела

На правах рукописи

КОГТЕНКОВА Ольга Александровна

ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ И ОГРАНЕНИЯ
В АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Б.Б. Страумал

Черноголовка – 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Глава I. Геометрическая теория структуры границ зерен. Термодинамические условия существования фазовых переходов на границах и их классификация.....	4
1.1. Теоретические представления о структуре и свойствах границ зерен и тройных стыков.....	4
1.1.1. Геометрическая теория структуры границ зерен. Вспомогательные решетки.....	4
1.1.2. Структурные особенности тройных стыков.....	7
1.2. Фазовые переходы на границах зерен. Теоретические представления.....	10
1.2.1. Применимость равновесной термодинамики к границам зерен.....	10
1.2.2. Термодинамика фазовых переходов на межзеренных границах.....	14
1.2.3. Фазовые переходы смачивания.....	19
1.2.4. Фазовые переходы фасетирования.....	28
1.3. Экспериментальные данные о фазовых переходах на границах зерен и тройных стыках.....	38
1.4. Постановка задачи.....	43
Глава II. Методики приготовления образцов для исследования.....	45
2.1. Выбор объекта исследования.....	45
2.2. Методика изготовления моно- и бикристаллов алюминия.....	45
2.2.1. Конструкция установок для выращивания бикристаллических образцов.....	45
2.2.2. Получение монокристаллических затравок и выращивание плоских монокристаллов.....	47
2.2.3. Получение бикристаллических затравок и выращивание плоских бикристаллов с различной геометрией расположения зерен.....	49
2.3. Подготовка образцов для изучения фазового перехода смачивания и фасетирования.....	50
2.3.1. Бикристаллические образцы алюминия и молибдена.....	50
2.3.2. Поликристаллические образцы сплавов на основе алюминия	55
А) Крупнокристаллические образцы.....	55
Б) Образцы, полученные методом кручения под высоким давлением.....	57
2.4. Измерение энергии границы зерен.....	58
2.5. Методика изготовления микрошлифов.....	59
2.6. Методы исследования.....	61
2.6.1. Оптическая микроскопия.....	61

2.6.2. Электронная микроскопия	63
А) Просвечивающая электронная микроскопия.....	63
Б) Сканирующая электронная микроскопия.....	64
В) Дифракция обратно-рассеянных электронов.....	65
2.6.3. Рентгенография.....	67
2.6.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	68
2.7. Погрешности измерений.....	70
 Глава III. Фазовые переходы смачивания в бикристаллах алюминия и поликристаллах Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg.....	71
3.1. Влияние фазового перехода смачивания на микроструктуру поликристаллов Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg.....	71
3.2. Зернограничный фазовый переход твердофазного смачивания в поликристаллах Al–Zn и Al–Mg.....	76
3.2.1. Зернограничный фазовый переход твердофазного смачивания в поликристаллах Al–Mg.....	77
3.2.2. Зернограничный фазовый переход твердофазного смачивания в поликристаллах Al–Zn.....	79
3.3. Фазовый переход смачивания в бикристаллах алюминия.....	81
 Глава IV. Фазовые переходы смачивания на тройных стыках границ зерен в сплавах Al–Zn и Al–Zn–Mg.....	88
 Глава V. Построение линии зернограничного солидуса в сплавах на основе алюминия.....	99
5.1. Исследование структуры и свойств сплавов на основе алюминия, полученных методом кручения под высоким давлением.....	99
5.2. Исследование фазового перехода смачивания методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	106
5.3. Наблюдение зернограничных фаз в сплавах Al–Zn с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии.....	116
5.4. Возможность влияния зернограничных фазовых переходов на высокотемпературную высокоскоростную сверхпластичность в сплавах на основе алюминия.....	125
 Глава VI. Исследование огранки двойниковых границ зерен по контактному углу границы с расплавом.....	131
6.1. Фазовый переход фасетирования в бикристаллах алюминия. Построение диаграмм Вульфа.....	131
6.2. Фазовый переход фасетирования в бикристаллах Mo.....	138
 Выводы.....	144
 Литература.....	147

Введение

Большинство металлов и сплавов, применяемых в технике, имеют поликристаллическую структуру. Свойства поликристаллических материалов зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела (границ зерен и межфазных границ). Поэтому изучение процессов, происходящих на границах раздела в поликристаллах, привлекает к себе внимание исследователей.

Сравнительно недавно были обнаружены так называемые фазовые переходы на границах зерен (ΓZ) и начато их подробное исследование. К таким переходам можно отнести фазовый переход смачивания, происходящий в двух-, трех- и многокомпонентных системах. В однокомпонентных системах могут также происходить зернограничные фазовые переходы, например, фазовый переход “огранение – потеря огранки” (или фасетирования), которые связаны с кристаллографическими особенностями границ зерен и межфазных границ. Структурные изменения неизбежно приводят к изменению физических свойств материалов. Например, формирование зернограничных прослоек может существенно влиять на такие свойства материала, как хрупкость, пластичность, диффузионная проницаемость, коррозионная стойкость и др.

В результате исследований зернограничных фазовых переходов на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии, описывающие свойства поликристалла с границами раздела. Такие зернограничные линии на фазовых диаграммах необходимо принимать во внимание – особенно при исследовании свойств материалов с нанокристаллическим размером зерен, поскольку традиционные фазовые диаграммы часто не годятся для объяснения формирующейся структуры и особенностей физических свойств поликристаллов. Это связано с существованием зернограничных фазовых переходов, которые оказывают слабое влияние на свойства крупнокристаллических материалов, но критически важны для нанокристаллических, где объемная доля границ зерен и тройных стыков (ТС) существенно возрастает. Поэтому расположение линий

зернограничных фазовых переходов на объемных фазовых диаграммах, необходимо учитывать при разработке режимов термической обработки материалов с микро- и нанокристаллическим размером зерен, целенаправленно изменяя и задавая их свойства. Это позволит создавать новые материалы, соответствующие требованиям современных технологий.

Глава I. Геометрическая теория структуры границ зерен. Термодинамические условия существования фазовых переходов на границах и их классификация

1.1. Теоретические представления о структуре и свойствах границ зерен и тройных стыков

1.1.1. Геометрическая теория структуры границ зерен. Вспомогательные решетки

Граница между зернами представляет собой узкую переходную зону шириной 5–10 атомных расстояний с нарушенным порядком расположения атомов. В граничной зоне кристаллическая решетка одного зерна переходит в решетку другого.

Современные представления о структуре границы зерен в значительной мере инициированы классической работой Кронберга и Уилсона [1], в которой впервые было показано, что при определенных углах разориентации решеток, образующих границу зерен, часть узлов одной из них может совпадать с положениями узлов другой кристаллической решетки. При этом граница, совпадающая с плоскостью, содержащей совпадающие узлы, будет обладать некоторой упорядоченной периодической структурой. Такая граница называется специальной и обладает особыми свойствами, отличающими ее от других границ. В настоящее время это положение геометрической концепции Кронберга и Уилсона подтверждено многочисленными экспериментами, проведенными на одиночных границах в широком интервале углов

разориентации зерен [2]. В геометрической теории специальные границы описываются с помощью решетки совпадающих узлов (РСУ), а также с помощью так называемых полной решетки наложений (ПРН) и решетки зернограницных сдвигов (РЗС) [3].

Пусть бикристалл образован двумя кристаллическими решетками L_1 и L_2 , развернутыми на угол φ . При некоторых значениях φ (называемых специальными) часть узлов двух решеток будет совпадать. Степень упорядоченности границы в модели РСУ принято обозначать величиной, обратной объемной доле совпадающих узлов Σ . Чем меньше величина Σ , равная отношению объема ячейки РСУ к атомному объему, тем выше упорядоченность соответствующей границы. Специальные границы обладают более низким поверхностным натяжением [4], низкой энергией активации миграции [5], высокими активационными параметрами (энергия активации, энтропия активации, активационный объем) зернограницной диффузии [6].

Физически величина Σ имеет некоторый верхний предел, до которого сохраняется реальное отличие свойств соответствующей специальной границы от границ общего типа. Величина этого предела зависит от температуры проведения эксперимента, характеристик исследуемого вещества и т.д.

Если рассмотреть наложение двух взаимопроникающих решеток L_1 и L_2 , развернутых на некоторый специальный угол φ (рис.1), то окажется, что узлы этих решеток образуют характерный узор.

Одну из решеток можно сместить по отношению к другой таким образом, что этот узор сохранится, но совпадающими станут другие узлы, а узлы, прежде совпадавшие, разделяются.

Элементарные векторы трансляций, которые сохраняют узор неизменным, образуют так называемую полную решетку наложений. Период ПРН, очевидно, меньше периода решеток L_1 и L_2 , а также периода РСУ. Как РСУ, так и решетки L_1 и L_2 являются подрешетками ПРН. Это следует из способа построения ПРН.

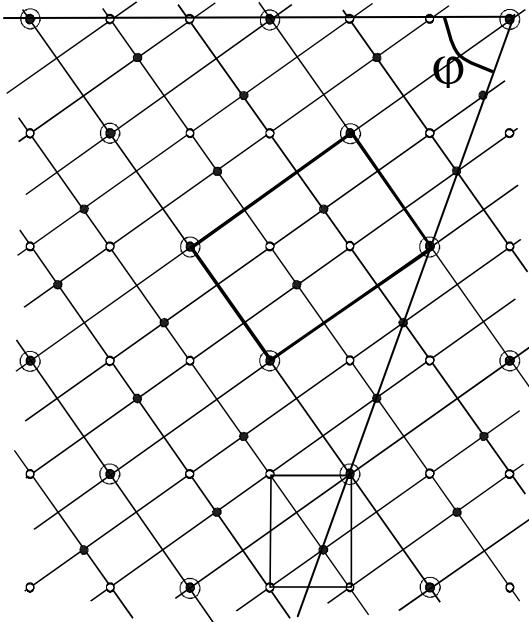


Рис.1. Наложение двух гранецентрированных кубических решеток L_1 (светлые кружки) и L_2 (темные кружки), повернутых одна относительно другой на угол $\phi = 70.53^\circ$ около оси $[110]$ ($\Sigma = 3$). Двойные кружки – совпадающие узлы, тонкие линии – следы плоскостей ПРН, толстые линии – элементарная ячейка РСУ. Показана также элементарная ячейка решетки L_1 .

При построении ПРН не учитывается положение плоскости границы в бикристалле. Между тем, для анализа миграции границы в направлении нормали к ее плоскости полной решетки наложений недостаточно. Для этого была предложена так называемая решетка зернограницевых сдвигов (РЗС) [7].

Векторы этой решетки определяются положением плоскости границы, они являются проекциями векторов сдвигов в соседних кристаллических решетках, либо векторов ПРН на плоскости, параллельные плоскости границы. В случае, когда плоскость границы не совпадает с плотноупакованной плоскостью РСУ, период РЗС меньше, чем период ПРН, т.е. ПРН является подрешеткой РЗС.

Рассмотренные вспомогательные решетки позволяют анализировать дефектную структуру границы. В частности, векторы Бюргерса различных зернограницевых дислокаций выражаются через элементарные векторы ПРН и РЗС. Геометрию дислокационных сеток или рядов для данной границы можно определить с помощью метода так называемых 0-решеток, разработанного Боллманом [8]. 0-решетка образуется совокупностью точек, через которые можно провести ось поворота ϕ , переводящего решетку L_1 в L_2 . 0-решетка состоит из всех эквивалентных позиций в кристалле, которые переводятся одна в другую при повороте ϕ . Эти эквивалентные позиции не обязательно совпадают с узлами решетки. Таким образом, РСУ – частный случай 0-решетки.

1.1.2. Структурные особенности тройных стыков

Было разработано несколько взаимодополняющих моделей структуры тройных стыков, каждая из них является развитием существующей модели границ зерен. Первым на дефектный характер тройных стыков через развитие модели 0-решетки указал Боллман [9]. Он показал, что при условии, когда из-за кристаллографических ограничений в узле невозможен баланс внутренних дислокаций соседствующих границ зерен (т.н. *U*-линии Боллмана), линию стыка можно рассматривать как отдельный кристаллический дефект – дисклинацию. Когда баланс в узле может быть достигнут (*I*-линии Боллмана), вектор Бюргерса соседних рядов собственных дислокаций границ зерен равен нулю, и линия стыка может рассматриваться как воображаемый дефект. Анализ Боллмана представляет поликристалл как сбалансированную сетку дислокаций (решеточных, зернограничных, или дислокаций линии тройного стыка).

Предположения Боллмана как один из возможных вариантов описания структуры тройных стыков рассматривает в своих работах В. Рэндэл [10]. Тройные стыки описываются как линейные дефекты, чьи структурные характеристики зависят от соотношения собственных дислокаций каждой границы в тройном стыке. Процедура состоит в переопределении разориентаций границ зерен в координатах одной из граничащих решеток. Таким образом, разориентации могут быть переведены в «соотношения между ближайшими соседями», т.е. в ряды зернограничных дислокаций с наибольшим расстоянием между ними, с помощью некоторых математических преобразования. Тройной стык, состоящий из границ a , b и c (рис. 2) характеризуется с помощью тензора T :

$$T = U_a U_b U_c. \quad (1)$$

Если T – тождество, тогда на линии стыка выполняется баланс между дислокациями, а линия стыка называется *I*-линией. И наоборот, *U*-линия имеет место в случае, если T – не тождество, и, таким образом, дислокации в месте стыка не сбалансированы.

Наличие U - и I -линий важно, поскольку показано, что они могут влиять на свойства зернограницых стыков [11]. Например, показано, что U -линии являются предпочтительными местами сегрегации примесей и коррозии, и ожидается, что характеристика линии тройного стыка может играть важную роль в таких явлениях как рост зерен и образование трещин.

Другим подходом к рассмотрению тройных стыков, который особенно интересен с точки зрения кристаллографии границ зерен, является комбинация имеющихся разориентаций [12]. Три матрицы разориентации M_1, M_2, M_3 , которые относятся соответственно к трем границам зерен, в точке тройного стыка должны удовлетворять следующему условию:

$$M_1 M_2 M_3 = 1 \quad (2)$$

или иначе

$$M_3 = M_1 M_2^{-1}. \quad (3)$$

Пример, иллюстрирующий данный подход к описанию тройного стыка, показан на рис. 3 и относится к случаю $\Sigma=3$, $\Sigma=27a$ и $\Sigma=9$ РСУ между зернами АВ, ВС и СА соответственно.

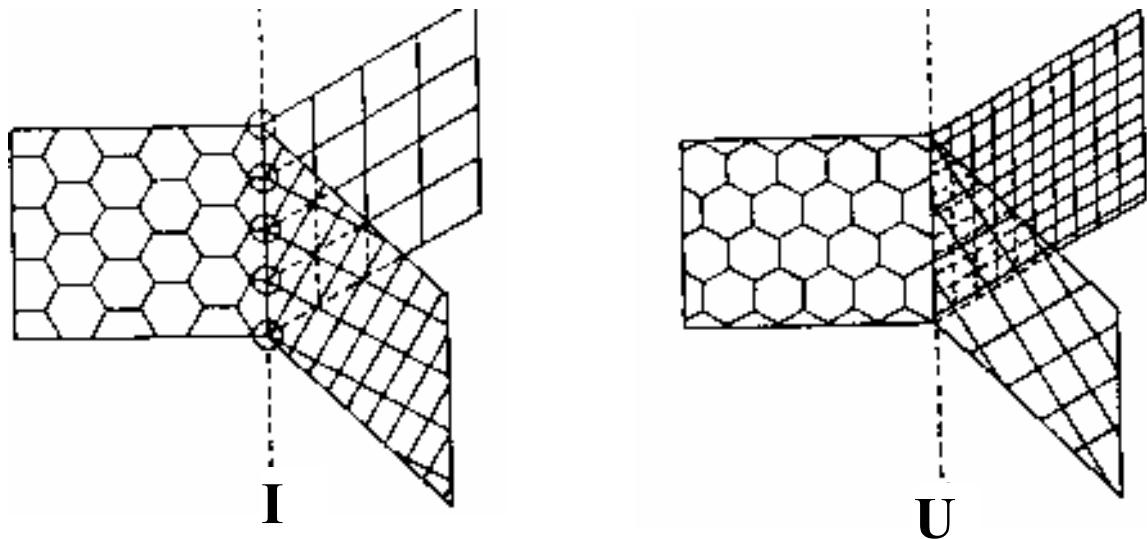


Рис. 2. Схема тройных стыков с I - и U -линиями

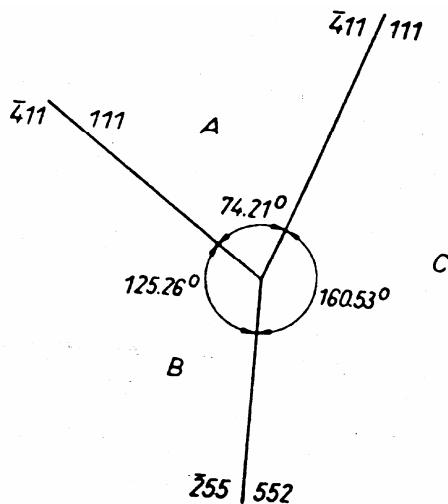


Рис. 3. Схематическая иллюстрация тройного стыка с границами $\Sigma = 3$ (AB), $\Sigma = 27a$ (BC), $\Sigma = 9$ (CA).

Другой пример, демонстрирующий возможное соотношение границ в тройном стыке:

$$131.81^\circ/210 + 48.19^\circ/210 = 180^\circ/210, \quad (4)$$

$$\Sigma = 3 + \Sigma = 15 = \Sigma = 5. \quad (5)$$

В уравнение (4) были подставлены соответствующие значения θ/UVW для матрицы разориентации, т.к. из этого становятся понятными следующие три правила для кристаллографических характеристик тройных стыков:

1. У них общая ось разориентации, которой в данном случае является 210° ;
2. Сумма двух углов разориентации равна третьему ($48.19^\circ + 131.81^\circ = 180^\circ$);
3. Произведение или частное двух значений Σ равно третьему (3 и 5 дают 15).

Таким образом, уравнение (4) приводит к следующим условиям:

$$(UVW)_3 = (UVW)_2 = (UVW)_1, \quad (6)$$

$$\Sigma_3 = \Sigma_2 \Sigma_1, \quad (7)$$

$$\theta_3 = \theta_2 \theta_1. \quad (8)$$

Для того чтобы получить третий угол разориентации, зная два других, следует принять во внимание порядок расположения границ зерен (по или против часовой стрелки), т.е. углы (или значения Σ) могут складываться или вычитаться. Следовательно, комбинация границ $\Sigma = 3$ и $\Sigma = 15$ РСУ приводит к третьей границе с $\Sigma = 5$ РСУ, как описано выше, или $\Sigma = 45$ РСУ:

$$131.81 /210 - 48.19 /210 = 83.62 /210, \quad (9)$$

$$\Sigma=3 - \Sigma=15 = \Sigma=45b. \quad (10)$$

Очевидно, что соотношения такого типа, как в уравнениях (4)–(10), очень важны в поликристаллах. Наиболее частый случай – это тройные стыки с $\Sigma=3^n$, например, стык из двух границ с $\Sigma=3$ и одной с $\Sigma=9$ образуется либо когда граница $\Sigma=9$ РСУ диссоциирует на две границы $\Sigma=3$, либо когда две границы $\Sigma=3s$ объединяются с образованием границы $\Sigma=9$, как показано на рис. 3.

1.2. Фазовые переходы на границах зерен. Теоретические представления

1.2.1. Применимость равновесной термодинамики к границам зерен

Классический раздел термодинамики – термодинамика поверхностных явлений – обладает прекрасно развитой методологией, терминологией и многочисленными приложениями к самым разным системам и процессам. Между межфазной и межзеренной границами несомненно существует сходство. По крайней мере, его достаточно для того, чтобы использовать при обсуждении свойств границ зерен методы и понятия равновесной термодинамики межфазных границ.

Для анализа применимости методов равновесной термодинамики к границам зерен необходимо, прежде всего, придать точный смысл утверждению о неравновесности границ в конечной системе. Равновесие системы, включающей в себя поверхности раздела, в частности границы зерен, отвечает минимуму соответствующего термодинамического потенциала системы с учетом наложенных на систему ограничений. Поскольку поверхностное натяжение равновесной поверхности неотрицательно, минимум термодинамического потенциала достигается при нулевой площади поверхности, так что наличие достаточного числа ограничений необходимо для существования любой равновесной поверхности.

Ограничения могут иметь термодинамический характер, когда фиксируются такие термодинамические параметры системы, как объем или

энергия, и геометрический характер, когда указываются точки или линии, через которые обязана проходить поверхность. Если, например, в двухфазной системе фиксируются температура, объем и количество вещества так, чтобы минимум свободной энергии системы отвечал существованию двух фаз, атомы не будут переходить из фазы в фазу, так как равновесные объемы, приходящиеся на один атом каждой из фаз, различны. Поэтому такая система не сможет стать однофазной, и минимальное значение площади межфазной границы отлично от нуля. Таким образом, для существования равновесной межфазной поверхности раздела достаточно только термодинамических условий.

В случае границы зерен, разделенные ею области, различаются лишь ориентацией в пространстве. Можно сказать, что с термодинамической точки зрения, граница зерен представляет собой вырожденный случай межфазной поверхности в том смысле, что различие между разделяемыми границей областями отсутствует. В отсутствие анизотропных внешних термодинамических сил, таких, как электрическое или магнитное поле, по обе стороны границы зерен лежит одна и та же фаза. (Под фазой здесь мы понимаем такую часть системы, которая характеризуется определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния, например, определенной зависимостью химического потенциала от основных интенсивных переменных: температуры, давления, концентраций и т.д.). Если две области, заполненные одной фазой, находятся в равновесии между собой, то их состав, давление в них и другие интенсивные характеристики совпадают. Поэтому переход вещества через границу зерен, т.е. миграция границы, не связан с изменением термодинамических параметров объема. Тогда для существования в веществе равновесных границ зерен недостаточно условий только термодинамического типа. Таким образом, при наличии только термодинамических условий, наложенных на систему, могут существовать равновесные межфазные поверхности, но не может быть равновесных межзеренных границ.

Для границ зерен (из-за их вырожденности) одних только термодинамических условий недостаточно (в этом смысле они – менее равновесные образования, чем границы фаз), но их существование в кристалле можно обеспечить с помощью геометрических ограничений. Граница может быть закреплена на поверхности канавками термического травления, а в объеме – включениями другой фазы. В этих случаях граница находится в равновесии с разделенными ею объемами и может изучаться с позиций равновесной термодинамики поверхностных явлений [13].

Если на поликристалл действует анизотропная термодинамическая сила, то ситуация меняется. Например, если магнитоанизотропный материал поместить в магнитное поле, то химический потенциал атомов в зерне будет зависеть, кроме обычных скалярных параметров, еще и от ориентации зерна в магнитном поле. Поэтому два разделенных границей зерна, по-разному ориентированные относительно направления магнитного поля, представляют собой, по нашему определению, разные термодинамические фазы. Так что, в этом случае граница зерен является с термодинамической точки зрения межфазной границей (вырождение снимается). В таком кристалле могут существовать равновесные изолированные замкнутые зерна.

Классическая термодинамика поверхностных явлений описывает поверхности раздела между жидкостью и газом или между двумя жидкостями (если не считать теории равновесной огранки кристалла). Граница зерен разделяет две кристаллические фазы, и это требует анализа. Поверхностное натяжение σ – это поверхностное сгущение термодинамического потенциала $\Omega = -PV + \sigma A$ (где P – давление, V – объем, а A – площадь поверхности раздела) [14]. Но что следует понимать под давлением, когда речь идет о твердом теле?

Как отмечал Гиббс, в твердом теле термодинамические свойства поверхности описываются не одной величиной σ , как в жидкости, а двумя разными величинами [15]. Первая из них, которую Гиббс также обозначает σ , выражает работу, необходимую для образования единицы площади поверхности. Это скалярная величина σ , зависящая от ориентации поверхности

по отношению к кристаллографическим осям кристалла. Вторая характеристика поверхности отвечает работе по растяжению уже существующей поверхности. Она представляет собой, вообще говоря, двумерный тензор второго ранга $\beta_{\lambda\mu}$, так как работа по растяжению поверхности может зависеть от направления, в котором эту поверхность растягивают.

Чтобы яснее показать смысл этих характеристик, рассмотрим мысленные эксперименты по их измерению. Первый эксперимент по измерению σ представляет собой идеализацию хорошо известного метода нуль-ползучести. Тонкая кристаллическая пластина упруго деформирована (сжата) под действием поверхностных сил. Если нагреть ее до температуры, при которой становится заметной диффузионная подвижность атомов, то площадь пластиинки начнет уменьшаться. Прикладывая соответствующие силы к ребрам пластинок, можно уравновесить эти силы, так что скорость уменьшения размеров пластиинки за счет диффузионной ползучести обратится в нуль (откуда и название метода). Измерив эти силы, мы определим величину σ .

Второй мысленный эксперимент был рассмотрен самим Гиббсом. Соответствующий метод измерений по аналогии с предыдущим можно назвать методом нуль-упругости. Вместо того, чтобы нагревать пластиинку до диффузионной температуры, приложим к ее ребрам силы так, чтобы обратить в нуль все ее внутренние напряжения. Эти силы уравновешивают натяжения поверхностей пластины и позволяют их измерить. Натяжения, измеренные таким образом, могут, очевидно, принимать различные значения для разных направлений и в совокупности позволяют определить тензор $\beta_{\lambda\mu}$. “Однако натяжения поверхностей, определенные таким образом, очевидно, могут принимать различные значения для различных направлений и совершенно отличны от величины, обозначенной через σ , которая представляет собой работу, необходимую для образования единицы поверхности посредством произвольного обратимого процесса, и не связана ни с какими представлениями о направлении” (Дж.В.Гиббс [15]).

Для кристаллического твердого тела два описанных процесса

действительно различаются по существу, так как невозможно создать новый участок поверхности, размер которого меньше периода решетки в данном направлении, но растянуть поверхность таким образом можно. Отсюда, кстати, следует, что с тензором $\beta_{\lambda\mu}$ в случае равновесной поверхности связаны эффекты порядка отношения межатомного расстояния к размеру кристалла. Тем не менее, учет этих эффектов в некоторых случаях принципиален даже для макроскопических тел [16]. Например, как показано в [17], наличие двух независимых характеристик поверхности налагает жесткие ограничения на возможность существования на поверхности различных двумерных фаз.

Рассмотренные выше термодинамические связи и геометрические ограничения определяют условия, в которых границы зерен являются равновесными объектами, и применение к ним представлений и методов равновесной термодинамики и статистической физики полностью правомочно.

1.2.2. Термодинамика фазовых переходов на межзеренных границах

Преобразования структур границ зерен призваны объяснить наблюдения нарушений непрерывности в свойствах границ зерен, когда температура, состав и, даже тепловая история различны. Это объяснение привело к понятию фазовых переходов на границах зерен, которое предполагает выполненными следующие требования: – 1) границы зерен являются двумерными фазами; 2) может существовать множество различных таких фаз, каждая из которых обладает свободной энергией; 3) фазовый переход будет наличествовать всякий раз, когда соответствующие кривые свободной энергии пересекаются. При таких переходах, свойства могут меняться, испытывая разрывы непрерывности, имеющие пределы.

Чтобы корректно обсуждать термодинамику зернограницых фазовых переходов, мы начнем с вывода некоторых основополагающих соотношений. Прежде всего, определим величину свободной энергии поверхности раздела σ , приходящуюся на единицу площади поверхности. Для этого рассмотрим бикристалл, состоящий из двух объемных фаз α и β , разделенных плоской

границей раздела. Этот бикристалл растет в замкнутом объеме в равновесных условиях путем присоединения атомов из соответствующих резервуаров. Вся система, включая эти резервуары, поддерживается при постоянной температуре T , гидростатическом давлении P и химическом потенциале μ_i каждого из компонентов. Для такой системы мы можем использовать первый и второй законы термодинамики и записать увеличение внутренней энергии за счет присоединения атомов к бикристаллу в виде:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (11)$$

где S – энтропия, V – объем, N_i – количество атомов компонента i , C – количество компонентов, а A – площадь плоской границы раздела. Уравнение (11) содержит обычные объемные члены плюс член σdA , который отвечает за увеличение внутренней энергии системы, связанное с ростом площади границы раздела. Из уравнения (11) получаем:

$$\sigma = [\partial E / \partial A]_{S, V, N_i}, \quad (12)$$

таким образом, σ определяется как увеличение внутренней энергии системы, содержащей границу раздела, на единицу увеличения площади границы раздела при постоянных энтропии и объеме системы в замкнутых условиях, иными словами, при условии, что N_i не изменяются [18]. Рассматривая дополнительные термодинамические переменные, можно сформулировать другие соотношения для σ [18]. Воспользуемся определениями для свободной энергии Гиббса G , свободной энергии Гельмгольца F и большого термодинамического потенциала Ω :

$$G = E + PV - TS, \quad (13a)$$

$$F = E - TS, \quad (13b)$$

$$\Omega = E - TS - \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i. \quad (13c)$$

Комбинируя каждое из этих выражений с уравнением (1.19), получим дополнительные соотношения

$$dG = -SdT - VdP + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (14a)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (14b)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA. \quad (14c)$$

Поэтому σ равно

$$\sigma = [\partial G / \partial A]_{T,P,N_i}, \quad (15a)$$

$$\sigma = [\partial F / \partial A]_{T,V,N_i}, \quad (15b)$$

$$\sigma = [\partial \Omega / \partial A]_{T,V,N_i}. \quad (15c)$$

Уравнение (15a) показывает, что σ равно увеличению свободной энергии Гиббса замкнутой системы на единицу увеличения площади поверхности раздела при постоянных T и P . Соотношение (15c) показывает, что σ равно увеличению большого термодинамического потенциала открытой системы на единицу увеличения площади поверхности при постоянных T , V и μ_i . На практике уравнения, которые применяются для определения σ , и тип термодинамического потенциала, который используется для описания системы, зависит от конкретных условий и ограничений. Так, например, формулировка σ через большой термодинамический потенциал удобна для описания системы с постоянным объемом, являющейся частью большого многокомпонентного бикристалла при постоянной температуре. В этом случае локальная система будет открыта для обмена компонентами с окружающим объемом, а два больших кристалла, образующих границу будут служить как резервуары с постоянным химическим потенциалом μ_i . С другой стороны, формулировка через свободную энергию Гиббса будет более предпочтительной для замкнутой однокомпонентной системы при постоянных T и P .

Другой важный результат можно получить, интегрируя уравнение (21) с использованием теоремы Эйлера:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA , \quad (16)$$

или, учитывая (13а):

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA . \quad (17)$$

Поскольку величина $\sum_{i=1}^C \mu_i dN_i$ представляет собой полную свободную энергию Гиббса, которой будут обладать однородные объемные фазы α и β в сумме, если бы они состояли из одного и того же числа компонентов с одинаковым химическим потенциалом, мы можем определить σ как избыток гиббсовской свободной энергии полной системы на единицу площади поверхности раздела, возникающей из-за наличия границы раздела.

Если продифференцировать уравнение (14) и вычесть полученный результат из (11), то мы получим:

$$Ad\sigma = -SdT + VdP - \sum_{i=1}^C N_i d\mu_i . \quad (18)$$

Отметим, что все выведенные выше соотношения были получены для системы, содержащей границу раздела и две примыкающие объемные фазы. Мы предполагаем, что в такой системе свойства фаз α и β в непосредственной близости от границы раздела будут отличаться от свойств этих же фаз вдали от границы. Однако, на достаточно большом расстоянии от границы раздела свойства объема остаются неизменными. Тогда систему можно разделить на части, содержащие однородные фазы α и β , и относительно узкий слой с границей раздела в середине, в котором свойства фаз существенно зависят от наличия границы. Теперь для любой однородной области уравнение (18) сводится к стандартному уравнению Гиббса-Дюгема [19]:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA . \quad (19)$$

И мы можем записать уравнения для такой системы в виде:

$$-[S]dT - [V]dP + \sum_{i=1}^C [N_i]d\mu_i + d\sigma = 0 \quad , \quad (20a)$$

$$-S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_{i=1}^C N_i^\alpha d\mu_i + 0 = 0 \quad , \quad (20b)$$

$$-S^\beta dT - V^\beta dP + \sum_{i=1}^C N_i^\beta d\mu_i + 0 = 0 \quad . \quad (20c)$$

Первое уравнение относится к слою, содержащему поверхность раздела, а величины в квадратных скобках описывают экстенсивные термодинамические переменные (на единицу площади поверхности) для материала, содержащегося в этом слое. Величины T_S , V_S и μ_S одинаковы во всех точках системы, как того требует термодинамическое равновесие. Очень важно в таком подходе то, что однородные области α и β не вносят никакого вклада в $d\sigma$. Поэтому точный выбор границ пограничного слоя не играет роли. Нужно только, чтобы границы этого слоя были выбраны таким образом, чтобы слой этот был достаточно толст и включал бы весь неоднородный материал, испытывающий влияние границы раздела.

Аналогичные рассуждения можно применить и к системе, содержащей несколько фаз и разнообразные границы раздела. Запишем для этого набор уравнений, в который входит по одному уравнению типа Гиббса-Дюгема (20a) для каждой пограничной фазы и по одному уравнению Гиббса-Дюгема типа (20b) для каждой объемной фазы в системе. Пренебрежем в первом приближении влиянием капиллярности из-за наличия искривленных поверхностей раздела и предположим, что все фазы однородны и свободны от напряжений. В то же время, мы будем учитывать влияние геометрических переменных:

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\partial \sigma'}{\partial n'_1} dn'_1 + \frac{\partial \sigma'}{\partial n'_2} dn'_2 + \frac{\partial \sigma'}{\partial \theta'_1} d\theta' + \frac{\partial \sigma'}{\partial \rho'_1} d\rho'_1 + \frac{\partial \sigma'}{\partial \rho'_2} d\rho'_2 - \\
& - d\sigma' - [S']dT + [V']dP - \sum_{i=1}^C [N'_i]d\mu_i = 0 \\
& \frac{\partial \sigma''}{\partial n''_1} dn''_1 + \frac{\partial \sigma''}{\partial n''_2} dn''_2 + \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta''_1} d\theta'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial \rho''_1} d\rho''_1 + \frac{\partial \sigma''}{\partial \rho''_2} d\rho''_2 - \\
& - d\sigma'' - [S'']dT + [V'']dP - \sum_{i=1}^C [N''_i]d\mu_i = 0 \\
& \dots \\
& 0 + 0 + 0 + 0 + 0 - S^\alpha dT + V^\alpha dP - \sum_{i=1}^C N^\alpha_i d\mu_i = 0 \\
& 0 + 0 + 0 + 0 + 0 - S^\beta dT + V^\beta dP - \sum_{i=1}^C N^\beta_i d\mu_i = 0
\end{aligned} \right\}. \quad (21)$$

Отметим, что в уравнениях (21) предполагается наличие равновесия между всеми сосуществующими пограничными и объемными фазами, а T , P и μ_i одинаковы во всех точках системы. Уравнения (21) позволяют определить многомерное фазовое пространство, координаты которого являются независимыми переменными, описывающими состояние всей системы. Теперь можно сформулировать правило фаз и построить фазовые диаграммы для сосуществующих объемных и пограничных фаз.

1.2.3. Фазовые переходы смачивания

Прежде чем перейти к детальному описанию фазового перехода смачивания на границах зерен, рассмотрим возникновение жидкокапельной фазы вокруг границы зерен вблизи температуры плавления – это переход (или эффект), инициированный объемным фазовым переходом. Детальный анализ фазовых переходов в границе зерен в приближении среднего поля (как инициированных объемным фазовым переходом, так и чисто зернограницевых) дан в работе [20], основанной на известной работе Кана по фазовым переходам

в межфазных поверхностях [21] и целом ряде работ (по изучению переходов смачивание – несмачивание), обзор которых дан в работе де Жена [22].

Явление смачивания на свободных поверхностях. Пусть в равновесии находятся три фазы: твердое тело (S), жидкости (L) и равновесный пар (газ) (V). Условия механического равновесия такой системы, как известно, можно записать в виде (рис. 4):

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta , \quad (22)$$

где – σ_{SV} , σ_{SL} и σ_{LV} – поверхностные натяжения межфазных границ "твердое тело – газ", "твердое тело – жидкость" и "жидкость – газ" соответственно, а θ – контактный угол. Введем также коэффициент растекания S_p :

$$S_p = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV}. \quad (23)$$

Если $\theta > 0$, то $S_p < 0$. Случай $\theta = 0$ называют полным смачиванием, при этом $S_p = 0$.

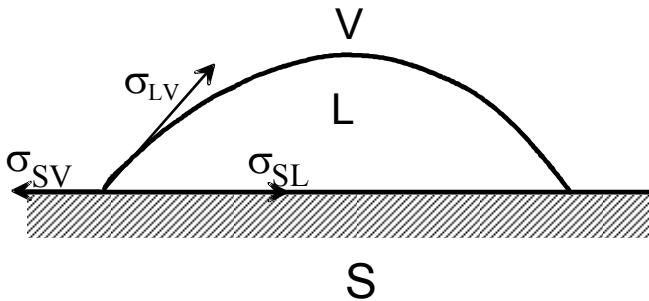


Рис.4. Равновесие жидкости на поверхности твердого тела.

В случае полного термодинамического равновесия S_p не может быть положительной величиной, так как в противном случае поверхность раздела "твердое тело – газ" не могла бы существовать: ей было бы выгодно покрываться тонким слоем жидкости и снижать, таким образом, свою поверхностную энергию с σ_{SV} до величины $\sigma_{SL} + \sigma_{LV}$. Очевидно, что все величины в (22) и (23) являются функциями температуры. Поэтому представляется возможной следующая ситуация: с ростом температуры T растет и величина S_p , пока при некоторой $T = T_w$ (температуре фазового перехода смачивания) она не становится равной нулю. Такое явление называют фазовым переходом смачивания (wetting phase transition в английской терминологии) или переходом Кана.

Смачивание границ зерен. При смачивании границ зерен в контакте между собой находятся только две фазы: жидккая и твердая, содержащая границу зерен (рис. 5). 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 (рис. 5а):

$$\sigma_{GB} = 2 \sigma_{SL} \cos(\theta_{GB}/2). \quad (24)$$

Что же представляет собой зернограничный фазовый переход смачивания? Рассмотрим контакт между бикристаллом и жидккой фазой L (рис. 5). Если энергия σ_{GB} 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. 5а).

Если энергия границы зерен больше, чем $2 \sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой и контактный угол θ равен нулю (рис. 5б). В этом случае граница зерен не может существовать в равновесии с жидкой фазой, и должна исчезнуть, будучи заменена на прослойку жидкой фазы.

В ряде систем переход от неполного смачивания границы зерен жидкой фазой к полному может происходить при изменении температуры.

Рассмотрим показанную на рис. 5в схему зависимостей энергий σ_{GB} и σ_{SL} от температуры. Если эти 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 (рис. 5г).

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".

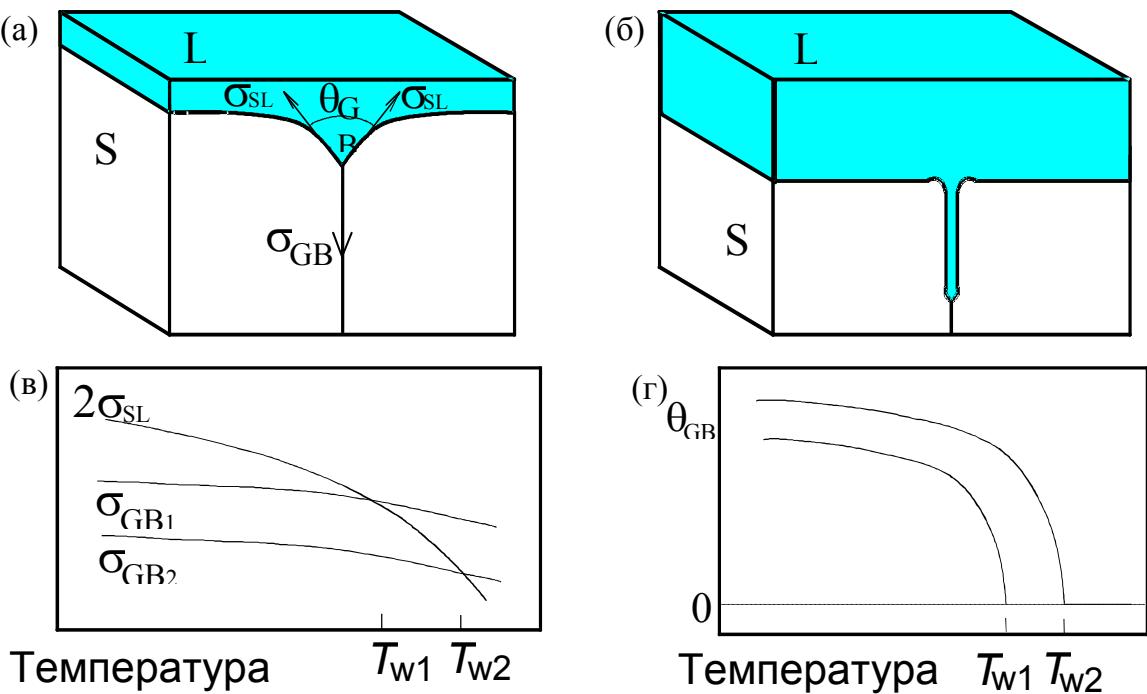


Рис.5. а) Бикристалл в контакте с жидкой фазой при $T_C < T_w$. Граница зерен смочена неполностью. Контактный угол $\theta > 0$. б) Граница зерен смочена полностью. $T_C > T_w$, $\theta = 0$. в) Схема температурных зависимостей $2\sigma_{SL}(T)$, $\sigma_{GB1}(T)$ и $\sigma_{GB2}(T)$. Они пересекаются между собой при температурах T_{w1} и T_{w2} зернограничного фазового перехода смачивания. г) Схема температурных зависимостей контактного угла θ , соответствующих кривым на рис. 5в.

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 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. Однако данные, полученные на поликристаллах, трудно использовать для корректного описания зернограничных фазовых переходов смачивания. Это связано с тем, что, во-первых, границы зерен в поликристаллических образцах подходят под разными углами к поверхности шлифа, что не позволяет точно измерить значения контактного угла θ_{GB} . Во-вторых, в таких экспериментах можно получить лишь значения θ_{GB} , усредненные по множеству границ в поликристалле. Однако при усреднении θ_{GB} по многим границам важные

особенности зернограничного фазового перехода смачивания “смазываются”, поскольку свойства границ зерен очень сильно зависят от их кристаллографических параметров. Следовательно, θ необходимо измерять на индивидуальных границах в бикристаллах. Только в этом случае граница зерен будет расположена перпендикулярно плоскости шлифа, а кристаллографические параметры границы могут быть специально заданы при выращивании бикристалла.

Если две границы зерен имеют разные энергии, то фазовый переход смачивания будет наступать при разных температурах: чем выше энергия границы σ_{GB} , тем при более низкой температуре T_w будет лежать точка пересечения температурных зависимостей $2\sigma_{SL}(T)$ и $\sigma_{GB}(T)$ (см. рис. 5в). На рис. 5г схематически показаны температурные зависимости контактного угла для двух границ зерен с разной энергией. Таким образом, в двухфазной области S + L на объемной фазовой диаграмме должно существовать целое семейство линий зернограничного фазового перехода смачивания для границ зерен с разной энергией. Следовательно, измерять T_w в поликристаллах некорректно. Для построения конод зернограничного фазового перехода смачивания на объемных фазовых диаграммах необходимо использовать бикристаллы с границами зерен, имеющими разную энергию σ_{GB} .

Если зернограничный переход смачивания является фазовым переходом первого рода, то при T_w должен наблюдаться разрыв Δ производной энергии границы зерен по температуре, равный $[\partial\sigma_{GB}/\partial T - \partial(2\sigma_{SL})/\partial T]$. Если зернограничный переход смачивания является фазовым переходом второго рода, то $\partial\sigma_{GB}/\partial T = \partial(2\sigma_{SL})/\partial T$ при T_w . Чтобы иметь возможность корректно определить род зернограничного перехода смачивания, температурные зависимости $\theta(T)$ должны быть измерены с высокой точностью. К сожалению, в работах, выполненных на поликристаллах, температурные интервалы между экспериментальными точками слишком велики для того, чтобы можно было судить об истинной форме зависимостей $\theta(T)$ вблизи температуры перехода T_w .

Таким образом, фазовый переход смачивания представляет собой процесс, в результате которого граница зерен заменяется на термодинамически устойчивую прослойку жидкой фазы. При этом энергия двух границ раздела между твердой и жидкой фазами меньше энергии исчезающей границы зерен. Возникающая в процессе этих переходов фаза может быть устойчивой или метастабильной в объеме.

Аналогично фазовому переходу смачивания может протекать фазовый переход твердофазного смачивания. Граница зерен заменяется прослойкой твердой фазы, устойчивой в объеме. Термодинамическое условие такого перехода: энергия двух границ раздела двух твердых фаз должна быть ниже, чем энергия исчезающей границы зерен. Такой фазовый переход можно назвать твердофазным смачиванием. Фазовые переходы смачивания твердой или жидкой фазой на границах зерен наблюдаются в тех областях объемных фазовых диаграмм, где в равновесии находятся как минимум две разных фазы, одна из которых может быть жидкостью. Зернограничные фазовые переходы смачивания жидкой или твердой фазой изображаются конодами в таких двух (или многофазных) областях фазовых диаграмм. Эти коноды перпендикулярны, как отмечалось выше, осям T или P .

На границах зерен могут образовываться и тонкие прослойки фаз, метастабильных в объеме. В этом случае, кроме энергии двух новых границ раздела, необходимо рассматривать и энергию, связанную с метастабильностью новой фазы, а также энергию взаимодействия двух новых границ раздела, заменяющих исчезающую границу зерен. Обычно линии таких фазовых переходов на границах зерен расположены в однофазных областях объемных фазовых диаграмм и начинаются в точках пересечения конод зернограничных фазовых переходов смачивания (жидкой или твердой фазой) в двухфазных (или многофазных) областях объемных фазовых диаграмм. На линиях таких фазовых переходов предсмачивания свойства границ зерен скачкообразно изменяются.

Фазовые переходы смачивания могут быть I и II рода. В случае перехода II

рода в структуре межфазной поверхности всегда присутствует тонкая пленка жидкости, которая при температуре T_w распространяется на макроскопические расстояния.

Возможен также переход предсмачивания, когда, например, давление пара немного отличается от равновесного. Переход при этом заключается в том, что на сухой поверхности возникает микроскопический слой жидкости. При приближении давления пара к равновесному этот слой утолщается до макроскопических размеров.

Круг явлений, которые можно понять, исходя из разработанных Каном представлений, весьма широк. Это и поведение межфазных границ в жидкостях, и границ раздела твердое тело-жидкость, и твердое тело-газ, и доменных границ в ферромагнетиках, и границ зерен в твердых телах. Наиболее проста теоретическая ситуация, когда температура близка к критической точке T_c . При этом характерный размер, на котором заметно меняется плотность жидкости или пара, много больше межатомного расстояния. Тогда для свободной энергии жидкости или пара (газа) можно взять выражение Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_d = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} L \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 + W(\rho) \right\} dz, \quad (25)$$

где z – расстояние от поверхности твердого тела; $W(\rho) = F(\rho) - \rho\mu - P$; F – объемная плотность свободной энергии в жидкости; μ – химический потенциал; P – давление; ρ – плотность; L – коэффициент, не зависящий от $\rho'(z)$ и любых производных более высокого порядка.

Однако в σ_{SL} (σ_{SV}) дает вклад не только величина σ_d , связанная сискажением профиля плотности вблизи поверхности, но и величина σ_c , вызванная наличием самой поверхности. В простейшем случае ее можно представить как

$$\sigma_c = \sigma_0 - \gamma_1 \rho_V + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_V, \quad (26)$$

где $\rho_V = \rho(0)$ – плотность вещества в тонком поверхностном слое. Минимизируя (25) с граничными условиями $\rho(0) = \rho_V$ и $\rho_V \rightarrow \infty$ ρ_b , получаем из уравнения Лагранжа

$$\frac{1}{2}L\left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 = W(\rho) \quad (27)$$

и

$$\begin{aligned} \sigma_d &= \int_0^{\infty} \left\{ L\left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 \right\} dz = \int_{\rho_b}^{\rho_V} d\rho \left(\frac{dz}{d\rho} \right) L\left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 = \\ &= \int_{\rho_b}^{\rho_V} \left\{ L\left(\frac{d\rho}{dz}\right) \right\} d\rho = \int_{\rho_b}^{\rho_V} \sqrt{2LW(\rho)} d\rho. \end{aligned} \quad (28)$$

Последний шаг состоит в минимизации общей энергии σ_{tot} по ρ_V :

$$\sigma_{tot} = \sigma_d + \sigma_c = \int_{\rho_b}^{\rho_V} \sqrt{2LW(\rho)} d\rho + \sigma_0 - \gamma_1 \rho_V + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_V^2 \quad (29)$$

и

$$\gamma_1 - \gamma_2 \rho_V = \sqrt{2LW(\rho)}. \quad (30)$$

Функция $W(r)$ должна иметь два одинаковых минимума: при $\rho = \rho_S$ и $\rho' = \rho_V$ (рис. 6).

Графический анализ уравнения (30) (рис. 7) показывает:

1. Минимумам на свободной энергии отвечают два корня (ρ' и ρ'') из четырех;
2. Коэффициент растекания S_p выражается через заштрихованные площади:

$$S_p = S_{p2} - S_{p1}. \quad (31)$$

Очевидно, что корень ρ' отвечает границе "твёрдое тело – газ", корень ρ'' – границе "твёрдое тело – жидкость". Если $S_{p1} < S_{p2}$, то могут существовать обе поверхности. Такая ситуация называется ограниченной смачиваемостью.

С ростом температуры прямая на рис. 7а будет подниматься и при $T = T_w$, когда $S_{p1} = S_{p2}$, происходит переход смачивания. В ситуации, изображенной на рис. 7б, переход будет происходить по типу перехода II рода: при $T = T_w$, $\rho' = \rho_S$.

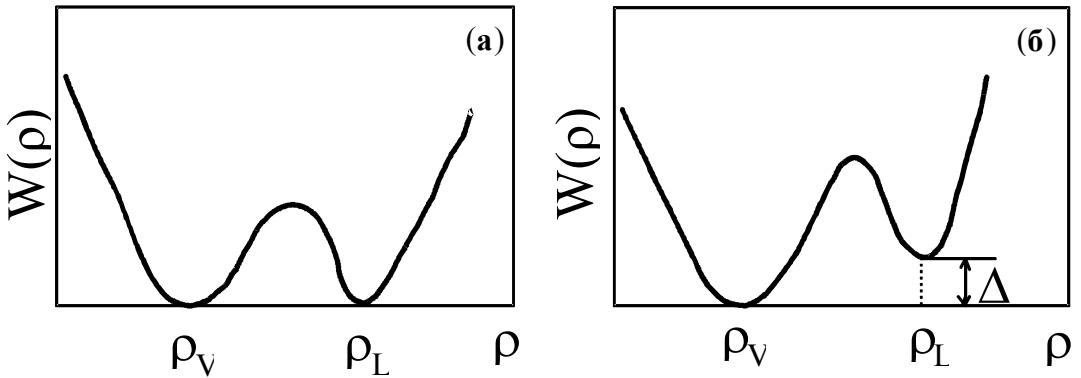


Рис. 6. Зависимость плотности свободной энергии $W(\rho)$ от плотностей фаз для переходов: а) смачивания и б) предсмачивания.

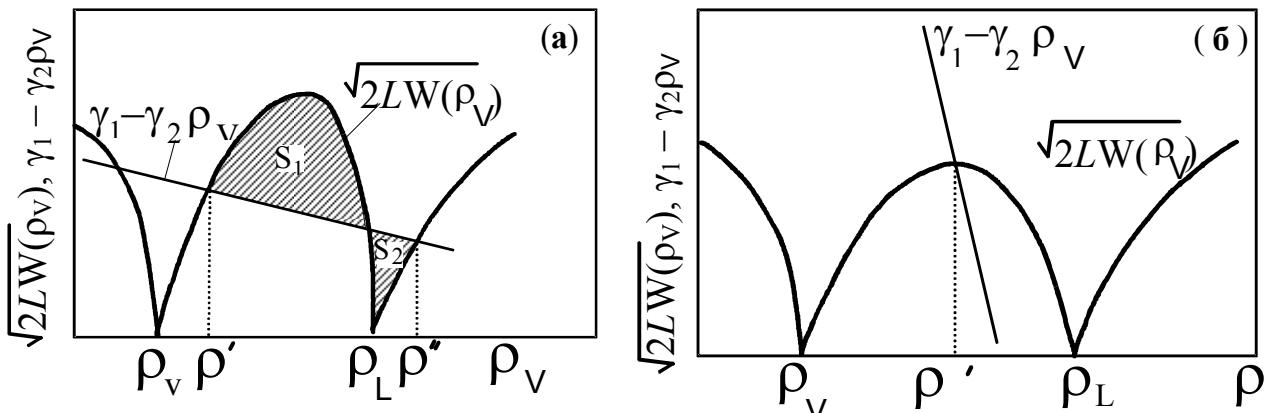


Рис. 7. Условия сосуществования различных поверхностей. а) – переход I рода; б) – переход II рода.

Аналогично можно проанализировать и переход предсмачивания, только функция $W(\rho)$ будет иметь несколько иной вид (см. рис. 6б). Переход Кана, как уже говорилось, заключается в этом случае в скачкообразном увеличении ρ_V от ρ' до ρ'' (рис. 7а), при $\Delta \rightarrow 0$ (величина Δ определена на рис 6) толщина слоя жидкоподобной фазы расходится как $-\ln \Delta$. В экспериментальных работах для определения рода фазового перехода смачивания измеряют температурную зависимость контактного угла θ_{GB} .

Теоретически предсказано, что при переходе смачивания I рода контактный угол θ_{GB} в окрестности перехода пропорционален $\tau^{1/2}$, где $\tau = (T - T_w)/T_w$ [23]. В случае, если переход смачивания – II рода, то контактный угол должен быть пропорционален $\tau^{3/2}$. Иными словами, температурная зависимость контактного угла должна быть выпуклой в случае перехода I рода и вогнутой – в случае перехода II рода.

1.2.4. Фазовые переходы фасетирования

Причины появления равновесной огранки свободной поверхности кристаллов при их росте или растворении были впервые проанализированы еще Г.В. Вульфом (в то время профессором Варшавского, а затем - Казанского университетов) в самом конце XIX века [24–26]. Затем, уже в 50-годы прошлого столетия Л.Д. Ландау описал роль образования ступеней на плоских гранях кристаллов для равновесной огранки [27]. Бартон и Кабрера, а впоследствии Чернов показали, что при ненулевой температуре образование ступеней на плоской поверхности увеличивает конфигурационную энтропию, а значит – уменьшает свободную энергию поверхности [28–29]. С ростом температуры равновесная концентрация ступеней возрастает, а при некоторой температуре достигает бесконечности.

В результате плоская грань полностью теряет устойчивость (так называемый фазовый переход “огранения – потери огранки”, в английской терминологии *roughening*). Такие фазовые переходы подробно анализируются в целом ряде теоретических и экспериментальных работ (см. например [30–33]). Кроме того, практически со времен Г.В. Вульфа было известно, что внешняя поверхность кристалла может разбиваться на систему плоских фасеток, если суммарная энергия этих фасеток меньше энергии исходной поверхности (несмотря на то, что этот процесс приводит к увеличению суммарной площади поверхности). Такое превращение называется фазовым переходом фасетирования. В последние годы фазовые переходы фасетирования на внешней поверхности вновь привлекли к себе большое внимание исследователей [13, 34–37]. Одной из причин является то обстоятельство, что фасетированные поверхности содержат очень регулярный равновесный одномерный набор ступеней или двумерный массив пирамид. Такие фасетированные поверхности можно использовать, соответственно, как подложки для изготовления квантовых линий или квантовых точек, что, в свою очередь, открывает путь к наноэлектронике. [38].

Границы зерен тоже могут разбиваться на фасетки. Фасетирование границ

является характерным признаком того, что эти границы зерен принадлежат к числу специальных. Это вызвано тем, что при разориентациях совпадения решетки двух зерен образуют общую сверхрешетку РСУ. Наиболее ярко выраженные зернограницевые фасетки залегают в плотноупакованных плоскостях РСУ (см. рис. 1) [39–40]. В этом случае плотноупакованные плоскости РСУ играют для границ зерен роль, подобную плотноупакованным плоскостям решетки при появлении огранки свободной поверхности кристаллов. Многочисленные и интересные фазовые переходы на внешних поверхностях, связанные с появлением и исчезновением огранки кристалла, а также зависимостью фазового перехода фасетирования от ориентации внешней поверхности, должны иметь свои аналоги и на границах зерен [41–45]. В частности, еще в работах Баллуффи [46–47] было показано, что фасетки на границах зерен в алюминии и золоте (обратимо) исчезают с повышением температуры и ее приближением к температуре плавления. Это означает, что на границах зерен тоже может происходить фазовый переход “огранения – потери огранки” (roughening). Фазовым переходом “огранения – потери огранки” на границе зерен объяснялись и особенности поведения границ наклона в меди вблизи разориентации совпадения Σ [48].

С увеличением параметра энергетический рельеф РСУ становится все “мельче” [49]. В результате с повышением Σ термическое разупорядочение приводит к исчезновению специальных структуры и свойств у границ при все более низких температурах. В принципе, если рассматривать границу зерен с различной ориентацией в РСУ с фиксированным Σ , то энергетический рельеф на границе тоже должен зависеть от плотности совпадающих узлов, залегающих в данной плоскости РСУ. Иными словами, чем меньше плотность совпадающих узлов и чем выше индексы данной плоскости РСУ, тем мельче должен быть энергетический рельеф, вызванный существованием РСУ. Тогда можно ожидать, что в равновесной огранке специальных границ зерен при фиксированном Σ число равновесных граней будет возрастать по мере понижения температуры. В дополнение к граням с низкими индексами РСУ

будут появляться грани РСУ со все более высокими индексами.

Диаграммы Вульфа. Во многих случаях граница раздела перемещается, изменяя свою ориентацию, чтобы понизить энергию, в то время как все остальные переменные (включая разориентацию зерен) остаются неизменными. Единственные геометрические переменные, которые изменяются в ходе такого процесса, – это n_1 и n_2 (то есть два независимых направляющих косинус-вектора \hat{n}). Зависимость свободной энергии границы раздела от ее ориентации в таких условиях можно описать с помощью, так называемой, диаграммы Вульфа [24–26]. Она представляет собой график в полярных координатах $\sigma(\hat{n})$, который схематически показан для двумерного случая на рис. 8а. На такой диаграмме энергия для каждой ориентации изображается вектором в направлении \hat{n} , длина которого пропорциональна σ . Все такие векторы начинаются в начале координат. В случае границ зерен на такой диаграмме часто наблюдаются сингулярные минимумы, которые соответствуют ориентации границ раздела с низкими энергиями. Такие минимумы схематически показаны на рис. 8а. Присутствия таких сингулярных минимумов можно ожидать в любой системе, где существуют ориентации с низкой энергией, а температура достаточно мала, так что свободная энергия границ раздела определяется в основном их энергией, а энтропийный вклад мал.

В таких случаях границы раздела с ориентацией, немного отклоняющейся от ориентации с низкой энергией, будут обладать вицинальной структурой со ступенями. Такая структура позволяет сохранить на границе раздела как можно больше участков со структурой, отвечающей ближайшему энергетическому минимуму. Такие участки и разделены между собой ступенями или дислокациями. В простой двумерной модели, где пренебрегается взаимодействием таких ступеней, энергия вицинальной поверхности является функцией углового отклонения от сингулярной ориентации $\Delta\theta$:

$$\sigma(\Delta\theta) = \sigma(0) + (E^S / h)\Delta\theta , \quad (32)$$

где E^S – энергия ступени (на единицу длины ступени), а h – высота ступени. Уравнение (32) описывает существование сингулярного минимума на

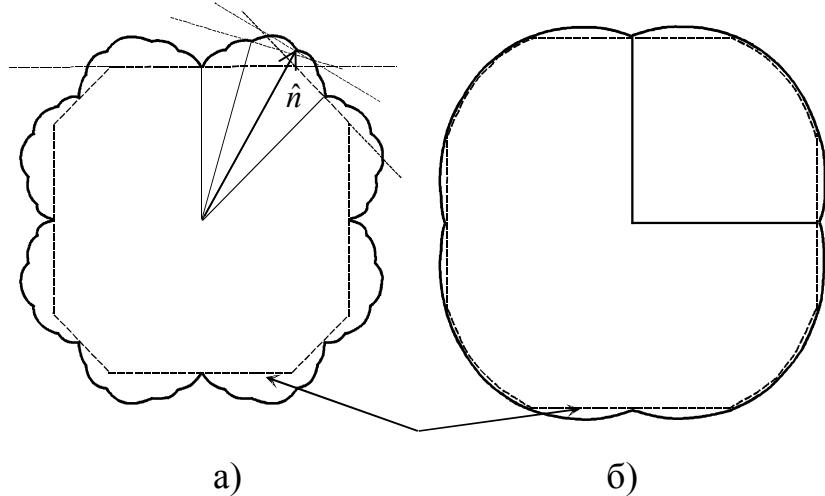


Рис. 8. а) Поперечное сечение трехмерной диаграммы Вульфа (утолщенная линия с минимумами), которая показывает, как свободная энергия границы раздела может изменяться с изменением ее ориентации \hat{n} . Чтобы построить такую диаграмму, энергия границ зерен для каждой ориентации обозначается радиус-вектором в направлении \hat{n} . Длина такого радиус-вектора пропорциональна $\sigma(\hat{n})$. На схеме показана также вульфовская равновесная форма кристалла (тонкая линия), которая соответствует форме зерна (кристаллита), заключенного в матрице. Эта форма соответствует минимуму полной свободной энергии границы раздела кристаллит/матрица. Вульфовская форма соответствует внутренней огибающей пунктирных линий, проведенных перпендикулярно к каждому радиус-вектору диаграммы Вульфа [24–26]. б) При повышении температуры минимумы становятся все мельче, а наиболее мелкие из них один за другим исчезают, по мере того, как соответствующие сингулярные границы раздела будут испытывать переход из атомно-гладкого в атомно-шероховатое состояние, а свободная энергия ступеней будет стремиться к нулю.

поверхности $\sigma(\hat{n})$ при такой разориентации θ , когда $\Delta\theta = 0$. В более точной модели можно предположить, что ступени отталкиваются друг от друга. Такая ситуация характерна для ступеней на внутренних границах раздела, поскольку ядра этих ступеней состоят из “плохого” материала, что обычно соответствует растяжению решетки [50]. Поэтому ступени на границе раздела будут представлять собой линии положительной дилатации, которые упруго отталкиваются друг от друга. Такие линии могут быть как дислокациями, так и ступенями. В случае дислокаций такие дефекты тоже будут отталкиваться, поскольку они обладают одинаковыми векторами Бюргерса. В таком случае, как было показано Ландау [27], можно ожидать существования сингулярного

энергетического минимума на каждой ориентации, где геометрически возможно равномерно распределить такие ступени. Поскольку это возможно практически при всех ориентациях, в результате мы получаем поверхность $\sigma(\hat{n})$, которая повсюду непрерывна, но нигде не является дифференцируемой. Очевидно, что чем больше периодичность ступеней, тем “мельче” будет соответствующий энергетический минимум. В результате, как схематически показано на рис. 8а, поверхность $\sigma(\hat{n})$ будет содержать большое число минимумов разной глубины. При увеличении температуры возрастает энтропия поверхности раздела, что приводит к разупорядочению поверхности и росту ее шероховатости. Поэтому при повышении температуры минимумы будут становиться все мельче, а наиболее мелкие из них будут один за другим исчезать, по мере того, как соответствующие сингулярные границы раздела будут испытывать переход из атомно-гладкого в атомно-шероховатое состояние, а свободная энергия ступеней будет стремиться к нулю (рис. 8б).

С помощью диаграммы Вульфа удобно описать равновесную формулу малой частицы второй фазы или малого зерна, заключенного в бесконечной матрице. Форма такой частицы (или зерна) будет соответствовать минимуму полной свободной энергии его анизотропной границы раздела. Рассмотрим ситуацию, когда можно пренебречь энергией деформации частицы и матрицы, вызванной несоответствием их кристаллических решеток.

На первом этапе найдем форму поверхности, отвечающую минимуму ее свободной энергии, используя сведения о форме диаграммы Вульфа. Это потребует минимизации интеграла энергии границы раздела $\iint \sigma(n) dA$ при условии постоянства объема частицы. Мы не будем рассматривать энергию дополнительных линейных дефектов на пересечении фасеток и других дефектов, которые могут появляться для понижения общей энергии поверхности. В этом случае наша задача сводится к классической задаче, рассмотренной в работах [30, 51–54], по поиску равновесной формы малого кристаллита постоянного объема в вакууме. Форму такого кристаллита можно

непосредственно определить из диаграммы Вульфа с помощью простого геометрического построения [51, 53]. Проведем радиус-векторы из центра полярных координат к точкам на диаграмме Вульфа, а затем проведем плоскости, перпендикулярные к этим радиусам-векторам, через их концы. Внутренняя огибающая этого семейства плоскостей будет представлять собой выпуклую фигуру, форма которой и будет соответствовать равновесной форме частицы. Такую форму обычно называют Вульфовской формой кристалла. Если диаграмма Вульфа содержит достаточно глубокие минимумы (то есть сингулярные ориентации с относительно низкой энергией), то внутренняя огибающая будет содержать участки, лежащие перпендикулярно к радиус-векторам, направленным к минимумам. В этом случае вульфовская форма кристалла будет состоять из фасеток, несмотря на то, что площадь поверхности фасетированной частицы больше, чем частицы с гладкой поверхностью. Однако в зависимости от формы диаграммы Вульфа, вульфовская поверхность кристалла может содержать как фасетки, так и гладкие искривленные участки, а также целый ряд разнообразных вершин и граней [51, 53].

Такой метод построения равновесной поверхности частицы или кристалла можно обосновать, показав, что этот метод приводит к появлению формы, соответствующей минимуму полной энергии границы раздела частицы при постоянном объеме [55]. Пусть форма границы раздела описывается выражением

$$z = z(x, y), \quad (33)$$

\hat{n} определяется как

$$\hat{n} = \nabla g / |\nabla g|, \quad (34)$$

где $g(x, y, z) \equiv z - z(x, y)$. Тогда

$$\hat{n} = \left[-\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) i - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) j + k \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (35)$$

Элемент площади поверхности dA определяется как

$$dA = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} dx dy. \quad (36)$$

Общая энергия границы раздела, которую необходимо минимизировать равна

$$\int \sigma(n) dA = \iint \sigma \left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y} \right) \cdot \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} dx dy, \quad (37)$$

а условие постоянства объема имеет вид

$$\iint z \, dx \, dy = \text{const}. \quad (38)$$

Умножая уравнение (38) на постоянный множитель Лагранжа $-2/\lambda$ и складывая его с (37) получаем

$$\iint \left\{ \sigma \left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y} \right) \cdot \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} - 2z/\lambda \right\} dx dy. \quad (39)$$

В этом случае функция $z = z(x, y)$, которая отвечает минимуму интеграла (39), описывает форму границы раздела с минимальной энергией. Это – классическая вариационная задача, поэтому мы будем искать решение уравнения Эйлера [56]:

$$\frac{\partial I}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial I}{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)} \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial I}{\partial \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)} \right] = 0, \quad (40)$$

где I – подинтегральное выражение из (3.8). Можно показать, что решение имеет вид

$$z = x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) + y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) + \sigma \lambda \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (41)$$

Теперь, радиус-вектор к любой точке равновесной поверхности равен

$$\vec{r} = x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k}. \quad (42)$$

Условие того, что \vec{r} лежит на внутренней огибающей поверхности конструкции Вульфа записывается в виде:

$$\vec{r} \cdot \hat{n} = \lambda \sigma . \quad (43)$$

Другие способы решения задачи о равновесной форме частицы приведены в работах [52–54, 57]. В частности Франк использовал элегантную конструкцию: обратную диаграмму Вульфа. Кан и Хоффман применили метод капиллярного вектора ξ и построили ξ -диаграмму, которая, как показано ниже, имеет такую же форму, как и диаграмма Вульфа.

Другое очень важное явление, связанное с диаграммами Вульфа, – это фазовый переход фасетирования границ зерен. В процессе такого перехода на первоначально плоской границе зерен появляется фасетчатая структура “выступов и впадин”. Этот процесс приводит к понижению свободной энергии границы раздела. Замена плоской границы раздела на зигзагообразную (состоящую из сингулярных поверхностей) происходит всегда, если появляющиеся фасетки обладают достаточно низкой свободной энергией на единицу площади. Только в этом случае появление фасеток позволяет компенсировать увеличение поверхностной энергии, связанное с увеличением площади границы при фасетировании. Появление фасетчатой структуры позволяет границе раздела достичь локального равновесия, сохраняя в то же время как среднюю ориентацию, так и разориентацию зерен. Явление фасетирования границ можно проанализировать, в первом приближении пренебрегая энергией ребер, возникающих на стыках фасеток. Следуя работе Кабреры [58], мы снова используем для описания формы границы раздела уравнение (33), а затем определим новую функцию $\sigma_p(\hat{n})$, связанную с функцией Вульфа $\sigma(\hat{n})$. $\sigma_p(\hat{n})$ представляет собой свободную энергию границы раздела с ориентацией \hat{n} , приходящуюся на единицу площади в проекции на плоскость $z = 0$. В этом случае:

$$\sigma_p(\hat{n}) = \sigma_p\left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right) = \sigma\left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right) \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (44)$$

На рис. 9 схематически показано, как может выглядеть поверхность σ_p в зависимости от переменных ориентации, определяющих нормаль к границе раздела $\partial z/\partial x$ и $\partial z/\partial y$. Сингулярные минимумы соответствуют сингулярным ориентациям C_1 , C_2 и C_3 . Кабрера [58] показал, что устойчивость поверхности раздела по отношению к возможному образованию фасетированной структуры можно проанализировать с помощью графика $\sigma_p(\hat{n})$, используя метод общей касательной плоскости. В этом подходе во всех точках поверхности $\sigma_p(\hat{n})$ строятся плоскости, касающиеся этой поверхности и не пересекающие ее, как схематически показано на рис. 10 для двумерного случая. Тогда в равновесной фасетированной структуре границы раздела могут появиться только такие ориентации (фасетки), которые лежат на эти касательных плоскостях.

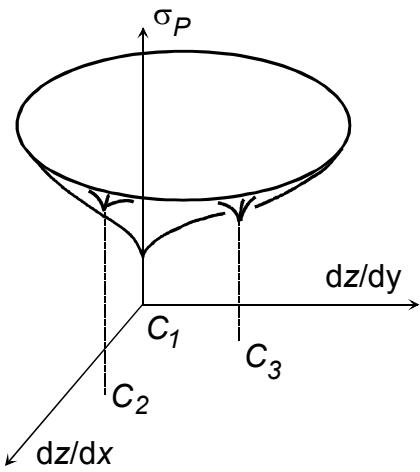


Рис. 9. Схема возможной трехмерной зависимости σ_p от параметров ориентации границы раздела, определенных как $\partial z/\partial x$ и $\partial z/\partial y$, в то время как форма границы раздела определяется функцией $z = z(x, y)$ (см. уравнение (44)). σ_p является функцией ориентации границы раздела (то есть $\sigma_p = \sigma_p(\hat{n})$) и определена как свободная энергия границы раздела на единицу площади проекции на плоскость $z = 0$.

На рис. 10 показано для примера несколько разных случаев. В случае I все ориентации между 0 и C попадают на касательные плоскости, а значит все границы раздела с ориентациями между 0 и C будут оставаться плоскими и устойчивыми. В случае II ориентации в интервале между 0 и A не попадают на касательные плоскости. Для ориентаций в интервале между 0 и A касательной плоскостью является общая касательная в точках на поверхности $\sigma_p(\hat{n})$ при 0 и A . Поэтому все границы раздела с ориентациями, лежащими между 0 и A , могут понизить свою энергию, разбиваясь на устойчивые структуры, которые состоят из фасеток с ориентациями 0 и A . Аналогично, все ориентации между A и B будут оставаться плоскими и устойчивыми, а все границы раздела с

ориентациями B и C будут распадаться на фасетки с ориентациями B и C . В случае III все ориентации между 0 и C будут распадаться на стабильные фасетки с ориентациями 0 и C . Эта конструкция легко обобщается на трехмерный случай, но касательная плоскость должна касаться поверхности $\sigma_p(\hat{n})$ в трех точках, что соответствует трехмерной фасетированной структуре границы раздела с тремя семействами фасеток, находящимися в равновесии друг с другом. Дальнейшие рассуждения [51] показывают, что исходно плоская поверхность не является частью вульфовской равновесной формы кристалла, ее свободную энергию всегда можно понизить, заменяя такую поверхность на фасетированную. С другой стороны, если исходно плоская поверхность является частью равновесной вульфовской формы, то фасетирование не может приводить к понижению суммарной энергии. Метод общей касательной, описанный выше, является полным аналогом к известному методу общей касательной для проверки устойчивости объемных твердых растворов по отношению к распаду на фазы разного состава. Этот метод применяется для поверхностей свободной энергии объема в зависимости от состава [59].

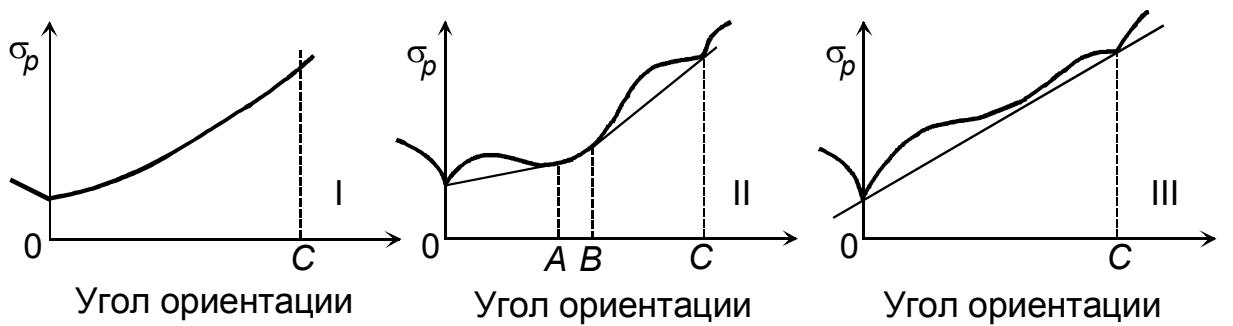


Рис. 10. Три схематических двумерных зависимости σ_P от ориентации границы раздела. Приведенные общие касательные показывают, что в случае II все границы раздела со средней ориентацией между 0 и A , а также B и C будут разбиваться на фасетки, в то время как границы раздела с ориентациями между A и B будут оставаться плоскими. Аналогично, в случае III все границы с ориентациями между 0 и C будут разбиваться на фасетки.

В этом случае две ориентационные переменные $\partial z / \partial x$ и $\partial z / \partial y$ в точности соответствуют двум переменным концентрациям, которые нужны для описания трехкомпонентного твердого раствора. Для того чтобы определить

относительную долю различных фасеток (точнее их проекций на среднюю плоскость границы раздела), используется простое правило рычага [58], которое аналогично правилу рычага [59] для определения соотношения фаз, образующихся при распаде неустойчивого твердого раствора.

1.3. Экспериментальные данные о фазовых переходах на границах зерен и тройных стыках

Фазовые переходы смачивания. В опубликованных работах по фазовым переходам смачивания было экспериментально установлено, что температура фазового перехода смачивания действительно разная для границ с разной энергией, причем различие может достигать нескольких десятков градусов. Действительно оказалось, что чем выше энергия границы зерен, тем ниже температура фазового перехода смачивания T_w [49].

На рис. 11 приведена ориентационная зависимость энергии границ наклона $<011>$ в алюминии из работы [60]. Хорошо видно, что при малых углах разориентации от 0° до $\sim 15^\circ$ энергия границ быстро растет с θ . При больших углах разориентации энергия слабо зависит от угла разориентации (если не считать окрестностей разориентаций совпадения, где наблюдаются резкие провалы). Все значения энергии всех высокоугловых границ лежат в некотором интервале, ограниченном снизу энергией симметричных двойниковых границ, а сверху – энергией границ с разориентацией, далеко отстоящей от 0° и от разориентаций совпадения.

Это означает, что существует некая наименьшая возможная температура зернограничного фазового перехода смачивания $T_{w\min}$ для границ с наибольшей энергией. Ниже этой температуры $T_{w\min}$ ни одна из границ зерен не может быть полностью смочена расплавом. Кроме того, существует максимальная температура перехода смачивания $T_{w\max}$, которая отвечает температуре T_w для симметричных двойниковых границ. Выше этой температуры все высокоугловые границы зерен полностью смочены расплавом. Очевидно, что максимальной температуры смачивания для малоугловых границ не

существует. Точнее говоря, она равна температуре плавления чистого компонента, поскольку всегда можно выбрать границу со сколь угодно малым углом разориентации и, следовательно, сколь угодно малой энергией. Фазовому переходу смачивания границ зерен в твердой фазе S жидкой фазой L соответствует конода на объемной фазовой диаграмме в области S + L, где находятся в равновесии эти две фазы. Эта конода расположена при температуре T_w и соединяет точки на линиях ликвидуса и солидуса (рис. 12) [61, 62].

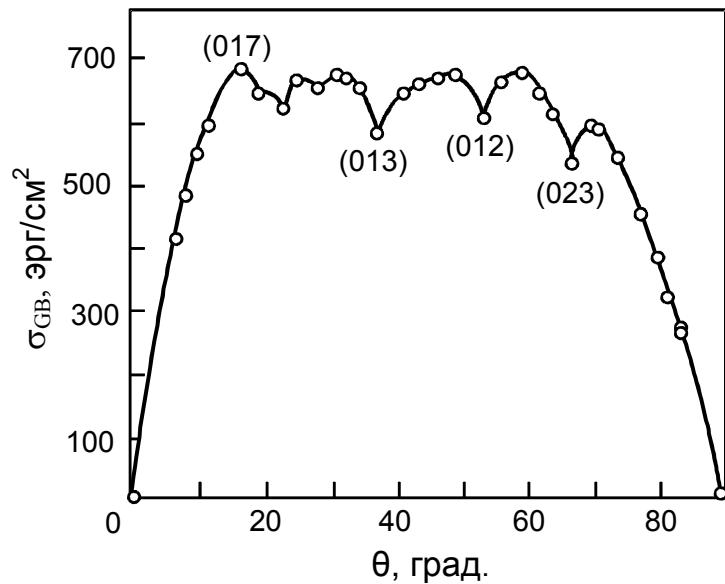


Рис. 11. Ориентационная зависимость энергии границ наклона $<011>$ в алюминии из работы [61].

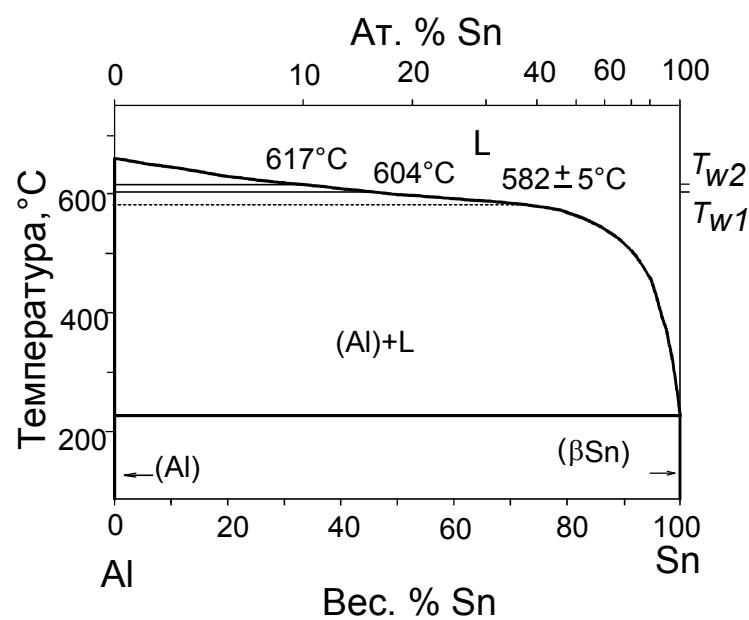


Рис. 12. Фазовая диаграмма Al-Sn с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [61, 62]) и двумя конодами фазового перехода смачивания при 604°C и 617°C (сплошные тонкие линии). Тонкой пунктирной линией показана конода при минимально возможной температуре перехода смачивания при $T_{wmin} = 582 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

На рис. 13 показано для системы Cu–Ag, как влияет зернограничный фазовый переход смачивания на микроструктуру поликристаллов, находящихся в двухфазной области S + L, на примере сплавов Cu–10 вес.% Ag [63]. При 1010°C (рис. 13а) все границы зерен смочены расплавом. При 800°C (рис. 13б) в поликристалле часть границ смочена, часть – не смочена.

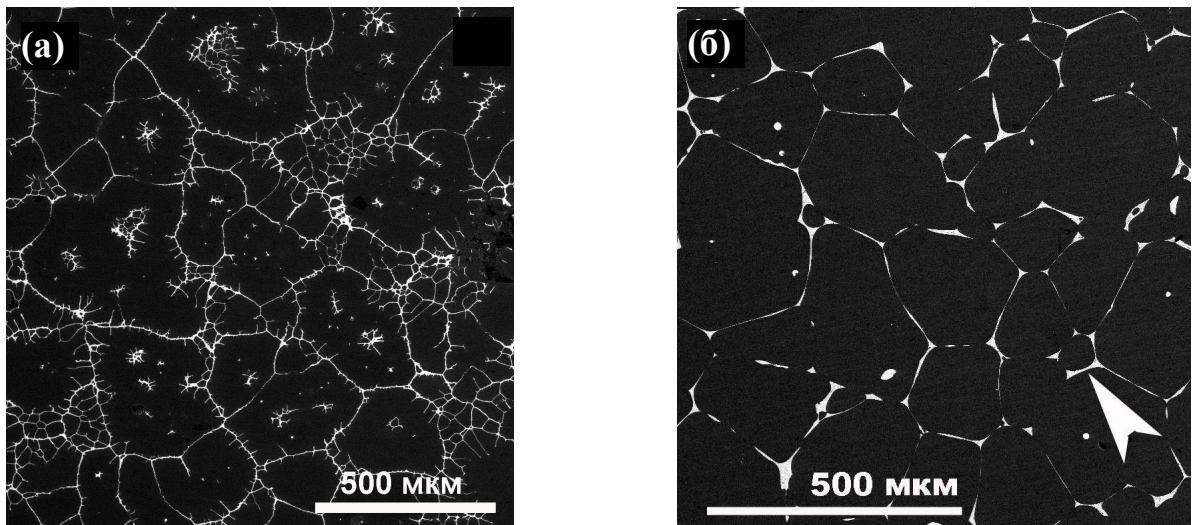


Рис. 13. Микроструктуры поликристаллов сплавов Cu–10 вес.% Ag, находящихся в двухфазной области S + L. а) 1010°C, все границы зерен смочены расплавом; б) 800°C в поликристалле часть границ смочена, часть – не смочена. Стрелкой показана для примера одна из полностью смоченных ГЗ.

Фазовые переходы фасетирования. Равновесная форма кристалла в контакте с вакуумом или газом изучались уже давно [64]. Многие свойства огранки свободной поверхности в зависимости от температуры наблюдались экспериментально и хорошо известны теоретически. Главным образом было показано, что макроскопические равновесные кристаллы полностью фасетированы при $T = 0$. Кроме того, при ненулевой температуре на плоских фасетках могут появляться скругленные участки. Например, скругление фасеток на поверхности в результате изменения температуры реализуется переходом Костерлица-Таулесса [64]. Это наблюдалось в металлических [65], ионных [66], органических [67] и гелиевых кристаллах [68]. Если плоская (ограненная) и неограненная части поверхности сосуществуют, они

встречаются на кромках, которые могут быть или острыми (фазовый переход II рода) или гладкими (фазовый переход I рода). Гладкие кромки между плоскими фасетками и скругленными областями описываются моделями Андреева [69] или Покровского-Талапова [70]. Такие кромки наблюдали, например, в кристаллах свинца [71–76] и гелия [68].

Ситуация становится достаточно интересной, если кристалл окружен не вакуумом или газом, а другими кристаллами. С физической точки зрения, существенное преимущество границ зерен по сравнению со свободными поверхностями состоит в том, что структура и свойства границ зерен зависят от интерференции двух кристаллических решеток, образующих границу, вместо одной решетки, образующей поверхность. В частности, при определенных разориентациях решеток θ_Σ , названных разориентациями совпадения, образуются сверхструктуры, которые включают определенную часть $1/\Sigma$ узлов решеток L_1 и L_2 (см. рис. 1). Подобная сверхструктура называется решеткой совпадающих узлов (РСУ), и характеризуется обратной плотностью совпадающих узлов Σ . Симметрия РСУ различна для различных θ_Σ и может быть некубической даже в случае кубических решеток L_1 и L_2 [76, 77]. Однако фасетирование и “огранение-потеря огранки” границ зерен изучались намного меньше, чем на внешних поверхностях. Обратимый фазовый переход “огранение-потеря огранки” границ зерен наблюдался впервые *in-situ* при нагревании и охлаждении границ зерен $\Sigma 11$ в Al в просвечивающем электронном микроскопе при температурах близких к плавлению T_m . Было показано, что существует корреляция между структурой и свойствами границ зерен, близких к разориентациям совпадения θ_Σ [78]. Границы зерен теряют специальную структуру и свойства с ростом температуры при критической температуре T_c и с увеличением отклонения от совпадающих разориентаций $\Delta\theta = |\theta - \theta_\Sigma|$ при определенных $\Delta\theta_c$. В [79] предлагается рассматривать подобное поведение аналогично фазовому переходу “огранение-потеря огранки” границ зерен. Однако форма и критическое поведение границ зерен, имеющих и плоские участки (фасетки) и скругленные области, ранее не исследовались.

На рис. 14 приведены минимальные температуры $T_{(010)\text{CSL}}$, при которых уже не наблюдается фасетка $(010)_{\Sigma3\text{CSL}}$ в разных металлах (Al, Cu, Au и Ag) в зависимости от энергии симметричных двойниковых границ [т.е. фасеток $(100)_{\Sigma3\text{CSL}}$] $\sigma_{(100)\text{CSL}}$ в этих металлах по данным [80]. Значения $\sigma_{(100)\text{CSL}}$ для серебра почти в 11 раз ниже, чем для алюминия. Наблюдается интересная корреляция: чем выше энергия $\sigma_{(100)\text{CSL}}$, тем ниже $T_{(010)\text{CSL}}$. И это понятно. Хотя фасетка $(100)_{\Sigma3\text{CSL}}$ наблюдается до самой температуры плавления, но энергия $\sigma_{(100)\text{CSL}}$ служит масштабом для энергии всех других РСУ-фасеток. Чем выше $\sigma_{(100)\text{CSL}}$, тем мельче все энергетические минимумы на диаграмме Вульфа, и тем меньшей температуры достаточно, чтобы они исчезли. В алюминии и золоте при повышении температуры фасетки $(010)_{\Sigma3\text{CSL}}$ теряют устойчивость наряду с образованием “атомно-шероховатой” фазы, возникающей в результате зернограницевого фазового перехода потери огранки. В алюминии температуры фасетки $(010)_{\Sigma3\text{CSL}}$ теряют устойчивость между 0.53 и 0.54 T_m , а в золоте – при более высоких гомологических температурах между 0.88 и 0.89 T_m . Надо отметить, что ребра, образованные пересечением двух фасеток $(010)_{\Sigma3\text{CSL}}$ “скругляются” при более низкой температуре: между 0.50 и 0.52 T_m в алюминии и между 0.81 и 0.85 T_m в золоте. Кроме того при низких температурах в алюминии наблюдались, кроме фасеток $(100)_{\Sigma3\text{CSL}}$ и $(010)_{\Sigma3\text{CSL}}$, еще и фасетки $(210)_{\Sigma3\text{CSL}}$ и $(120)_{\Sigma3\text{CSL}}$ [81].

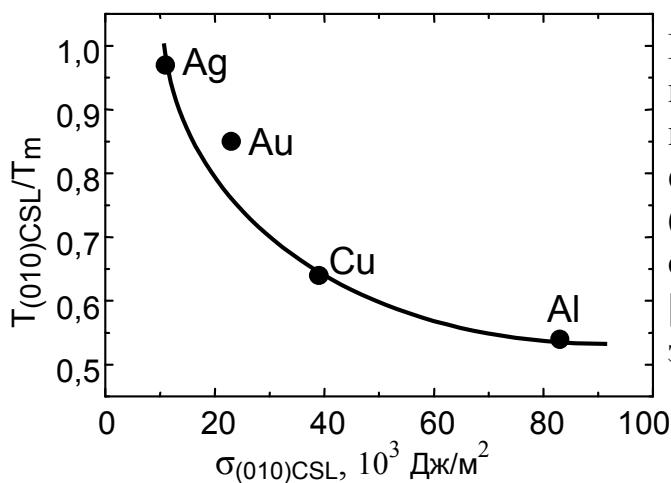


Рис. 14. Корреляция между минимальной температурой $T_{(010)\text{CSL}}$, при которой уже не наблюдается фасетка $(010)_{\Sigma3\text{CSL}}$ в разных металлах (Al, Cu, Au и Ag) и энергией симметричных двойниковых границ [т.е. фасеток $(100)_{\Sigma3\text{CSL}}$] $\sigma_{(100)\text{CSL}}$ в этих металлах по данным [80].

1.4. Постановка задачи

Наличие в кристаллическом теле развитых внутренних поверхностей раздела порождает обширный класс явлений, индуцированных поверхностью раздела и не затрагивающих (или слабо затрагивающих) объем материала. К таким явлениям можно отнести фазовые переходы смачивания и фасетирования. Фазовые переходы на границах зерен определяют такие явления как обратимая и необратимая отпускная хрупкость сталей, усталостное разрушение по границам зерен контактов с медью, паяных бессвинцовыми припоями, формирование неоднородной зеренной структуры в результате аномального роста зерен, высокоскоростная сверхпластичность алюминиевых сплавов и др. Исследование фазовых переходов “огранения-потери огранки” и “смачивания” границ зерен твердой фазой на одиночных границах зерен и нанокристаллических образцах в сплавах меди, алюминия и железа позволят построить новые фазовые диаграммы и контролировать указанные процессы. Однако, несмотря на то, что границы зерен давно и серьезно изучаются, интерес исследователей к процессам, происходящим на границах зерен, не ослабевает. Это связано с тем, что в последнее десятилетие на смену обычным материалам в технологию приходят материалы с ультрамелким и нанометрическим размером зерен. В таких материалах количество границ зерен редко возрастает по сравнению с обычными материалами. Это часто приводит к существенному изменению физических свойств материалов и процессов, происходящих на границах зерен. Поэтому круг задач, поставленных в данной работе, вызывает не только интерес с точки зрения получения новых результатов в физике границ зерен, но и необходимым для понимания направлений создания материалов, обладающих заданным набором физических свойств.

Целью настоящей работы было: изучить фазовые переходы смачивания в сплавах на основе Al (металлов с кубической структурой) в зависимости от способов получения и условий термообработки.

Вторая часть работы посвящена изучению фазовых переходов фасетирования в металлах с кубической структурой в зависимости от температурных условий эксперимента и кристаллографических характеристик исследуемой границы.

Первая глава диссертации дает краткое описание известных к настоящему времени теоретических и экспериментальных работ по изучению фазовых переходов смачивания и огранения в металлах.

Вторая глава содержит подробное описание методик приготовления образцов и методов исследования, используемых при изучении фазовых переходов на границах зерен.

В третьей главе приводятся экспериментальные результаты о фазовых переходах смачивания в поликристаллах Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg с различным содержанием второго и третьего компонентов и бикристаллах алюминия.

В четвертой главе приводятся данные о фазовых переходах смачивания на тройных стыках и границах зерен в сплавах Al–30 вес.% Zn и Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg. Проведен сравнительный анализ тройных стыков и границ зерен. К началу нашей работы по изучению границ зерен смачивание тройных стыков практически не изучалось.

Пятая глава посвящена построению линии зернограничного солидуса в системе Al–Zn.

Шестая глава содержит результаты исследования огранки двойниковых границ зерен и измерения относительной энергии различных фасетированных участков границ зерен по измеренной величине контактного угла границы с расплавом.

Глава II. Методика эксперимента

2.1. Выбор объекта исследования

Зернограничные фазовые переходы смачивания и фасетирования исследовались, как на бикристаллах алюминия и молибдена с заданной кристаллогеометрией соседних зерен, так и в поликристаллических сплавах Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg разного состава.

Выбор данных объектов исследования не случаен. Во-первых, лаборатория располагает необходимыми методиками и опытом выращивания бикристаллов Al и Mo с заданными параметрами индивидуальных границ зерен. Во-вторых, фазовые диаграммы для сплавов данных систем свидетельствуют о возможности протекания в них фазового перехода смачивания. В-третьих, что является далеко не маловажным фактом, данные системы являются базовыми при производстве широко используемых материалов в различных областях техники. Поэтому исследование фазовых переходов на различных объектах позволит не только внести вклад в понимание физических основ протекания данных процессов, но и будет способствовать разработке новых материалов для нужд современной промышленности.

2.2. Методика приготовленияmono- и бикристаллов алюминия

2.2.1. Конструкция установок для выращивания бикристаллических образцов

Для выращивания бикристаллических образцов алюминия методом направленной кристаллизации служит специальная полуавтоматическая установка, конструкция которой показана на рис. 15.

На станине 1 закреплена кварцевая трубка 7, в которую вставляется водоохлаждаемая державка 8 с образцом. На тележке 2 закреплена печь 6, внутри которой и проходит кварцевая трубка 7. Тележка с печью может

перемещаться вдоль трубы при помощи стержня 3 с нанесенной на него резьбой. Вращение передается через вариатор 4 от электромотора 5. Водоохлаждаемая державка изображена на рис. 16.

Образец помещен в графитовую лодочку рис.12, которая фиксируется на держателе при помощи скобок из никромовой проволоки.

Установка работает следующим образом: (а) включается нагрев печи (около двух часов); (б) включается водяное охлаждение державки; (в) державка с образцом помещается внутрь кварцевой трубы 7; (г) включается продувка аргоном высокой чистоты (на 4–5 минут); (д) печь устанавливается у начала лодочки (выдерживается 30 минут), при этом заготовка расплавляется вместе с частью приваренной к ней затравки; (е) выключается продувка, в трубке остается не большое избыточное давление; (ж) по окончании времени прогрева включается мотор, тележка двигается влево; (з) когда печь доезжает до конца лодочки, мотор и нагрев выключаются.

Печки для роста кристаллов рассчитываются традиционными способами с учетом специфики их применения. Выбор оптимальных условий для выращивания образцов проводится с учетом распределения температуры в печах (рис. 17).

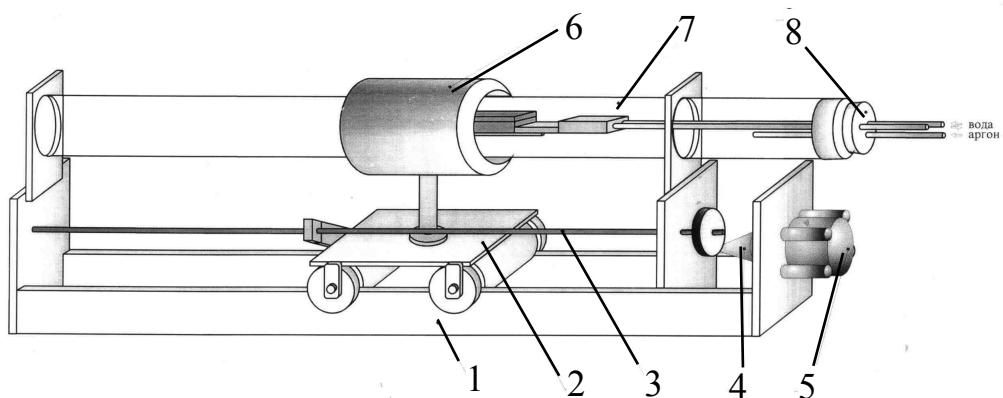


Рис. 15. Установка для выращивания кристаллов. 1—станина; 2—тележка; 3—винтовой стержень; 4—редуктор; 5—электромотор; 6—печь; 7—кварцевая трубка; 8—держатель.



Рис. 11. Водоохлаждаемый держатель с лодочкой.

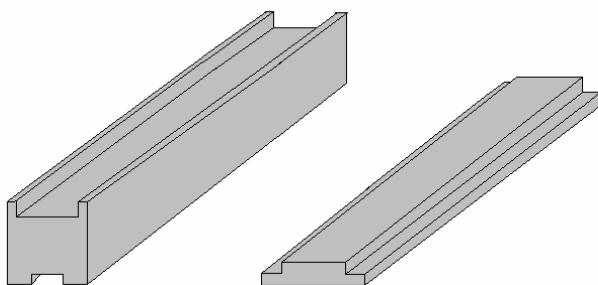


Рис. 16. Графитовая лодочка.

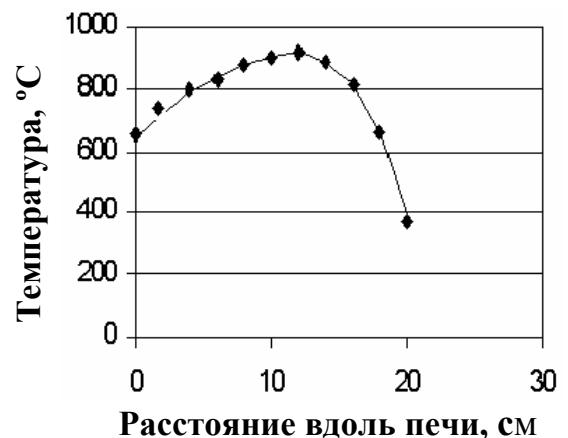


Рис. 17. Распределение температуры в печи для выращивания бикристаллов.

2.2.2. Получение монокристаллических затравок и выращивание плоских монокристаллов

Схему получения монокристалла можно представить следующим образом:

- вырезается затравка, нижняя плоскость которой соответствует нужной для плоского монокристалла;
- затравка приваривается к плоской поликристаллической заготовке;
- выращивается плоский монокристалл (рис. 18).

Затравки к заготовке приваривались на специальной установке (рис. 19).



Рис. 18. Схема приготовления монокристалла.

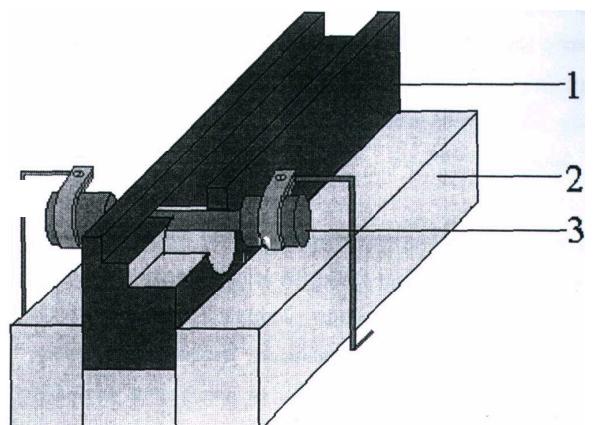


Рис. 19. Приварочная печь:
1. Графитовая лодочка.
2. Огнеупорный кирпич.
3. Силикатный нагреватель.

Она представляет собой графитовый корпус, в среднюю часть которого вставлен нагреватель. При пропускании через нагреватель тока порядка 8 А, на поверхности средней части, находящейся над нагревателем, образуется зона с температурой, достаточной для плавления алюминия. Из-за наличия у алюминия плотной оксидной пленки перед приваркой заготовка и затравка обрабатываются в реактиве № 2 (Таблица 1), промываются в воде и высушиваются. Во время приварки с расплавленных частей затравки и заготовки острой иглой удаляется оставшийся слой оксида, и они соединяются. Следует добиваться как можно более ровной поверхности шва, чтобы при выращивании частицы оксида и неровности поверхности не служили местами зарождения “паразитных” зерен. Область перехода от затравки к заготовке (размером до 5 мм) должна быть уже, чем затравка и заготовка, чтобы дефекты затравки не прорастали в выращиваемый кристалл. Для того чтобы избежать прорастания блоков, можно также приварить затравку к заготовке через “ступеньку”.

Таблица 1. Составы реактивов, режимы травления и электрополировки образцов.

№ п/п	Состав образцов	Состав реактива, мл	Цель обработки	Режим обработки				
				Мате- риал катода	Напря- жение, В	Плот- ность тока, А/см ²	Время обработ- ки, с	Темпе- ратура, °C
1	Бикристаллы Al	25% HClO ₄ * 75% C ₂ H ₅ OH	Полировка поверхности	X18H9T	5÷12	0.3÷0.4	100÷400	30
2	Бикристаллы Al, Al-Zn, Al-Mg, Al-Zn-Mg	47% HCl 50% HNO ₃ 3% HF	Очистка поверхности образца, удаление наклепанного слоя, выявление структурь				20÷30	20÷30
3	Mo	Концентри- рованный раствор H ₂ SO ₄	Полировка поверхности	X18H9T	20	10	120÷180	30÷40

*Примечание. HClO₄ должна иметь концентрацию не ниже 70%, пинцет платиновый, при температуре реактива больше 35°C взрывоопасен.

2.2.3. Получение бикристаллических затравок и выращивание плоских бикристаллов с различной геометрией расположения зерен

Бикристалл выращивается от двух монокристаллических затравок (рис. 20). Для бездеформационной резки используется электроискровой станок. В зависимости от того, какие углы разворота соседних зерен заданы изначально, можно применять различные способы “раскря” затравок.

а) Граница может быть несимметричной, тогда затравки привариваются под необходимыми углами. Чтобы граница бикристалла не отклонялась от изначально заданного положения, в поликристаллической заготовке предварительно делается разрез (рис. 21).

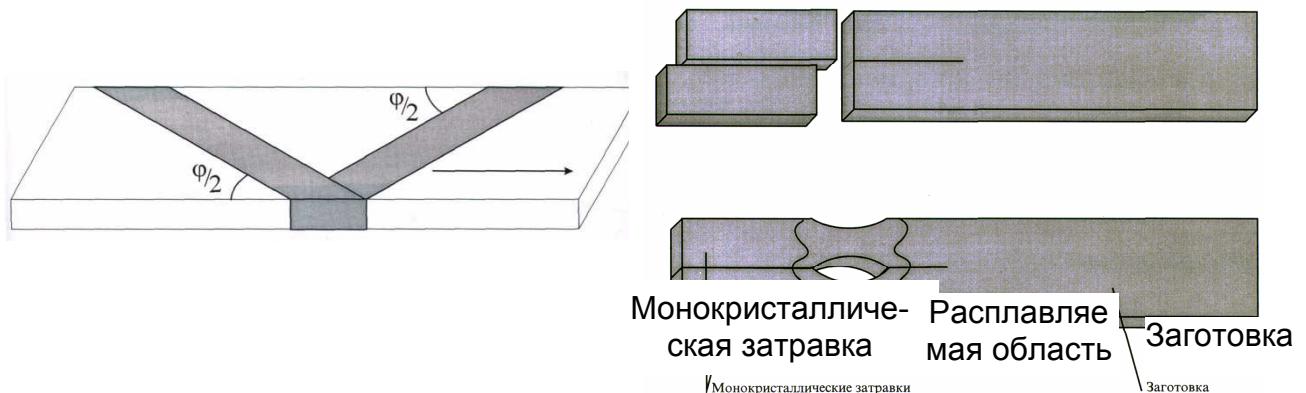


Рис. 20. Способ раскря затравок для бикристалла.

Рис. 21. Схема изготовления бикристалла.

б) Если требуется получить бикристалл с симметричной границей, то можно разрезать монокристаллическую затравку под нужным углом на две части и затем сложить по плоскости разреза, перевернув одну из затравок на 180° (рис. 22а). При этом совершается только один разрез, что позволяет избежать лишней деформации затравки. В результате, граница бикристалла оказывается строго симметричной, а угол разориентации бикристалла равен удвоенному углу между направлением плоскости реза и направлением плоскости, относительно которой мы хотим получить симметричную границу [13].

в) Еще один способ взаимного расположения зерен в бикристалле – “зерно в зерне”. Для этого в монокристаллической затравке вырезается сердцевина

трапециевидной или иной формы, которая извлекается, поворачивается на необходимый угол в зависимости от требующейся для эксперимента разориентации зерен и помещается обратно в отверстие. После чего затравка приваривается к заготовке (рис. 22б).

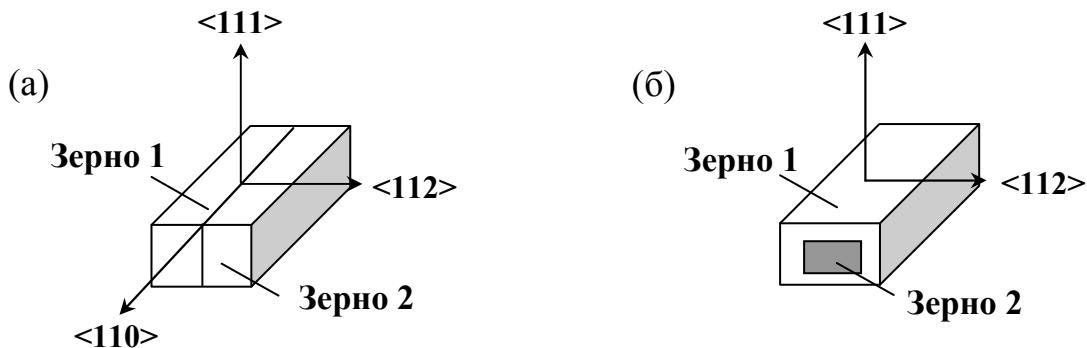


Рис. 22. Способы взаимного расположения зерен в бикристаллах:
а) с симметричной границей; б) “зерно в зерне”.

2.3. Подготовка образцов для изучения фазового перехода смачивания и фасетирования

2.3.1. Бикристаллические образцы алюминия и молибдена

Для проведения экспериментов по изучению фазовых переходов смачивания и фасетирования на границах зерен в бикристаллах Al, были выращены образцы с различной разориентацией соседних зерен. Бикристаллы выращивались из особочистого алюминия (99.999 %) методом направленной кристаллизации.

А) Фазовый переход смачивания. Для исследований были выращены бикристаллы с различными границами наклона $<011>$, имеющими разное значение энергии поверхностного натяжения (рис. 23):

- бикристаллы, с малоугловой границей с углом разориентации $\phi = 15^\circ \pm 1^\circ$ и высокой энергией σ_{GB1} для малоугловых границ,
- образцы, с большеугловой границей с углом разориентации $\phi = 35^\circ \pm 1^\circ$ и высокой энергией σ_{GB2} для большеугловых границ и

в) бикристаллы со специальной двойниковой границей с углом разориентации $\phi = 70.5^\circ \pm 1^\circ$ и минимальной энергией σ_{GB3} для специальных границ.

Затем, образцы покрывались слоем особочистого цинка (99.999 %) (рис. 24а). Предварительно бикристаллы алюминия травились 15–20 мин. в растворе 47% HCl + 50% HNO₃ и приводились в контакт с расплавленным цинком при температуре около 420°C на специальном устройстве для приварки образцов, изготовленном из высокочистого графита. При этом поверхностный слой на конце алюминиевого бикристалла растворяется в жидком цинке и его состав достигает концентрации ликвидуса при соответствующей температуре 420°C. Контакт между твердым бикристаллом Al и расплавом (Zn)+(Al)

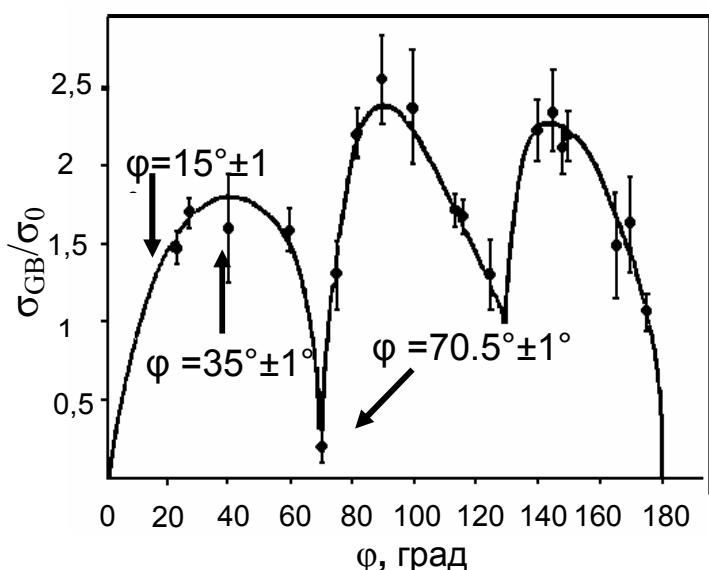


Рис. 23. Поверхностное натяжение границ наклона <110> в алюминии [61].

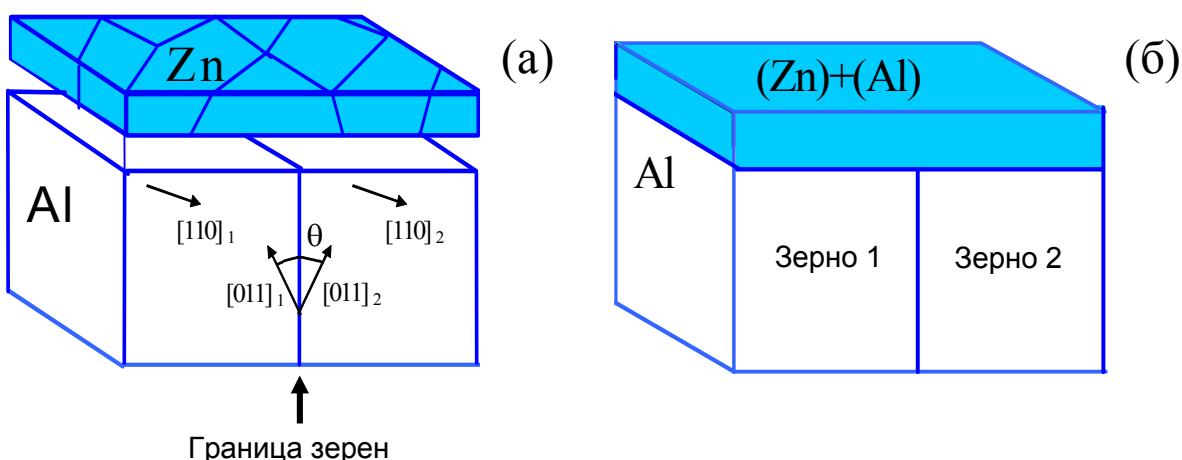


Рис. 24. а) Бикристалл Al и поликристалл Zn до образования контакта. б) Бикристалл Al со слоем (Zn)+(Al) на поверхности после формирования контакта при температуре около 420°C.

формируется в течение нескольких секунд (рис. 24б). После охлаждения образцы необходимого размера отрезались на электроискровом станке.

Отношение длины Al бикристалла к толщине $(Zn)+(Al)$ слоя подбиралось таким образом, чтобы средняя концентрация образца во время последующего отжига находилась в двухфазной S + L области фазовой диаграммы Al–Zn.

Подготовленные таким образом образцы отжигались в атмосфере аргона в течение 30 мин в широком температурном интервале от 420°C до 600°C с шагом 10°C, после чего закаливались в воду. После окончания отжига и закалки, образцы шлифовались и полировались таким образом, чтобы плоскость шлифа была параллельна поверхности (011) Al бикристалла и перпендикулярна границе зерен и поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Затем область контакта границы зерен и межфазной границы фотографировалась с помощью оптического микроскопа (рис. 25). После этого по фотографиям измерялись значения контактного угла для последующего расчета значений энергии (согласно выражению (24) и схеме на рис. 5а). Точность определения контактного угла определяется разбросом значений θ после полировки образца с последовательным удалением слоев толщиной 100–200 мкм.

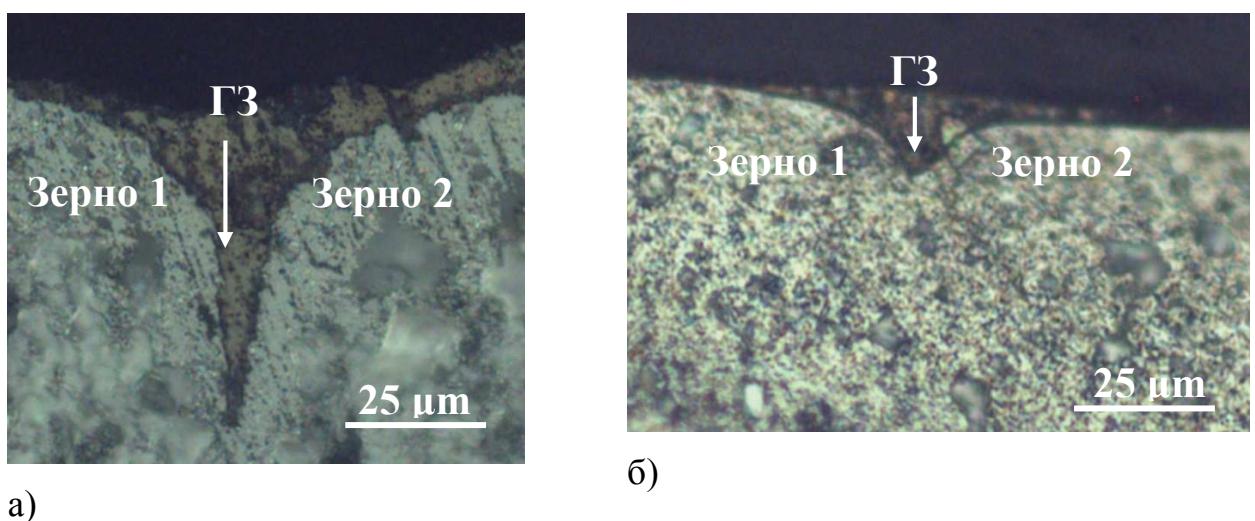


Рис. 21. Контактный угол α границы зерен $\Sigma 3$ для двух фасеток при температуре 873 К: а) фасетка $(100)_{\Sigma 3PCU}$ и б) фасетка 9R.

Очень важно, что все температуры отжига лежат выше температуры нанесения цинка на поверхность бикристалла Al. Поэтому при нагреве образца до температуры отжига часть алюминия растворяется в расплаве на основе Zn в соответствии с линией ликвидуса на диаграмме равновесия. Во время этого процесса растворения межфазная граница перемещается на 100–1000 мкм от своего первоначального положения, в результате чего примеси, которые могли попасть на поверхность раздела твердой и жидкой фаз во время нанесения цинка, растворяются в образующемся расплаве.

Кроме того, важно, что при приготовлении шлифа удаляется слой вещества толщиной 200–300 мкм, в результате чего контактный угол измеряется глубоко под первоначальной поверхностью образца и определяется только значениями σ_{GB} и σ_{SL} в равновесии с (очень чистыми) твердым алюминием и расплавом Zn–Al.

Б) Фазовый переход фасетирования

1) Бикристаллы Al. Для исследования фасетирования границы зерен с помощью универсальной технологии Бриджмена были выращены бикристаллы алюминия (99.999 % Al) с симметричной границей наклона (перпендикулярной к оси роста): 1) с углом разориентации соседних зерен $\alpha = 70.5 \pm 0.5^\circ$ что соответствует двойниковой границе зерен $\Sigma_3 <110>$ и 2) с углом разориентации, который отклоняется от разориентации Σ_3 на 3° . Зерно 2 в этом бикристалле имеет форму полуцилиндра, окруженного зерном 1. В зависимости от отклонения в разориентации соседних зерен выращенные бикристаллы имели различную форму и, следовательно, различные плоскости залегания границы: в образцах с точной разориентацией совпадения Σ_3 граница имела четко выраженные плоские участки, соответствующие определенным плоскостям в РСУ-решетке; а в образцах с добавочной компонентой наклона большая часть границы состояла из скругленных участков (рис. 26).

Затем, от бикристалла отрезались диски толщиной 5 мм (рис. 27а). Бикристалл, содержащий границу с точной разориентацией совпадения, был разрезан на кусочки, каждый из которых содержал только один плоский

участок границы. Бикристалл, содержащий границу с отклонением от специальной разориентации наклона, был разрезан на несколько частей в области скругленной формы границы и на отдельные кусочки с плоскими частями границы.

На бикристаллические образцы наносился слой олова на поверхность перпендикулярную границе зерен (по аналогии со слоем цинка на рис. 24). Методика расчета энергии границы зерна по контактному углу смачивания приведена далее (на стр. 58). После этого образцы отжигались в кварцевых трубках в аргоне при давлении 2×10^{-4} Па и температурах 450°C, 500 °C, 550 °C и 600°C в течение 2 часов. Затем образцы механически шлифовались, полировались и травились (см. таблицу 1, пункт № 2). С помощью оптического микроскопа анализировались контактный угол θ и геометрия фасеток по микрофотографиям, снятым в светлом и темном полях. Отношение энергии границы зерен σ_{GB} к энергии межфазной границы твердое–жидкое σ_{SL} было вычислено с использованием значений измеренного контактного угла θ . Для определения ориентации соседних зерен и разориентации границы в бикристалле Al и формы границы зерен в бикристалле использовался метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) (см. ниже).

2) Бикристаллы Mo. Для исследования формы границы зерен в Mo был выращен цилиндрический бикристалл «зерно в зерне» диаметром 8 мм с помощью метода зонной плавки. Бикристаллы выращивались из особочистого молибдена (99.95%). Для устойчивого распределения температуры в жидкой зоне была использована медная электронная пушка с циркулирующим водяным охлаждением. Внутреннее цилиндрическое зерно 2 с диаметром примерно 3 мм окружено наружным круглым зерном 1, образующим границу наклона $\Sigma 3 <110>$ (рис. 27б). Низкая скорость роста 1 мм/мин. гарантирует, что выращенная таким образом граница зерен при температуре (0.9–1.0) температуры плавления T_m приблизительно соответствует равновесной форме. От бикристаллов отрезались диски толщиной 2 мм перпендикулярно оси роста. Затем образцы шлифовались, полировались механически и электрохимически в

концентрированном растворе H_2SO_4 при напряжении 20 В и плотности тока 10 А/см². Для того чтобы определить ориентацию индивидуальных зерен в бикристалле Mo и форму границы зерен был использован метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD).

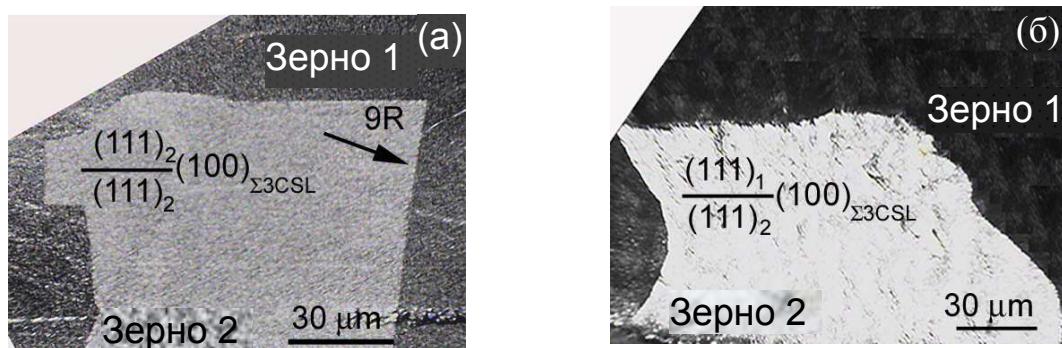


Рис. 26. Поперечное сечение бикристаллов Al, содержащих: а) границу зерен с разориентацией совпадения $\Sigma 3$ и б) границу с отклонением 3° от $\Sigma 3$.

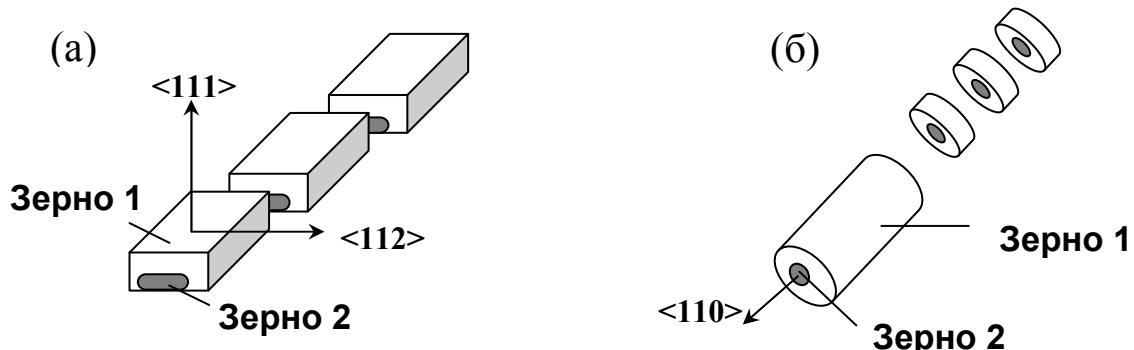


Рис. 27. Схематический вид бикристаллов: а) алюминия; б) молибдена.

2.3.2. Поликристаллические образцы сплавов на основе алюминия

А) Крупнокристаллические образцы. Для проведения экспериментов по исследованию фазового перехода смачивания были приготовлены: 1) двухкомпонентные сплавы на основе Al: Al–Zn, Al–Mg с различным содержанием второго компонента; 2) трехкомпонентные сплавы: Al–Zn–Mg.

Состав сплавов и условия термообработки приведены в таблицах 2 и 3.

От слитка каждого состава были отрезаны цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 2 мм, которые затем отжигались в широком температурном интервале с шагом в 10°C в кварцевых ампулах, остаточное давление в которых составляло 4×10^{-4} Па. После чего закаливались в воду. Для дальнейших исследований образцы шлифовались и полировались.

Таблица 2. Состав и режимы термообработки образцов.

№ п/п	Состав образцов	Вес.% второго компонента	Температурный интервал отжигов, °C	Время отжига, час.
1	Al-Zn	10	160, 190, 205, 230, 250, 270, 280, 490–630 (шаг 20°C)	4000, 4000, 4000, 1200, 1000, 800, 800, 72
2		11	585–630 (шаг 5°C)	0.5
3		15	205, 230, 250, 270, 280	4000, 1200, 1000, 800, 800
4		16	160, 190, 205, 230, 250, 270, 280	4000, 4000, 4000, 1200, 1000, 800, 800
5		17.5	205, 230, 250, 270, 280	4000, 1200, 1000, 800, 800
6		20	490–630 (шаг 20°C)	72
7		24	205, 230, 250, 270, 280	4000, 1200, 1000, 800, 800
8		30	160, 190, 200, 230, 250, 270, 280, 490–630 (шаг 20°C)	4000, 4000, 4000, 1200, 1000, 800, 800, 72
9		40	490–630 (шаг 20°C)	72
10		60	490–630 (шаг 20°C)	72
11		75	490–630 (шаг 20°C)	72
12		85	490–630 (шаг 20°C)	72
13	Al-Mg	5	390–630 (шаг 10°C)	72
14		10	210, 225, 335, 390–630 (шаг 10°C)	4000, 3600, 2180, 72
15		15	390–630 (шаг 10°C)	72
16		18	420	600
17		20	390–630 (шаг 10°C)	72

Таблица 3. Состав и режимы термообработки образцов Al–Zn–Mg.

№ п/п	Вес.% второго компонента	Вес.% третьего компонента	Температурный интервал отжигов, °C	Время отжига, час.
1	10	4	490–630 (шаг 7–8°C)	72
2	5	2	490–630 (шаг 7–8°C)	72

С целью наблюдения жидкоподобной прослойки с помощью ПЭМ в однофазной области фазовой диаграммы был выбран сплав Al–5 ат.% Zn. Сплав Al–5 ат.% Zn из высокочистых компонентов (5N5 Al и 5N Zn) был изготовлен с помощью индукционного плавления в вакууме. Эта концентрация

была выбрана потому, что исследуемый сплав пересекает объемный солидус выше $T_{w100\%}$, что увеличивает вероятность найти границы зерен, покрытые жидкокапельным слоем. От цилиндрической болванки диаметром 10 мм были отрезаны диски (2 мм толщиной) и запаяны в откаченные кварцевые ампулы с остаточным давлением приблизительно 4×10^{-4} Па при комнатной температуре. Затем образцы отжигались 0.5 часа при температурах между 585 и 630°C с шагом в 5°C, после чего закалялись в воду. Точность поддержания температуры отжига была $\pm 1^\circ\text{C}$. Образцы для высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии представляли собой диски диаметром ~ 3 мм.

Б) Образцы, полученные методом кручения под высоким давлением.

Образцы сплавов Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg (с тем же содержанием второго и третьего компонентов, что и для крупнокристаллических образцов) в виде дисков толщиной 0.3 мм и диаметром 10 мм деформировались при комнатной температуре по методу кручения под высоким давлением (КВД) [82]. Образец помещался между двух пuhanсонов: вращающегося нижнего и неподвижного верхнего (рис. 28). Приложенное давление составляло 5 ГПа. Степень деформации определялась числом оборотов пuhanсона N ($N = 0.5, 1, 2, 5$). При этом истинная логарифмическая степень деформации $\gamma = \ln(2\pi RN/l) \approx 6$ (здесь R и l – радиус и толщина образца соответственно, а $N = 5$), при этом время деформации составляло 300 сек. (рис. 29). Температура образца при деформации, учитывая массивность пuhanсонов и ее высокую теплопроводность, не поднималась выше 50°C [82].

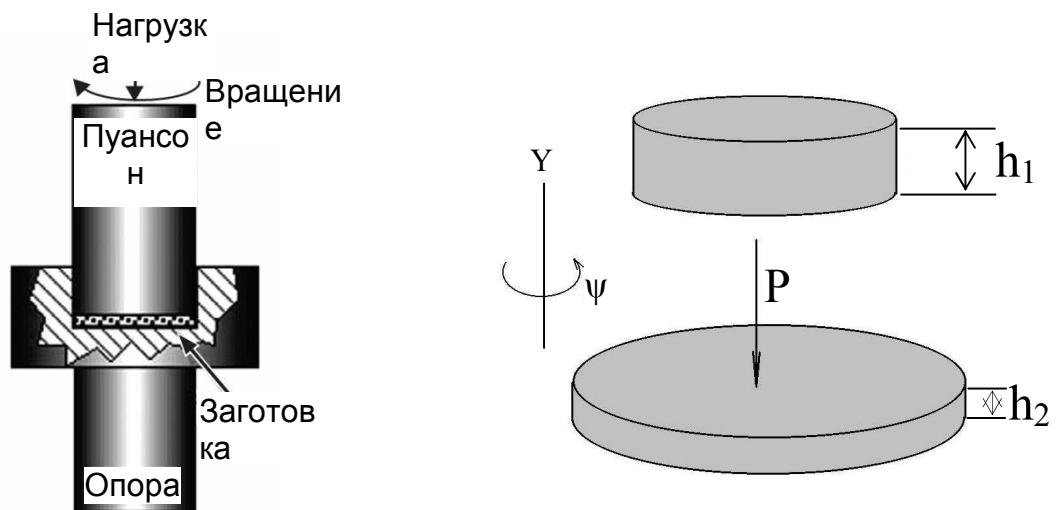


Рис. 28. Схема деформации по методу кручения под высоким давлением.

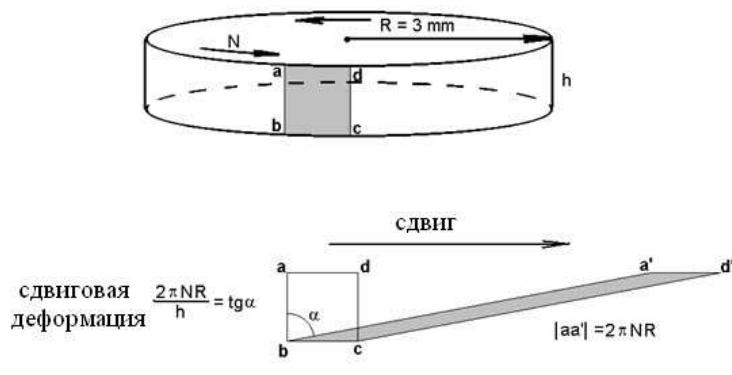


Рис. 29. Схема, объясняющая геометрию сдвиговой деформации по методу кручения под высоким давлением [82]. Для воображаемой поверхности цилиндра диаметром $2R$, проходящего через центр оси поворота, сдвиговая деформация γ трансформирует квадратный сегмент $abcd$ в параллелограмм $a'b'cd$.

2.4. Измерение энергии границы зерен

В экспериментах обычно измеряется не сама энергия границ зерен, а некоторая относительная величина, например, отношение энергии границы к энергии свободной поверхности кристалла (например, с помощью канавок термического травления) или к энергии двух межфазных границ. Метод канавок термического травления позволяет изучать зависимости энергии границ наклона от угла разориентации, так как в этом случае во всех изучаемых образцах кристаллографические индексы внешней поверхности одинаковы, и энергия границ зерен сравнивается с одним и тем же значением энергии внешней поверхности. Недостатком этого метода является относительно высокая ошибка определения энергии границ зерен, так как измеряемое значение угла сильно зависит от качества поверхности, ее малых отклонений от

низкоиндексных плоскостей, атмосферы отжига и т.д. Кроме того, и это само важное, образование канавки термического травления экспоненциально замедляется с понижением температуры, и измерения возможны фактически только при температурах, очень близких к температуре плавления (обычно выше $0.95 T_m$).

Другой способ измерить энергию границы зерен состоит в определении отношения энергии границы к энергии двух межфазных границ при образовании контакта между бикристаллом и жидкой фазой L вблизи фазового перехода смачивания. Данный способ подробно описан в разделе 2.4. Стоит напомнить лишь, что расчеты проводятся по формуле (24), согласно схеме на рис. 5а. Величина контактного угла может быть достаточно точно померена по фотографии области контакта. Поэтому данный метод измерения относительной энергии границы лишен недостатков предыдущего метода и может быть использован для подобных исследований различных материалов. Данный метод применялся для исследования фазового перехода фасетирования с различными границами зерен. Микрофотографии приведены на рис. 26.

2.5. Методика изготовления микрошлифов

Особое значение для результатов исследования имеет выбор места на образце и выбор той поверхности, по которой надо приготовить микрошлиф. Этот выбор зависит от цели исследования.

Поверхность всех образцов, по которой проводилось металлографическое исследование структуры, подвергалось специальной обработке. В первую очередь получают приблизительно плоскую поверхность.

a) Получение плоской поверхности образца. Для облегчения обработки образцы небольших размеров заливают в специальные легкоплавкие сплавы или твердеющие пластические массы. Заливку производят следующим образом: на стеклянную пластинку устанавливают круглую цилиндрическую оправку и внутрь оправки помещают образец таким образом, чтобы подготовляемая поверхность опиралась на пластинку. Затем жидкую

твердеющую массу металла или полимера заливают в оправку с достаточно плотным заполнением ее.

б) Шлифование плоскости образца. После получения приблизительно плоской поверхности образец шлифуют наждачной бумагой на шлифовальном станке, закрепленной с помощью зажимных колец или наклеенной на вращающийся круг. Шлифование производят последовательно наждачной бумагой различного сорта, сначала с более крупным зерном абразива (№ 240), а затем по возрастающей с более мелким (до № 2000). Направление движения образца по наждачной бумаге или положение образца относительно направления круга при смене сорта бумаги изменяют на 90° для лучшего удаления гребешков и рисок, созданных предыдущим шлифованием.

Остающиеся на поверхности образца после шлифования частицы абразивного материала удаляют обдуванием воздухом или промывкой водой.

При шлифовании очень мягких металлов, вырываемые из наждачной бумаги абразивные частицы и металлические опилки могут легко вдавливаться в поверхность мягких металлов, поэтому наждачную бумагу предварительно смачивают водой или мыльным раствором.

в) Полирование плоскости образца. Полированием удаляют оставшиеся после шлифования мелкие риски. Применяют механический и электрохимический способы полирования.

1. Механическое полирование производят на вращающемся круге с натянутым или наклеенным полировальным материалом (фетр, бархат), на который предварительно наносят алмазную пасту зернистостью 6, 3 и 1 мкм. Для того чтобы поверхность не царапалась во время полирования, круг должен быть всегда влажным, для этого его поливают мыльным раствором. А нажатие образца на круг незначительным. Скорость вращения круга диаметром 250 мм должна быть 400–600 об/мин. Полирование считается законченным, когда поверхность образца приобретает зеркальный блеск, и даже под микроскопом не видны риски или царапины.

2. Электрохимическое полирование проводят, помещая образцы в электролитическую ванну и присоединяя их к положительному полюсу. Катодом обычно является пластиинка из нержавеющей стали. Шлифованную поверхность образца располагают против катода. В табл. 1 указан состав электролита для бикристаллов Al, а также плотность тока на аноде.

После просмотра шлиф подвергают травлению.

c) **Травление.** Для травления шлифов применяют различные реактивы; некоторые, наиболее употребительные, приведены в табл. 1.

Микрошлиф погружают полированной поверхностью в реактив и через некоторое время (продолжительность травления зависит от состава изучаемого сплава и состава раствора и легко устанавливается экспериментально) вынимают; если полированная поверхность шлифа становится при этом слегка матовой, травление считают законченным, и шлиф промывают водой; после этого высушивают шлиф спиртом, аккуратно прикладывая к нему лист фильтровальной бумаги.

2.6. Методы исследования

В ходе проведения работ по изучению фазового перехода фасетирования и смачивания были использованы различные методы исследования структуры и фазового состава образцов, хотя в большинстве случаев применения возникала необходимость комбинации нескольких методов исследования для получения более полной информации о протекании данных процессов в материалах.

2.6.1. Оптическая микроскопия

Для исследования фазового перехода смачивания и фасетирования в бикристалле Al использовались методы оптической металлографии. Оптическая микроскопия применялась также при исследовании фазового перехода смачивания в крупнокристаллических сплавах на основе Al.

Все приведенные в работе оптические микрофотографии образцов (рис. 30) выполнены на оптическом микроскопе «Neophot-32», оснащенном камерой

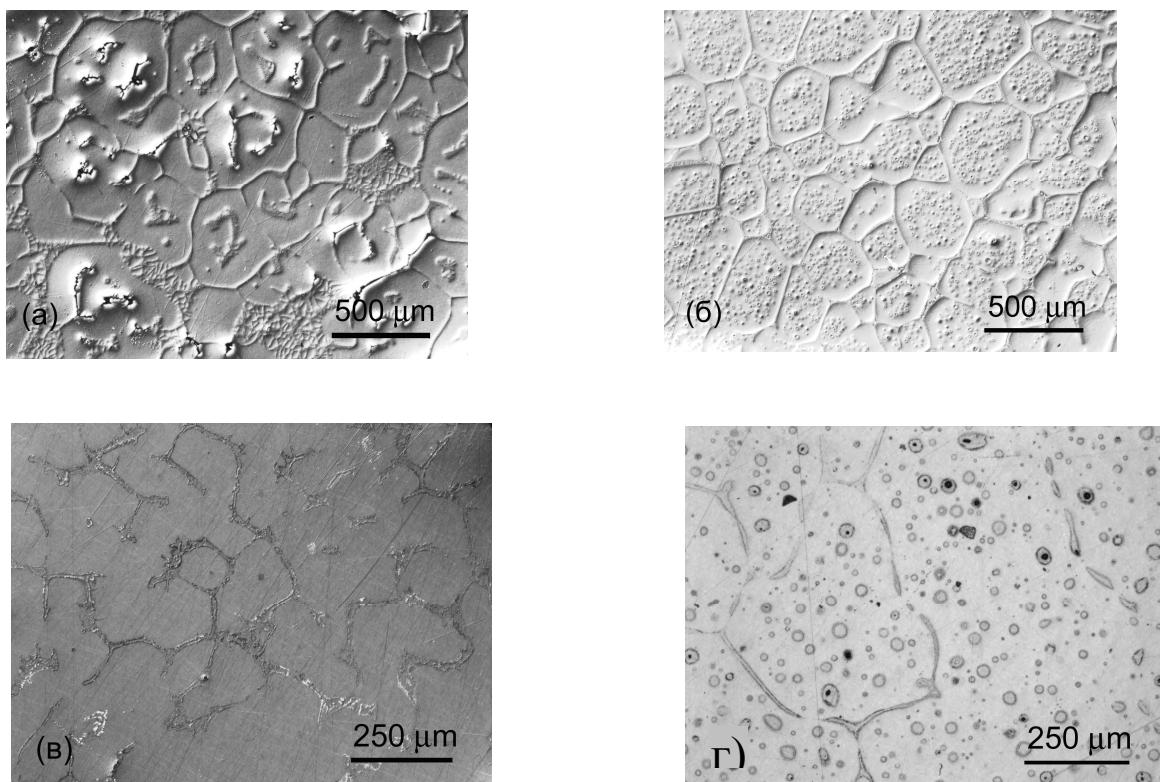


Рис. 30. Микроструктура поликристаллов сплавов Al–Zn, находящихся в двухфазной области (S + L) фазовой диаграммы. а) 610°C, б) 570°C, в) 560°C, г) 470°C.

«Canon Digital Rebel XT», с помощью которой изображение запоминалось в цифровом виде с разрешением 10 Мпикс и выводилось на экран. Следует отметить, что Al и сплавы на его основе, как правило, не дают хорошего контраста в оптическом микроскопе. Поэтому в ходе исследований использовались различные приставки для улучшения качества изображения.

Предварительная аттестация образцов с помощью методов оптической металлографии позволила получить информацию о структуре образцов, взаимном расположении фаз, а также позволила определить угол смачивания границы зерна и выполнить необходимые исследования статистического характера (оценить долю включений, количество смоченных границ и тройных стыков и т.д.).

Если образец представлял интерес для дальнейшего исследования, то он изучался с помощью электронной микроскопии, рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

2.6.2. Электронная микроскопия

Электронный микроскоп, имеющий разрешающую способность на порядки большую, чем световой микроскоп, позволяет подробно изучить такие важные элементы структуры, как, например, выделения второй фазы при старении пересыщенных твердых растворов. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет также проводить исследования фазового состава с помощью дифракции электронов.

А) Просвечивающая электронная микроскопия.

В методе просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонкий объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50–200 кэВ. Разрешение и информативность ПЭМ-изображений во многом определяются характеристиками объекта и способом его подготовки.

Структура образцов до и после деформации (полученных методом кручения под высоким давлением); количественный анализ и фазовый состав исследовались с помощью микроскопов «Philips CM 20 TWIN» при ускоряющем напряжении 400 кВ и «JEM – 4000 FX» при ускоряющем напряжении 400 кВ.

Образцы для ПЭМ наблюдений готовятся специальным образом. Вырезаются тонкие диски диаметром 3 мм и толщиной 0.01 мм, которые прикрепляются на клей и затем механически шлифуются и полируются на алмазной пасте зернистостью 1 мкм (рис. 31а). Для идеально гладкой поверхности образцы полировались на электрополированальной установки «Struers Tenu Pol-5» в электролите $\frac{1}{3}$ $\text{HNO}_3 + \frac{2}{3}$ метанол (CH_3OH) методом двусторонней струи при температуре -25 – 30°C и напряжении 15 В. Полировка проходила в течение 2–3 минуты. В результате полировки образцы утоняются с двух сторон, образуя в середине отверстие, на краю которого и производятся исследования (рис. 31б).

ПЭМ микрофотография приведены на рис. 32.

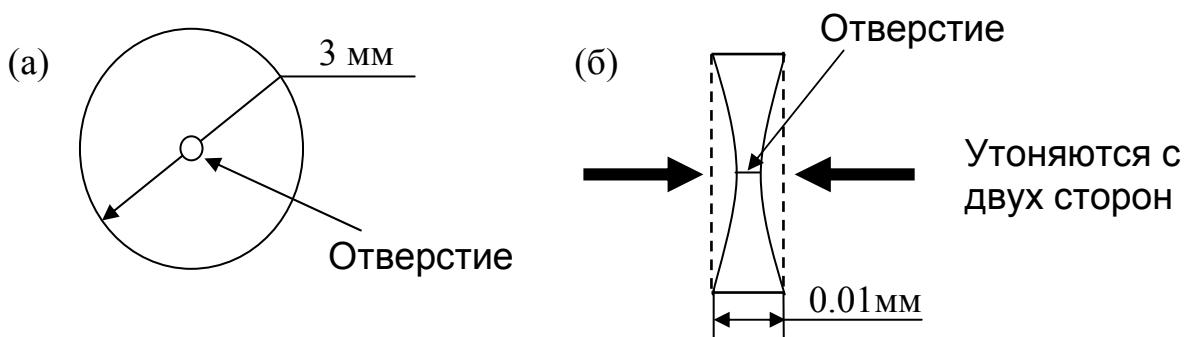


Рис. 31. а) Схематический вид б) Схематический вид получения тонких пленок.

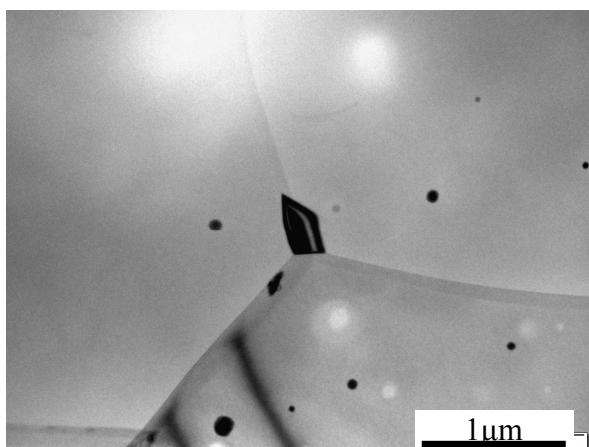


Рис. 32. ПЭМ микрофотография сплава Al-5 вес.% Zn-2 вес.% Mg после деформации методом кручения под высоким давлением.

Б) Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром до 5–10 нм) пучком электронов – так называемым электронным зондом. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или развертывается в растр близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.

В ходе работы использовались электронные микроскопы «Philips XL 30» и «Tescan Vega TS 5130 MM», оснащенных энергодисперсионными спектрометрами LINK, изготовленными фирмой «Oxford Instruments».

С помощью сканирующей электронной микроскопии исследовались микроструктура и выполнялся количественный элементный анализ.

Микрофотография и таблица с фазовыми составами приведены на рис. 33.

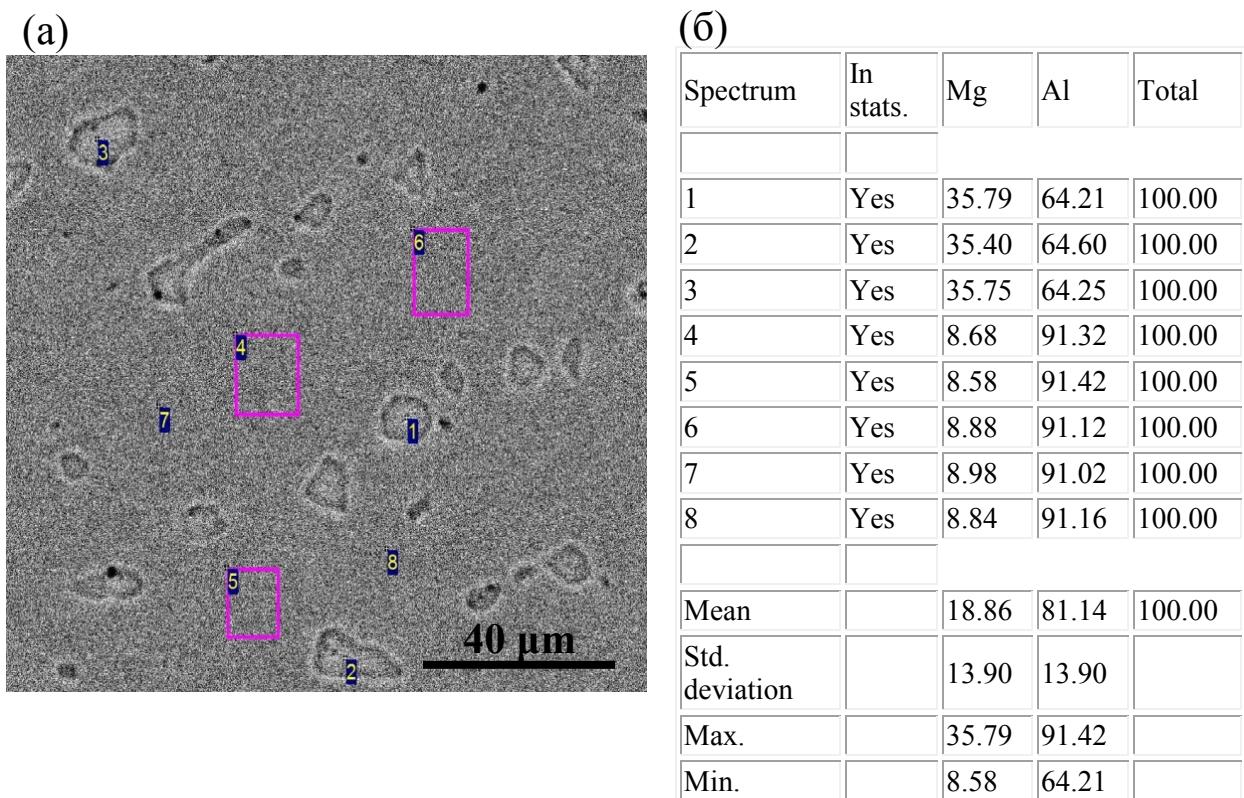


Рис. 33. а) СЭМ микрофотография и б) состав фаз для сплава Al–10 вес. % Mg, отожженного при 330°C (в соответствии с областями, обозначенными на фотографии).

Для изучения структуры поверхности посредством СЭМ к образцу предъявляется ряд требований. Прежде всего, его поверхность должна быть электропроводящей, чтобы исключить помехи за счет накопления поверхностного заряда при сканировании. Кроме того, необходимо повышать отношение сигнал/шум, которое наряду с параметрами оптической системы определяет разрешение. Поэтому перед исследованием на диэлектрические поверхности путем вакуумного испарения или ионного распыления наносят тонкую (15–20 нм) однородную пленку металла с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии (Au, Au-Pd, Pt-Pd).

В) Дифракция обратно-рассеянных электронов

Целью разработанного в последние годы метода автоматического анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD-анализа) является изучение пространственного распределения ориентировок. В этом смысле он

является конкурентом ПЭМ. Метод EBSD все активнее применяется в последнее время для изучения микроструктуры кристаллических материалов.

Для исследования образцов с помощью EBSD-анализа была использована приставка дифракции обратно-рассеянных электронов «Hitachi S-4200» с разрешением 50 нм и «FEI E-SEM XL 30» с разрешением 30 нм.

Во многих случаях требования, предъявляемые к образцам для EBSD-анализа, не являются намного более жесткими, чем для обычного металлографического исследования. Основное внимание обычно уделяется следующим факторам. Во-первых, отсутствию деформированного слоя и окисной пленки на поверхности - ее наличие может значительно затруднить, или даже фальсифицировать результаты сканирования. Во-вторых, требования к шероховатости поверхности являются более высокими ввиду того, что образец при EBSD съемке наклонен на значительный угол, даже относительно небольшой рельеф может значительно затруднить исследование. Поэтому образцы крупнокристаллических сплавов № 3, 4, 5, 6, 7, 8 (см. табл. 2) и нанокристаллические с тем же содержанием второго компонента предварительно полировались в реактиве № 2 (см. табл. 1) для удаления окисной пленки. Данная методика применялась при определении кристаллографической ориентации поверхности образца. Микрофотография приведена на рис. 34.

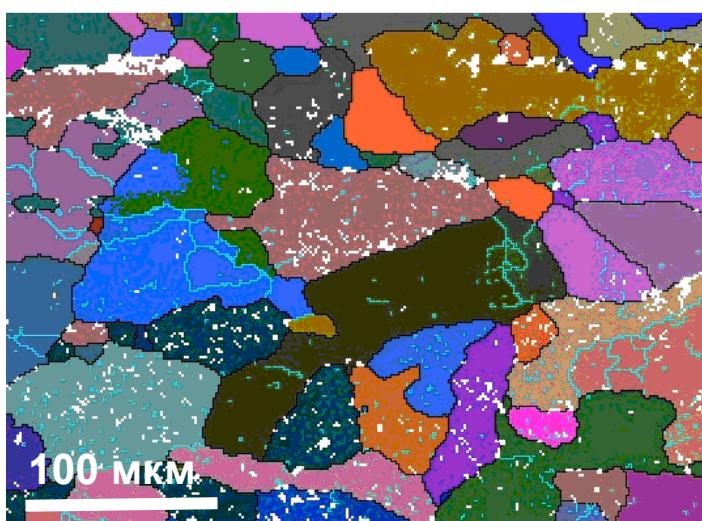


Рис. 34. Карта распределения зерен по ориентациям для сплава Al-20 вес. % Zn, отожженного при 200°C в течение 4000 часов. Высокоугловые границы зерен (с разориентацией углов выше 10°) отличаются по контрасту. Цепочки маленьких, круглых выделений Zn совпадают с малоугловыми границами зерен (с разориентацией углов от 2 до 5°).

2.6.3. Рентгенография

Рентгенография – совокупность методов исследования строения кристаллических и аморфных веществ, основанных на изучении дифракции рентгеновских лучей. В рентгенографии используют в основном характеристическое рентгеновское излучение, дифракционные картины регистрируют либо фотометодом, то есть на рентгеновской пленке (рентгенограммы), или дифрактометрическим методом с помощью счетчиков ионизирующего излучения (дифрактограммы).

Бикристаллические образцы исследовались методом Лауз на стандартном оборудовании, которое включает рентгеновский генератор серии «УРС», рассчитанный на электрическое питание двух рентгеновских трубок, имеет рабочий стол для установки рентгеновской камеры типа «РКСО» с фоторегистрацией [83]. Рабочие режимы работы рентгеновских трубок – ускоряющее напряжение до 60 кВ, анодный ток до 30 мА. Используемый анод – молибден. Рентгеновская камера типа «РКСО» предназначена для получения рентгенограмм от неподвижного монокристалла в геометрии прямой или обратной съемки. Расстояние “ось головки – плоскость кассеты” составляет 40 мм. Съемка на просвет (прямая съемка) позволяет получить на плоской кассете лаузограмму, на которой расположены рефлексы с $\theta = 0\text{--}20^\circ$. При съемке на отражение на плоской кассете с отверстием для диафрагмы регистрируются рефлексы с $\theta = 70\text{--}90^\circ$. Для исследований параметра решетки применялся также метод рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометра «SIEMENS–500» с излучением $\text{Cu}K\alpha$. Брались рентгеновские отражения из прецизионного углового интервала с углами отражения $2\theta > 100^\circ$, и использовалась процедура экстраполяции по Нельсону – Рейли.

Примеры дифракционных спектров приведены на рис. 35.

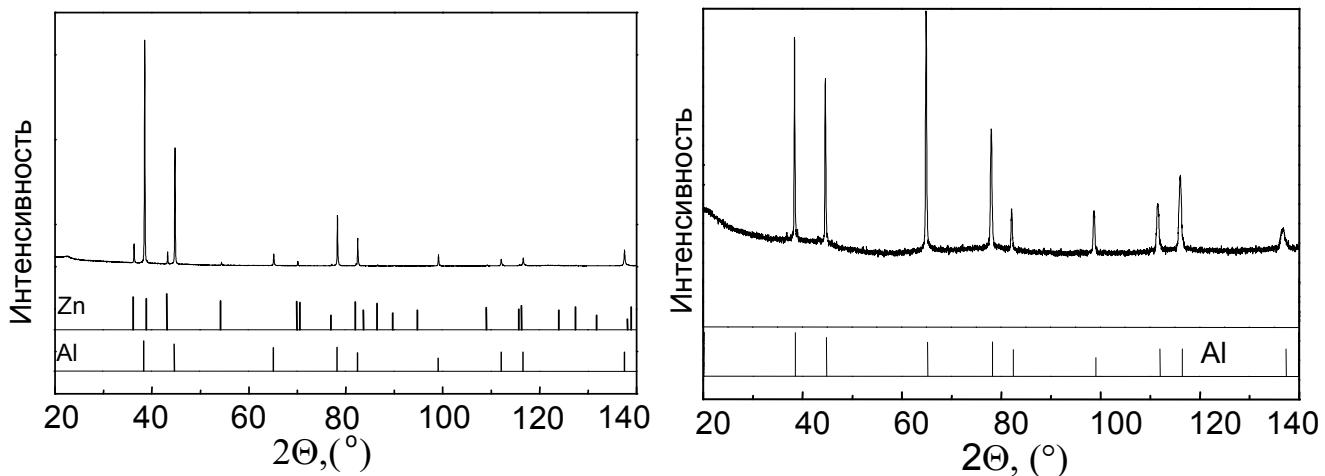


Рис. 35. Дифракционные спектры для сплавов деформированных КВД:
а) Al–10 вес.% Zn; б) Al–5 вес.% Zn–2 вес.% Mg.

2.6.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, регистрирующий тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры (рис. 36).

Дифференциальная сканирующая калориметрия выполнялась с помощью высокотемпературного калориметра «Du Pont 910» и низкотемпературного – «Q1000 TA Instruments».

Этот метод применялся для изучения фазовых переходов и количественной оценки тепловых эффектов в крупнокристаллических образцах (см. таблицу 2, № 1, 4, 5, 7) и образцах, полученных методом кручения под высоким давлением.

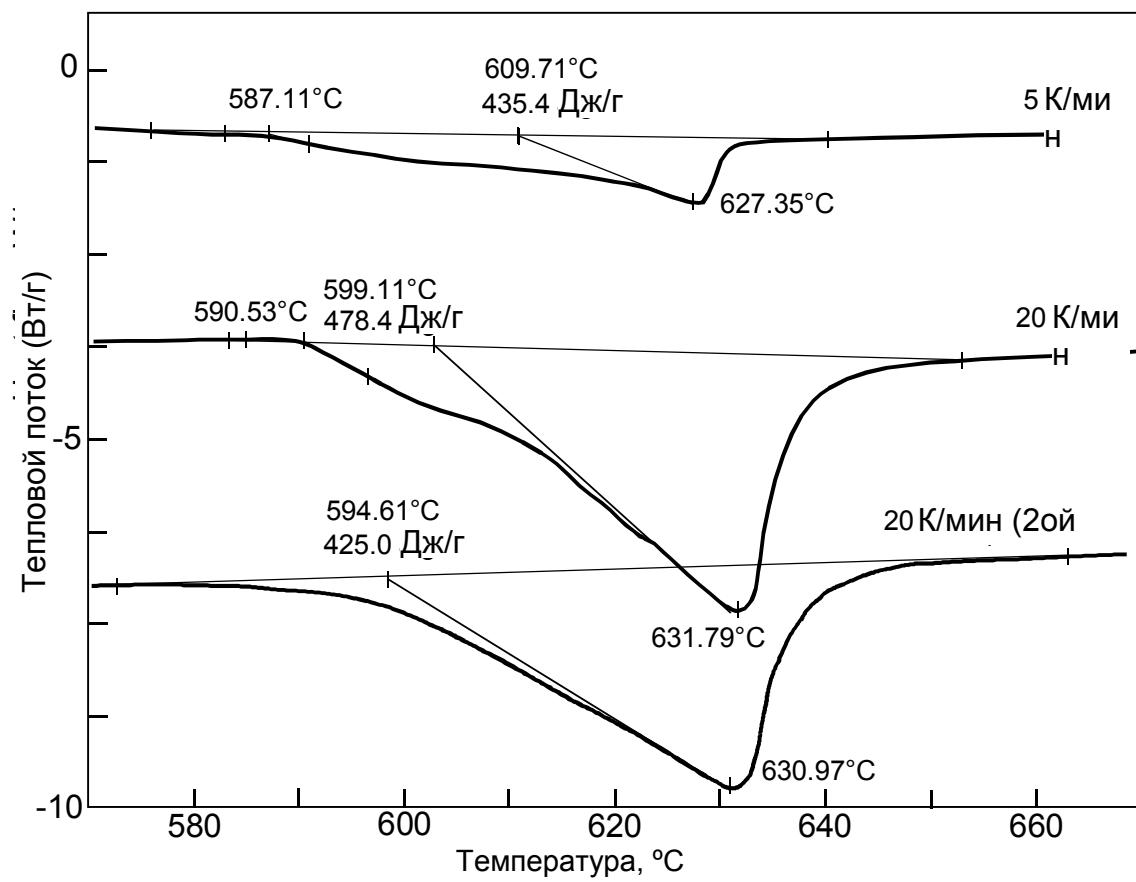


Рис. 36. Температурная зависимость теплового потока (ДСК кривая) для образцов Al-20 вес.% Zn. Верхняя и средняя кривые соответствуют первому циклу нагревания различных образцов, деформированных КВД при скорости нагрева от 5 до 20 К/мин. Нижняя кривая была измерена после второго цикла, то есть расплавленный образец доводился до твердого состояния, охлаждаясь до 500°C, и затем снова нагревался до 670°C.

2.7. Погрешности измерений

1. Точность отжига по температуре составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$.
2. Точность измерения контактного угла составляла 0.5° .
3. Относительная ошибка при определении параметра решетки составляла не более 0.01%.
4. Погрешность при подсчете числа исследуемых тройных стыков составила ± 5 штук (единиц).
5. Относительная ошибка определения микротвердости не превышала 10%.
6. Погрешность определения ориентировки с помощью EBSD-анализа, как обычно отмечается в литературе, составляет 1° . Погрешность в определении угла разориентировки, таким образом, составляет порядка 2° (для сравнения погрешность в определении угла разориентировки методом ПЭМ составляет около 0.5°).
7. Относительная ошибка определения температуры фазового перехода смачивания на ДСК составляла $\pm 2^{\circ}\text{C}$.
8. Точность измерения температуры во всех экспериментах составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Нижний предел используемых температур в алюминиевых сплавах составлял $\sim 433\text{K}$. Поэтому максимальная относительная ошибка определения температуры:
$$\frac{\Delta T}{T} \leq \frac{1}{433} 100 \approx 0.2\%$$
9. Точность поддержания давления при деформировании образцов составляла ± 0.2 кбар, а отношение $(\Delta P/P) = 1.7\%$.

Глава III. Фазовые переходы смачивания в бикристаллах алюминия и поликристаллах Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg

3.1. Влияние фазового перехода смачивания на микроструктуру поликристаллов Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg

Рассмотрим, какие изменения структуры поликристалла происходят при зернограничных фазовых переходах.

На рис. 37 приведена схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных и зернограничных (ЗГ) фазовых переходов. Тонкими линиями на ней показаны границы однофазных областей, где в равновесии существует только твердая S или только жидккая L фаза, а также двухфазная область S + L, где обе объемные фазы могут сосуществовать. Утолщенными линиями в области S + L изображены коноды при минимально возможной $T_{w\min}$ и условно-максимальной $T_{w\max}$ температурах перехода смачивания для высокоугловых границ зерен. Они разбивают область S + L на три части. На врезках схематически показана микроструктура двухфазных S + L поликристаллов в этих трех областях. Ниже температуры $T_{w\min}$ жидкая фаза в поликристалле локализована в виде включений, контактные углы на всех границах зерен больше нуля, и в поликристалле нет границ зерен, смоченных расплавом. При дальнейшем повышении температуры доля таких границ растет. Выше условно-максимальной температуры фазового перехода смачивания $T_{w\max}$ все границы зерен не могут существовать в равновесии с расплавом и должны исчезнуть. Границы зерен заменяются слоем жидкой фазы, изолированные зерна плавают в “море” расплава и не могут образовать контакт друг с другом. Если энергия границ зерен достаточно мала (малоугловые границы с малым ϕ), то полное смачивание не наступит для них и выше $T_{w\max}$.

Описанные выше зернограничные фазовые переходы смачивания наблюдались в сплавах на основе алюминия. Для системы Al–Mg на рис. 38 показано, как влияет зернограничный фазовый переход смачивания на микроструктуру поликристаллов, находящихся в двухфазной области S + L (на

примере сплавов Al–10 вес. % Mg). Так при 610°C (рис. 38 а) все границы зерен смочены расплавом. При 581°C (рис. 38 б) часть границ зерен смочена, часть – не смочена, а при 490°C (рис. 38 в) в поликристалле уже нет смоченных границ.

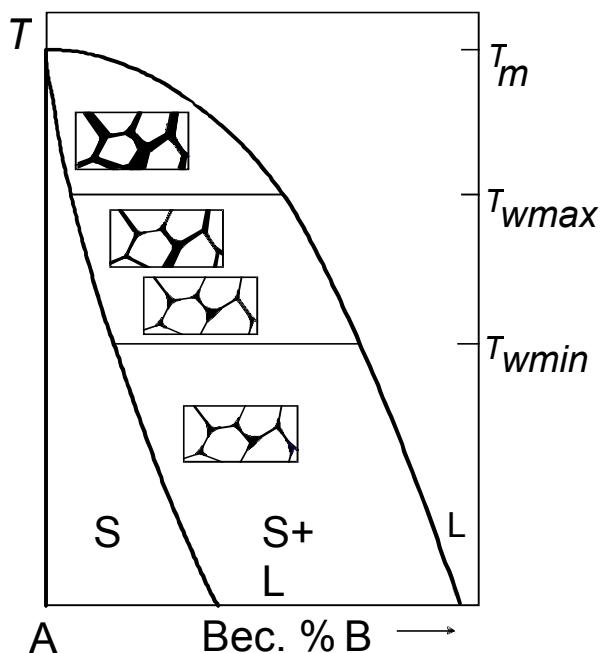


Рис. 37. Схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных фазовых переходов и зернограничных переходов смачивания, а также микроструктуры двухфазных S + L поликристаллов.

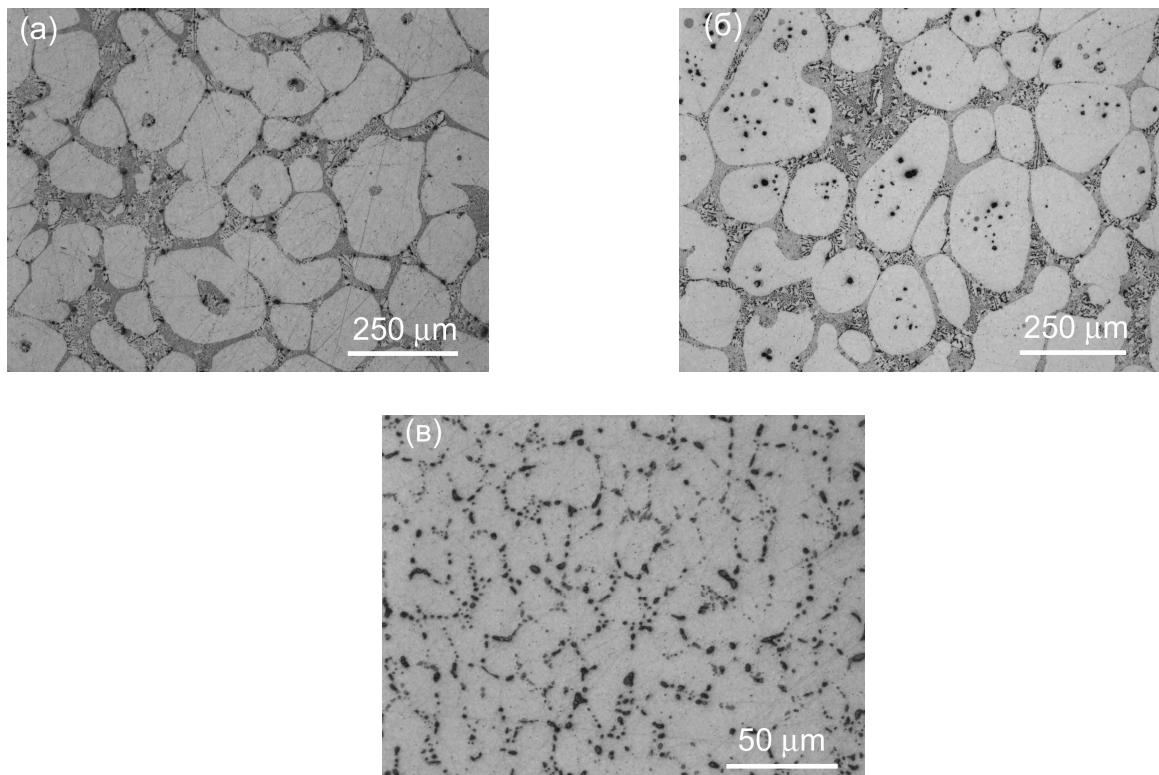


Рис. 38. Микроструктура поликристаллов сплавов Al–10 вес.% Mg, находящихся в двухфазной области S + L: а) 610°C , все ГЗ смочены расплавом; б) 581°C , часть ГЗ смочена, часть – не смочена; в) 490°C , в поликристалле нет смоченных границ.

На рис. 39 приведена температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al–10 вес. % Mg. Из этой температурной зависимости видно, что ниже $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$ (в интервале температур 490–540°C) в поликристаллах совсем нет границ зерен, смоченных расплавом. А выше 610°C все границы смочены расплавом. Эти данные позволили построить на объемной фазовой диаграмме Al–Mg (рис. 40) коноды фазового перехода смачивания при $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$ и $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

На рис. 41 показано, как изменяется микроструктура поликристаллов системы Al–Zn при зернограничном фазовом переходе смачивания. В интервале между $T_{w\min} = 440^\circ\text{C}$ и $T_{w\max} = 565^\circ\text{C}$ доля смоченных границ зерен постепенно растет с увеличением температуры; выше $T_{w\max} = 565^\circ\text{C}$ все границы смочены; ниже $T_{w\min} = 440^\circ\text{C}$ смоченные границы не наблюдаются (рис. 42). Таким образом, на фазовой диаграмме системы Al–Zn можно построить коноды фазового перехода смачивания (рис. 43).

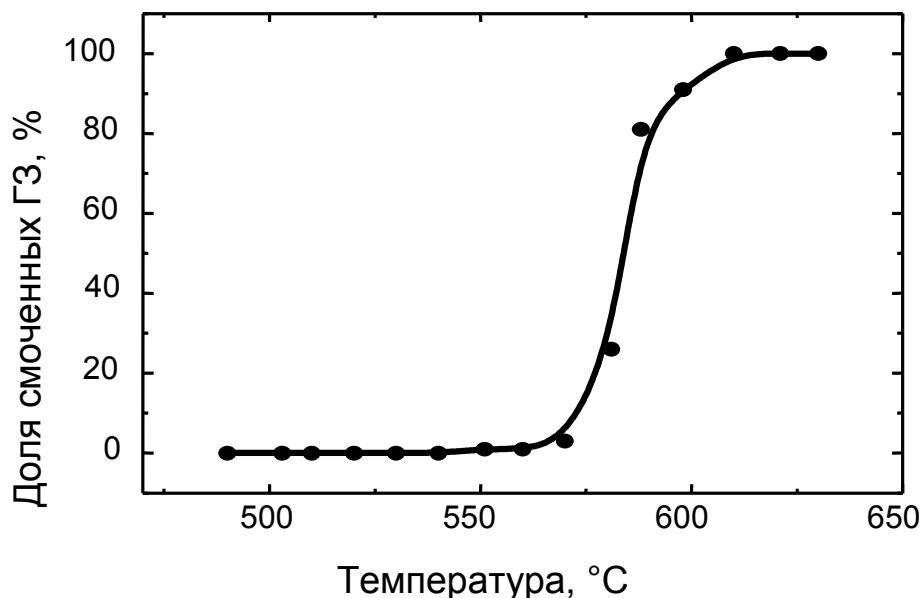


Рис. 39. Температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al–Mg. В интервале между $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$ и $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$ доля смоченных границ зерен постепенно растет с увеличением температуры, а выше $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$ все границы смочены.

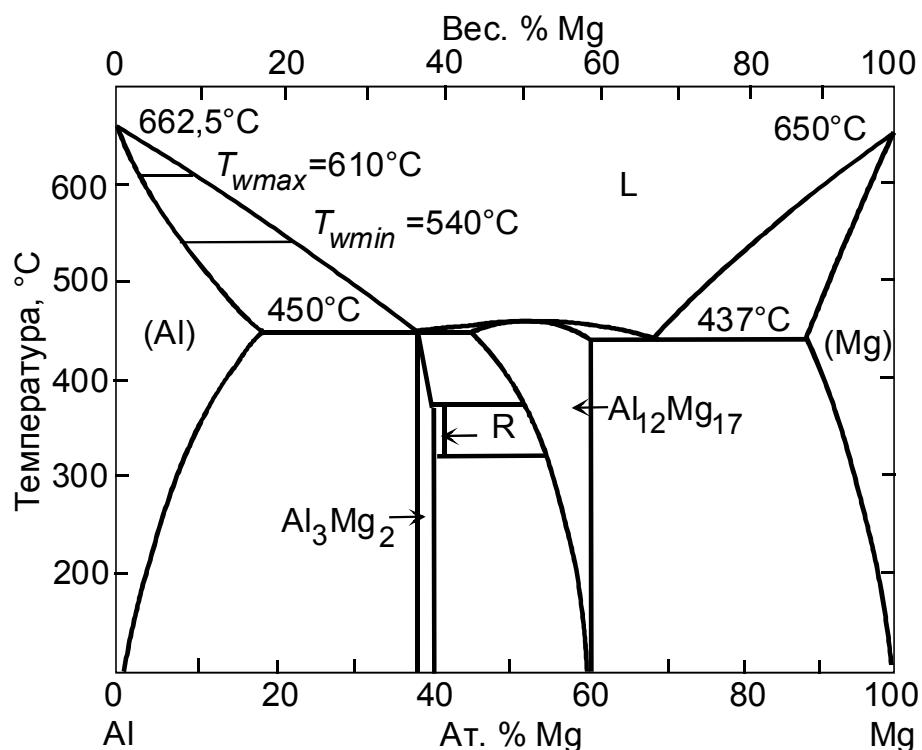


Рис. 40. Фазовая диаграмма Al–Mg с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии) и двумя конодами фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 610^{\circ}\text{C}$ и $T_{wmin} = 540^{\circ}\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

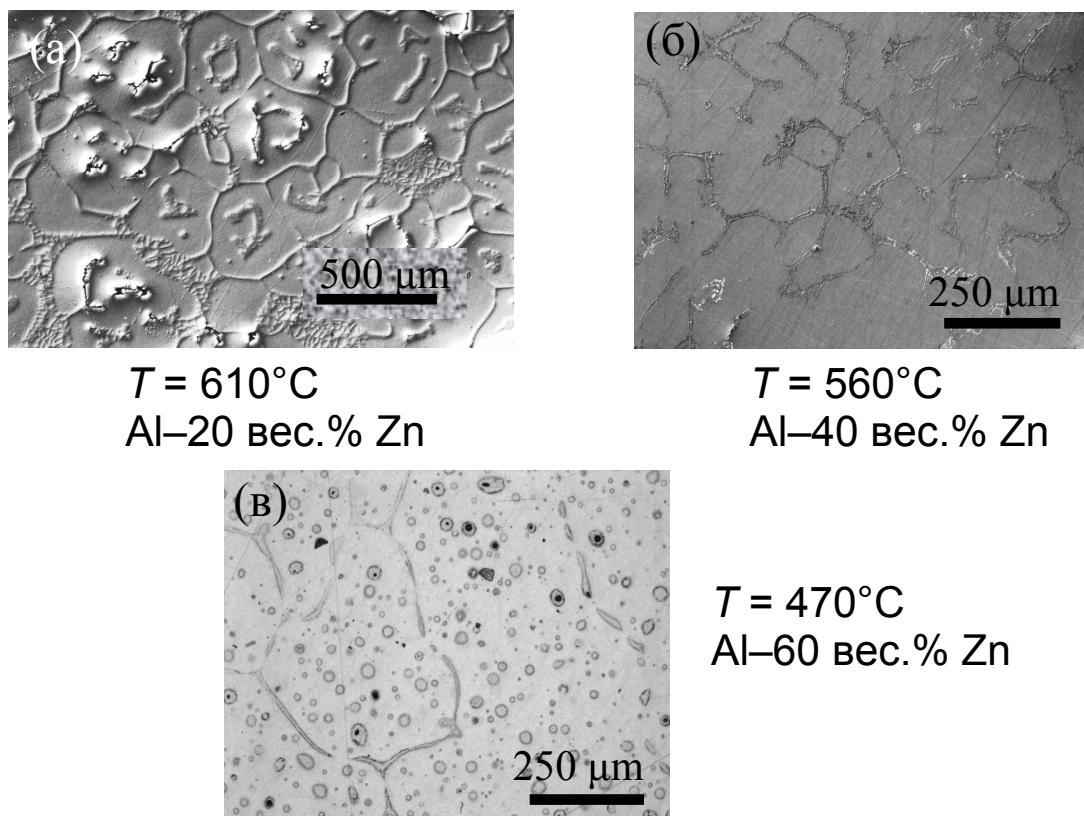


Рис. 41. Микроструктура поликристаллов сплавов Al–Zn, находящихся в двухфазной области S + L: а) 610°C , все Г3 смочены расплавом; б) 560°C , часть Г3 смочена, часть — не смочена; в) 470°C , в поликристалле почти нет смоченных границ.

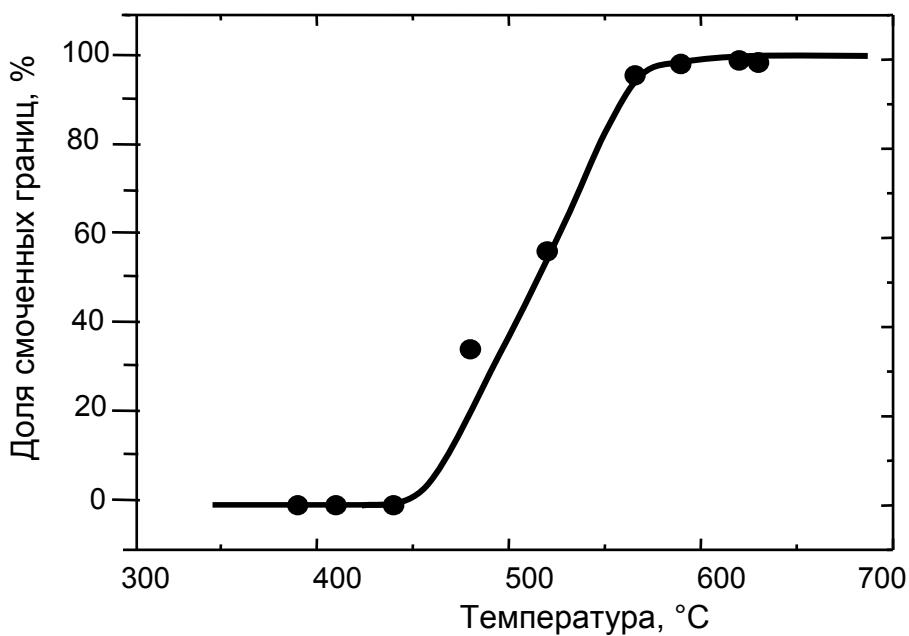


Рис. 42. Температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al–Zn.

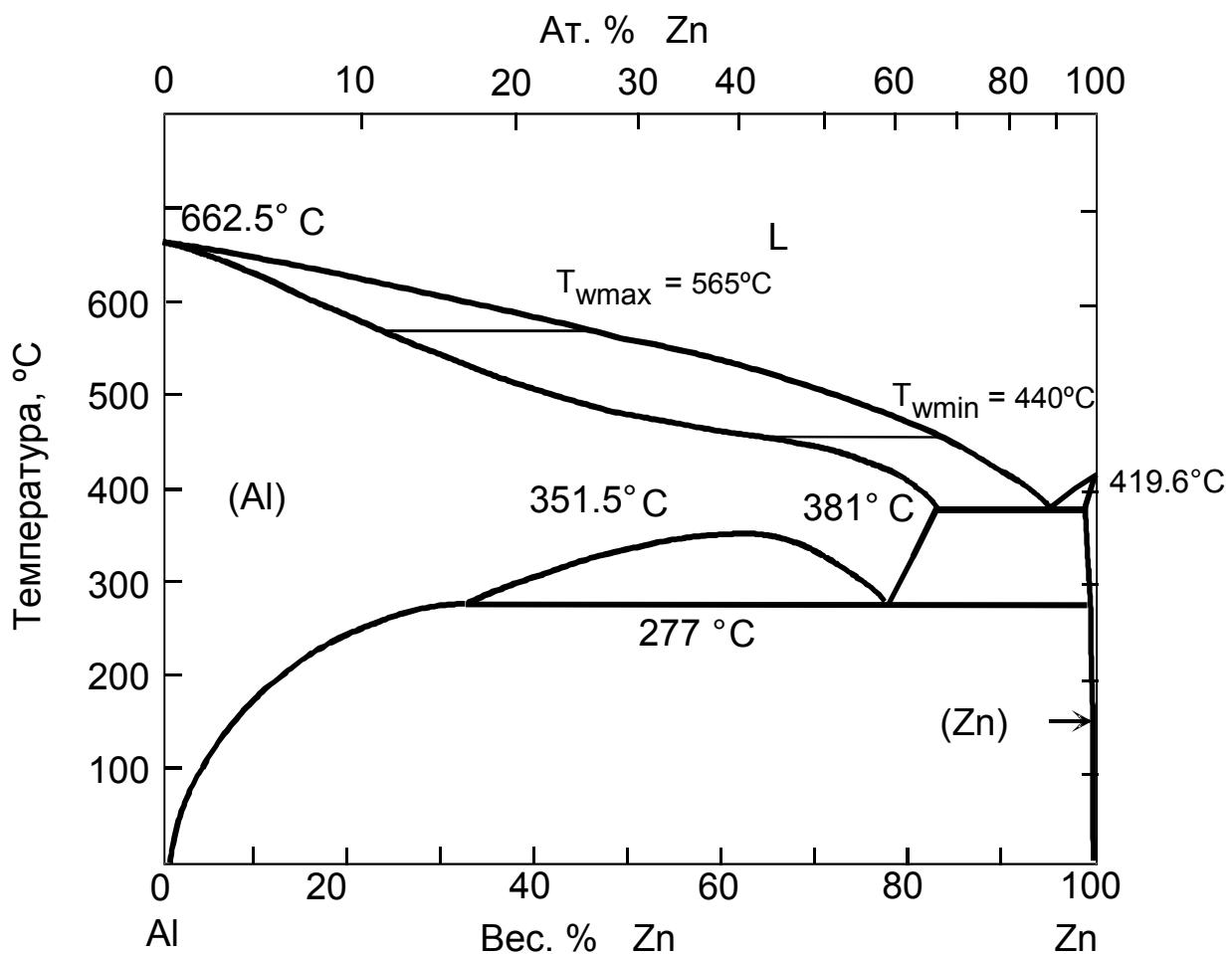


Рис. 43. Фазовая диаграмма Al–Zn с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии) и двумя конодами фазового перехода смачивания при $T_{w\max} = 565^\circ\text{C}$ и $T_{w\min} = 440^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

На рис. 44 приведена фазовая диаграмма для трехкомпонентного сплава Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg. Экспериментальные точки показаны крестиками. На диаграмме проведены соответствующие коноды фазового перехода смачивания: выше $T_{w\max} = 585^\circ\text{C}$ все границы смочены расплавом жидкой фазы; ниже $T_{w\min} = 470^\circ\text{C}$ смоченных границ нет.

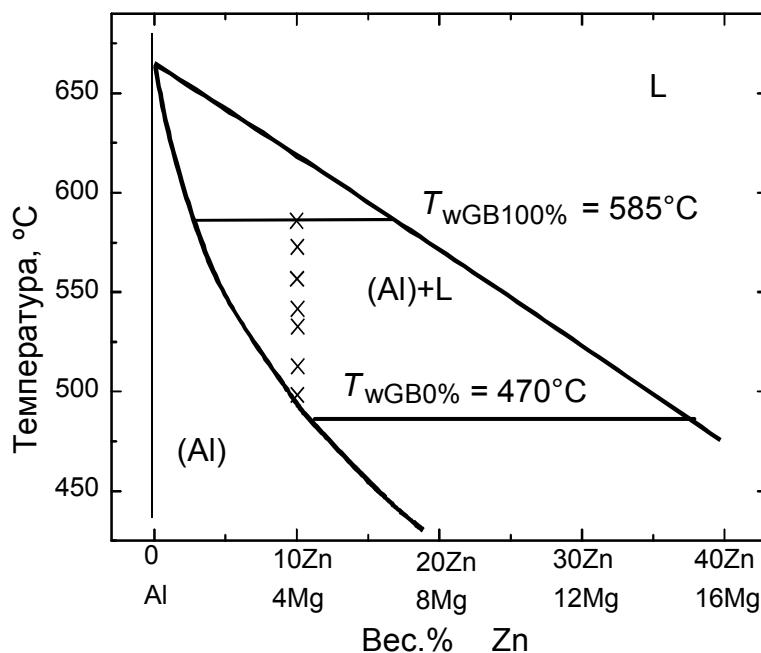


Рис. 44. Бинарное сечение фазовой диаграммы Al–10 вес.% Zn – 4 вес.% Mg с конодами фазовых переходов смачивания.

3.2. Зернограницный фазовый переход твердофазного смачивания в поликристаллах Al–Zn и Al–Mg

В предыдущем пункте были приведены результаты исследования фазовых переходов смачивания границ зерен жидкой фазой в двух- и трехкомпонентных сплавах на основе алюминия. Условием реализации такого фазового перехода смачивания, как было описано выше (см. гл. I, стр. 21) является то, что при повышении температуры энергия границы зерен σ_{GB} оказывается выше энергии двух границ раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае граница зерен в равновесном контакте с жидкостью становится неустойчивой и заменяется на слой жидкости, которая проникает между зернами, разделяя их. Однако подобное явление может происходить и в случае двух твердых фаз.

3.2.1. Зернограничный фазовый переход твердофазного смачивания в поликристаллах Al–Mg

В результате исследований помимо жидкофазного смачивания в системе Al–Mg наблюдалось твердофазное смачивание. На фазовой диаграмме Al–Mg были построены новые зернограничные коноды при $T_{ws\max}$ и $T_{ws\min}$ (рис. 45).

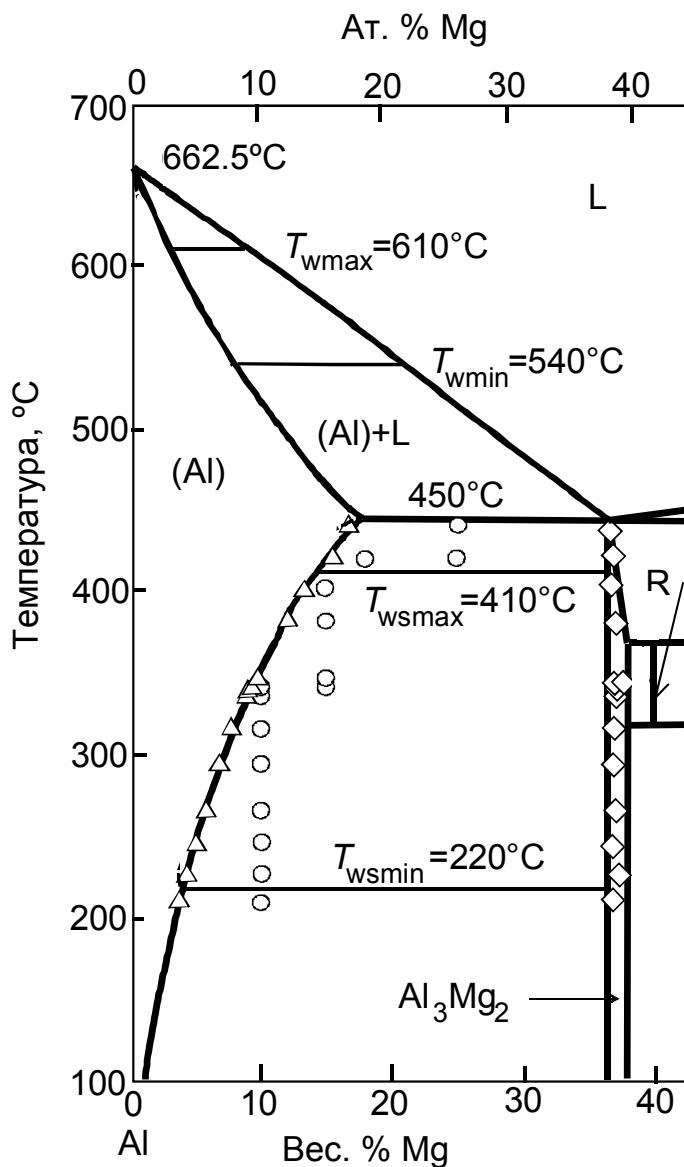


Рис. 45. Часть фазовой диаграммы Al–Mg. Толстые линии соответствуют объемным фазовым переходам. Тонкие горизонтальные линии – коноды фазового перехода смачивания жидкой фазой при $T_{ws\max}$ и $T_{ws\min}$. Температуры $T_{ws\max}$ и $T_{ws\min}$ – температуры смачивания второй твердой фазой Al_3Mg_2 . Кружки соответствуют температурам, при которых проводились отжиги; треугольники – измеренному составу твердого раствора (Al); ромбы – измеренному составу твердой фазы Al_3Mg_2 .

На рис. 46а показана СЭМ микрофотография сплава Al–10 вес.% Mg, отожженного при 210°C в течение 4000 часов. Частицы фазы Al_3Mg_2 образуют цепочки вдоль границы зерен Al/Al. Видно, что не все границы зерен Al/Al полностью смочены слоем фазы Al_3Mg_2 . Контактный угол между частицами Al_3Mg_2 и границами зерен Al/Al мал, но не равен нулю. Микроструктура сплава Al–10 вес.% Mg, отожженного при 225°C в течение 3600 часов, показана на рис. 46б. Появляются первые границы Al/Al, полностью смоченные непрерывным слоем фазы Al_3Mg_2 . Следовательно, температура начала зернограницевого фазового перехода соответствует $T_{wsmin} = 220^\circ\text{C}$. С ростом температуры количество полностью смоченных границ Al/Al фазой Al_3Mg_2 увеличивается (как это видно на микрофотографии сплава Al–10 вес.% Mg, отожженного при 335°C в течение 2180 часов, (рис. 46в).

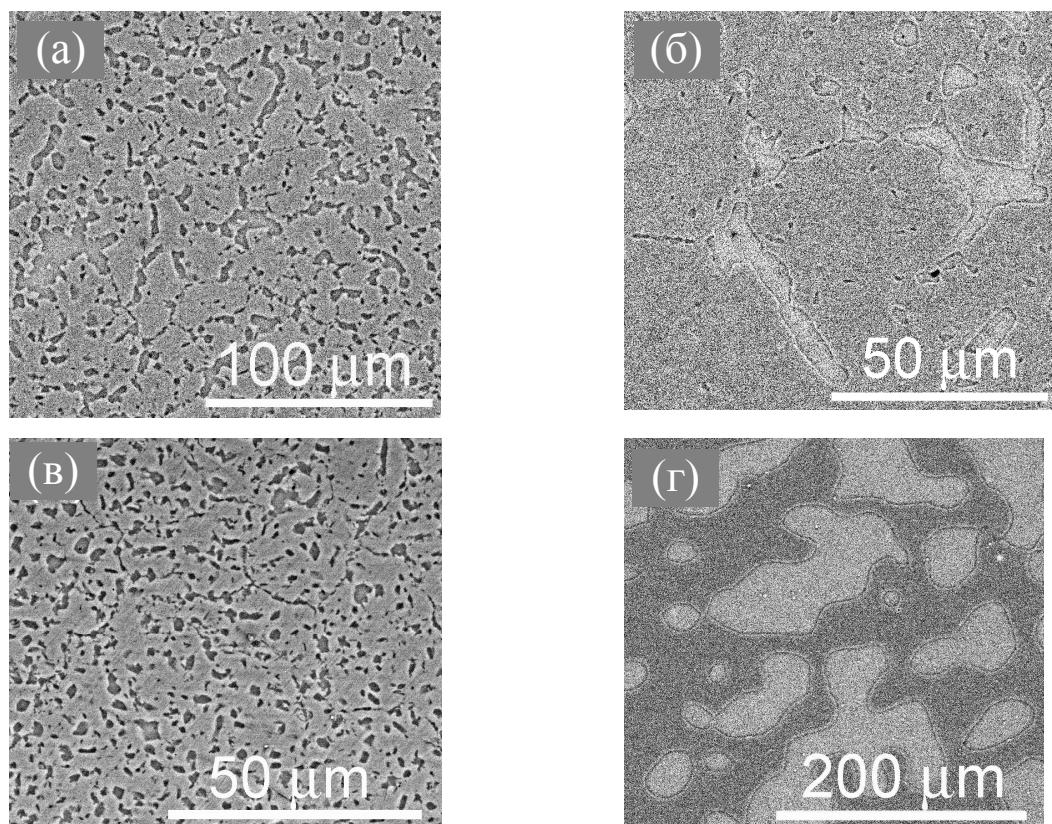


Рис. 46. Микроструктуры сплавов Al–Mg: а) сплав Al–10 вес.% Mg, отожженный при 210°C, 4000 часов; б) сплав Al–10 вес.% Mg, отожженный при 225°C, 3600 часов; в) сплав Al–10 вес.% Mg, отожженный при 335°C, 2180 часов; г) сплав Al–18 вес.% Mg, отожженный при 420°C, 600 часов. Зерна твердого раствора на основе Al выглядят светло-серыми, а фаза Al_3Mg_2 – темно-серой.

Выше максимальной температуры зернограничного фазового перехода смачивания $T_{wsmax} = 410^\circ\text{C}$ все границы Al/Al полностью смочены фазой Al_3Mg_2 и отделены друг от друга непрерывным слоем Al_3Mg_2 (рис. 46г). Толщина смачивающего слоя Al_3Mg_2 зависит от количества фазы и возрастает с увеличением содержания магния в сплаве. Температурная зависимость доли смоченных границ зерен в поликристаллах Al–Mg показана на рис. 47. Между $T_{wsmin} = 220^\circ\text{C}$ и $T_{wsmax} = 410^\circ\text{C}$ доля смоченных границ зерен постепенно увеличивается с ростом температуры от 0 до 100 %.

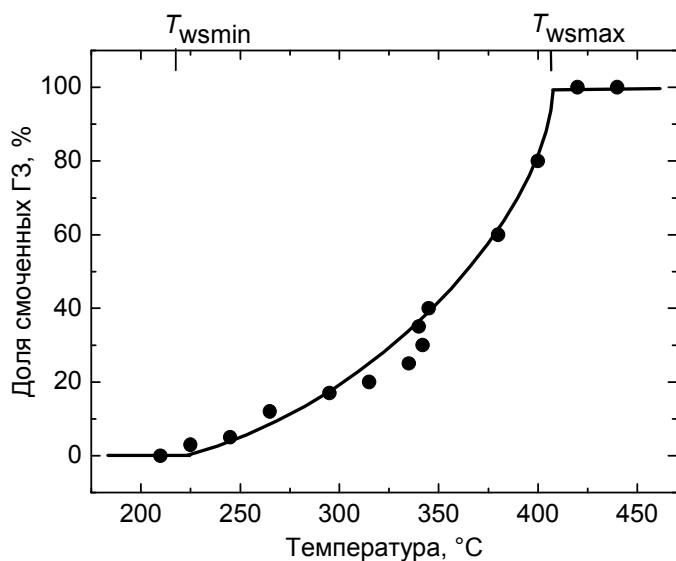


Рис. 47. Температурная зависимость доли границ зерен (Al)/(Al), полностью смоченных фазой Al_3Mg_2 .

3.2.2. Зернограничный фазовый переход твердофазного смачивания в поликристаллах Al–Zn

В системе Al–Zn так же, как и в системе Al–Mg, наблюдалось смачивание границ зерен твердой фазой. Но если в системе Al–Mg переход от неполного смачивания границ зерен к полному происходит с повышением температуры, как и при жидкофазном смачивании, то в системе Al–Zn этот переход происходит с понижением температуры.

Эксперименты проводились на поликристаллах Al–10 вес.% Zn, Al–16 вес.% Zn и Al–30 вес.% Zn, которые отжигались 1000–4000 часов ниже монотектоидной температуры $T_{mon} = 277^\circ\text{C}$ (рис. 48). Врезки на рис. 48 показывают форму частиц Zn на границах зерен при 160°C и 190°C.

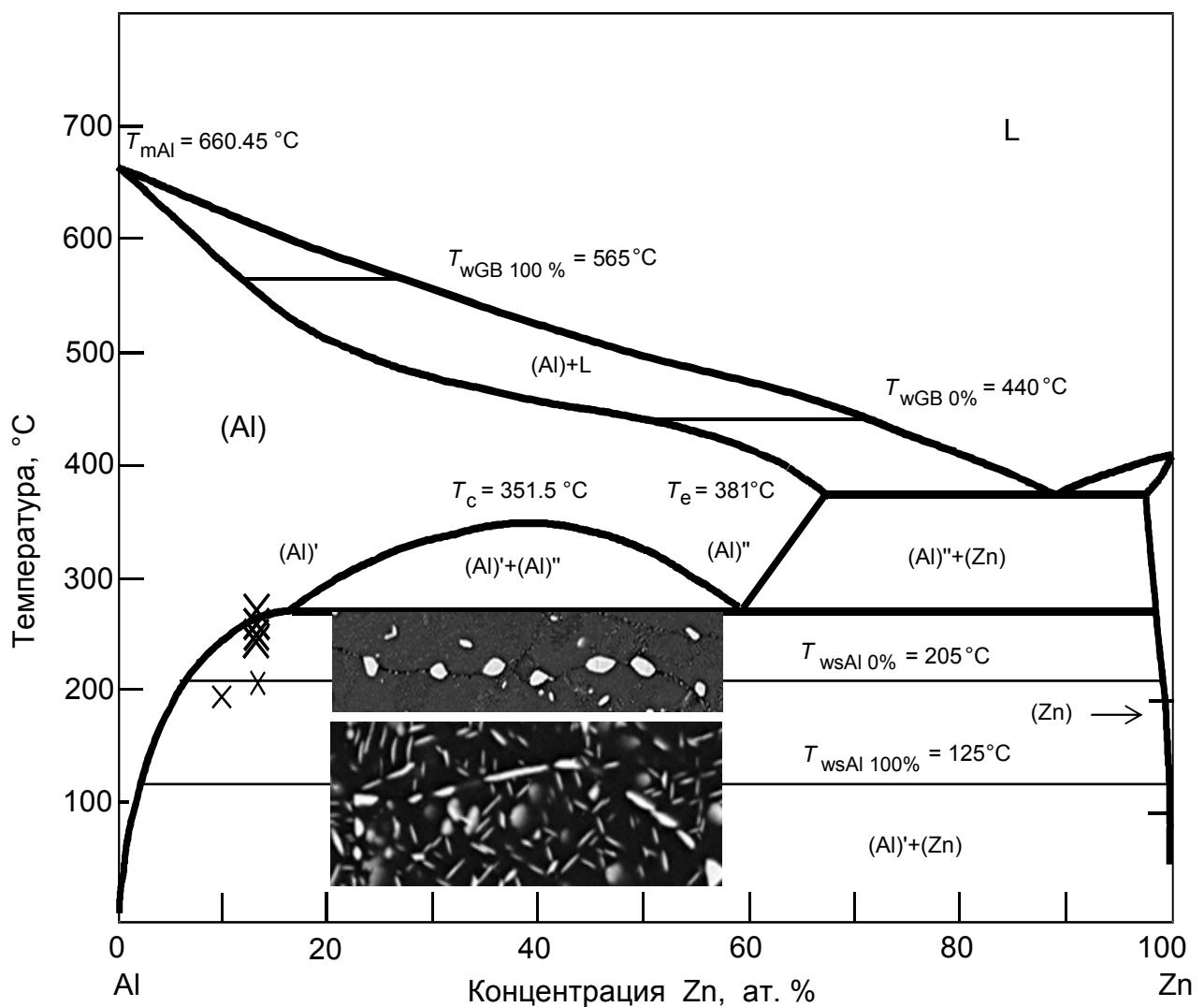


Рис. 48. Фазовая диаграмма Al–Zn. Толстые линии соответствуют объемным фазовым переходам. Тонкие горизонтальные линии – коноды фазового перехода смачивания жидкой фазой при $T_{w\max}$ и $T_{w\min}$. Температуры $T_{ws\max}$ и $T_{ws\min}$ – температуры смачивания второй твердой фазой Al_3Mg_2 . Крестиками отмечены экспериментальные точки для сплавов, в которых был измерен контактный угол θ . Микроснимки иллюстрируют морфологию зернограничных включений Zn при 260 и 190°C . Длина каждой фотографии составляет примерно 100 мкм.

На рис. 49 показаны температурные зависимости максимального, среднего и минимального значений контактного угла θ . θ уменьшается с понижением температуры. Минимальное значение θ достигает нуля при $T_{wsAl\ 0\%} = 205^\circ C$. По данным экстраполяции среднее значение θ достигает нуля при $T_{wsAl\ 50\%} = 167^\circ C$. Максимальное значение θ при низких температурах (в результате экстраполяции) позволяет определить температуру зернограничного перехода при $T_{wsAl\ 100\%} = 125^\circ C$. Это означает, что при комнатной температуре условие полного смачивания слоем Zn выполняется для всех границ зерен Al/Al.

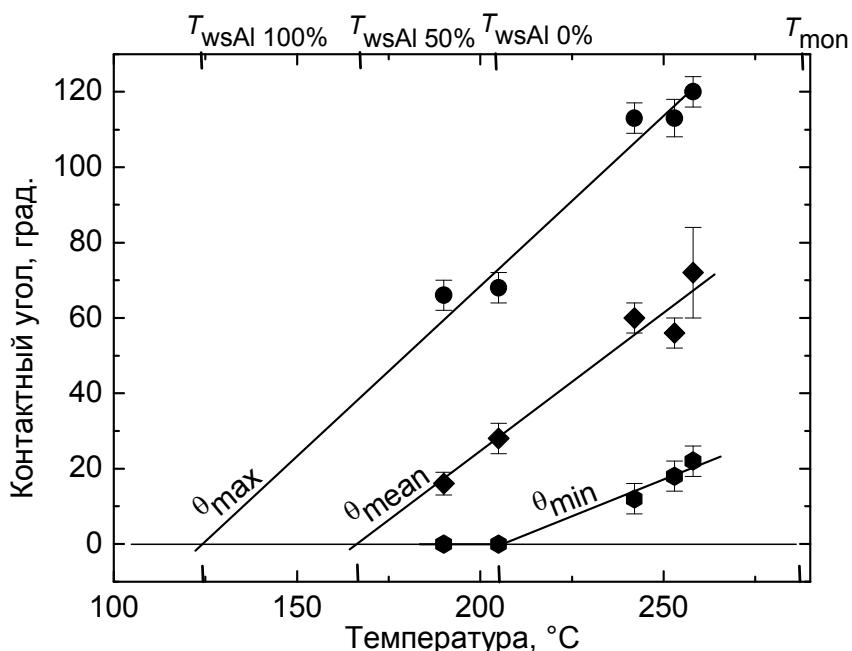


Рис. 49. Температурные зависимости минимального, среднего и максимального значений контактного угла θ .

3.3. Фазовый переход смачивания в бикристаллах алюминия

Поскольку поликристаллические материалы имеют широкий спектр разориентаций межзеренных границ, то коноды зернограничных фазовых переходов на объемных фазовых диаграммах невозможно корректно построить по данным экспериментов (они построены лишь для некоторых предельных случаев). То есть мы можем лишь сказать, что выше (ниже) некоторой температуры мы наблюдаем, что все границы окружены (не

окружены) прослойкой жидкой фазы. Однако понятно, что границы, характеризующиеся различной энергией, должны иметь разную температуру фазового перехода смачивания. Насколько велико это различие в температурном интервале важно знать в случае, например, текстурированного материала и необходимо учитывать при обработке материалов.

Для того чтобы определить температуру фазового перехода смачивания T_w для границ с разной энергией, для исследований были выбраны три границы наклона в бикристаллах Al с различным углом разориентации соседних зерен: первая – малоугловая граница с углом разориентации $\phi = 15^\circ$, вторая – большеугловая граница с углом разориентации $\phi = 35^\circ$ и третья – специальная двойниковая граница с углом разориентации $\phi = 70.5^\circ$. Границы зерен с углами разориентации, далекими от разориентаций совпадения, имеют большую энергию (см. рис. 23, гл. II, стр. 51). Границы с углом разориентации, близким к разориентации совпадения, обладают самой низкой энергией.

Методика приготовления образцов и проведения экспериментов подробно описаны в гл. II (стр. 50) На рис. 50, 51, 52 приведены оптические микрофотографии областей контакта для границ наклона $<110>$ $\phi = 15^\circ$, $\phi = 35^\circ$ и $\phi = 70.5^\circ$ после отжигов при разных температурах. Хорошо видно, что для всех разориентаций контактный угол θ_{GB} понижается с ростом температуры, достигает нуля при некоторой температуре T_w и остается равным нулю при более высоких температурах. При температуре T_w происходит фазовый переход смачивания.

Как и ожидалось, фазовый переход смачивания происходит при разных температурах на изученных границах: $T_w(\phi = 15^\circ) = 525^\circ\text{C}$, $T_w(\phi = 35^\circ) = 530^\circ\text{C}$, $T_w(\phi = 70.5^\circ) = 555^\circ\text{C}$. На рис. 53 приведена объемная фазовая диаграмма Al–Zn. Коноды фазового перехода смачивания для изученных границ показаны тонкими горизонтальными линиями.

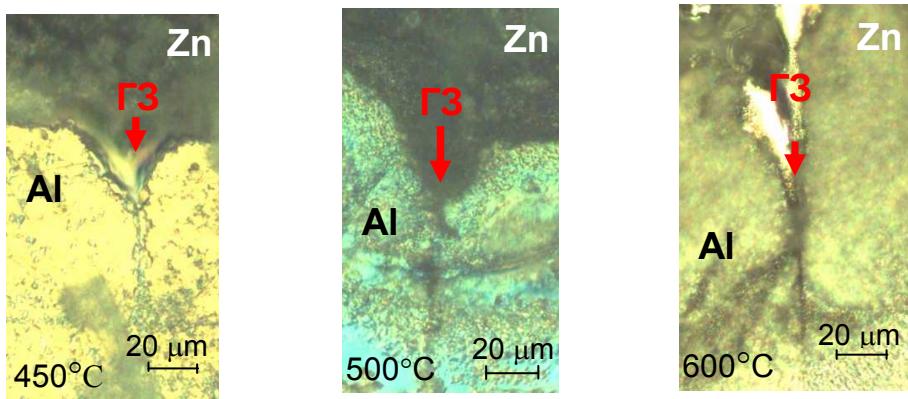


Рис. 50. Оптические микрофотографии областей контакта между бикристаллом Al с границей наклона $<110>$ $\phi = 35^\circ$.

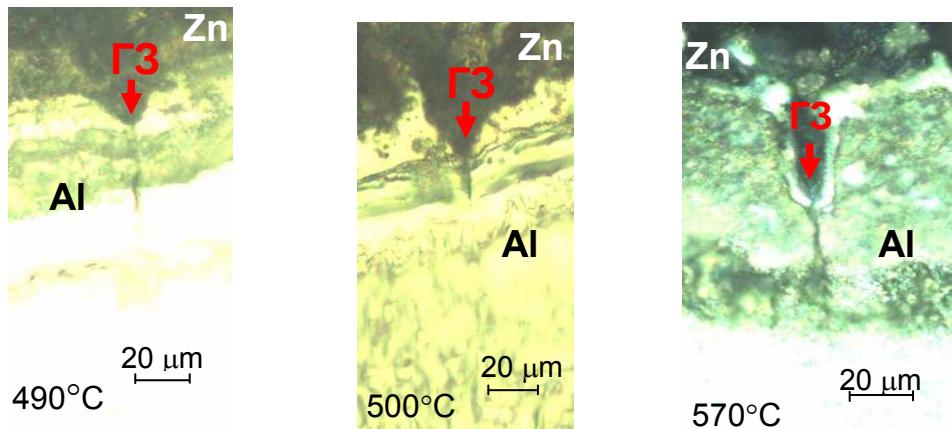


Рис. 51. Оптические микрофотографии областей контакта между бикристаллом Al с границей наклона $<110>$ $\phi = 15^\circ$.

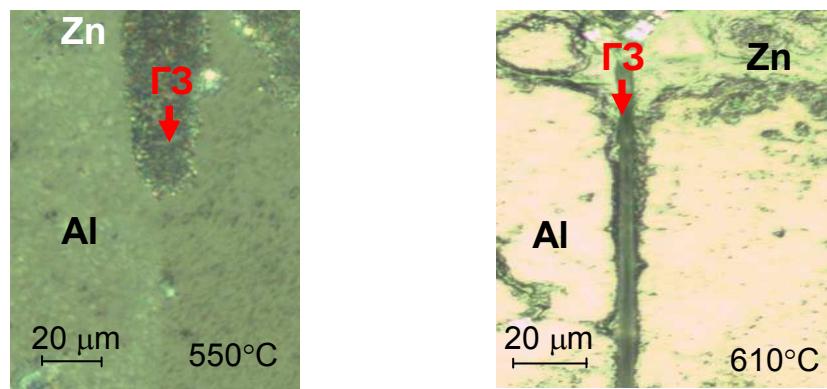


Рис. 52. Оптические микрофотографии областей контакта между бикристаллом Al с границей наклона $<110>$ $\phi = 70.5^\circ$.

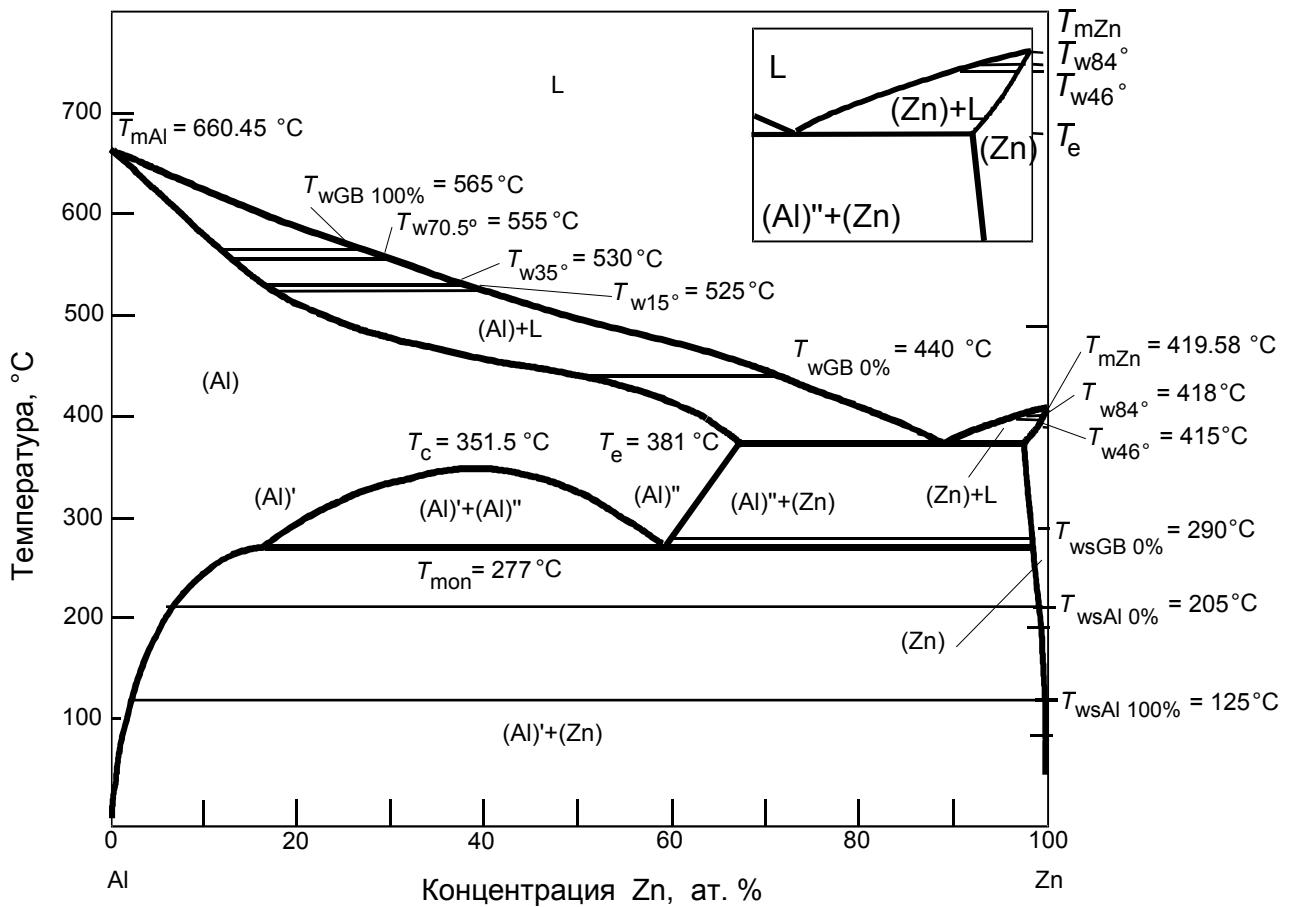


Рис. 53. Фазовая диаграмма Al–Zn. Толстые линии обознают переходы, происходящие в объеме [61]. Тонкие линии обозначают зернограничные фазовые переходы. Врезка показывает часть диаграммы со стороны Zn.

На рис. 54 приведены температурные зависимости контактного угла θ_{GB} для изученных границ. Контактный угол θ уменьшается с ростом температуры во всех случаях. Для границы с углом разориентации $\phi = 70.5^\circ$ величина контактного угла померена только в температурном интервале от 545°C до 600°C . Для границ с $\phi = 15^\circ$ и $\phi = 35^\circ$ с ростом температуры контактный угол, начиная с $\theta = 80^\circ$, уменьшается, достигая 0° при $T_{w15^\circ} = 525^\circ\text{C}$ и $T_{w35^\circ} = 530^\circ\text{C}$,

соответственно. Выше T_{w15° и T_{w35° контактный угол остается равным нулю. Обе температуры лежат в интервале между $T_{wGB0\%}$ и $T_{wGB100\%}$ (рис. 53), где $T_{wGB0\%}$ - температура фазового перехода смачивания, ниже которой нет смоченных границ зерен в поликристалле; $T_{wGB100\%}$ - температура фазового перехода смачивания, выше которой все границы зерен смочены в поликристалле. Для малоугловой и большеугловой границы зерен в бикристаллах алюминия кривые зависимости $\theta(T)$ имеют выпуклую форму (рис. 54), а $d\theta/dT$ имеют разрыв при T_w и $\theta \sim ((T - T_w)/T_w)^{1/2}$, что соответствует фазовому переходу I рода (рис. 55). Это было теоретически обосновано в работе [23]. Первая производная по температуре для каждой зависимости $\theta(T)$ (и соответственно, энергия границы зерен) имеет разрыв при T_{w15° и T_{w35° . Для специальной границы определить род фазового перехода смачивания не удалось, т.к. исследуемый для этой границы температурный интервал ограничен.

Однако стоит отметить, что в исследуемой системе Al-Zn могут реализовываться фазовые переходы как I рода, так и II рода. При исследовании фазового перехода смачивания в системе Al-Zn со стороны Zn (рис. 53) [84] было показано, что при смачивании границ зерен в бикристаллах Zn расплавом Al, контактный угол с ростом температуры также уменьшается, достигая $\theta = 0^\circ$ при T_w , но зависимость $\theta(T)$ для изучаемых границ зерен Zn – вогнутая (рис. 56). Поскольку кривые зависимости $\theta(T)$ имеют вогнутую форму, а $d\theta/dT$ непрерывны при T_w и $\theta \sim ((T - T_w)/T_w)^{1/2}$, то это соответствует фазовому переходу II рода (рис. 57). Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены с точки зрения модели, предложенной в работе [85].

Данные исследования показали, что, обладая различной энергией, границы зерен в поликристалле Al “вступают” в процесс смачивания при разных температурах.

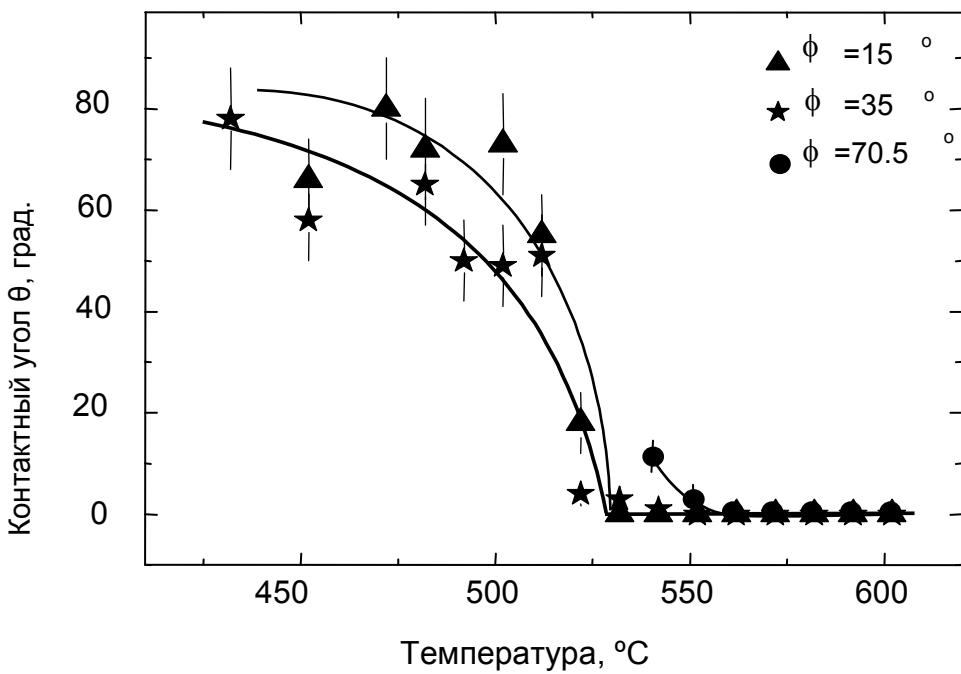


Рис. 54. Температурные зависимости контактного угла θ_{GB} для границ наклона в Al $\phi=15^\circ$, $\phi=35^\circ$, $\phi=70.5^\circ$.

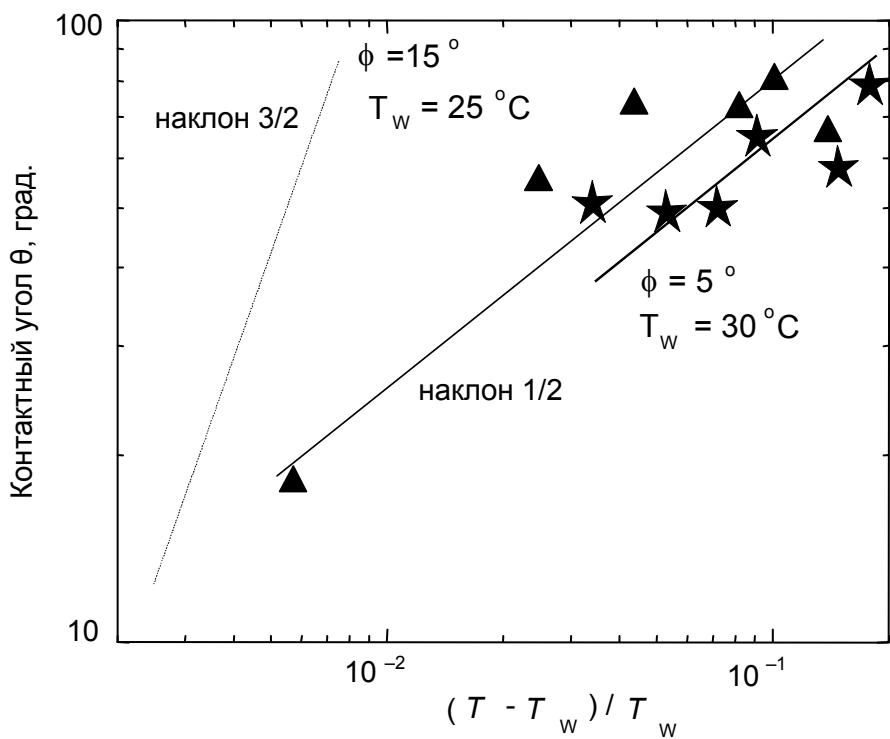


Рис. 55. Температурные зависимости контактного угла θ в Al в скалярных координатах (символы согласуются с символами на рис. 54).

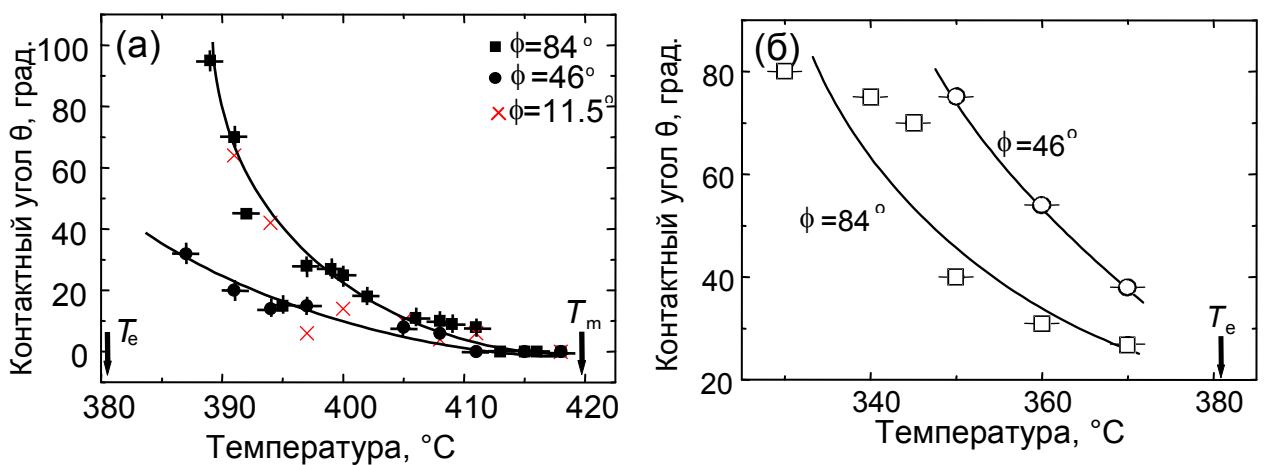


Рис. 56. Температурные зависимости контактного угла θ_{GB} для границ наклона Zn $\phi=84^\circ$, $\phi=46^\circ$: а) в контакте с расплавом Al, б) в контакте с твердым раствором (Al)".

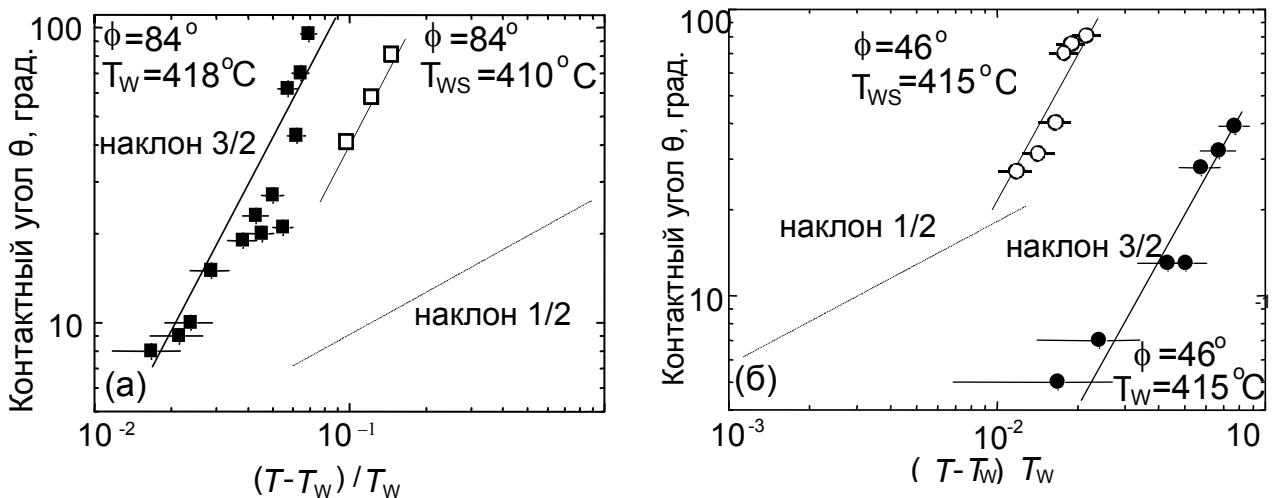


Рис. 57. Температурные зависимости контактного угла θ в Zn в скалярных координатах (символы согласуются с символами на рис. 56): а) в контакте с расплавом Al; б) в контакте с твердым раствором (Al)".

Глава IV. Фазовые переходы смачивания на тройных стыках границ зерен в сплавах Al–Zn и Al–Zn–Mg

В последнее время зернограничные линии фазовых переходов смачивания включены в традиционные объемные фазовые диаграммы некоторых систем. Однако поликристаллы содержат не только плоские дефекты подобно границам зерен и межфазным границам, но также и линейные дефекты, такие как зернограничные тройные стыки, влияние которых на свойства материалов активно обсуждается в последнее десятилетие. Особенно важную роль тройные стыки могут играть в наноструктурных материалах [86], где их доля существенно возрастает по сравнению с обычными поликристаллами. Однако исследований протекания фазовых переходов смачивания в тройных стыках нет. И до сих пор остаются невыясненными самые простые вопросы о смачивании тройных стыков. А именно, может ли температура фазового перехода смачивания тройных стыков T_{wTJ} отличаться от температуры смачивания границ зерен T_{wGB} ? Хотя уже Мак Лин показал, что тройные стыки могут плавиться раньше границ зерен, а границы зерен могут плавиться раньше объемного материала [87], тем не менее, до настоящего времени не было наглядно показано, что тройные стыки становятся полностью смоченными при температуре T_{wTJ} , которая отличается от температуры зернограничного фазового перехода смачивания T_{wGB} . Для экспериментов были выбраны поликристаллические сплавы Al–30 вес.% Zn и Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg. Т.к. во-первых, известно, что зернограничный фазовый переход смачивания имеет место в системах Al–Zn и Al–Mg [глава III]. Во-вторых, система Al–Zn является основой для высокопластичных Al-сплавов серии 7xxx [88].

Рассмотрим границу зерен в двухкомпонентном (или многокомпонентном) сплаве, находящуюся в равновесном контакте с расплавом. Расплав может смочить границу зерен, если энергия границы σ_{GB} ниже, чем энергия межфазной границы твердое/жидкое σ_{SL} , то есть $\sigma_{GB} < 2\sigma_{SL}$. В случае полного смачивания границ зерен, граница может замениться на прослойку жидкой

фазы и две межзеренные границы твердое/жидкое (рис. 58а, б). Теперь рассмотрим стыки трех границ зерен в том же сплаве. Жидкий сплав может смочить и тройной стык. В этом случае треугольная призма, заполненная жидкой фазой, замещает тройной стык (рис. 58в, г). “Звездочка” трех границ зерен (рис. 58г) замещается тремя межфазными границами “твердое/жидкое” (Рис. 58в). В самом простом случае, идеальный симметричный тройной стык с равной σ_{GB} для всех трех границ зерен имеет условие смачивания $\sigma_{GB} < \sqrt{3} \sigma_{SL}$ [87]. Это условие иное (“мягче”), чем для смачивания границ зерен. Смоченный тройной стык рассматривается, как макроскопический объект (в поперечнике, по меньшей мере, несколько микрон) и, следовательно, в первом приближении энергией самого тройного стыка σ_{TJ} можно пренебречь. И σ_{GB} и σ_{SL} уменьшаются с ростом температуры из-за энтропии (рис. 58д). Если температурные зависимости $\sigma_{GB}(T)$ и $2\sigma_{SL}(T)$ пересекаются при T_{wGB} ниже температуры плавления (ликвидуса) T_m , то зернограничный фазовый переход смачивания происходит при T_{wGB} . Ниже T_{wGB} граница зерен может существовать в равновесии со сплавом. Выше T_{wGB} граница зерен должна замениться на прослойку жидкой фазы и не может существовать в равновесии со сплавом. Температурная зависимость $\sqrt{3} \sigma_{SL}(T)$ лежит ниже зависимости $2\sigma_{SL}(T)$ (рис. 58д). Следовательно, $\sqrt{3} \sigma_{SL}(T)$ пересекается с $\sigma_{GB}(T)$ при температуре T_{wTJ} , которая ниже T_{wGB} . В результате, полностью смоченные границы зерен отсутствуют в поликристалле в температурном интервале между T_{wTJ} и T_{wGB} , но существуют полностью смоченные тройные стыки ниже T_{wGB} и выше T_{wTJ} . Подтверждением этой теории стали результаты, полученные в ходе исследования фазового перехода смачивания на поликристаллах сплавов Al–30 вес.% Zn и Al–10 вес.% Zn–4 вес. %.

Количественный анализ фазового перехода смачивания выполнялся следующим образом: каждая граница зерен считалась полностью смоченной только тогда, когда жидкий слой покрывал границу зерен полностью (все три границы зерен на рис. 59h); если подобный слой состоял из отдельных частиц, то граница зерен рассматривалась, как частично смоченная (все три границы

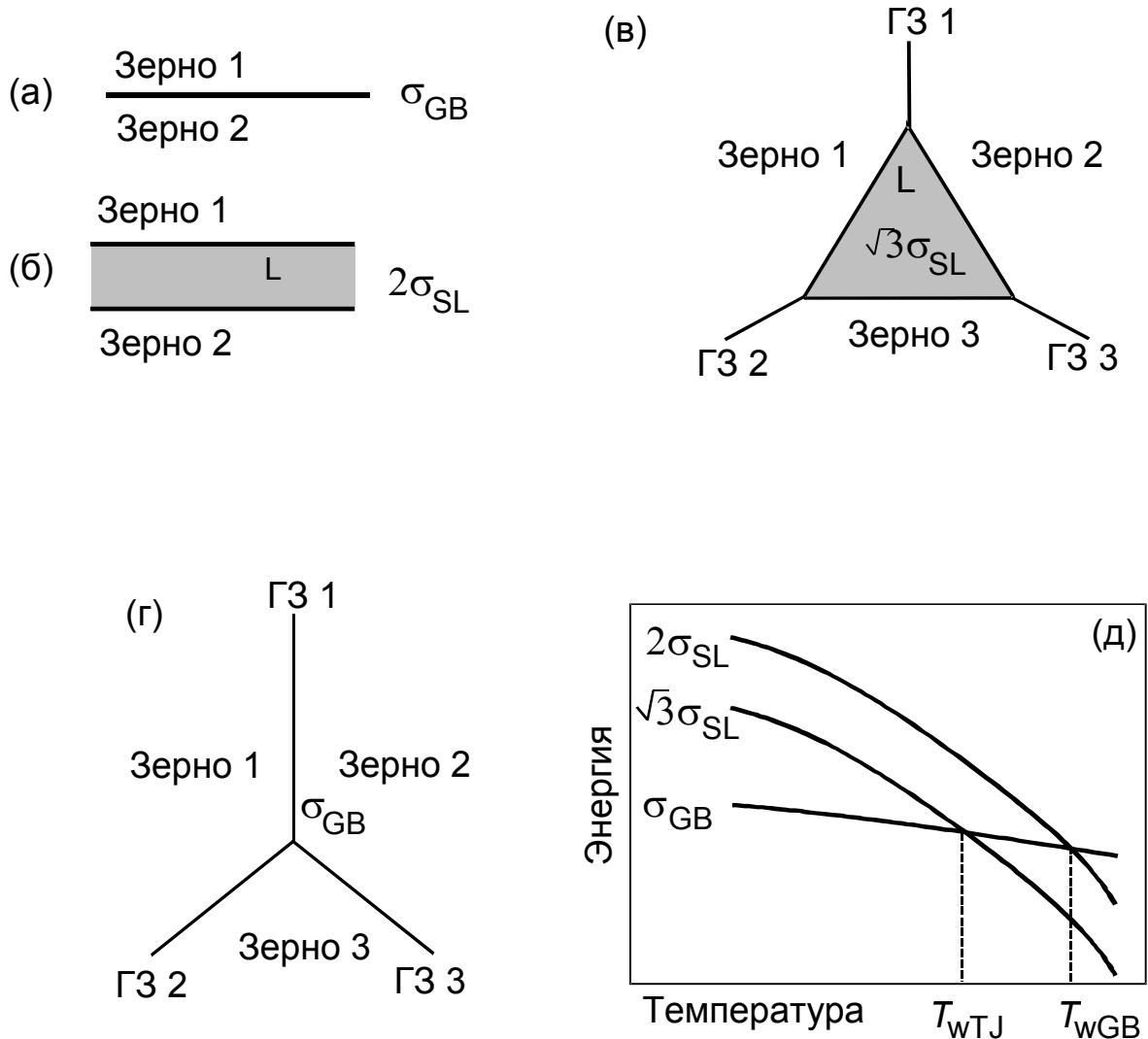


Рис. 58. а) "Сухая" граница зерен с энергией σ_{GB} . б) Полнотью смоченная Г3, замененная на жидкую фазу и две межфазные границы "твёрдое/жидкое" с энергией $2\sigma_{SL}$. в) Зернограничный тройной стык, замененный на жидкокофазный треугольник. г) "Сухой" зернограничный тройной стык. д) Схема температурной зависимости для энергии Г3, энергии ЗГ жидкой прослойки $2\sigma_{SL}$ и энергии межфазной границы "твёрдое/жидкое", окружающей жидккий треугольник в тройном стыке $\sqrt{3}\sigma_{SL}$.

зерен на рис. 59b, d и e). Если жидккая фаза не наблюдалась на границе зерен, то она рассматривалась, как “сухая” (все три границы зерен на рис. 59a).

Тоже самое и с зернограничным тройным стыком. Он рассматривался как смоченный, если “звездочка” жидкой фазы присутствовала в тройном стыке (рис. 59c, d, f, g, h), в противном случае, он считался “сухим” (рис. 59a, e). В результате исследований частично смоченных тройных стыков обнаружить не удалось (схема на рис. 59b). Следовательно, они не брались в расчет. В ходе работы было отдельно подсчитано количество смоченных тройных стыков в контакте с тремя (рис. 59c), двумя (рис. 59f), одной (рис. 59g), или “сухими” (рис. 59h) или частично смоченными границами зерен. Для каждой температуры было проанализировано более 1000 границ зерен и/или тройных стыков. Типичные микроснимки, полученные на СЭМ и оптическом микроскопе показаны на рис. 60. Различные виды смоченных границ зерен и тройных стыков помечены на рис. 60 буквами согласно схеме на рис. 59.

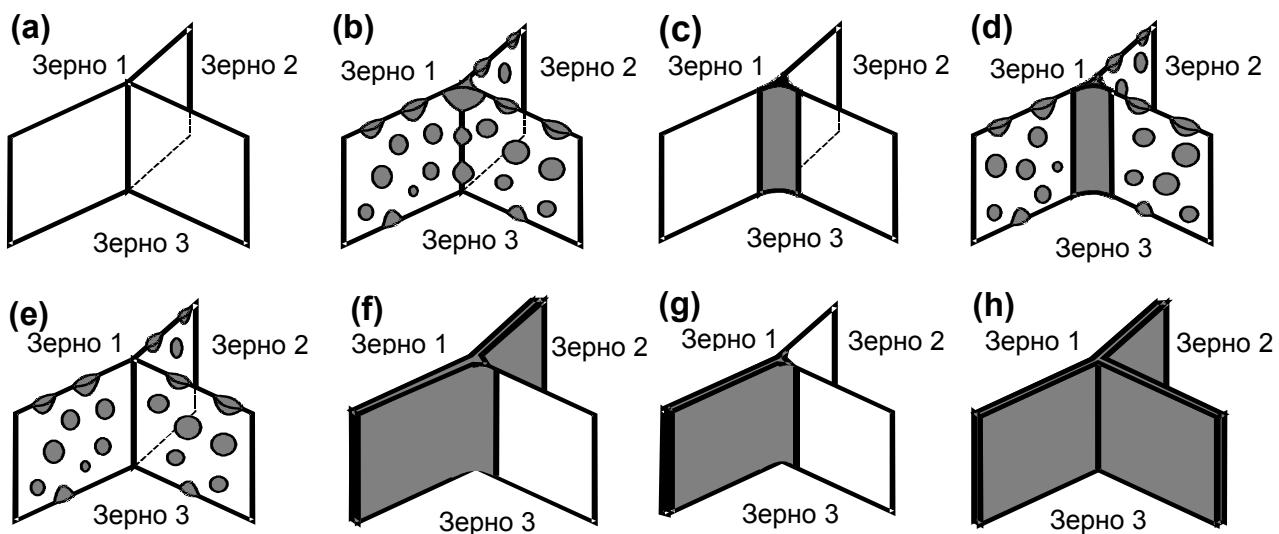


Рис. 59. Схематичное изображение полностью смоченных, частично смоченных и “сухих” границ зерен и тройных стыков.

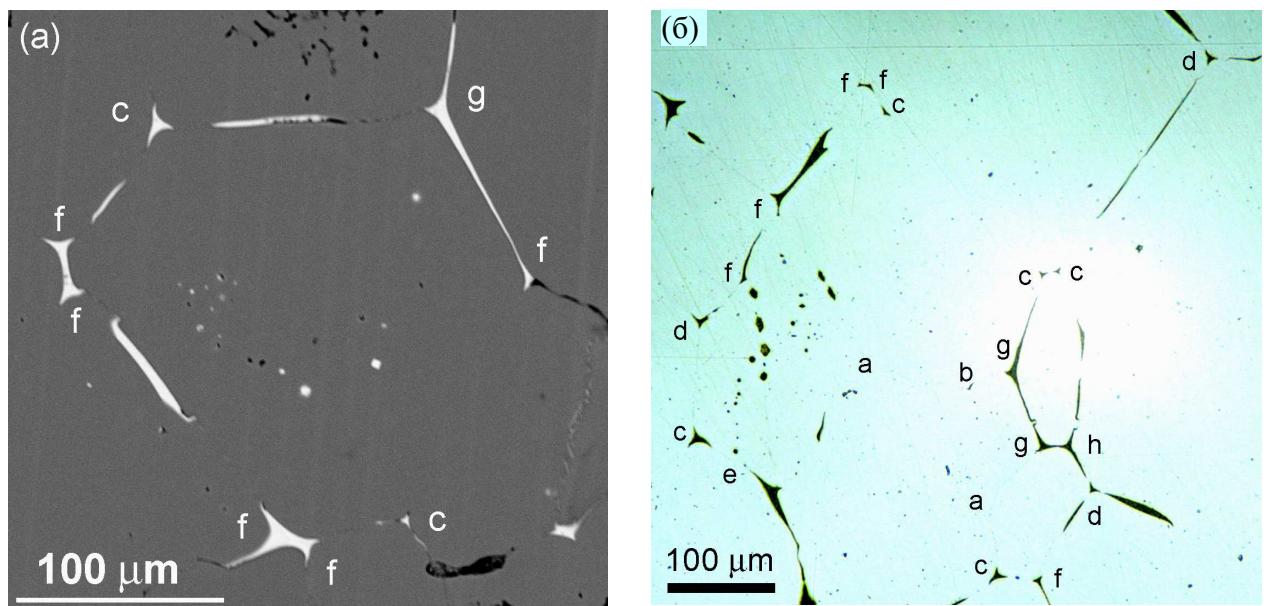


Рис. 60. а) Микроструктура сплава Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg после отжига при 540°C, полученная на СЭМ. Матрица богатая Al выглядит серой, смачивающие прослойки ГЗ и ТС выглядят белыми. б) Микроструктура сплава Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg после отжига при 547°C, полученная на оптическом микроскопе. Матрица богатая Al выглядит белой, смачивающие прослойки ГЗ и ТС выглядят темными. Различные смоченные ГЗ и ТС помечены буквами согласно схеме на рис. 59.

На рис. 61а представлена температурная зависимость доли полностью смоченных, частично смоченных и сухих границ зерен для поликристаллов Al–30 вес.% Zn. Ниже объемного солидуса ($T_s = 536$ °C) жидккая фаза не наблюдалась в системе, а существовали только “сухие” границы зерен. Выше T_s доля абсолютно “сухих” границ зерен непрерывно понижалась с увеличением температуры и становилась равной нулю между 562 и 570 °C. Частично смоченные границы зерен появляются в поликристалле выше T_s , их доля также уменьшается с увеличением температуры. С другой стороны, доля полностью смоченных границ зерен непрерывно увеличивается с увеличением температуры.

На рис. 61б показана температурная зависимость доли полностью смоченных тройных стыков для поликристаллов Al–30 вес.% Zn. Они подразделяются на 4 группы: смоченные тройные стыки в контакте с тремя (смотри схему на рис. 59с), двумя (рис. 59f), одной (рис. 59g) и “сухими” (рис.

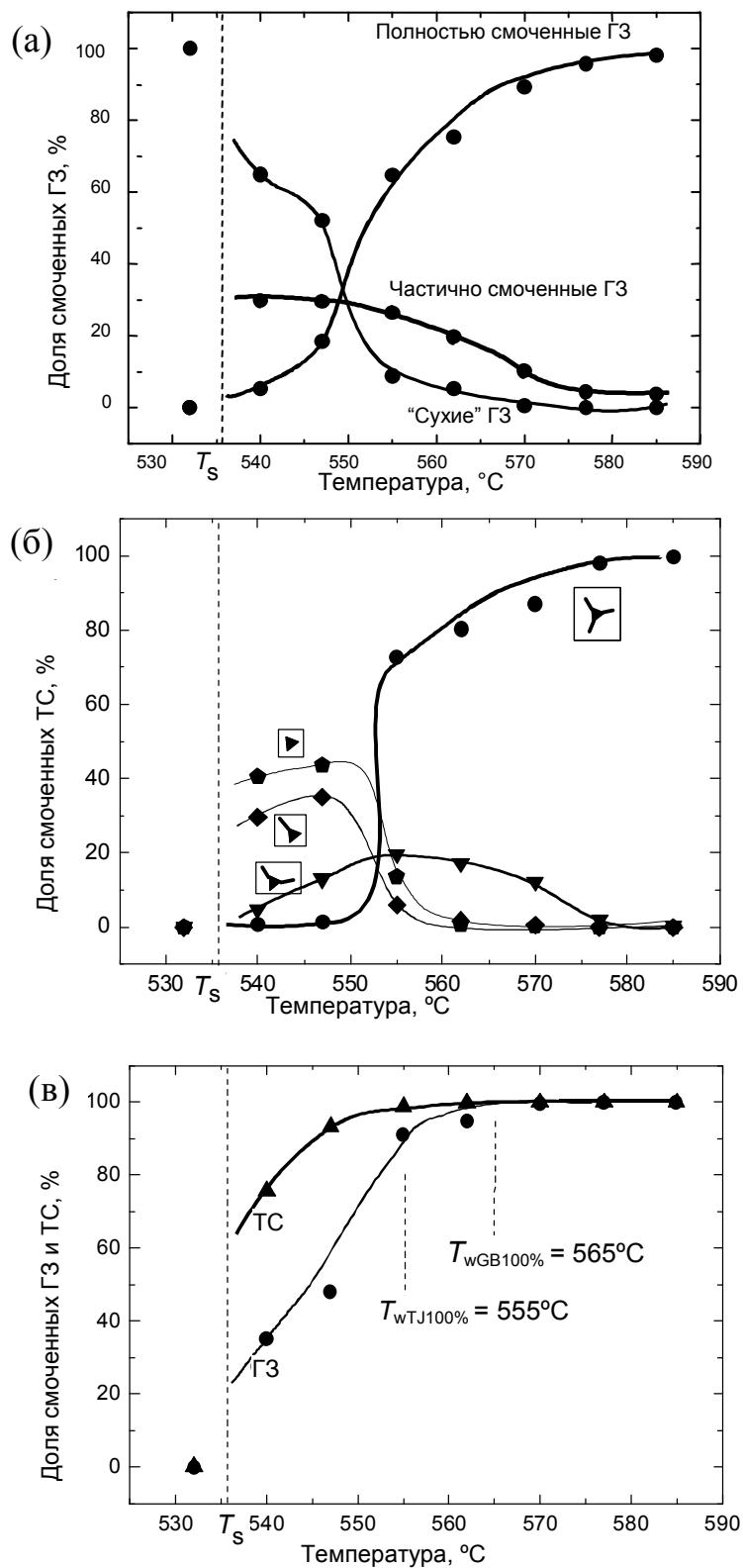


Рис. 61. Поликристаллы Al-30 вес.% Zn. Температурная зависимость доли: а) полностью смоченных, частично смоченных и “сухих” ГЗ; б) полностью смоченные ТС подразделены на 4 группы: смоченные ТС в контакте с тремя полностью и частично смоченными ГЗ (смотри схему на рис. 59h), две смоченные ГЗ (рис. 59g), одна смоченная ГЗ (рис. 59f), или три “сухие” ГЗ (рис. 59e); в) общее число смоченных ГЗ и ТС.

59h) или частично смоченными границами зерен. Ниже объемного солидуса ($T_s = 536^\circ\text{C}$) жидкую фазу отсутствовала в системе, и полностью смоченные тройные стыки также отсутствовали. Выше T_s появились полностью смоченные тройные стыки. Так как при 540°C количество полностью смоченных границ зерен было ниже, то присутствовали тройные стыки, не окруженные с трех сторон границами зерен. Доля “одиночных” смоченных тройных стыков и тройных стыков, находящихся в контакте с одной смоченной границе зерен, была максимальной при 547°C , при дальнейшем увеличении температуры они исчезали из поликристаллов. С другой стороны, доля тройных стыков в контакте с двумя и тремя смоченными границами зерен увеличивалась с увеличением температуры. Однако количество тройных стыков в контакте с двумя смоченными границами зерен достигает максимума (около 20%) при 555°C . При более высокой температуре количество таких тройных стыков также уменьшается, а остаются только тройные стыки в контакте с тремя смоченными границами зерен.

На рис. 61в показана температурная зависимость доли смоченных границ зерен и тройных стыков в сравнении (показана сумма всех классов смоченных границ зерен и тройных стыков, соответственно). Видно, что доля смоченных тройных стыков всегда выше, чем смоченных границ зерен. В результате, температура фазового перехода для границ зерен $T_{\text{wGB}100\%} = 565^\circ\text{C}$.

По полученным данным, на объемной фазовой диаграмме системы Al–Zn были построены коноды фазового перехода смачивания границ зерен и тройных стыков (рис. 62). Разница температур составила 10°C .

На рис. 63а показана температурная зависимость доли полностью смоченных, частично смоченных и сухих границ зерен для поликристаллов Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg. Ниже объемного солидуса ($T_s = 492^\circ\text{C}$) жидкую фазу отсутствует в системе, а существуют только сухие границы зерен. Выше T_s доля полностью сухих границ зерен непрерывно уменьшается с ростом температуры и становится равной нулю при 585°C . Частично смоченные границы зерен появляются в поликристалле выше T_s . Их доля сначала увеличивается и

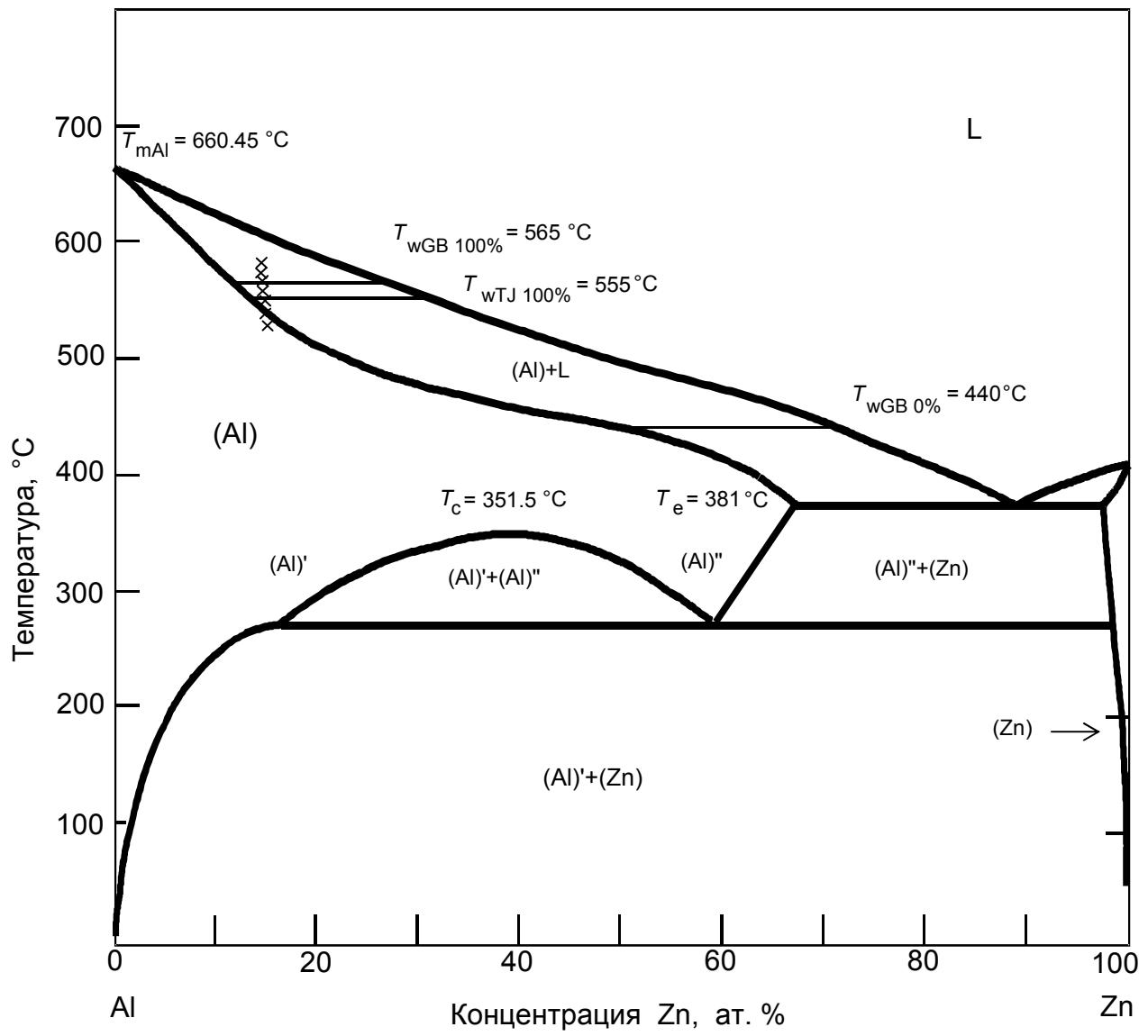


Рис. 62. Часть фазовой диаграммы Al-Zn. Толстые сплошные линии обозначают объемное фазовое равновесие [89]. Крестиками показаны экспериментальные точки.

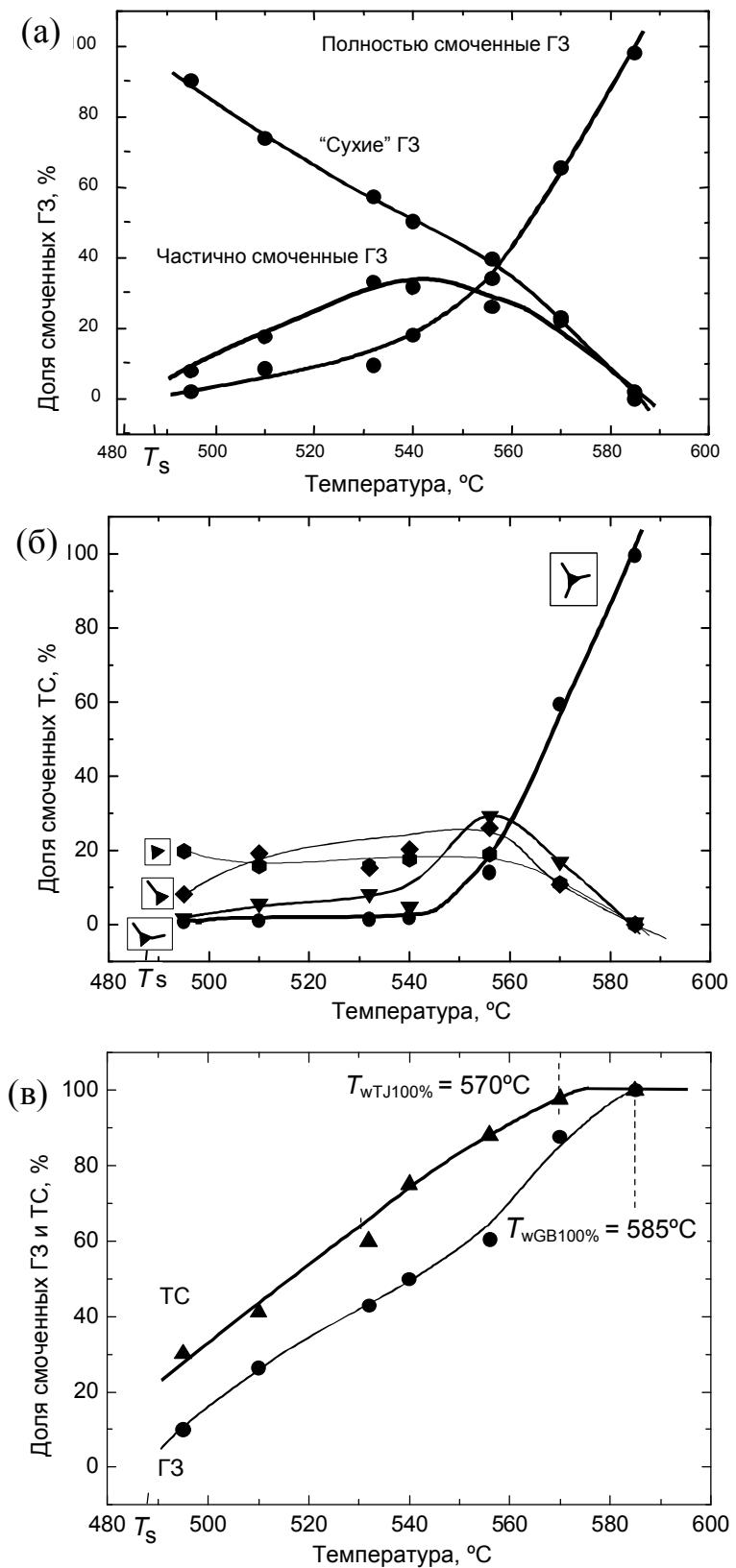


Рис. 63. Поликристаллы Al-10 вес.% Zn-4 вес.% Mg. Температурная зависимость доли: а) полностью смоченных, частично смоченных или “сухих” ГЗ; б) полностью смоченные ТС разделенные на 4 группы: смоченные ТС в контакте с тремя полностью или частично смоченными ГЗ (смотри схему на рис. 58з), двумя смоченными ГЗ (рис. 58г), одной смоченной ГЗ (рис. 58ф), или тремя “сухими” ГЗ (рис. 58е); в) общее число смоченных ГЗ и ТС.

достигает максимума при 540°C, а затем уменьшается с ростом температуры, становясь равной нулю при 585°C. С другой стороны, доля полностью смоченных границ зерен непрерывно увеличивается с ростом температуры.

На рис. 63б показана температурная зависимость доли полностью смоченных тройных стыков для поликристаллов Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg. Аналогично с рис. 61б, они также разделены на 4 группы. Ниже объемного солидуса ($T_s = 492$ °C) жидкая фаза отсутствует в системе, и полностью смоченные тройные стыки также отсутствуют. Выше T_s появились полностью смоченные тройные стыки. Ниже 540°C не было видно тройных стыков, окруженных смоченными границами зерен. Доля “одиночных” смоченных тройных стыков и тройных стыков в контакте с одной или двумя смоченными границами зерен была максимальна при 557°C. При дальнейшем увеличении температуры они пропадали из поликристалла. С другой стороны, доля тройных стыков в контакте с тремя смоченными границами зерен увеличивалась с увеличением температуры, достигая 100% при 585°C.

На рис. 63в сравниваются температурные зависимости доли смоченных границ зерен и тройных стыков (здесь представлена сумма всех видов смоченных границ зерен и тройных стыков, соответственно). Можно видеть, что доля смоченных тройных стыков всегда выше доли смоченных границ зерен. В результате, фазовый переход смачивания для тройных стыков происходит при температуре $T_{wTJ100\%} = 570$ °C, которая ниже чем температура фазового перехода смачивания для границ зерен $T_{wGB100\%} = 585$ °C.

По полученным данным, на объемной фазовой диаграмме системы Al–Zn–Mg были построены коноды фазового перехода смачивания границ зерен и тройных стыков (рис. 64). Разница температур составила 15°C.

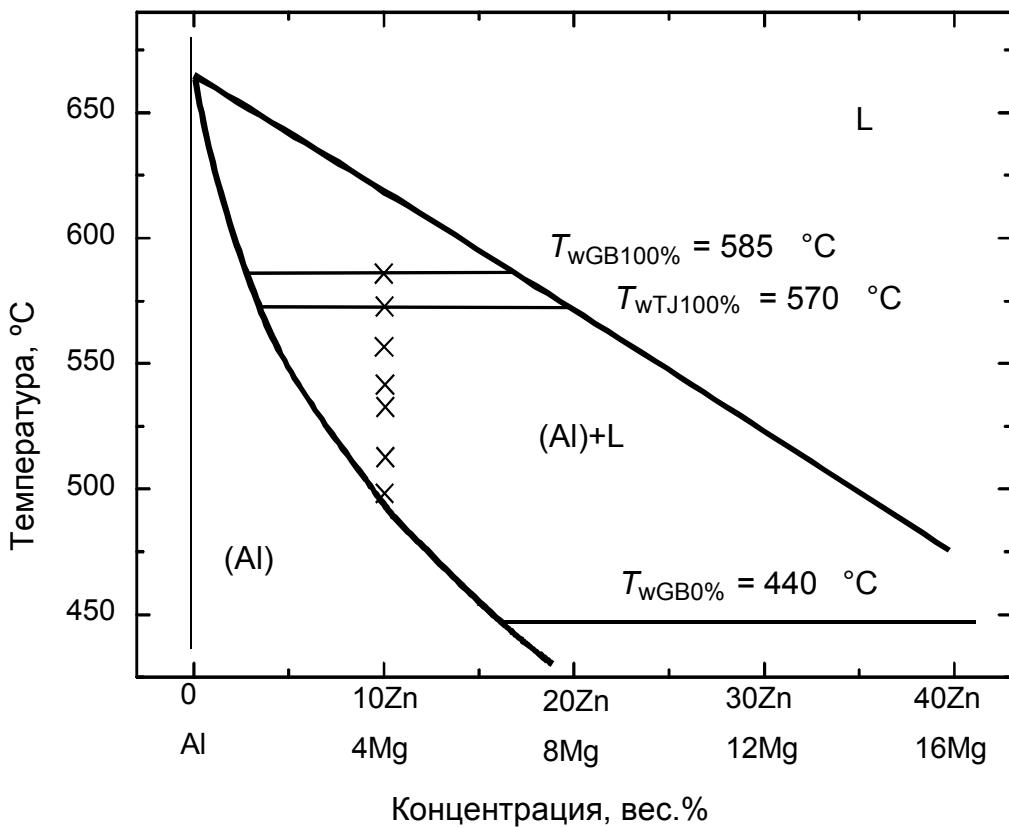


Рис. 64. Сечение объемной фазовой диаграммы Al–Zn–Mg. Толстые сплошные линии обозначают объемное фазовое равновесие. Линии солидуса и ликвидуса получены в [49] интерполяцией линий солидуса и ликвидуса для двухкомпонентных фазовых диаграмм Al–Zn и Al–Mg в [62]. Тонкие сплошные линии в области (Al) + L – коноды фазового перехода смачивания ГЗ и ТС, полученные экспериментально в данной работе. Они соответствуют максимальным температурам фазового перехода смачивания ГЗ $T_{wGB100\%}$ и ТС $T_{wTJ100\%}$. Крестиками показаны экспериментальные точки.

Таким образом, разница $(T_{wGB} - T_{wTJ}) = 10^\circ\text{C}$ для сплава Al–30 вес.% Zn и для сплава Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg составляет $(T_{wGB} - T_{wTJ}) = 15^\circ\text{C}$. Кинетика проникновения жидкой фазы различна для границ зерен и тройных стыков. Она рассматривалась в системах Al–Sn и Cu–Bi, где при температурах выше T_{wGB} сплав, богатый Sn или Bi, проникает вдоль границ зерен в Al и Cu глубже, чем вдоль границ зерен [90, 91].

Глава V. Построение линии зернограничного солидуса в сплавах на основе алюминия

5.1. Исследование структуры и свойств сплавов на основе алюминия, полученных методом кручения под высоким давлением

В последнее время получение материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой является одним из новых и перспективных путей создания материалов с улучшенными свойствами [92]. Обладая, например, повышенной по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами прочностью, они способны сохранять высокий уровень пластичности. Среди способов получения УМЗ материалов выделяются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование и кручение под высоким давлением [82]. По сравнению с обычно используемыми технологиями деформационной обработки материалов (прокатка, экструзия) методы ИПД позволяют получать объемные наноструктурные материалы, которые невозможно изготовить путем обычной термомеханической обработки. В качестве примеров можно привести получение пересыщенных твердых растворов в сплавах Al–Fe [93], разупорядочение или даже аморфизацию интерметаллидов [94]. Однако до сих пор не до конца выяснен ряд вопросов о роли процессов, сопровождающих ИПД, в частности диффузии. Поскольку в результате больших пластических деформаций в материале образуется множество дефектов, можно сделать предположение, что даже при невысоких температурах одновременно с деформацией могут проходить процессы возврата.

Для исследования структуры и свойств материалов после воздействия ИПД (кручение под высоким давлением) были выбраны сплавы на основе Al: Al–Zn, Al–Mg, Al–Zn–Mg (гл. II, стр. 55). Этот выбор обоснован в первую очередь широким технологическим использованием этих сплавов.

На основе данных рентгеноструктурного анализа было показано, что в структуре всех сплавов: Al–Zn (с содержанием второго компонента 10, 20 и 30

вес.%), Al–Mg (с содержанием второго компонента 5 и 10 вес.%) и Al–10 вес.% Zn–5 вес.%Mg, Al–5 вес.% Zn–2 вес.%Mg присутствует твердый раствор на основе алюминия. При этом сплавы Al–Zn являются двухфазными: в них присутствует фаза (Zn) и твердый раствор на основе Al. В сплавах же Al–Mg и Al–Zn–Mg других фаз, кроме (Al), методом рентгеноструктурного анализа обнаружено не было, что может свидетельствовать об их малой объемной доле. Для изучаемых сплавов была определена зависимость параметра решетки твердого раствора (Al) от содержания легирующего элемента в состоянии до и после деформации. В табл. 4 и 5 представлены результаты измерений для изучаемых сплавов в зависимости от числа оборотов пуансона, то есть степени деформации. В системе Al–Zn в исходном состоянии (до деформации) параметр решетки твердого раствора непрерывно уменьшается с ростом содержания Zn в сплаве. Деформация приводит к увеличению параметра решетки (Al) по сравнению с исходным состоянием. Он практически не зависит от содержания Zn в сплаве и близок к параметру решетки чистого алюминия.

Таблица 4. Зависимость параметра решетки a (нм) твердого раствора (Al) от концентрации легирующих элементов в сплавах Al–Zn до и после деформации.

Состав		Al–Zn		
		10% Zn	20% Zn	30% Zn
Исходное состояние		0.40468	0.40448	0.40444
Деформированное состояние	N=0.5			0.40494
	N=1			0.40496
	N=2			0.40495
	N=5	0.40495	0.40496	0.40495

Таблица 5. Зависимость параметра решетки a (нм) твердого раствора (Al) от концентрации легирующих элементов в сплавах Al–Mg и Al–Zn–Mg до и после деформации.

Состав		Al–Mg		Al–Mg–Zn	
		5% Mg	10% Mg	5% Zn–2% Mg	10% Zn–4% Mg
Исходное состояние		0.40780	0.40911	0.40578	0.40625
Деформированное состояние	N=5	0.40716	0.40890	0.40556	0.40606

Аналогичные результаты для сплавов, содержащих Mg, показывают, что в результате деформации параметр решетки (Al) в них уменьшается, также приближаясь к параметру чистого Al, однако это изменение не столь значительно, как в случае сплавов Al–Zn.

Основываясь на полученных результатах о параметре решетки (Al) и опубликованных в литературе данных [95], мы смогли оценить содержания Zn и Mg в твердом растворе (Al). Для недеформированных сплавов с 10, 20 и 30 вес.% Zn оно соответствует 6, 12 и 15 вес.% Zn в твердом растворе. Для сплавов с 5 и 10 вес.% Mg в том же состоянии, содержание Mg в твердом растворе близко к 4 и 8 % соответственно. Содержание Zn в (Al) в сплавах Al–Zn в результате деформации резко падает и не превышает 1%. В двух других группах сплавов содержание легирующих элементов в (Al) также уменьшается, но, как уже отмечалось, не столь значительно. Согласно данным о фазовом равновесии для сплавов Al–Zn и Al–Mg, растворимость Zn и Mg в Al при комнатной температуре не превышает 1% [61]. Иными словами, твердый раствор (Al) в исходных сплавах находится в пересыщенном состоянии. Воздействие деформации приводит систему в состояние, более близкое к термодинамическому равновесию, чем то, в котором находился исходный материал. Данные для сплавов Al–30 вес.% Zn (см. табл. 4) с разной степенью деформации говорят о том, что эта система достигает состояния равновесия

довольно быстро: уже при $N = 0.5$ наблюдается практически полный распад пересыщенного твердого раствора.

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют, что в результате деформации зеренная структура сплавов значительно изменяется. На рис. 65 представлена структура сплава Al–10 вес.% Zn после деформации при $N = 5$. В структуре присутствуют зерна двух фаз: (Al) с размером ~ 600 нм (до деформации – 500 мкм) и (Zn) с размером ~ 200 нм (до деформации – 3–5 мкм). Зерна (Al) – равноосные с хорошо различимыми контурами экстинкции и низкой для столь большой деформации плотностью дислокаций $\sim 10^{12}$ м $^{-2}$. Подобная структура характерна скорее для режимов горячей деформации, в то время как температура обработки изучаемых образцов не поднималась выше 50°C.

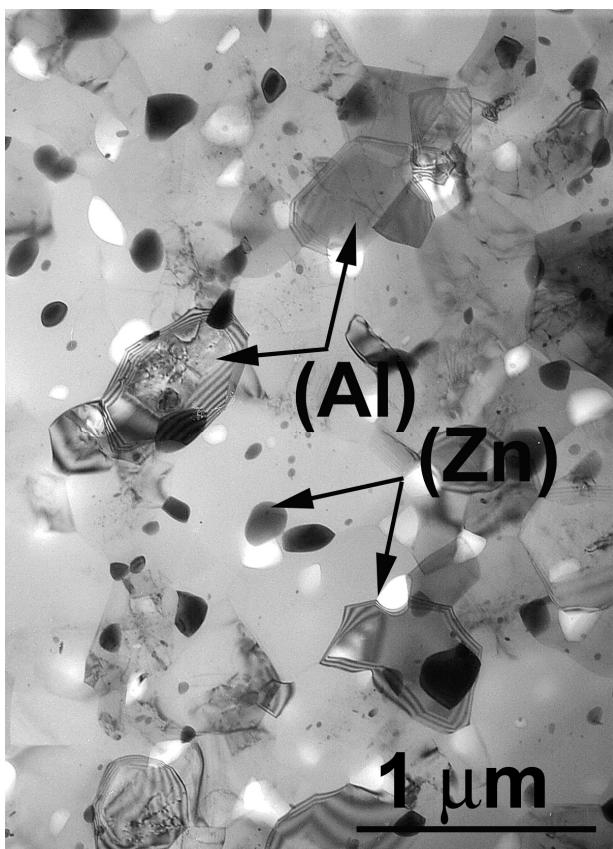


Рис. 65. Микроструктура сплава Al–10 вес.% Zn после интенсивной пластической деформации, стрелками показаны зерна (Al) и (Zn).

В сплавах Al–Mg и Al–Zn–Mg деформация приводит к формированию довольно схожей по виду структуры (рис. 66 и 67, соответственно). Средний размер зерна в сплавах Al–Mg составляет 150 и 90 нм для 5 и 10 вес.% Mg; для сплавов Al–Zn–Mg величина зерна равна соответственно 150 и 120 нм (до деформации – 500 мкм). Структура сплавов характеризуется высокой плотностью дислокаций ($>10^{14}$ м⁻²). В соответствии с данными электронной дифракции в структуре сплавов как в исходном, так и в деформированном состоянии содержатся интерметаллидные фазы: для системы Al–Mg – это β -фаза (Al_3Mg_2), для Al–Zn–Mg – τ -фаза [$\text{Mg}_{32}(\text{ZnAl})_{49}$]. В деформированных образцах частицы этих фаз, размер которых составляет около 10 нм, равномерно распределены по объему материала.

Таким образом, в результате деформации изучаемых сплавов было обнаружено: 1) измельчение их зеренной структуры и 2) распад пересыщенного твердого раствора (Al). Для (Al), обогащенного Zn, распад проходит полностью с образованием фаз, соответствующих равновесию при комнатной температуре. Зоны Гинье–Престона (I, II рода), а также фазы α'_R и α'_m , последовательно появляющиеся при медленном распаде пересыщенных твердых растворов [96], не наблюдались в наших образцах.

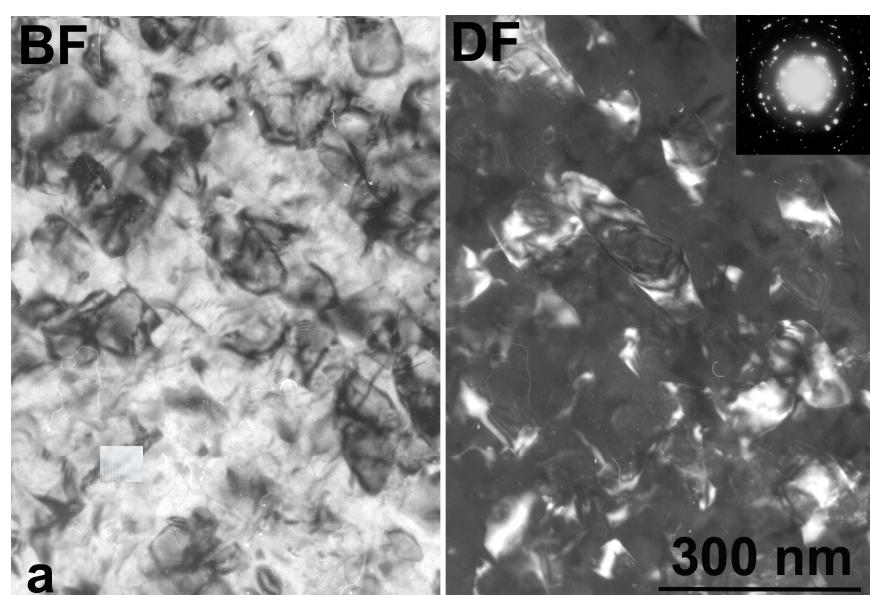


Рис. 66. Микроструктура деформированного сплава Al–5 вес.% Mg, снятого в светлом и темном поле, соответственно.

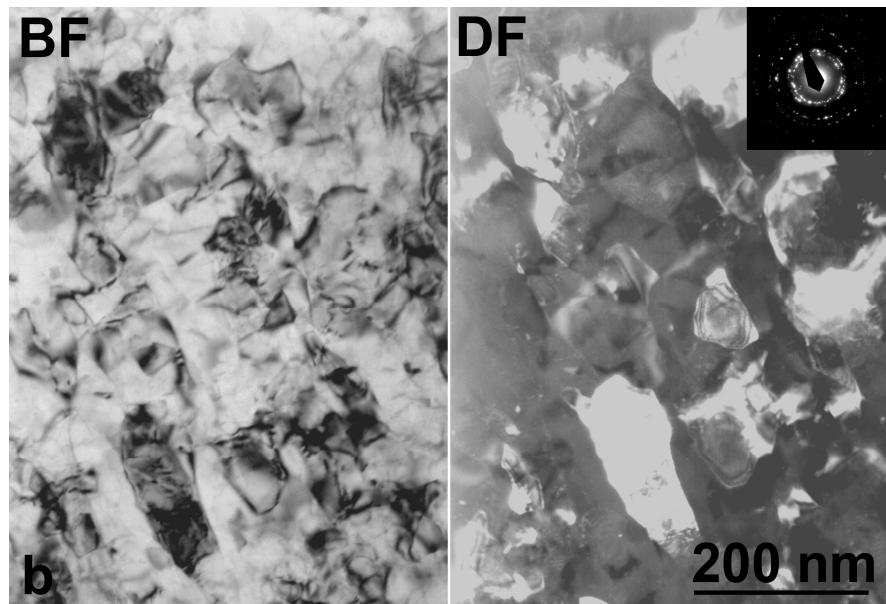


Рис. 67. Микроструктура деформированного сплава Al–5 вес.% Zn–2 вес.% Mg, снятого в светлом и темном поле, соответственно.

Для (Al), содержащего Mg, распад пересыщенного твердого раствора также наблюдался, хотя и был выражен слабее. Иными словами, ИПД привела к формированию фазового состояния, которое является более близким к термодинамически равновесному, чем исходное недеформированное состояние.

Наблюдаемый распад, очевидно, контролируется диффузионными механизмами, а именно объемной диффузией и диффузией по границам зерен. Попытаемся оценить вклад этих механизмов в процесс распада пересыщенного твердого раствора, основываясь на полученных структурных данных. Полагая диффузионный путь равным 500 нм (средний размер зерна) и учитывая время процесса деформации (300 с), получим величину коэффициента объемной диффузии равной $D(300 \text{ K}) \approx 4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2\text{c}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$. Имеющиеся в литературе данные по объемной диффузии Zn в Al дают $D(300 \text{ K}) \approx 1.0 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2\text{c}^{-1}$ [97]. Для диффузии Mg в монокристаллах Al $D(300 \text{ K}) \approx 1.7 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2\text{c}^{-1}$ [98]. Видно, что оба значения на 8–9 порядков ниже, чем дает оценка из нашего эксперимента. Таким образом, можно сделать вывод, что объемная диффузия не может обеспечить распада пересыщенного твердого раствора при деформации.

Распад твердого раствора (Al) может контролироваться также зернограничной диффузией атомов Zn и Mg вдоль границ зерен. Действительно, принимая во внимание, что примеси в растворе располагаются вдоль линий дислокаций, образовавшихся при деформации, а процесс перераспределения дислокаций является одним из способов формирования новых границ зерен, то эти границы будут значительно обогащены Zn и Mg. Зернограничная диффузия характеризуется так называемым тройным произведением $sD_b\delta$ (s – коэффициент сегрегации, D_b – коэффициент зернограничной диффузии, δ – ширина границы). Экспериментальное определение D_b довольно затруднительно, и существует всего несколько прямых измерений этой величины. Однако расчеты показывают, что отношение $D_b/D \sim 102$ [99]. С учетом этого, и полагая $\delta = 0.5$ нм и $s = 1$, получаем оценку для коэффициента зернограничной диффузии $sD_b\delta = 2 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3\text{с}^{-1}$. Экстраполяция данных на $T = 300$ К дает $sD_b\delta = 3 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3\text{с}^{-1}$ для Zn и $5 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3\text{с}^{-1}$ для Mg. Видно, что для Zn разница между литературными данными и нашими оценками уже значительно меньше по сравнению со случаем объемной диффузии. Тем не менее, зернограничной диффузии все еще недостаточно для осуществления распада пересыщенного твердого раствора.

Необходимо также учесть влияние еще двух факторов на процессы диффузии, проходящие при пластической деформации материала: появившихся неравновесных вакансий и повышенного давления. Эти факторы действуют в противоположных направлениях: избыточные вакансы ускоряют диффузию, а приложенное давление замедляет ее. Наблюдения *in-situ* за образованием вакансий при деформации меди [100] и золота [101] в колонне электронного микроскопа показали, что концентрация избыточных вакансий при степени деформации $\epsilon \approx 1$ может достигать значений $10^{-5}\text{--}10^{-4}$, что сопоставимо с концентрацией вакансий в точке плавления. Таким образом, в нашем случае ($\epsilon \approx 6$) следует ожидать, что степень пересыщения материала вакансиями может быть весьма значительной. Второй фактор связан с зависимостью коэффициента диффузии от приложенного гидростатического давления. В

условиях используемой схемы деформации давление, действующее на образец не гидростатическое. При внешнем давлении 5 ГПа соответствующая компонента шарового тензора деформации составит ~ 1.7 ГПа. Согласно [102] такое гидростатическое давление приведет к уменьшению коэффициента диффузии не более чем на порядок.

Исходя из вышеизложенного, а также, учитывая полученные нами экспериментальные данные, можно сделать вывод, что наиболее вероятным механизмом распада пересыщенного твердого раствора при деформации сплавов Al–Zn является зернограничная диффузия, ускоренная потоком неравновесных вакансий. Аналогичное поведение наблюдается у сплавов Al–Mg и Al–Zn–Mg, однако в тех же условиях деформации процесс в них идет намного медленнее. Причиной этому может быть более низкая величина коэффициента зернограничной диффузии Mg (на 4 порядка меньше, чем у Zn).

5.2. Исследование фазового перехода смачивания методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Исследование фазового перехода смачивания с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии проводилось на двухкомпонентных сплавах системы Al–Zn с различным размером зерен. Поскольку в материалах с ультрамелким размером зерна после интенсивной пластической деформации доля границ зерен и тройных стыков значительно выше, чем в крупнокристаллических поликристаллах. Следует ожидать, что количество выделившейся зернограничной фазы будет значительно выше для материала с мелким размером зерна.

На рис. 68 показано темнопольное изображение, полученное в просвечивающем электронном микроскопе, для сплава Al–24 вес.% Zn после кручения под высоким давлением. Образцы всех изучаемых сплавов Al–Zn после кручения под высоким давлением имеют две фазы, и в структуре наблюдаются два типа зерен (рис. 68). Существуют зерна твердого раствора

(Al) с размером 1 мкм (до кручения под высоким давлением - 500 мкм), и зернами чистого Zn или твердого раствора на основе (Zn), размер которых примерно 200 нм (до кручения под высоким давлением - 3–5 мкм). Зерна (Al) выглядят серыми, а зерна Zn – черными (рис. 68). Это было определено с помощью измерений локальной концентрации. Зерна (Al) почти свободны от Zn. Содержание Zn в зернах (Al) после кручения под высоким давлением составляет примерно 0.2 вес.%. Это значение соответствует равновесному пределу растворимости Zn в Al при комнатной температуре [103].

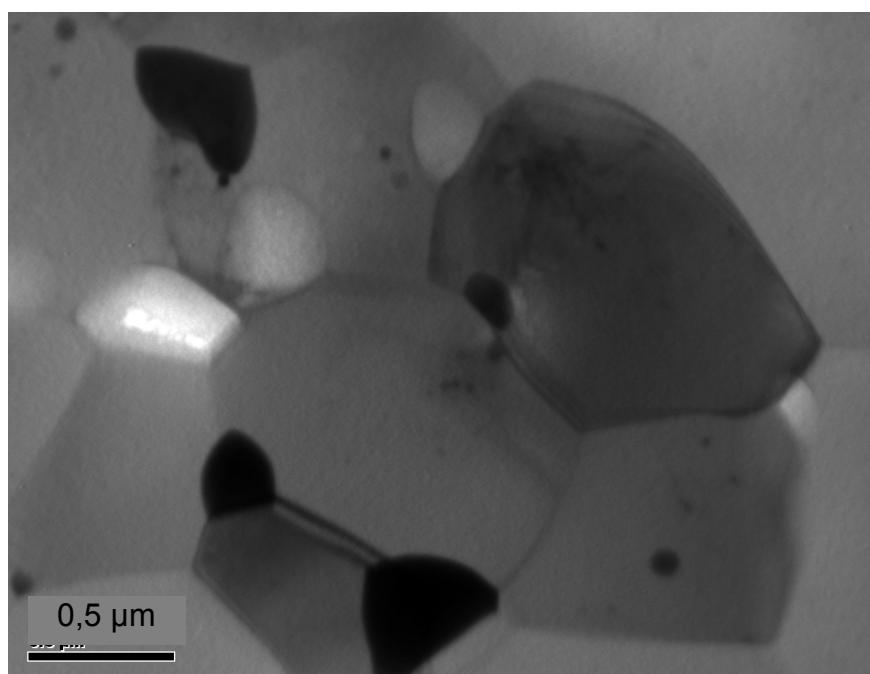


Рис. 68. Темнопольное изображение структуры сплава Al–24 вес.% Zn, полученное в ПЭМ.

На рис. 69 показаны кривые ДСК (зависимости теплового потока от температуры) для образцов Al–17.5 вес.% Zn, нагретых от 20 до 300°C. Температура 300°C выше, чем температура монотектоидного превращения в системе Al–Zn. При 300°C все изучаемые сплавы в однофазной области фазовой диаграммы Al–Zn являются твердыми растворами на основе (Al) [103]. Нанокристаллические образцы нагревались в том же температурном интервале, что и крупнокристаллические с двумя различными скоростями,

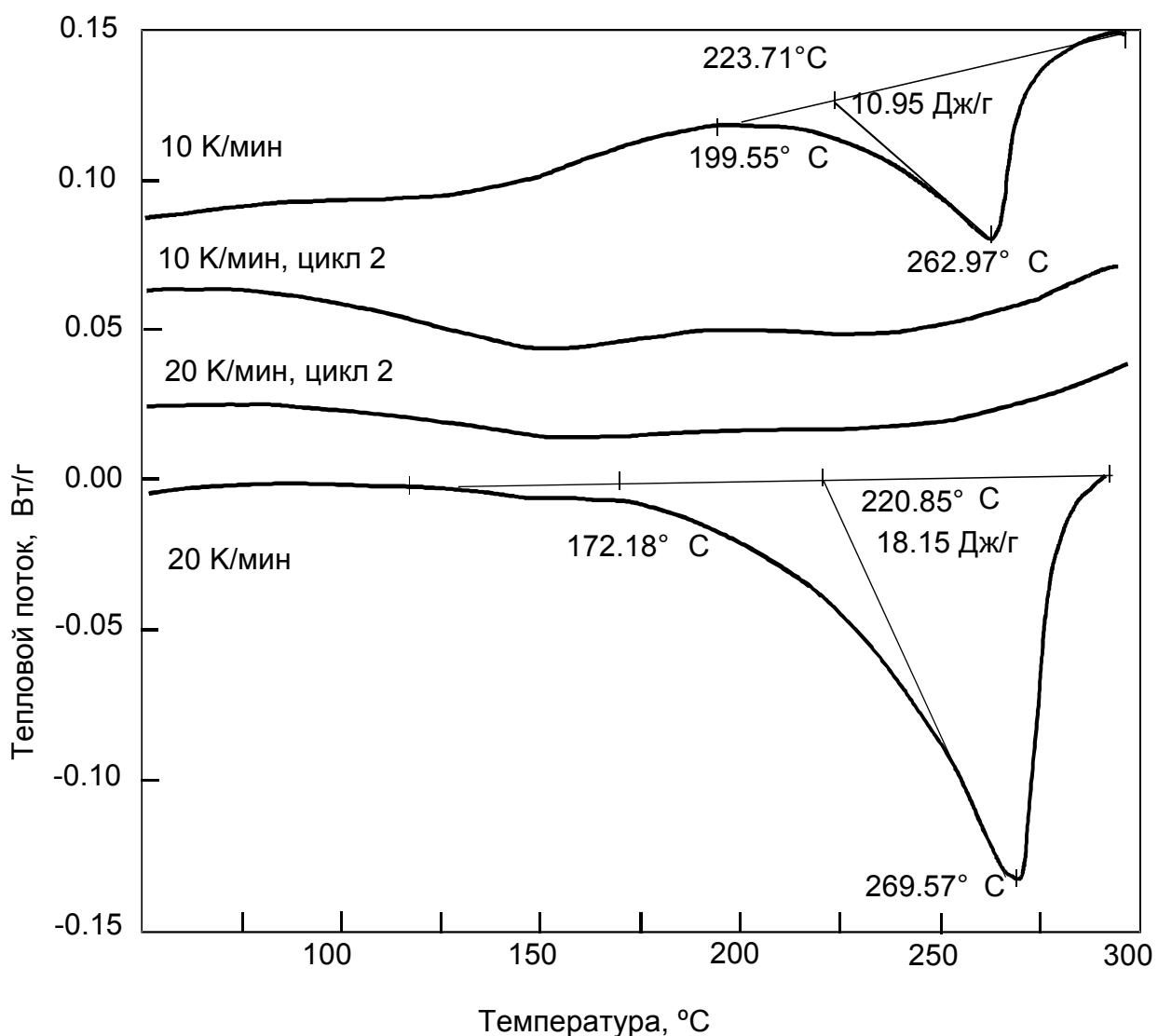


Рис. 69. Температурная зависимость теплового потока (кривая ДСК) для образцов Al-17.5 вес.% Zn. Образцы после кручения под высоким давлением были нагреты со скоростью 10 К/мин (верхняя кривая) и 20 К/мин (нижняя кривая). После этих измерений, те же самые образцы охлаждались и затем снова нагревались со скоростью, что и в первом цикле (две кривые между верхней и нижней кривыми, второй цикл).

а именно 10 К/мин и 20 К/мин. При более низкой скорости нагревания 10 К/мин (верхняя кривая) виден только глубокий минимум при 263°C. При 20 К/мин (нижняя кривая) этот минимум сдвигается по направлению к 270°C. При повторном нагреве образцов (после первого цикла) с той же скоростью, другие минимумы не обнаружены (рис. 69, две кривые посередине; второй цикл), потому что твердый раствор (Al) почти полностью образовался во время первого цикла нагрева. Обе кривые второго цикла на рис. 69 слегка вогнуты. Это может быть связано с тем, что присутствует некая неоднородность распределения Zn в (Al) по образцу.

На рис. 70 показано темнопольное изображение микроструктуры сплава Al–24 вес.% Zn после нагрева в дифференциальном сканирующем калориметре с 20 до 300°C, полученного в ПЭМ. Размер зерна (Al) увеличивается с 1 мкм (до нагрева) примерно до 10–30 мкм (после нагрева) при температуре 300°C. Зерна Zn исчезают. Измерения локальной концентрации зерен показали, что частицы Zn полностью растворяются в зернах (Al). Однако Zn не всегда равномерно распределен в (Al). Концентрация Zn в (Al) выше на границах зерен, чем в объеме зерна.

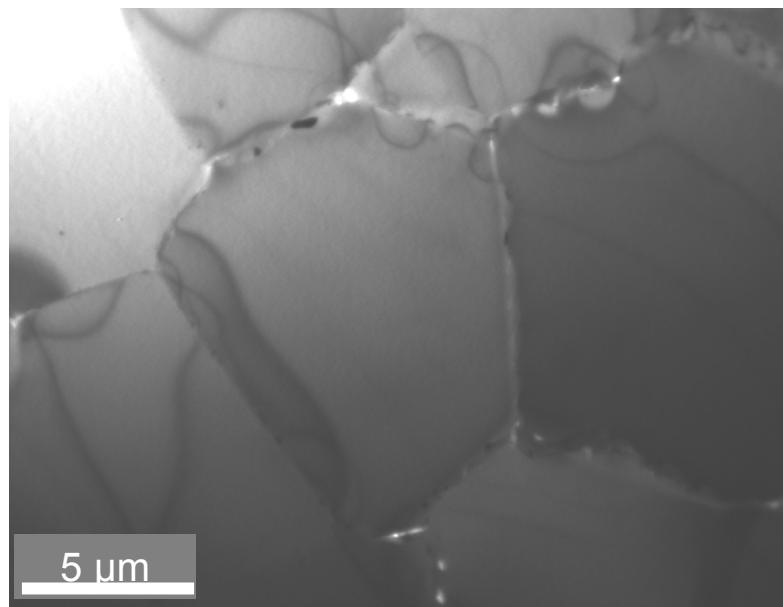


Рис. 70. Темнопольное изображение структуры сплава Al–24 вес.% Zn после первого цикла на ДСК, полученного в ПЭМ.

Результаты ПЭМ исследований хорошо согласуются с исследованиями [105–106], где в литых сплавах Al–Zn около половины Zn находилось в пересыщенном твердом растворе (Al).

На рис. 71 показаны кривые ДСК для образцов Al–Zn с содержанием второго компонента 10, 16, и 24 вес.%, нагретые от 20 до 670°C со скоростью 20 К/мин. На рисунке приведена только высокотемпературная часть кривой от 570 до 670°C. Для сплавов Al–16 вес.% Zn и Al–24 вес.% Zn приведены кривые ДСК исходных образцов до и после кручения под высоким давлением. Для данных сплавов температура 570°C соответствует однофазной области твердого раствора (Al) фазовой диаграммы Al–Zn, т.е. ниже точки солидуса [103]. Температура 670°C находится выше точки ликвидуса, т.е. в однофазной области L фазовой диаграммы Al–Zn. Плавление образца происходит между температурами солидуса и ликвидуса [104]. Положение ярко выраженного минимума соответствует окончанию плавления, то есть температуре ликвидуса. Измеренные положения минимумов (рис. 71) для всех образцов хорошо согласуются с литературными данными для ликвидуса на объемной фазовой диаграмме Al–Zn (рис. 72, [61]).

На рис. 72 показана высокотемпературная область объемной фазовой диаграммы Al–Zn вблизи точки плавления Al [61]. Толстые линии соответствуют ликвидусу и солидусу для алюминиевых сплавов в объеме. Пустые кружки на рис. 71 и 72 соответствуют положению минимумов кривых ДСК. Минимальные температуры для образцов, полученных кручением под высоким давлением, совпадают с температурами для недеформированных образцов.

По касательной к кривой ДСК была определена температура солидуса в низкотемпературной области плавления (слабо выраженный минимум). Она определяется точкой пересечения с базовой линией. Такие точки пересечения отмечены на рис. 71 и 72 пустыми квадратами (деформированные образцы) и пустыми треугольниками (недеформированные образцы). Данные температуры для деформированных и недеформированных сплавов близки друг к другу.

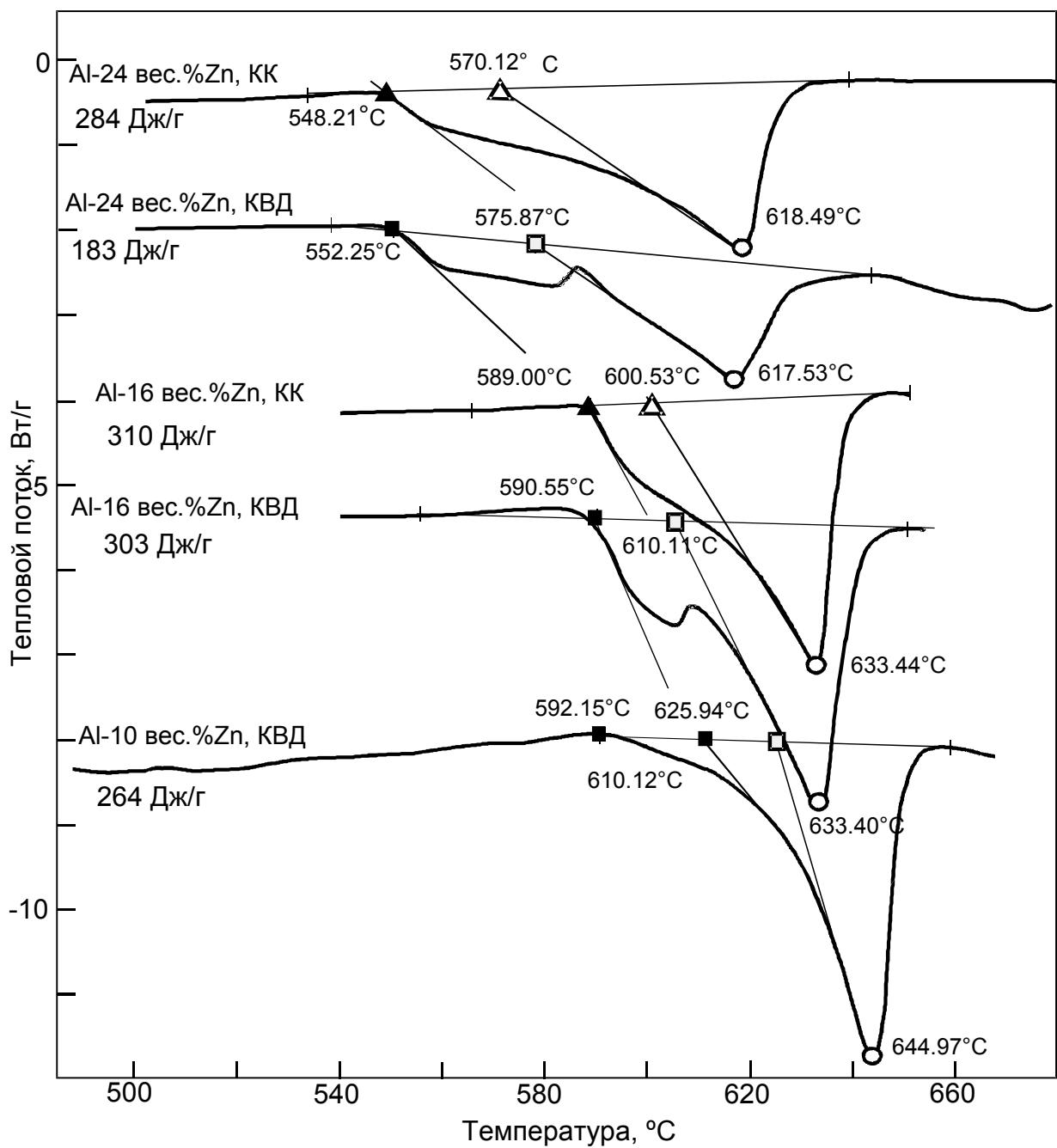


Рис. 71. Температурная зависимость теплового потока (кривые ДСК) для сплавов Al с различной весовой концентрацией Zn. ○ – температура ликвидуса, △ – объемный солидус для недеформированных сплавов, □ – объемный солидус для деформированных сплавов, ■ – зернограничный солидус для недеформированных сплавов, ▲ – зернограничный солидус для деформированных сплавов. Расшифровка к надписям: КК – крупнокристаллические образцы, КВД – образцы, деформированные кручением под высоким давлением.

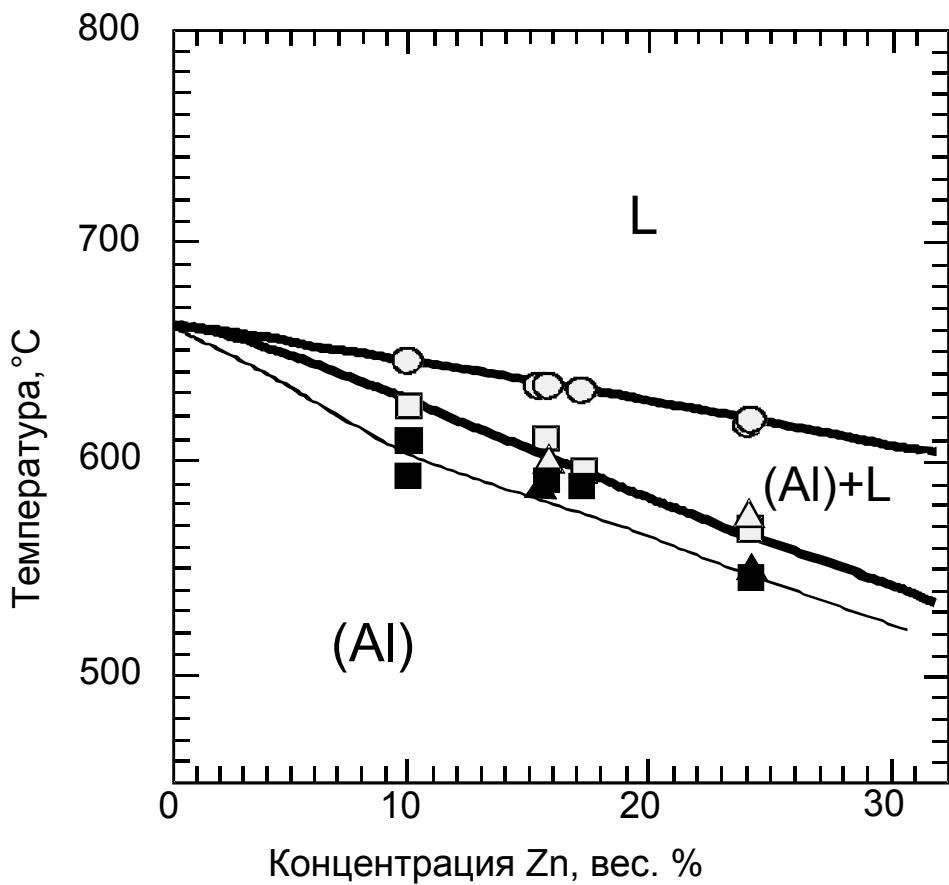


Рис. 72. Часть фазовой диаграммы Al–Zn. Толстые линии соответствуют объемному солидусу и ликвидусу [61]. Тонкие линии соответствуют зернограничному солидусу. Экспериментальные точки соответствуют точкам на рис. 4. O – температура ликвидуса, Δ – объемный солидус для недеформированных сплавов, \square – объемный солидус для деформированных сплавов, \blacktriangle – зернограничный солидус для недеформированных сплавов, \blacksquare – зернограничный солидус для деформированных сплавов

Эти температуры хорошо согласуются со значениями на линии солидуса объемной фазовой диаграммы Al–Zn (рис. 72). В стандартном случае [104], левая область минимума ДСК продолжается вдоль касательной почти до точки пересечения с основной линией. Линия ДСК отклоняется от касательной, и на кривых ДСК появляется второй, менее выраженный минимум для нанокристаллических сплавов Al–16 вес.% Zn и Al–24 вес.% Zn, деформированных кручением под высоким давлением. Эти “плечики” располагаются левее от главного минимума ДСК и определяют второй минимум и слабый эффект плавления в образцах. Вероятно, этот второй минимум является продолжением второй касательной при низких температурах

по сравнению с “главной” касательной. Точки пересечения вторых касательных с основной линией обозначаются на рис. 71 и 72 заполненными квадратами (для деформированных образцов) и заполненными треугольниками (для недеформированных образцов). Полученные таким образом температуры лежат на 10–25°C ниже линии объемного солидуса (рис. 72).

Длительный отжиг литых сплавов между 200 и 280°C позволяет изучить морфологию частиц Zn. На рис. 73 показана микроструктура сплава Al – 30 вес.% Zn, отожженного при 200°C в течение 4000 часов, полученная с помощью СЭМ. Частицы белого цвета соответствуют выделениям Zn, а матрица (Al) примерно с 13 вес.% растворенного цинка выглядит черной. Хорошо различимы два вида частиц Zn: (1) линзочки размером 2–10 мкм, упорядоченные в цепочки и (2) маленькие круглые частицы размером меньше 1 мкм, упорядоченные в зернах матрицы.

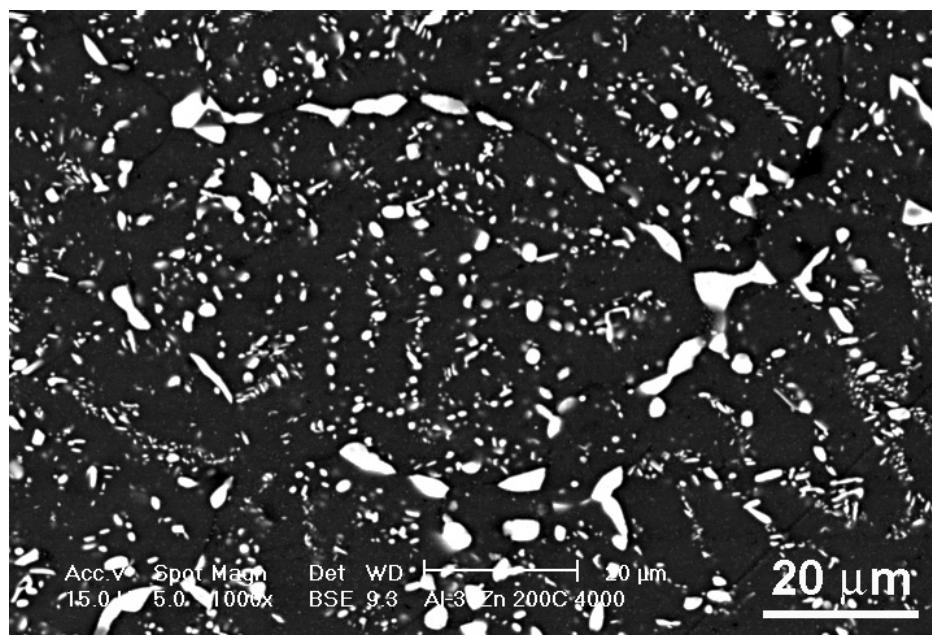


Рис. 73. Микроструктура сплава Al–24 вес.% Zn, отожженного при 200°C в течение 4000 часов, полученная с помощью СЭМ. Белые области соответствуют включениям Zn. Окружаемое черное поле соответствует твердому раствору. На снимке можно видеть два вида включений Zn: 1) частицы в виде линзочек размером 2–10 мкм, выстроенных в цепочки и 2) маленькие круглые частицы размером 1 мкм, образующие стенки.

Карта распределения ориентаций для этого образца (рис. 74) содержит информацию об ориентации и разориентации соседних зерен в соответствии с цветом, в которые они окрашены. На рисунке отчетливо видны высокоугловые границы (с разориентацией соседних зерен более 10°). Включения Zn окрашены в белый цвет. На рисунке видно, что большие частицы Zn выстраиваются вдоль высокоугловых границ зерен, в цепочки маленьких частиц расположены внутри зерен. Карта распределения зерен по ориентациям позволяет понять, что цепочки маленьких, круглых включений соответствуют малоугловым границам зерен (с разориентацией от 2 до 5°). Можно оценить средний контактный угол между линзочками Zn и границами зерен (Al)/(Al). Он равен примерно 60° . С увеличением температуры до 270°C средний контактный угол уменьшается до 30° (эта температура чуть ниже температуры монотектоидного превращения 277°C), но не достигает нуля.

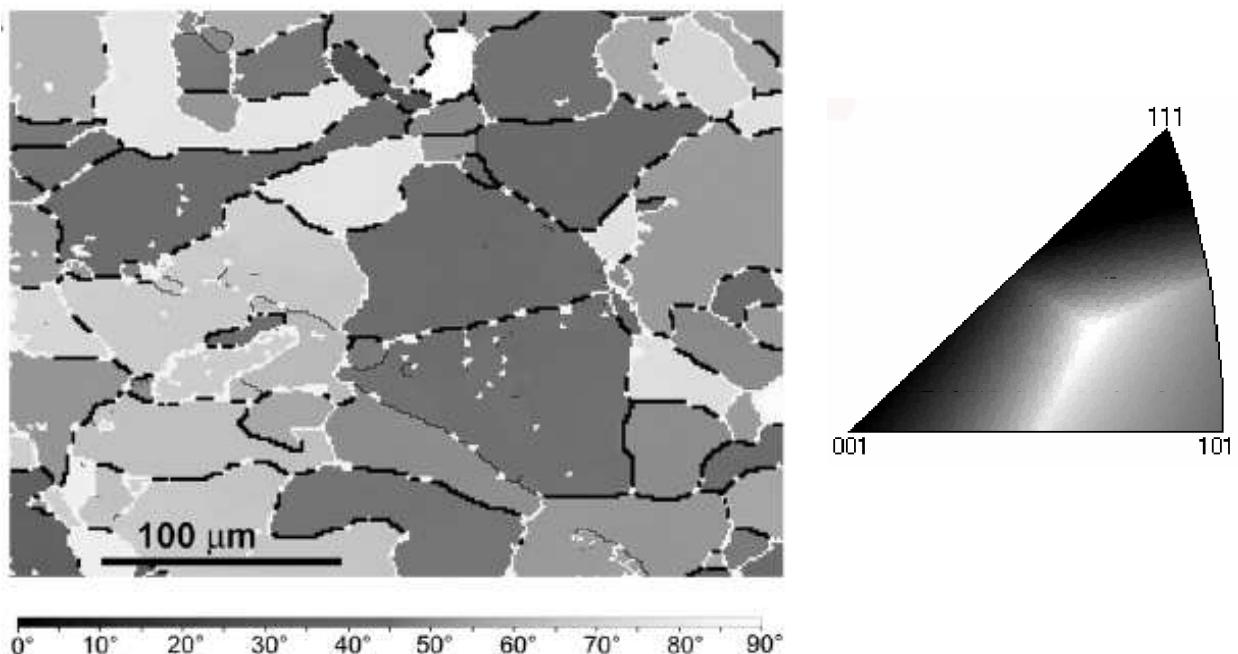


Рис. 74. Карта распределения зерен по ориентациям для сплава Al–24 вес.% Zn отожженного при 200°C в течение 4000 часов. Светлые частицы соответствуют выделениям Zn. Ориентация зерен показана разным цветом. Высокоугловые границы зерен (с разориентацией углов выше 10°) сильно отличаются по контрасту. Цепочки маленьких, круглых выделений Zn совпадают с малоугловыми границами зерен (с разориентацией углов от 2 до 5°).

Заметим, что равновесные процессы, такие как выделение частиц во время распада твердого раствора или огрубления эвтектических пластинок, происходят в системе Al–Zn путем миграции границ зерен между колониями мелких ламелл (Al)⁺Zn и пересыщенной матрицей, или между областями мелких ламелл и крупных ламелл [104]. Этот процесс контролируется зернограничной диффузией.

Кривые ДСК, полученные для сплавов на основе Al, в большинстве опубликованных работ обычно заканчиваются ниже температуры плавления [107–112]. Начало плавления видно только на кривых ДСК, полученных с помощью равноканального углового прессования сплавов Al-7034 и Al-2024 в работах [103]. Тепловой эффект плавления в изучаемых сплавах находится в интервале между 183 и 310 Дж г⁻¹ (рис. 71). Это примерно в 10–20 раз выше, относительно небольшого теплового эффекта при распаде Zn в матрице (Al) (рис. 69) и примерно на 40% ниже теплового эффекта при плавлении чистого Al (399.9 ± 1.3 Дж г⁻¹ [113] и 401.3 ± 1.6 Дж г⁻¹ [114]). Полученные данные близки к теплоте плавления сплава Al–34 вес.% Mg–6 вес.% Zn [115]. В недавно изученном сплаве Al–34 вес.% Mg–6 вес.% Zn теплота плавления составила 329 Дж г⁻¹. Однако она уменьшается до 292 Дж г⁻¹ после многочисленных повторных циклов “плавление–затвердевание” [115].

Плавление в изучаемых сплавах Al–Zn проходит в два этапа (рис. 71). Небольшой дополнительный эндотермический пик наблюдается при температурах чуть ниже главного эндотермического пика плавления. Он становится менее выраженным с ростом размера зерна. Тепловой эффект этого процесса может составлять примерно 15–25% от полного теплового эффекта плавления. Это явление можно объяснить с помощью существования линии зернограничного солидуса [107].

В системе Al–Zn, согласно данным, полученным с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, линия зернограничного солидуса проходит ниже линии объемного солидуса на 10–15°C. При этом на границах зерен вероятнее всего происходит образование фазы, присутствие

которой связано с тем, что в материале прошел зернограничный фазовый переход смачивания. Такая метастабильная фаза, богатая Zn, наблюдалась нами с помощью ПЭМ на границах зерен и в тройных стыках между линиями объемного и зернограничного солидусов.

5.3 Наблюдение зернограничных фаз в сплавах Al–Zn с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии

Кан первый теоретически предсказал, что внутренняя граница раздела может содержать тонкие устойчивые прослойки второй фазы, которая неустойчива в объеме [116]. Тонкие прослойки, так называемой “зернограничной фазы”, наблюдали позже множество раз, например, в многокомпонентных оксидах [117], нитриде кремния [118], нанокристаллических материалах Nd–Fe–B, Fe–Cu–Nb–Si–B и Fe–Zr–Cu–B [119]. Тем не менее, природа зернограничных прослоек и термодинамические условия для их формирования во многих случаях остаются неизвестными. Поэтому условия образования и структура зернограничных фаз неизменно вызывают интерес исследователей и технологов.

Образование термодинамических устойчивых прослоек второй фазы на границе зерен может быть как благоприятным (например, в материалах получаемых жидкофазным спеканием), так и неблагоприятным (например, при коррозии или охрупчивании). Система Cu–Bi хороший пример систем с нежелательными хрупкими прослойками на границе зерен [120]. Смачивание границ зерен в Cu жидкой фазой, богатой Bi, создает условия для существования 2–4 монослоев зернограничной фазы в области твердого раствора на фазовой диаграмме Cu–Bi [120]. Толщина границ зерен, богатых Bi, позволяет измерить концентрацию на границах зерен с помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на поверхности излома после разрушения поликристалла в вакуумной камере ОЭС-спектрометра. В результате в области твердого раствора образуются линии зернограничного солидуса [120].

Многослойную адсорбцию галлия наблюдали с помощью ПЭМ на границах зерен в Al [121]. Пересечение линии зернограничного солидуса сопровождается также скачкообразным непрерывным изменением диффузионной проницаемости [120], энергии [122], подвижности границ зерен [123] и удельного сопротивления поликристалла [124]. Измерения *in-situ* четко демонстрируют наличие жидкокапельной фазы на границе зерен между границей и линией объемного солидуса на фазовой диаграмме [125]. Диффузионные измерения показали, что не все границы зерен содержат 2–4 монослоя жидкокапельной фазы. Некоторые границы остаются “чистыми”, когда остальные границы содержат жидкокапельную зернограничную фазу.

Просвечивающая электронная микроскопия сплавов Cu–Bi также позволила определить наличие Bi на границах зерен Cu после закалки [126]. Однако, многослойную адсорбцию висмута на границах не удалось наблюдать с помощью ПЭМ. В меди с прослойками висмута это связано скорее всего с тем, что большинство границ слишком хрупкие, и только границы зерен с монослойной адсорбцией (наблюдаются также в поликристаллах Cu–Bi, они имеют низкий коэффициент диффузии [125]) могут оставаться в образцах после их подготовки к просвечивающей электронной микроскопии.

Условия существования равновесной зернограничной фазы в однофазной области объемной фазовой диаграммы в сильной степени зависят от условий для зернограничных переходов смачивания в двухфазных областях объемной фазовой диаграммы. Проанализируем условия для протекания фазового перехода смачивания в однофазной области. Рассмотрим контактный угол θ между материалом с границами зерен и жидкой фазой. Когда энергия границы зерен σ_{GB} ниже, чем $2\sigma_{SL}$ (см. рис. 5в), где σ_{SL} это энергия межфазной границы жидкой и твердой фаз, граница зерен не смочена и $\theta > 0^\circ$ (область 1 на фазовой диаграмме Al–Zn на рис. 75). Но если $\sigma_{GB} \geq 2\sigma_{SL}$, то граница зерен смочена и контактный угол $\theta = 0^\circ$ (область 2). $2\sigma_{SL}$ сильнее понижается с ростом температуры, чем σ_{GB} .

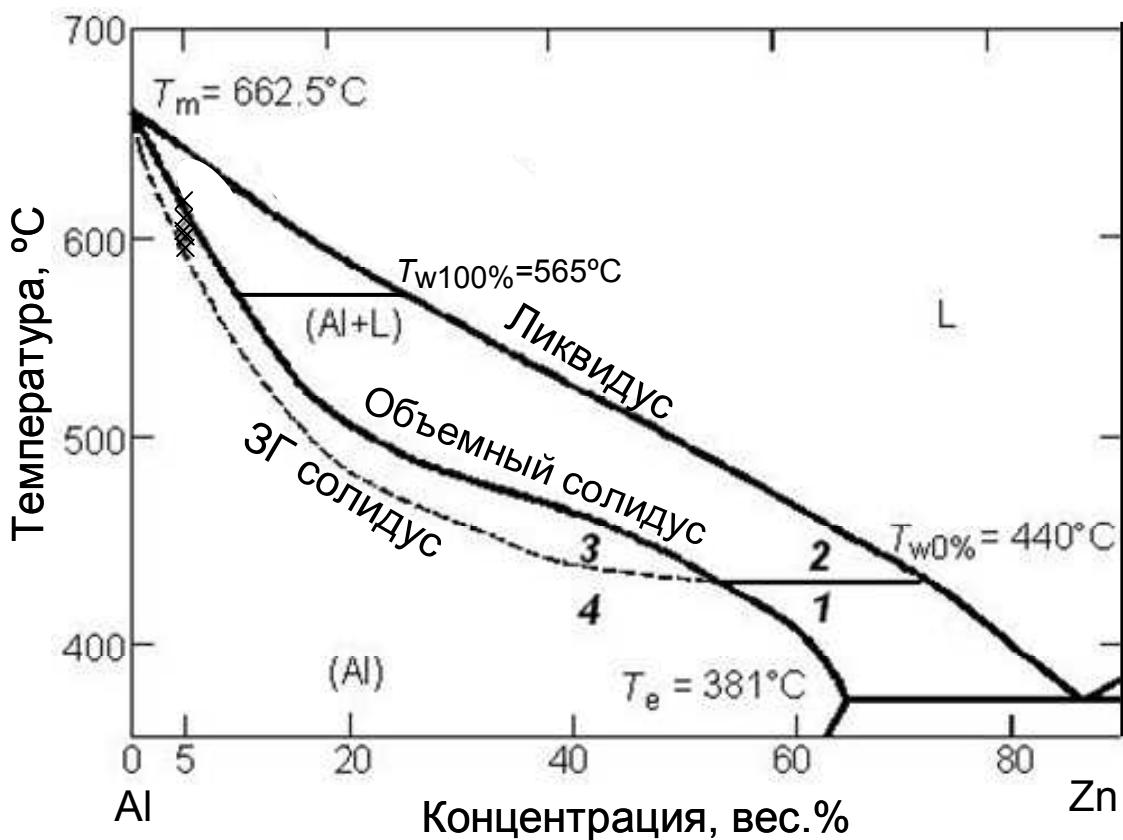


Рис. 75. Область, богатая алюминием, на фазовой диаграмме Al-Zn. Толстые линии обозначают линии объемного фазового равновесия. (Al) - это однофазная область, где существуют только твердые растворы на основе (Al). L - это однофазная область расплавленной фазы. В двухфазной области (Al)+L существуют твердый раствор на основе Al и расплав. Тонкие линии в области (Al)+L - это коноды ЗГ фазового перехода смачивания. Ниже $T_{w0\%} = 440^\circ\text{C}$ в поликристалле (Al) существуют не смоченные ГЗ (область 1). Выше $T_{w0\%}$ некоторые ГЗ смочены (область 2). Выше $T_{w100\%} = 565^\circ\text{C}$ все высокоугловые ГЗ (Al) смочены расплавом, насыщенным Zn (область 2). При $T_{w50\%} = 530^\circ\text{C}$ около половины ГЗ (Al) смочены. Тонкая пунктирная линия обозначает гипотетическую ЗГ линию солидуса. Она начинается в точке пересечения коноды ЗГ смачивания при $T_{w0\%}$ и линии объемного солидуса. Она заканчивается в точке плавления Al вместе с линией объемного солидуса. Между объемным солидусом и ЗГ солидусом ГЗ содержат тонкую равновесную прослойку жидкокапельной фазы (область 3). За ЗГ солидусом в области (Al) ГЗ “обеднены” и содержат только обычный адсорбционный слой Zn (область 4). Крестики соответствуют экспериментальным точкам.

Если кривые, описывающие температурные зависимости $2\sigma_{SL}$ и σ_{SL} , пересекаются, то зернограничный фазовый переход смачивания будет при температуре T_w их пересечения. При $T \geq T_w$ контактный угол $\theta = 0^\circ$. При T_w в S + L области объемной фазовой диаграммы появляется конода зернограничного фазового перехода смачивания. Если пересечь объемный солидус между областями 2 и 3, то жидккая фаза становится метастабильной. Ее появление в системе приводит к выигрышу в энергии Δg . Энергетический выигрыш ($\sigma_{GB} - \sigma_{SL}$) в результате смачивания (выше T_w) может стабилизировать зернограничную жидкокапельную прослойку толщиной l . Если двигаться от двухфазной области S + L в однофазную область S объемной фазовой диаграммы (от области 2 к области 3), то выигрыш в энергии Δg увеличивается. Зернограничные жидкокапельные прослойки исчезают на линии зернограничного солидуса, где Δg становится равной $\sigma_{GB} - \sigma_{SL}$. Следовательно, устойчивая прослойка жидкокапельной фазы (которая неустойчива в объеме) может существовать на границе зерен между линией объемного и зернограничного солидуса (область 3). В области 4 граница зерен “чистая” и содержит только обычный адсорбционный слой второго компонента.

Следовательно, для получения информации о структурных изменениях в сплавах с целью наблюдения (обнаружения) жидкофазной зернограничной прослойки необходимо проводить исследования в трех областях фазовой диаграммы:

- (а) в области 2 выше T_w , где границы зерен содержат “истинную” объемную жидкую фазу;
- (б) в области 3 между объемным солидусом и зернограничным солидусом, где границы зерен не содержат объемной жидкой фазы, но могут содержать тонкую зернограничную жидкокапельную фазу;
- (в) в области 4 ниже зернограничного солидуса, где границы зерен не содержат ни объемной жидкой фазы, ни тонкой зернограничной жидкокапельной фазы.

Для проведения исследований с целью обнаружения зернограничной жидкокапельной фазы была выбрана система Al–Zn. Т.к. в системе Al–Zn наблюдался зернограничный фазовый переход смачивания. Ниже $T_{w0\%} = 440^\circ\text{C}$ в этой системе присутствуют несмоченные границы зерен (Al) (область I на рис. 75). Выше $T_{w100\%} = 565^\circ\text{C}$ все высокоугловые границы (Al) смочены. Другой причиной явилось то, что в сплавах на основе Al было обнаружено явление сверхпластичности [105, 106], что может свидетельствовать о присутствии жидкокапельной фазы в данных сплавах. Эксперименты проводились на образцах сплава Al–5 ат.% Zn.

По закономерностям формирования структуры, исследованные с помощью ПЭМ, образцы были разделены на 3 группы:

(а) Образцы, отожженные выше линии объемного солидуса (620°C) и закаленные до комнатной температуры содержат на границах зерен и тройных стыках продолговатые области, являющиеся выделениями цинка (рис. 76). Этот вывод подтверждается данными электронной дифракции. На основе данных электронной дифракции было показано, что структура этих областей соответствует структуре гексагональной плотной упаковки практически чистого Zn с параметрами решетки: $a = 0.268$ нм и $c = 0.496$ нм и с отношением $c/a = 1.85$ (рис. 76б). Эти области выглядят темными на светлом поле по сравнению с областями богатыми алюминием. Такой контраст вызван разницей плотности этих областей. Таким образом, можно сделать вывод, что жидкая фаза смачивает границы зерен во время отжига. Частицы Zn на границах зерен были обнаружены только в образцах отожженных выше объемного солидуса.

(б) Образцы, отожженные чуть ниже объемного солидуса (между 600 и 620°C) не содержат фазы (Zn). Однако в зернограничном тройном стыке наблюдались области, обогащенные Zn (“кармашки”, рис. 77). Микроснимки, полученные с помощью ПЭМ высокого разрешения (рис. 77а) и электронная дифракция (рис. 77б) образцов отожженных при 605°C свидетельствуют о том, что это – фаза гексагональной полноупакованной решетки с параметрами $a = 0.274$ нм и $c = 0.443$ нм.

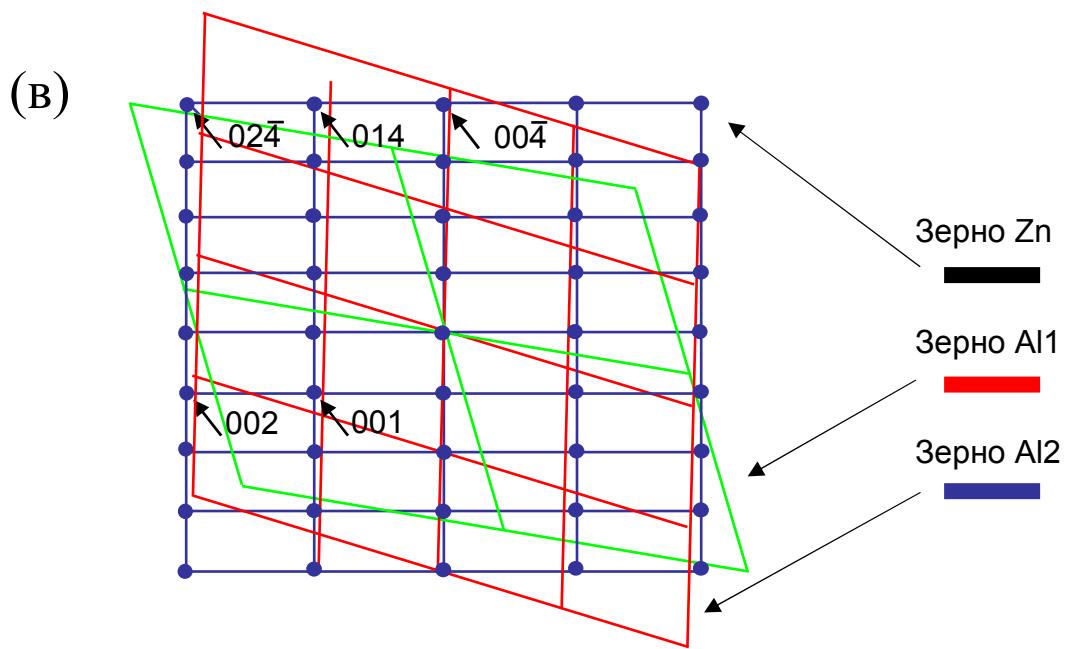
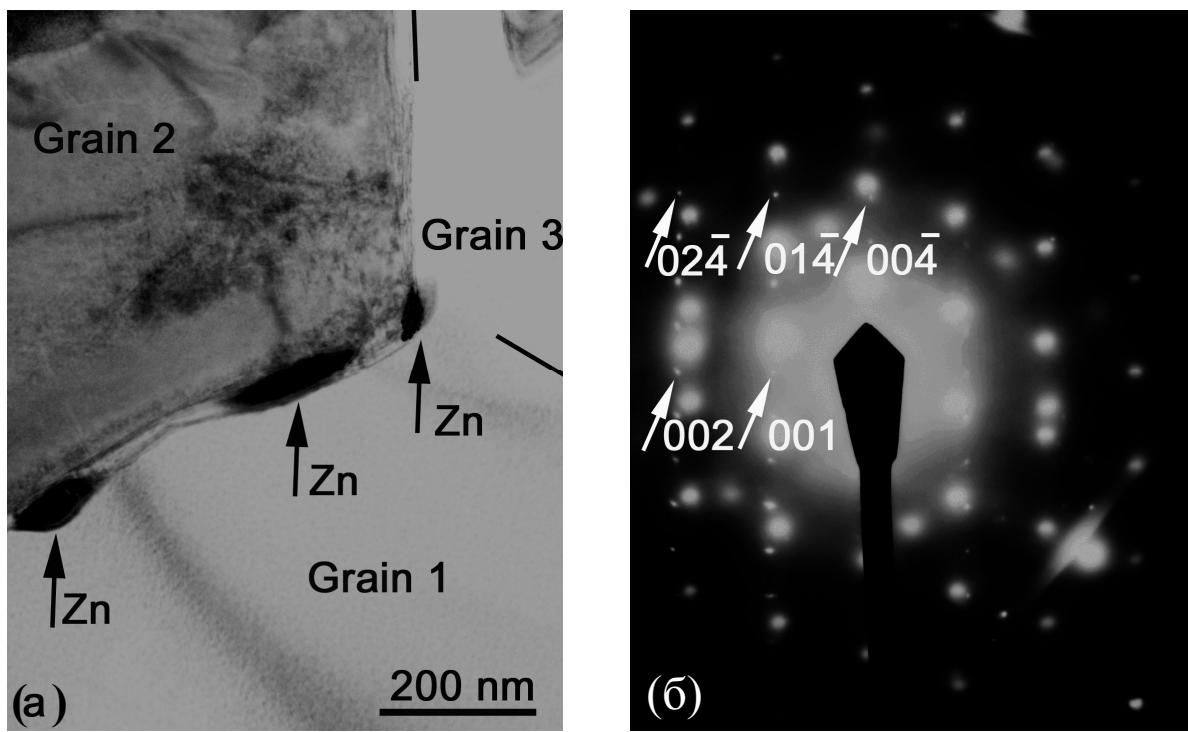


Рис. 76. а) Светопольная микрофотография ГЗ (Al)/(Al), полученная с помощью ПЭМ в поликристалле Al-5 ат.% Zn, отожженном при 620°C. Частицы почти чистого Zn наблюдались на ГЗ и стыках трех соседних зерен (Al). ГЗ Al помечены короткими черными линиями. б) Картина электронной дифракции. Рефлексы от частиц (показаны стрелками) видны вместе с рефлексами матрицы (Al). Рефлексы соответствуют ГЦК решетке Zn с плоскостью отражения (100) и параметрами решетки $a = 0.268$ нм, $c = 0.496$ нм, $c/a = 1.85$. в) Схема дифракционной картины, приведенной на рис. (б).

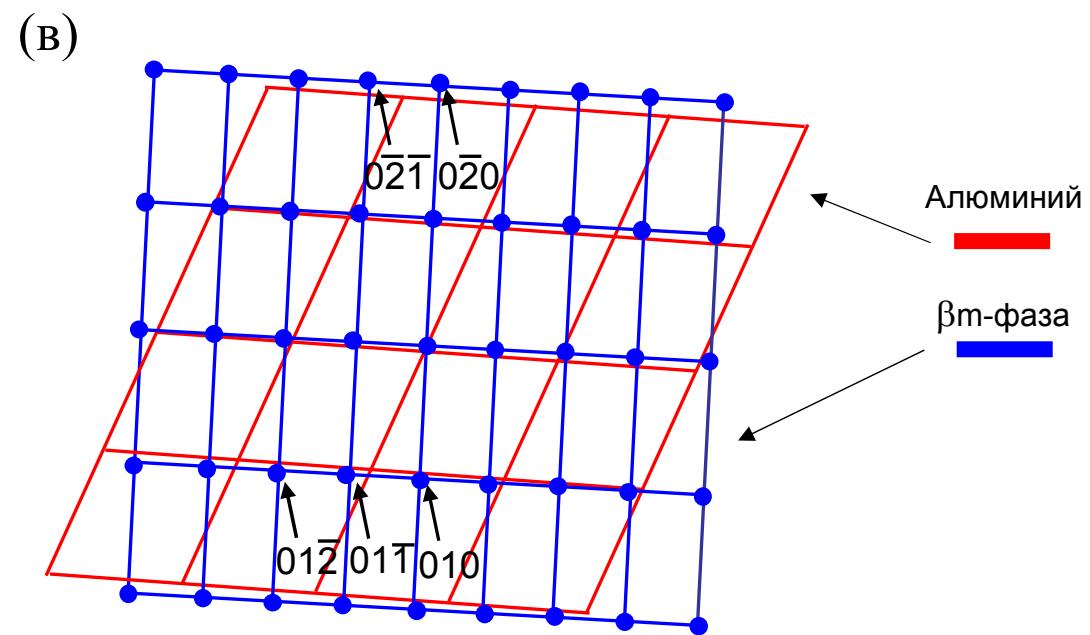
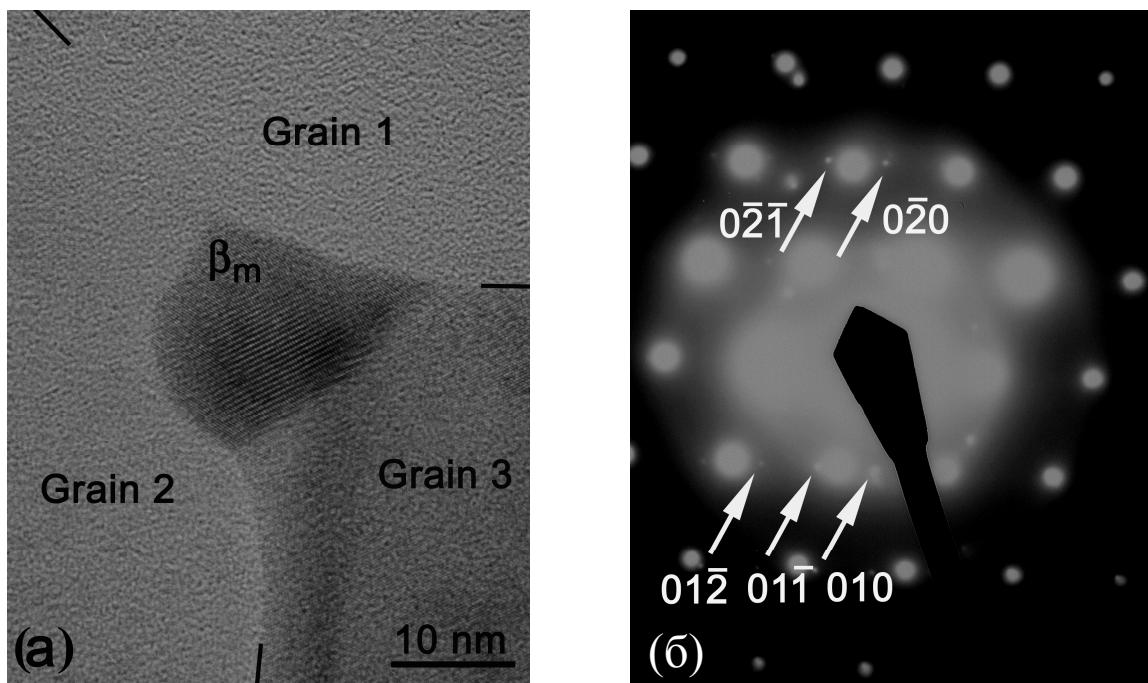


Рис. 77. а) Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ высокого разрешения ЗГ тройного стыка в поликристалле Al-5 ат.% Zn после отжига при 605°C. ГЗ Al помечены короткими черными линиями. ЗГ тройные стыки содержат частицы фазы с концентрацией 24 ат.% Zn. б) Изображение электронной дифракции с рефлексами (Al) фазы и метастабильной β_m -фазы. Рефлексы, соответствующие метастабильной ГПУ β_m -фазе с $a = 0.274$ нм, $c = 0.443$ нм и $c/a = 1.62$, показаны стрелками и индексированы. в) Схема дифракционной картины, приведенной на рис. (б).

Слабые рефлексы принадлежат зернограничной фазе, некоторые из них помечены стрелками и индексированы. Отношение c/a , для этой фазы, равно 1.62; оно соответствует идеальной плотноупакованной структуре ($c/a = 1.633$). Согласно данным EELS в “кармашках” содержится 24 ат.% Zn, что близко к концентрации ликвидуса при 605°C. Такое содержание Zn говорит о том, что наблюдаемая фаза образуется из жидкоподобной зернограничной фазы во время охлаждения образца. Она не принадлежит к числу фаз, которые обычно появляются в сплавах на основе Al при охлаждении. Фаза с подобными параметрами наблюдалась лишь однажды в тонких образцах Al–5 ат.% Zn, отожженных при 120°C в течение 4 дней [127]. Она была названа β_m -фазой и оказалась метастабильной. В нашей работе β_m -фаза наблюдалась только в тройных зернограничных стыках в образцах, отожженных между объемным и зернограничным солидусом.

(в) Ниже 600°C (т.е. ниже зернограничного солидуса) все наблюдаемые границы зерен и зернограничные тройные стыки были “чистыми”. Они не содержали ни объемной жидкой фазы, ни тонкой жидкоподобной зернограничной фазы.

Наблюдаемые “кармашки” новой фазы в области тройного стыка наглядно демонстрируют, какую важную роль могут играть границы зерен и тройные стыки в поликристаллах в ходе формирования структуры, а, следовательно, и в изменении свойств материала. Однако остается и ряд вопросов, на которые следует обратить более пристальное внимание. Почему жидкоподобная зернограничная фаза может быть видна только в тройных стыках? Прежде всего, это связано с методическими трудностями. Дело в том, что тонкие слои жидкоподобной зернограничной фазы могут наблюдаться в ПЭМ высокого разрешения только, если оба зерна имеют близкую ориентацию и одновременно находятся в фокусе. Однако, интенсивность β_m -рефлексов на электронно-дифракционных картинах между 600 и 620°C намного сильнее, чем можно предполагать для поликристаллов, где β_m -фаза находится только в тройных стыках.

Возможно ли, чтобы жидкоподобная зернограничная фаза оставалась в тройных стыках и исчезала на границах зерен при охлаждении? Самая простая причина этого явления связана с тем, что жидкоподобные “кармашки” в тройных стыках тоньше, чем зернограничные прослойки. Однако существуют и другие причины. В самом простом случае условие смачивания тройного стыка, с равными значениями σ_{GB} для всех трех границ, запишется, как $\sigma_{GB} < \sqrt{3} \sigma_{SL}$ (см. гл. IV). Поскольку линия температурной зависимости энергии $\sqrt{3} \sigma_{SL}(T)$ лежит ниже зависимости $2\sigma_{SL}(T)$ и пересекается с $\sigma_{GB}(T)$ при температуре T_{wTJ} , которая ниже T_w (рис. 58д), то в температурном интервале между T_{wTJ} и T_w в поликристалле полностью смоченные границы зерен отсутствуют, но могут существовать полностью смоченные тройные стыки.

В экспериментах *ex-situ* мы всегда имеем дело с состоянием, полученным в результате закалки образца. Тонкие зернограничные прослойки могут легко исчезать во время охлаждения из-за диффузионных процессов. Zn диффундирует в Al в значительной степени даже при комнатной температуре. Подтверждением тому служит то, что в объеме всех исследуемых образцов наблюдались зоны Гинье-Престона II рода. Когда происходит пересыщение цинком и твердый раствор на основе Al начинает распадаться, то частицы равновесной $\beta(Zn)$ -фазы появляются не сразу: разные метастабильные фазы с растущим содержанием Zn появляются одна за другой. Обычный результат этого следующий: зоны Гинье-Престона I рода (сферические частицы когерентные матрице Al) \rightarrow зоны Гинье-Престона II рода (полукогерентные элипсоидальные выделения) \rightarrow ромбоэдрическая искаженная ГЦК $\alpha'R$ -фаза \rightarrow искаженная ГЦК $\alpha'R$ -фаза \rightarrow равновесная фаза $\beta(Zn)$. Метастабильная β_m -фаза не принадлежит этой обычной последовательности. Она наблюдалась только один раз в очень тонких образцах Al–5 ат.% Zn, гомогенизованных при 400°C и отожженных при 120°C в течение 4 дней [127]. Это – также косвенное доказательство того, что в нашем случае β_m -фаза образуется из необычного начального состояния.

Следовательно, полученные данные однозначно подтверждают, что в системе Al–Zn существует линия зернограничного солидуса. Эта линия появляется в однофазной области (Al) в результате зернограничного перехода смачивания в двухфазной области (Al)+L (рис. 75). Между линиями объемного солидуса и зернограничного солидуса на границах зерен и в тройных стыках существует жидкокапельная прослойка с содержанием цинка, равным концентрации ликвидуса. Жидкокапельная зернограничная фаза заменяется во время закалки на метастабильную β_m -фазу, богатую Zn, с почти идеальной ГПУ решеткой и содержанием цинка 24 ат.%. Эта фаза не появляется в отожженных образцах ни выше объемного солидуса, ни ниже зернограничного солидуса. Это первое структурное свидетельство того, что жидкокапельная фаза действительно существует ниже линии объемного солидуса в случае, если раствор смачивает границы зерен выше линии объемного солидуса.

5.4. Возможность влияния зернограничных фазовых переходов на высокотемпературную высокоскоростную сверхпластичность в сплавах на основе алюминия

Сверхпластическая деформация является широко распространенной в промышленной технологии обработки материала. Одним из основных недостатков сверхпластического деформирования является то, что это явление происходит лишь при относительно малых скоростях деформации, обычно от 10^{-4} до 10^{-3} s^{-1} . Недавно в целом ряде работ было экспериментально показано, что иногда сверхпластичность может происходить с исключительно высокой скоростью деформации (выше 10^{-3} s^{-1} и вплоть до 10^2 s^{-1}). В одном из случаев наблюдалась деформация растяжения выше 1250 % при скорости деформации 10^2 s^{-1} [128]. Это явление было названо высокоскоростной сверхпластичностью и наблюдалось в целом ряде материалов, в том числе в металлических сплавах, композитах с металлической матрицей и механически легированных материалах [128, 129]. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, физические причины, приводящие к появлению высокоскоростной сверхпластической деформации, так и не были поняты. Одной из важных особенностей высокоскоростной сверхпластической деформации является то,

что она всегда наблюдается в материалах с очень мелким размером зерен (порядка 1 мкм). Другой важной особенностью этого процесса является то, что он наблюдается при относительно высоких гомологических температурах для матрицы, вблизи температуры солидуса.

На рис. 78 приведен пример высокоскоростной пластической деформации для сплава серии 7475 в системе Al–Zn–Mg. Эти данные взяты из двух независимо выполненных работ [105, 106], и демонстрируют очень хорошую воспроизводимость эффекта.

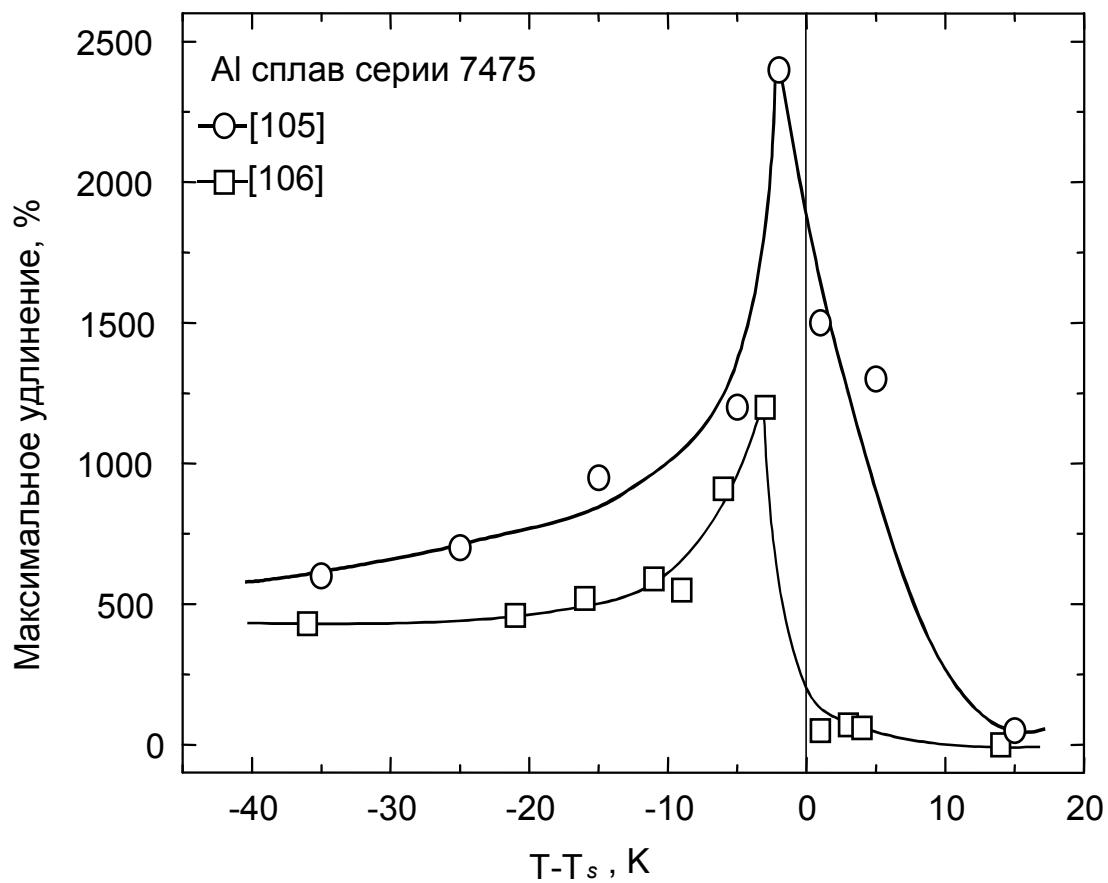


Рис. 78. Высокоскоростная пластическая деформация сплава серии 7475 в системе Al–Zn–Mg. Эти данные взяты из двух независимо выполненных работ [105, 106]. По оси абсцисс отложена разность температуры эксперимента T и температуры солидуса T_s (помечена вертикальной линией).

На обеих температурных зависимостях наблюдается относительно узкий максимум, расположенный на несколько градусов ниже температуры солидуса T_s . Важно отметить, что температура солидуса для изученных сплавов была

измерена с помощью дифференциального термического анализа в тех же работах на том же материале [105, 106]. Максимальное удлинение до разрушения достигает величины 2500 %. Ниже T_s максимальное удлинение составляет примерно 500 %, а выше T_s оно очень быстро падает с повышением температуры почти до нуля.

Все исследователи, изучавшие явление высокоскоростной сверхпластичности, отмечают, что физические причины такого огромного и хорошо воспроизводимого увеличения пластичности непонятны. Мы предполагаем, что явление высокоскоростной пластической деформации можно объяснить, используя представления о зернограничных фазовых переходах в двухфазной области S + L и в области твердого раствора на объемных фазовых диаграммах. Используя данные, опубликованные в литературе, были построены линии зернограничных фазовых переходов смачивания для сплавов Al–Zn–Mg серии 7xxx (рис. 79). А по данным, полученным в настоящей работе, построены коноды зернограничного фазового перехода смачивания (тонкие горизонтальные линии в двухфазной области) для температуры $T_{w\max}$ и $T_{w50\%}$.

На рис. 80 дополнительно к линиям на рис. 79 нанесены данные о механических испытаниях (пустые и заполненные символы) из работ [105, 106]. Заполненные символы обозначают максимальную величину удлинения до разрушения, полученную в опытах, проведенных при различных температурах [105]. Заполненные символы лежат или ниже линии солидуса для объема или совпадают с ней. Разница температур между температурой максимального удлинения до разрушения и температурой солидуса уменьшается с увеличением концентраций магния и цинка.

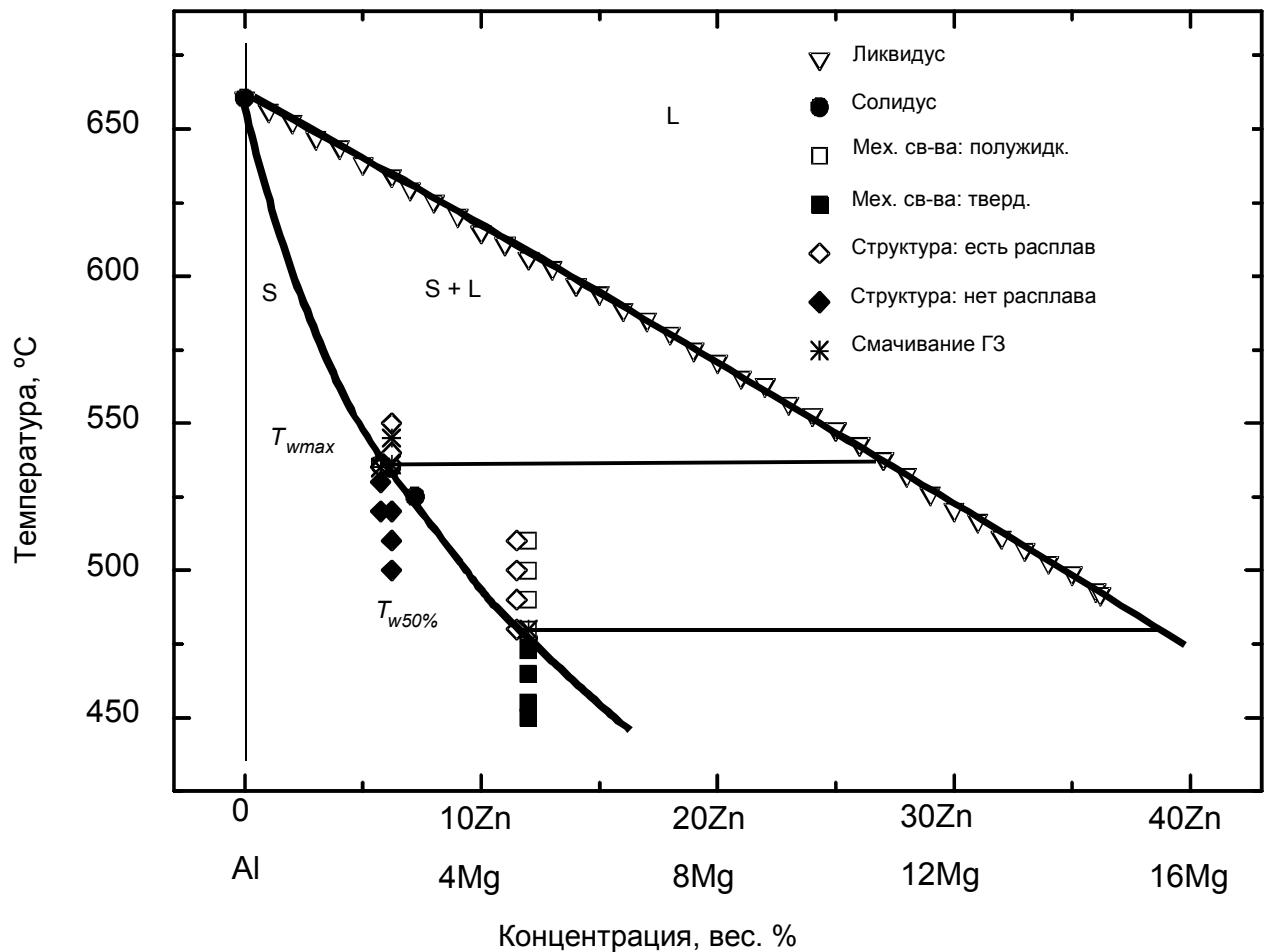


Рис. 79. Фазовая диаграмма Al–Zn–Mg (квазибинарный разрез) с линиями зернограничных фазовых переходов смачивания для сплавов серии 7xxx. Линия ликвидуса (толстая сплошная линия, проведенная через треугольные символы) была построена с помощью линейной интерполяции линий ликвидуса для двойных фазовых диаграмм Al–Mg и Al–Zn [62]. Линия солидуса (сплошная толстая линия, проведенная через черные кружки) была построена по точкам температуры плавления для чистого алюминия [62] и экспериментальным данным для солидуса, полученным с помощью дифференциального термического анализа сплавов серии 7xxx [105, 106]. Светлые и темные квадраты обозначают на рисунке поведение, которое соответствует сплавам, содержащим только твердую фазу или смесь твердой и жидкой фаз [105]. Светлые и темные ромбы обозначают образцы, в которых изучение микроструктуры показало наличие или отсутствие жидкой фазы, соответственно [105, 106].

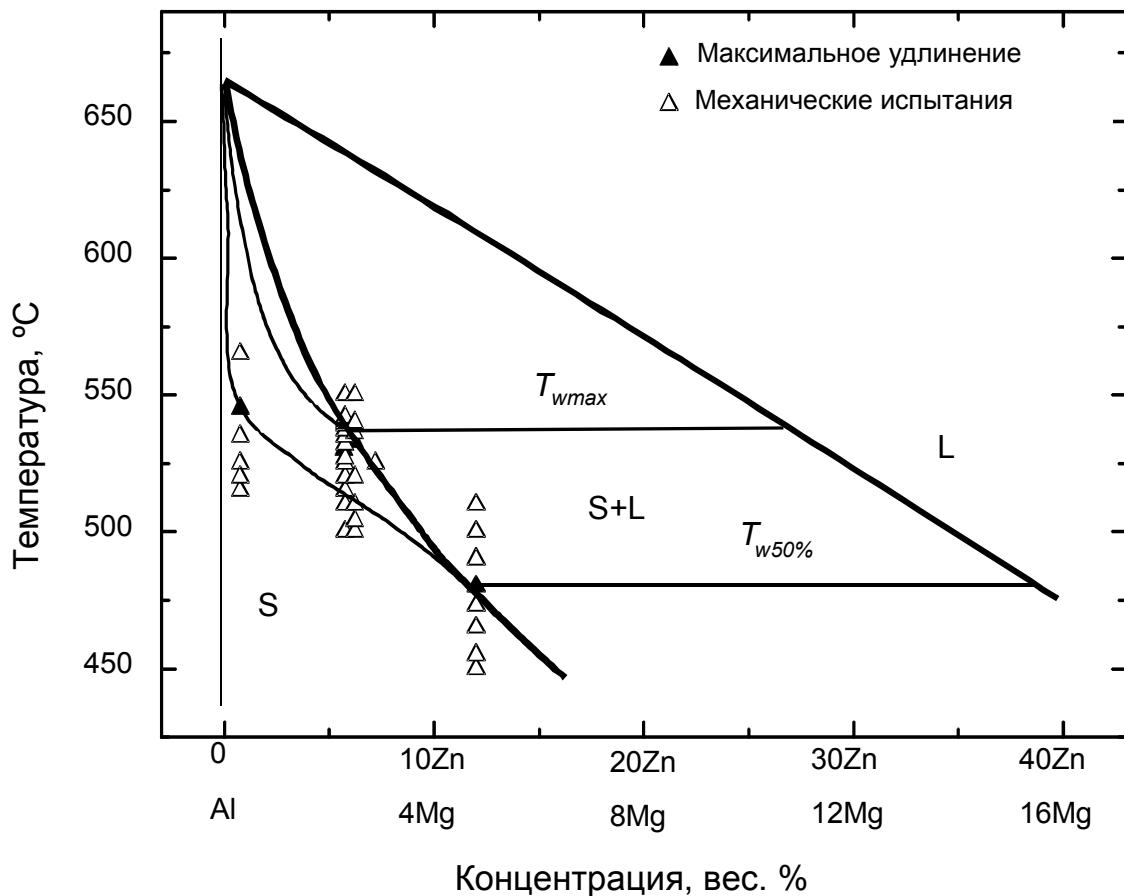


Рис. 80. Фазовая диаграмма Al–Zn–Mg (квазибинарный разрез) для сплавов серии 7xxx с гипотетическими линиями зернограничных фазовых переходов в однофазной области, объясняющими повышение пластичности вблизи линии солидуса.

В некоторых системах линия зернограничного солидуса достаточно далеко заходит в однофазную область твердого раствора как это показано на рис. 72, 75. В этом случае между линиями объемного и зернограничного солидуса на границе зерен существует слой жидкокапельной фазы. Линии зернограничного солидуса проведены таким образом, что точки, соответствующие максимальному удлинению до разрушения в опытах по изучению высокоскоростной сверхпластичности лежат между линиями зернограничного и объемного солидуса. Кроме того существование жидкокапельного слоя на границе зерен может приводить к ускоренной зернограничной диффузии, проницаемости, повышенной подвижности границ зерен и высокой адсорбции

второго компонента [132–135]. Таким образом, с помощью зернограничного фазового перехода, который приводит к образованию жидкокапельного слоя на границах зерен в узкой области твердого раствора, непосредственно примыкающей к линии объемного солидуса можно объяснить многие “аномальные” свойства материалов.

Глава VI. Исследование ограничения двойниковых границ зерен по контактному углу границы с расплавом

6.1. Фазовый переход фасетирования в бикристаллах Al.

Построение диаграмм Вульфа

Фазовый переход смачивания интересен не только, как самостоятельное явление, но так же смачивание границ зерен может использоваться для изучения других явлений, происходящих на границах зерен, таких как огранение границ зерен. Огранение и потеря огранки границ зерен могут существенно влиять на свойства поликристалла. В частности, фасетирование границ зерен коррелирует с явлением аномального роста зерен в алюминии, а также измененной коррозионной стойкостью стали, серебра и жаропрочных сплавах на основе никеля. Для свободной поверхности кристалла было показано, что каждая фасетка может быть устойчивой лишь ниже определенной температуры потери огранки T_R . Выше T_R свободная энергия для образования элементарной ступеньки на поверхности становится равной нулю, и фасетка становится искривленной. Ориентация фасеток на внешней поверхности определяется решеткой кристалла. В случае границ зерен, решетка совпадающих узлов играет ту же роль, что и кристаллическая решетка для внешних поверхностей. А именно, граница зерен фасетируется обычно параллельно наиболее плотноупакованным плоскостям решетки совпадающих узлов. Новые фасетки со все более низкой плотностью совпадающих узлов появляются с уменьшением температуры. Двойниковая граница зерен $\Sigma 3$ в металле с низкой энергией дефекта упаковки (Cu) остается полностью фасетированной вплоть до температуры плавления [136]. Среди ГЦК – металлов с высокой энергией дефекта упаковки наибольший интерес представляет Al, так как его сплавы являются одним из наиболее используемых материалов во многих областях промышленности. Целью данных исследований было измерение относительной энергии двойниковой границы зерен в Al в

зависимости от угла отклонения границы от специальной разориентации $\Delta\theta$ и температуры T по изменению контактного угла границы с расплавом. Эти данные позволили объяснить различие в поведение фасетированной границы зерен в ГЦК металлах с низкой (Cu) и высокой (Al) энергией дефекта упаковки.

Для работы были выращены два цилиндрических бикристалла Al, один из которых имел специальную границу $\Sigma 3$ с углом отклонения от разориентации $\Delta\theta = \pm 0.5^\circ$. Другой бикристалл имел отклонение совпадения разориентации соседних зерен $\Delta\theta = 3 \pm 0.5^\circ$, однако с некоторой компонентой “второго наклона” (см. гл. II, стр. 53). Микрофотографии границ зерен в бикристаллах приведены на рис. 26 (см. гл. II, стр. 55).

На границах зерен $\Sigma 3$ наблюдались три типа фасеток, а именно: симметричные фасетки двойниковых границ $\Sigma 3$ $\{111\}_1/\{111\}_2$ [или $(100)_{\Sigma 3 CSL}$] (см. таблицу 6 и рис. 26), фасетка с углом ориентации 82° по отношению к симметричной двойниковой границе, и фасетки $\{111\}_1/\{111\}_2$ [или $(100)_{\Sigma 3 CSL}$].

Таблица 6. Наличие разных типов фасеток для разных значений $\Delta\theta$.

Разориентация границы зерен	Фасетка				Угол ориентации ϕ , град.
	723 K	773 K	823 K	873 K	
Точная граница зерен $\Sigma 3$	$(100)_{\Sigma 3 CS}$	$(100)_{\Sigma 3 CSL}$	$(100)_{\Sigma 3 CSL}$	$(100)_{\Sigma 3 CSL}$	0
	L		9R	9R	82
	$(110)_{\Sigma 3 CSL}$	$(110)_{\Sigma 3 CSL}$	$(110)_{\Sigma 3 CSL}$	$(110)_{\Sigma 3 CSL}$	56
Граница зерен с отклонением $\Sigma 3$				$(100)_{\Sigma 3 CSL}$	0

Угол между фасеткой $(110)_{\Sigma 3 CSL}$ и фасеткой $(100)_{\Sigma 3 CSL}$ составляет 56° . Для границы зерен с отклонением $\Delta\theta = 3 \pm 0.5^\circ$ от $\Sigma 3$ наблюдалась только симметричная двойниковая граница $\Sigma 3$, а именно, фасетка $\{111\}_1/\{111\}_2$ или $(100)_{\Sigma 3 CSL}$. Схема проекции решетки совпадающих узлов $\Sigma 3$ перпендикулярно

оси [110] показана на рис. 81. Плотноупакованные плоскости РСУ показаны вместе с соответствующими плоскостями решеток L_1 и L_2 , образуя решетку совпадающих узлов.

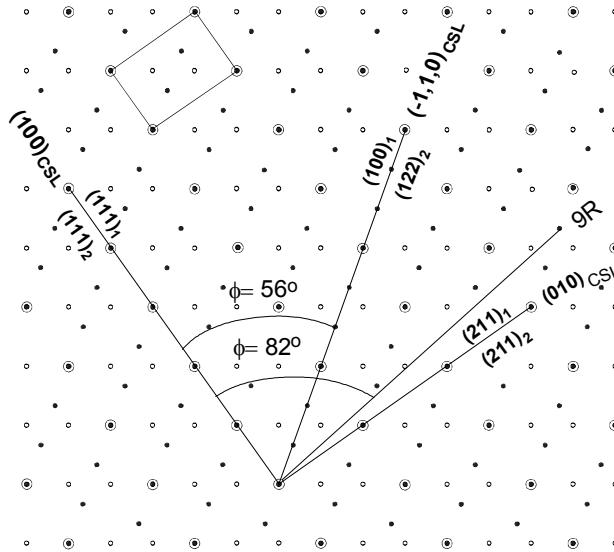


Рис. 81 Схема проекции решетки совпадающих узлов $\Sigma 3$ перпендикулярно оси поворота [110] с элементарной ячейкой и расположением фасеток $(100)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$ и $(010)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$.

На рис. 82 и 83 показаны диаграммы Вульфа-Херринга для обоих типов границ зерен $\Sigma 3$ при разных температурах. Относительная энергия $\sigma_{\text{GB}}/\sigma_{\text{SL}}$ измерена по контактному углу границы с расплавом (гл. II, стр. 52–53). Диаграмма Вульфа-Херринга была построена с использованием расчетов отношения $\sigma_{\text{GB}}/\sigma_{\text{SL}}$ по данным, полученным с оптических микрофотографий (по методике описанной в гл. II, стр. 53).

Как видно из приведенных графиков, энергия симметричных фасеток двойниковых границ $\Sigma 3$ $\{111\}_1/\{111\}_2$ [или $(100)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$] очень низка при различных температурах и не изменяется при длительных временах отжига (рис. 84). Эти фасетки очень стабильны, они наблюдались в наших образцах и в точной $\Sigma 3$, и в границе зерен с отклонением.

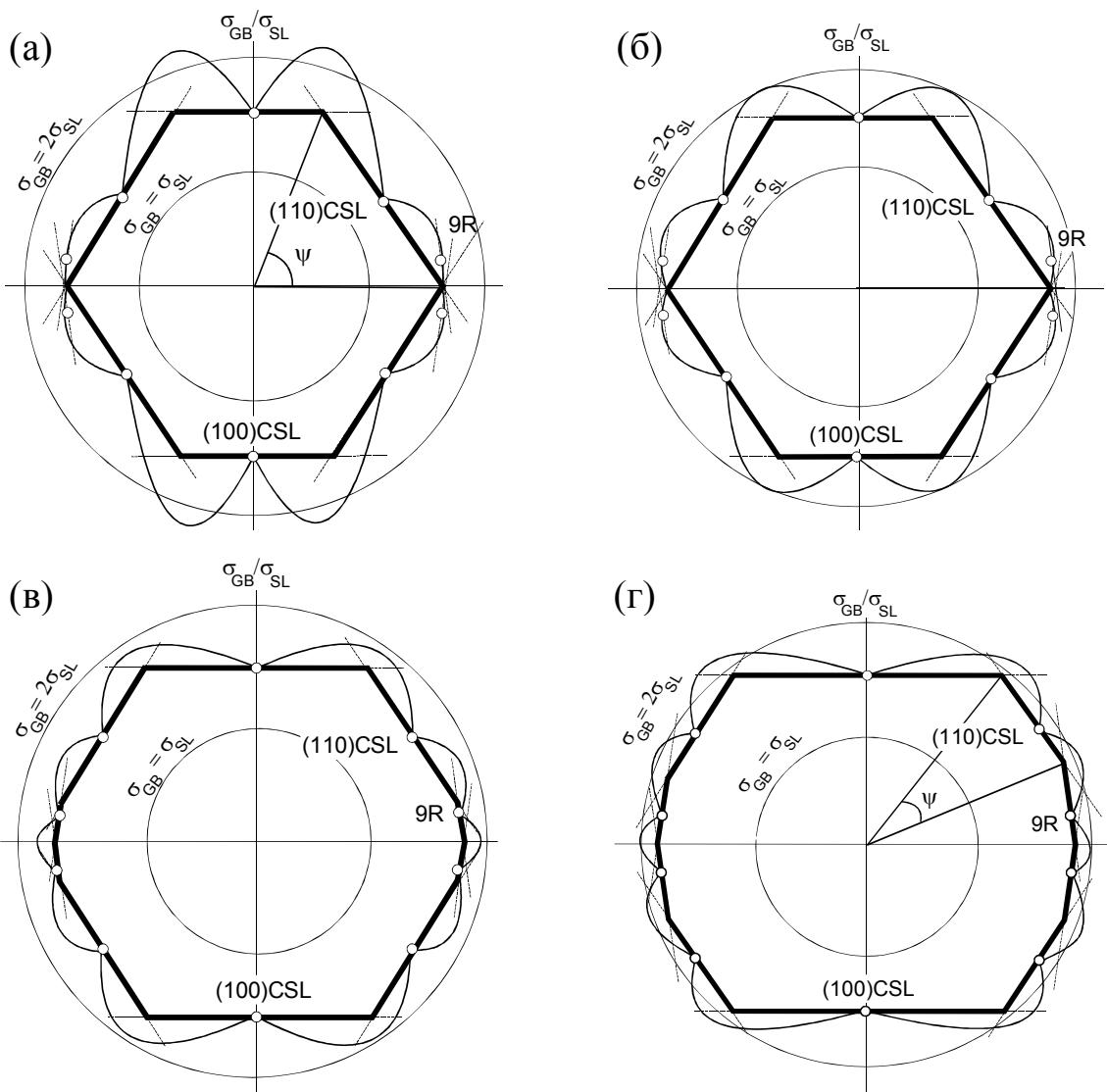


Рис. 82. Диаграммы Вульфа для точной $\Sigma 3$ для разных температур:
а) 723 K = 0,75 T_m , б) 773 K = 0,83 T_m , в) 823 K = 0,88 T_m , г) 873 K = 0,94 T_m .
Толстые сплошные линии обозначают равновесную форму границы зерен.

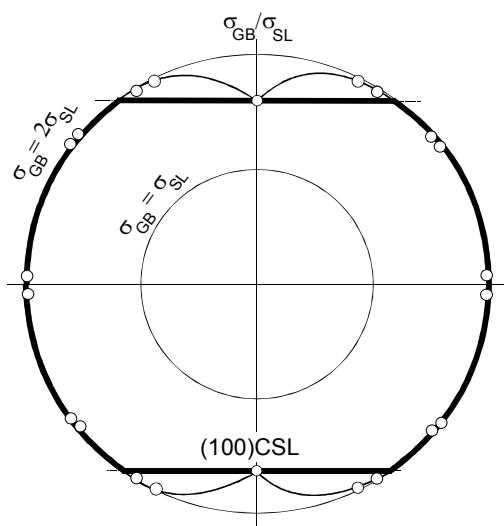


Рис. 83. Диаграмма Вульфа для границы зерен с отклонением $\Sigma 3$ при температуре 873 K.

Аналогичная ситуация наблюдалась в Cu [136]: энергия фасетки $\{111\}_1/\{111\}_2$ или $(100)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$ в Cu очень низка, и эта фасетка очень стабильна (рис. 85). Однако, отношение $\sigma_{\text{GB}}/\sigma_{\text{SL}}$ фасетки $(110)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$ в Al в несколько раз выше, чем для Cu.

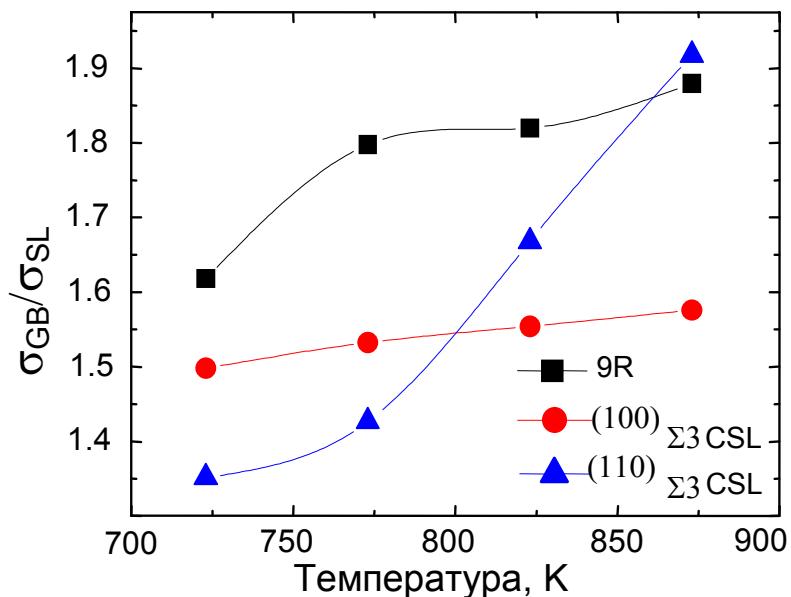


Рис. 84. Температурная зависимость отношения $\sigma_{\text{GB}}/\sigma_{\text{SL}}$ для различных фасеток.

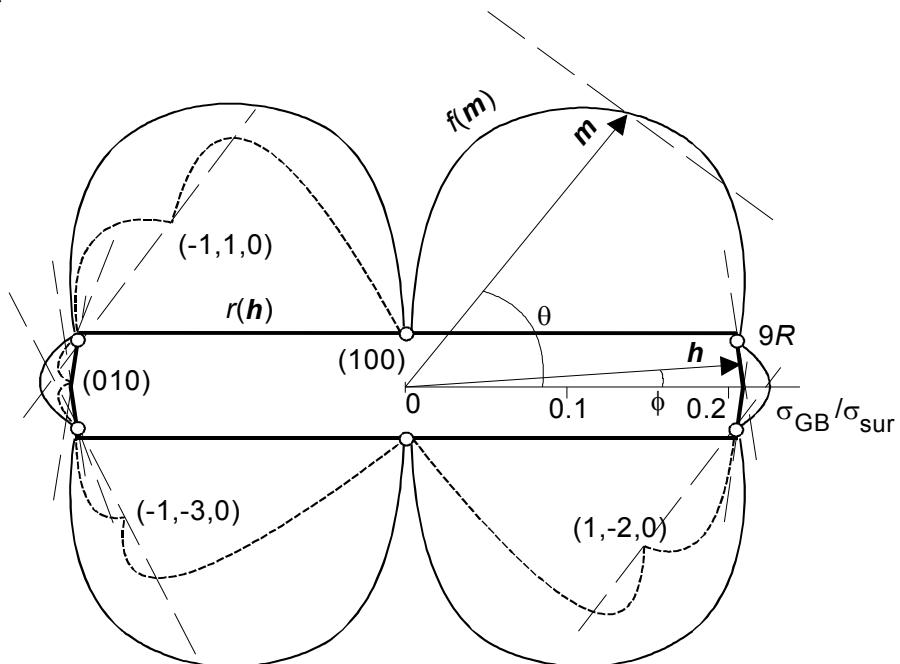


Рис. 85. Диаграмма Вульфа для Cu для границы зерен $\Sigma 3$ при температуре 1293 К.

Следующая после $(100)_{\Sigma3CSL}$ плотноупакованная плоскость решетки совпадающих узлов – это плоскость $\{211\}_1/\{211\}_2$ [или $(010)_{\Sigma3CSL}$]: так называемый асимметричный двойник. Угол между фасетками $(100)_{\Sigma3CSL}$ и $(010)_{\Sigma3CSL}$ составляет 90° . В настоящее время такие фасетки обнаружены для Al, Au, AuCu₃ и Ge [137]. Однако, двойниковые пластины в Cu и Ag не прямоугольны. Конец фасетки образует со сторонами $\{111\}_1/\{111\}_2$ или $(100)_{\Sigma3CSL}$ угол 82° . С помощью метода дифракции обратно-рассеянных электронов было обнаружено, что это – фасетка 82° , с так называемой 9R структурой, образует прослойку объемно-центрированной фазы в гранецентрированной матрице [138]. Такие фасетки, как $(100)_{\Sigma3CSL}$ и 82° 9R на двойниковой плоскости $\Sigma3$ четко видны в наших образцах. Более того, анализ имеющихся значений показывает, что фасетка 82° 9R появляется в Cu только при высоких температурах. При низких температурах (ниже 0.5 температуры плавления) в Cu присутствуют “нормальные” 90° фасетки. 82° 9R фасетка появляется вместо фасетки 90° $(010)_{\Sigma3CSL}$ при высокой температуре. В наших образцах фасетка 82° 9R присутствует при высокой температуре, а фасетка 90° $(010)_{\Sigma3CSL}$ при низких температурах исчезает. Существенно, что форма границы зерен оставалась стабильной при очень высокой температуре (близко к точке плавления) в течение длительного времени отжига (около часа). Следовательно, было предположено, что в исследованных образцах наблюдается равновесная форма границы.

В рассматриваемой границе зерен со специальной разориентацией $\Sigma3$ наблюдалась также фасетка 56° с $\{100\}_1/\{122\}_2$ [или $(110)_{\Sigma3CSL}$]. Эта фасетка присутствует в широком температурном интервале и при более длительных временах отжига по сравнению с Cu [138]. Однако угловой интервал ψ , где фасетка стабильна, становится ограниченным с увеличением температуры (рис. 86). Это позволяет предполагать, что около точки плавления фасетка $\{100\}_1/\{122\}_2$ [или $(110)_{\Sigma3CSL}$] исчезает. При низких температурах фасетка

$\{100\}_1/\{122\}_2$ становилась более устойчивой и имела очень низкое значение отношения σ_{GB}/σ_{SL} (рис. 84). Для границы зерен в бикристалле Al с отклонением от специальной разориентации $(82 \pm 3^\circ)$ эта фасетка не обнаружена. С увеличением угла отклонения от специальной разориентации $\Delta\theta$ наблюдалось образование скругленных ребер границ зерен. Это позволяет предположить, что с увеличением $\Delta\theta$ отношение длин для фасетированных и скругленных участков границ зерен будет уменьшаться.

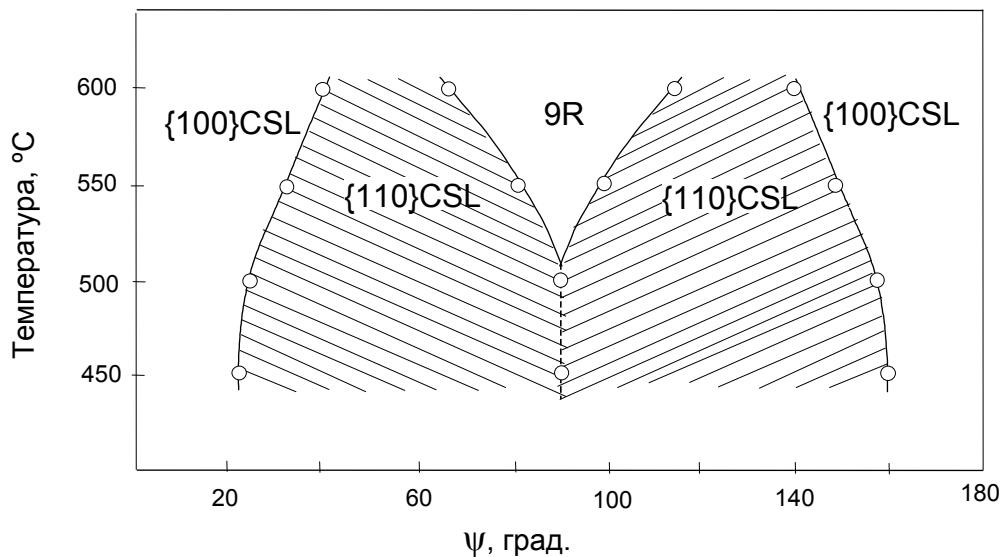


Рис. 86. Схематический вид углового интервала ψ для устойчивой фасетки $\{100\}_1/\{122\}_2$ [или $(110)_{\Sigma 3CSL}$].

На рис. 87 показана фазовая диаграмма для фасеток $\Sigma 3$ для равновесной формы кристалла. По оси ординат отложена величина отклонения от точного совпадения $\Delta\theta$. Пустые символы соответствуют углам разориентации фасеток. Заполненные символы соответствуют к скругленным ребрам границ зерен. Устойчивая область фасетки $(100)_{\Sigma 3CSL}$ существует и для точного совпадения и для отклонения от специальной разориентации $\Delta\theta = 3^\circ$. Однако устойчивая область фасетки $(100)_{\Sigma 3CSL}$ сужается при увеличении $\Delta\theta$. Устойчивая область для фасеток $(110)_{\Sigma 3CSL}$ и $9R$ ограничена и существует только при низких $\Delta\theta$ и не существует для $\Delta\theta = 3^\circ$. Следовательно, начиная с некоторого значения $\Delta\theta$,

равновесная форма границы зерен $\Sigma 3$ в Al становится схожей с границей зерен для Mo (металла с ОЦК решеткой).

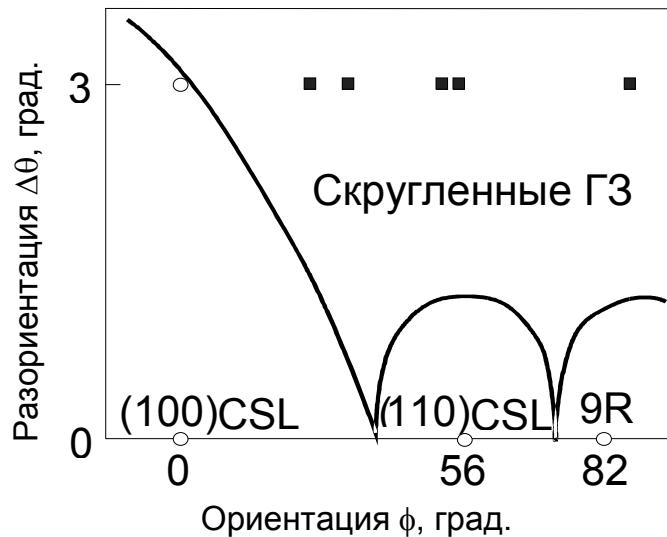


Рис. 87. Фазовая диаграмма для фасеток $\Sigma 3$ в Al для равновесной формы кристалла в координатах “отклонение от точной разориентации $\Delta\theta$ ” – “ориентация ϕ ”. Пустые символы соответствуют фасеткам. Заполненные символы относятся к скругленным участкам границы зерен.

6.2. Фазовый переход фасетирования в бикристаллах молибдена

Граница зерен $\Sigma 3$ в металлах с ГЦК структурой обладает наивысшей возможной плотностью совпадения узлов. Поэтому она довольно активно изучается и играет важную роль в структуре и свойствах поликристаллических материалов [136–137]. Схема проекции РСУ $\Sigma 3$ перпендикулярно оси [110] показана на рис. 88. Большинство плотноупакованных плоскостей РСУ показаны вместе с соответствующими плоскостями для решеток L_1 и L_2 , образующих РСУ. Было показано, что граница зерен $\Sigma 3$ в Cu и Ag остается фасетированной вплоть до температуры плавления T_m [136]. Другими словами, температура потери огранки T_R может быть выше, чем T_m для фасетки $(100)_{\Sigma 3\text{PCU}}$ и фасетки 9R в Cu и Ag. Более того, кромки фасеток $(100)_{\Sigma 3\text{CSL}}/9\text{R}$ остаются острыми до T_m . Менее плотноупакованные фасетки РСУ $\Sigma 3$ появляются в Cu с уменьшением температуры [136]. В отличие от меди молибден имеет более высокую $T_m = 2896$ К и энергию дефекта упаковки $\gamma = 4.1 \cdot 10^{-1}$ Дж/м² [136], чем Cu ($T_m = 1356$ К и $\gamma = 5.5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² [141] или $7.8 \cdot 10^{-2}$

Дж/м² [142]). Можно ожидать, таким образом, что энергетический минимум (100)_{Σ3CSL} на диаграмме Вульфа для границы зерен Σ3 в Mo менее глубокий, чем в Cu, и границы зерен Σ3 в Mo должны обладать как плоскими, так и скругленными участками при температуре, близкой к T_m . Изучение фасетированных и неограниченных границ зерен в молибдене, а также распределение границ зерен по разориентациям, технологически очень важно, так как может влиять на такие свойства Mo, как пластичность и зернограницочное проскальзывание.

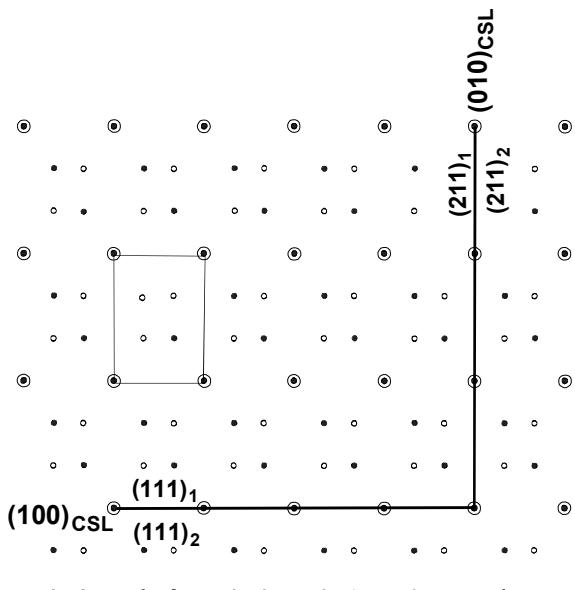


Рис. 88. Сечение РСУ Σ3 перпендикулярно оси поворота [110].

На рис. 89 показан EBSD микроснимок участка бикристалла Mo перпендикулярно оси наклона $\{110\}_1/\{110\}_2$. Яркость изображения пропорциональна интенсивности дифракционного пика $\{110\}$. Темная линия, где первичный электронный пучок попадает одновременно на оба зерна, соответствует границе зерен. Между точками А и В и С и D, соответственно, можно наблюдать два относительно коротких плоских участка границы зерен. Они параллельны плоскостям $\{111\}_1$ и $\{111\}_2$ в кристаллах L_1 и L_2 . Таким образом, плоскости AB и CD – это участки симметричной двойниковой границы зерен (100)_{Σ3CSL}. Участки границы зерен между точками А и С и D и E искривлены. Несколько нам известно, двойниковые границы зерен Σ3 с такой геометрией наблюдаются впервые.

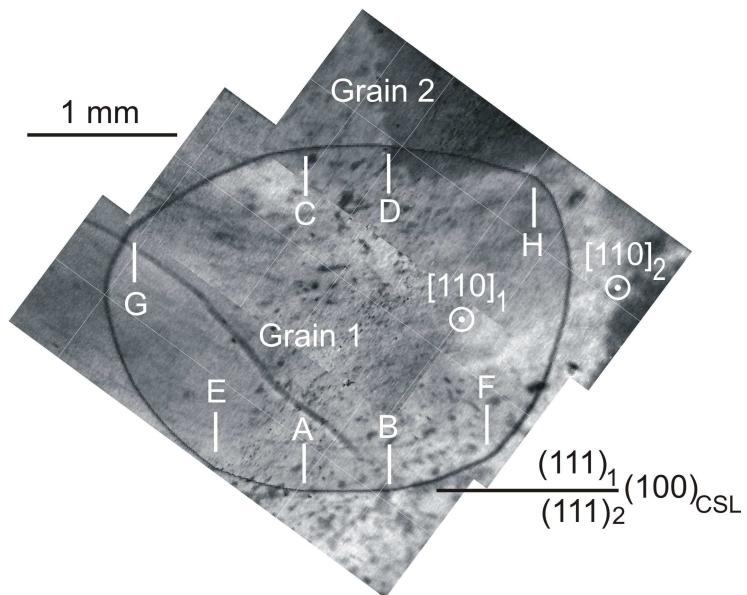


Рис. 89. EBSD
микроснимок участка
бикристалла Mo,
перпендикулярного общей
оси наклона $\{110\}_1/\{110\}_2$.

Ранее в кубических металлах, таких как Cu, Ag, Ni и ГЦК сплавах Fe [136, 143] наблюдались только полностью фасетированные двойники. Кромки между плоскими фасетками границ зерен и скругленными неограниченными областями в точках А, В, С и Д являются гладкими. Похожие гладкие кромки между плоскими фасетками поверхности и скругленными ограниченными областями наблюдались в кристаллах свинца [72–77] и гелия [68]. Около гладкой кромки форма скругленной межфазной границы изменялась как (см. рис. 90):

$$y = A (x - x_C)^\beta + \text{члены более высокого порядка} \quad (45)$$



Рис. 90. Схема количественной обработки формы искривленного участка
границы зерен, близкого к фасетке $(100)_{\Sigma 3}^{\text{CSL}}$.

Положение кромки берется за x_C . Показатель β называется критическим индексом. Форма искривленных участков границы зерен АЕ и ВФ обрабатывались количественно (см. схему на рис. 90), и были рассчитаны соответствующие значения β (рис. 91). $\beta_{AE} = 1.69 \pm 0.07$ практически совпадает со значением $\beta_{BF} = 1.72 \pm 0.07$. Известно, что существуют определенные критические показатели для фазового перехода ограничения границ зерен. Существуют две основные модели, предсказывающие значения β . В приближении среднего поля используется уравнение Андреева для свободной энергии вблизи фазового перехода ограничения II рода [143]. Оно дает $\beta = 2$, что означает квадратичный закон эффективного взаимодействия между ступеньками. Значение $\beta = 2$ никогда не наблюдалось экспериментально.

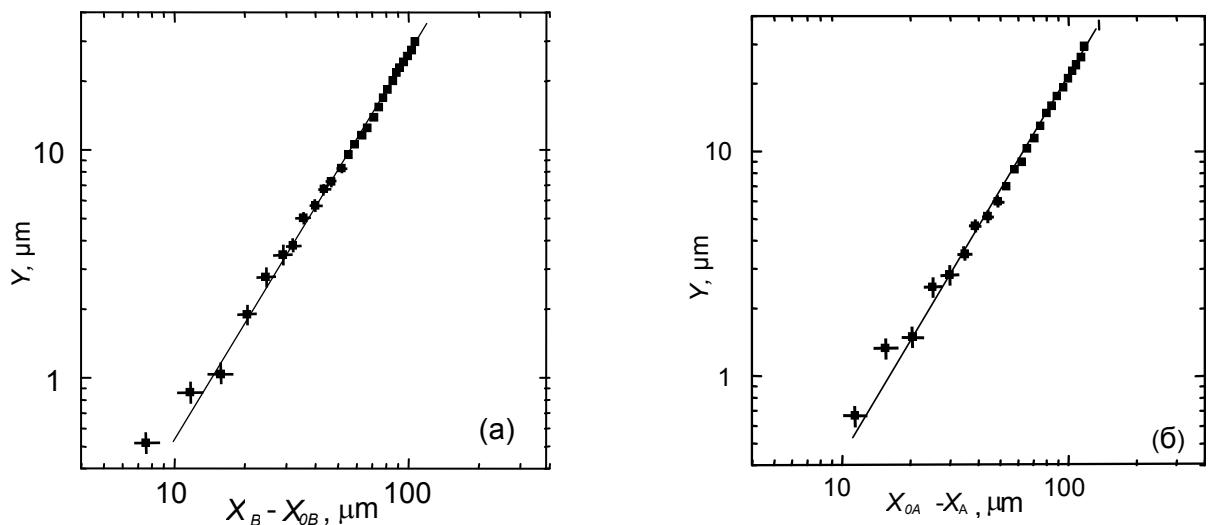


Рис. 91. Форма скругленного участка границы зерен близкого к фасетке $(100)_{\Sigma 3CSL}$ в скейлинговых координатах: а) между точками В и F (см. рис. 90), б) между точками А и Е.

Покровский и Талапов обсудили структуру монослоя, расположенного на периодической подложке, несоизмеримой с периодичностью самого монослоя [144]. Ступеньки, расположенные вблизи поверхности, играют в модели [144] роль границ, разделяющих индивидуальные соизмеримые области. Эта теория предсказывает $\beta = 3/2$. Таким образом, мы нашли для ограничения границ зерен значения β , которые определено ниже значения предсказанного теорией

среднего поля и достаточно хорошо согласуются с теорией Покровского-Талапова. В исследовании равновесной формы кристалла частиц Pb наблюдалось, что критический показатель β , измеренный около фасетки (111) _{Σ_3 CSL}, не является универсальным и изменяется с азимутальным углом [74]. Значения β делятся на две группы: со средним значением 1.7 (что близко к нашим значениям для двойниковой границы зерен в Mo), и со средним значением, почти равным 3/2. Было показано, что значение β зависит от взаимодействия ступенек на соседних поверхностях. Сканирующая туннельная микроскопия показывает, что эти ступеньки могут образовать микрофасетки (100) или (111). Более высокие критические показатели соответствуют фасетке (100). В нашем случае отличие между измеренным β и теоретическим значением Покровского-Талапова может быть вызвано похожими зернограницными ступенями.

Более совершенные современные теории равновесной формы кристалла (такие как body-centered solid-on-solid model on a square lattice, BCSOS) предсказывают большое количество поверхностных явлений дополнительно к обычным ребрам I и II рода между фасеткой и ограненной поверхностью [145]. В частности, у кромки между фасеткой и ограненной поверхностью может существовать критическая конечная точка (ККТ). С одной стороны от ККТ кромка (ребро) является резко очерченной (обладает разрывом), с другой стороны - кромка является гладкой (типа Покровского-Талапова). Точки ККТ экспериментально наблюдались на поверхности {113} в Si [146]. Модель BCSOS предсказывает также, что кромка I рода между двумя фасетками может продолжаться в неограненную область, как линия перехода “огранение-потеря огранки” I рода [145]. Другая нетипичная возможность - это фаза спонтанной наклоненной огранки, другими словами кромка I рода внутри ограненной фазы [145]. Это – переход огранение-потеря огранки с еще неизвестными анизотропными скейлинговыми свойствами. В точках E, F, G и H на рис. 89 два неограненных участка границ зерен пересекаются с образованием разрыва первой производной. Этот разрыв не может быть объяснен тройным стыком с

малоугловой границей зерен, поскольку метод EBSD мог бы обнаружить любую границу зерен с разориентацией выше, чем 0.5° . Симметричное положение точек Е, F, G и Н также доказывает гипотезу существования кромки I рода внутри неограненной фазы. Другими словами, подобные кромки “огранение-потеря огранки” пересекают поверхность образца в точках Е, F, G и Н. Насколько нам известно, это первое экспериментальное наблюдение таких кромок I рода внутри неограненной фазы.

Разориентация изученной границы зерен Σ_3 отклоняется от угла разориентации специальной границы θ_Σ . Отклонение составляет $\Delta\theta = 3^\circ$. Это значение $\Delta\theta$ попадает внутрь области существования для границ зерен Σ_3 , которое лежит в интервале $10\text{--}20^\circ$ для различных материалов [147, 148]. Однако, отклонение $\Delta\theta$ компенсируется зернограницыми дислокациями с вектором Бюргерса $b_\Sigma = b \Sigma^{-0.5}$ (где b является вектором Бюргерса решетки) [149]. Каждая зернограницчная дислокация связана со структурной ступенькой границы зерен с высотой равной b_Σ [7]. Границы зерен могут также содержать ступеньки, свободные от дислокаций. Их высота различна для различных плоскостей решетки совпадающих узлов [7]. Наличие различных видов зернограницных структурных ступенек может объяснить отклонение от точного значения Покровского-Талапова и необычных кромок ограниние-потеря огранки I рода в форме границы зерен.

Выводы

1. Проведены исследования фазовых переходов смачивания в сплавах на основе Al.
2. Определены максимальная и минимальная температуры смачивания в системах Al–Mg и Al–Zn. В однофазной области (Al) на фазовой диаграмме Al–Zn построена линия зернограничного солидуса. Эта линия появляется в результате зернограничного перехода смачивания в двухфазной области (Al)+L.
3. Впервые показано, что при смачивании границ Al/Al твердой фазой в системе Al–Zn переход от неполного смачивания к полному может происходить при понижении температуры. Твердофазное смачивание в системе Al–Mg происходит при повышении температуры.
4. Исследованы фазовые переходы смачивания на индивидуальных границах зерен в бикристаллах Al (в зависимости от угла разориентации соседних зерен). Показано, что для границ наклона контактный угол θ уменьшается с ростом температуры и во всех случаях достигает нуля (полное смачивание) при определенной температуре T_w .
5. Определен род фазового перехода смачивания на границах зерен в бикристаллах Al. Для границ зерен в бикристаллах Al кривая зависимости $\theta(T)$ имеет выпуклую форму, а $d\theta/dT$ имеет разрыв при T_w и $\theta \sim ((T - T_w)/T_w)^{1/2}$, что соответствует фазовому переходу первого рода.
6. Исследован фазовый переход смачивания тройных стыков. Определено геометрическое условие полного смачивания для зернограничных тройных стыков $\sigma_{GB} < \sqrt{3} \sigma_{SL}$ (для границ зерен $\sigma_{GB} < 2 \sigma_{SL}$). Это означает, что температура фазового перехода смачивания для тройных стыков T_{wTJ} ниже, чем для границ зерен T_{wGB} .
7. Впервые экспериментально показано (для сплавов Al–30 вес.% Zn и Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg), что температура фазового перехода смачивания для тройных стыков T_{wTJ} ниже, чем для границ зерен T_{wGB} .

8. Определена температура фазового перехода смачивания тройных стыков в зависимости от состава сплава (разница $T_{wGB} - T_{wTJ} = 10^\circ\text{C}$ для сплава Al–30 вес.% Zn и 15°C для сплава Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg). Это означает, что в сплаве Al–30 вес.% Zn σ_{SL} примерно на 25% выше, чем в сплаве Al–10 вес.% Zn–4 вес.% Mg.
9. Между линиями объемного и зернограничного солидуса на границах зерен и в тройных стыках впервые обнаружена метастабильная зернограничная фаза. Эта фаза присутствует в узком температурном интервале ($\sim 15^\circ$) ниже объемного солидуса. Она не наблюдается в отожженных образцах выше объемного солидуса и ниже зернограничного солидуса.
10. Во время закалки жидкокристаллическая зернограничная фаза заменяется на метастабильную β_m -фазу богатую Zn с почти идеальной ГЦК решеткой, в которой содержание Zn составляет 24 ат.%.
11. С помощью методов ДСК в наноструктурных сплавах (полученных КВД) на основе Al обнаружен дополнительный эндотермический пик, что может свидетельствовать о протекании зернограничного фазового перехода. Температурная область пика лежит на (0 – 15° градусов ниже объемного солидуса).
12. На основании экспериментальных данных сделано предположение, что образование зернограничной жидкокристаллической прослойки вплоть до температуры солидуса объясняет явление высокоскоростной сверхпластичности, наблюдавшееся в некоторых нанокристаллических трехкомпонентных сплавах и наноструктурных Al композитах с металлической матрицей, содержащей Zn и Mg, в очень узком температурном интервале под линией объемного солидуса, которое долгое время оставалось необъясненным.
13. Исследованы структура и свойства сплавов на основе Al, полученных методом интенсивной пластической деформации. Показано, что интенсивная пластическая деформация Al сплавов приводит к сильному уменьшению размера зерен Al, Zn и частиц интерметаллидных фаз.

14. В результате деформации происходит распад пересыщенного твердого раствора Al, и система эволюционирует к состоянию, соответствующему равновесной фазовой диаграмме. Наиболее вероятным механизмом достижения системой равновесного состояния является диффузия по границам зерен, ускоренная потоком вакансий, образующихся при деформации.
15. Исследован фазовый переход “огранение-потеря огранки” (фасетирование) на двойниковой границе $\Sigma 3 <110>$ в полуцилиндрическом бикристалле Al в зависимости от температуры и отклонения от разориентации совпадения.
16. Граница с отклонением 3° имеет как фасетированные, так и скругленные участки. Таким образом, при отклонении от разориентации совпадения происходит частичная потеря огранки.
17. На диаграммах Вульфа показано, что для точной границы зерен $\Sigma 3$ фасетки $(100)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$, $(110)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$ и $9R$ устойчивы вплоть до T_m . При отклонении от специальной разориентации фасетки $(110)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$ и $9R$ не наблюдаются для данной кристаллографии. Устойчивой является фасетка $(100)_{\Sigma 3 \text{CSL}}$.
18. Исследован фазовый переход на границе зерна в цилиндрическом бикристалле Mo $\Sigma 3$ с отклонением от специальной разориентации $\Delta\theta = 3^\circ$. Показано, что этот переход – II рода, и он может быть описан моделью Покровского-Талапова.

Литература

1. Kronberg M.L., Wilson F.H. // Trans. of AIME. – 1949. - V. 185. - N. 3. - P. 501 - 508.
2. Антонов А.В., Копецкий Ч.В., Швинглерман Л.С. и др. // ДАН СССР. – 1973. - Т. 213. - № 2. - С. 318 - 320.
3. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах, М.: Металлургия, 1980.
4. Hasson G et al, Structure of grain boundaries. Theoretical determination and experimental observations, N.Y., L.: Nature and behaviour of grain boundaries, 1972.
5. Rutter J.W., Aust K.T. // Acta Met. – 1965. - V. 13. - N. 3 - P. 181 - 186.
6. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Петелин А.Л. и др. // Металлофизика. – 1980. - Т. 2. - № 4. - С. 83 – 88.
7. Рыбин В.В, Перевезенцев В.Н. // ФТТ. – 1975. - Т. 17. - № 11. - С. 3188 – 3193.
8. Ballmann W. Crystal defects and crystalline interfaces. B.: Springer, 1970.
9. Bollmann W. // Mat. Sci. Eng. A. – 1989. - V. 113. - P. 129.
10. Randle V. The measurement of grain boundary geometry. Bristol and Philadelphia, 1993.
11. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. // Scripta Met. Mat. – 1990. - V. 24. - P. 1347.
12. Don J., Majumdar S. // Acta Met. – 1986. - V.34. - P. 961.
13. Фрадков В.Е., Швинглерман Л.С. // ФММ. – 1979. - Т. 48. - № 2. - С. 297– 302.
14. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швинглерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах, М.: Металлургия, 1986.
15. Гиббс Дж.В. Термодинамика: Статистическая механика, М.: Наука, 1982.

16. Иорданский С.В., Коршунов С.Е., Ларкин И.А. // ЖЭТФ. – 1982. - т. 83. - № 12. - С. 2110–2120.
17. Марченко В.И. // Письма в ЖЭТФ. – 1981. - Т. 33. - № 8. - С. 397–399.
18. Cahn J.W. // Interfacial segregation. Metals Park, Ohio: Amer. Soc. Metals. – 1979. - Р. 3–23.
19. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия, М.: Металлургия, 1976.
20. Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. // Int. J. Mod. Phys. B. – 1991. - V. 5. - № 19. - P. 2989–3028.
21. Cahn J.W. // Chem. Phys. – 1977. - V. 66. - P. 3667–3679.
22. De Gennes P. G. // Rev. Mod. Phys. – 1985. - V. 57. - № 3. - Pt 1. - P. 827–863. (Есть перевод: де Жен П. // УФН. – 1987. - Т. 151. - № 4. - С. 619–681.)
23. Dietrich S. // Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed. by Domb C. and Lebowitz J.H. L.: Academic Press, London, 1988. V. 12.
24. Вульф Г.В. // Тр. Варшавск. общ. естествоисп. – 1894-1895. - Т. 6. - Вып. 9. - С. 7–11.
25. Вульф Г.В. // Изв. Варшавск. ун-та. – 1895. - Кн. 7–9.; – 1896. - Кн. 1,2. - С. 1-120.
26. Wulff G. // Zeitschrift f. Krystallogr. – 1901. - V. 34. - P. 449-530.
27. Ландау Л.Д. // Сб. посв. 70-летию ак. А.Ф. Иоффе. М.: Изд. АН СССР., 1950. (См. также Ландау Л.Д. Собрание трудов, М.: Наука, 1969. Т. 2. Есть перевод: Landau L.D. Collected papers, N.-Y.: Gordon and Breach, 1965.
28. Burton W.K. // Disc. Farady Soc. – 1949. - V. 5. - P. 33–48.
29. Чернов А.А. // УФН. – 1961. - Т. 73. - №. 2. - С. 277-331.
30. Андреев А.Ф. // ЖЭТФ. – 1981. - Т. 80. - №. 5. - С. 2042-2052.
31. Марченко В.И. // ЖЭТФ. – 1981. - Т. 81. - № 9. - С. 1141-1144.
32. Cui S.T., Weeks J.D. // Phys. Rev. Lett. – 1978. - V. 40. - P. 733-736.

33. Maxson J.B., Savage D.E., Liu F., Tromp R.N., Reuter M.C., Lagally M.G. // Phys. Rev. Lett. – 2000. - V. 85. - P. 2152-2155.
34. Yoon M., Mochrie S.G.J., Zehner D.M., Watson G.M., Gibbs D. // Phys. Rev. B. – 1994. - V. 49. - N. 23. - P. 16702-16720.
35. Watson G.M., Gibbs D., Zehner D.M., Yoon M., Mochrie S.G.J. // Phys. Rev. Lett. – 1994. - V. 71. - N. 19. - P. 3166–3169.
36. Song S., Mochrie S.G.J. // Phys. Rev. Lett. – 1994. - V. 73. - N. 7. - P. 995-998.
37. Song S., Mochrie S.G.J. // Phys. Rev. B. – 1995. - V. 51. - N. 15. - P. 10068-10084.
38. Yoon M., Mochrie S.G.J. Tate M.W., Gruner S.M., Eikenberry E.F. // Surf. Sci. – 1998. - V. 411. - P. 70–85.
39. Фрадков В.Е., Швинглерман Л.С. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. - № 11. - С. 50–53.
40. Косевич В.М., Байзульдин Б.М. // ФММ. – 1979. - Т. 48. - № 2. - С. 442–445.
41. Muschik T., Laub W., Finnis M.W., Gust W. // Z. Metallk. – 1993. - V. 84. - P. 596-604.
42. Laub A., Oswald A., Muschik T., Gust W., Fournelle R.A. // Solid–Solid Phase Transformations. Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.
43. Muschik T., Laub W., Wolf U., Finnis M.W., Gust W. // Acta metall. mater. – 1993. - V. 41. - P. 2163–2171.
44. Oswald A., Laub W., Gust W., Fournelle R.A. // Solid–Solid Phase Transformations. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
45. Barg A., Rabkin E., Gust W. // Acta metall. mater. –1995. - V. 43. - P. 4067-4074.
46. Krakow W., Smith D. A. // Ultramicroscopy. – 1987. - V. 22. - P. 47–56.

47. Hsieh T.E., Balluffi R.W. // Acta metall. – 1989. - V. 37. - P. 2133-2139.
48. Prokofjev S.I. // Def. Diff. Forum. –2001. - V. 194-199. - P. 1141-1146.
49. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука. – 2003.
50. Lomer W.M. // Phil. Mag. – 1957. - V. 2. - P. 1053–1054.
51. Herring C. // Phys. Rev. – 1951. - V. 82. - P. 87–93.
52. Frank F.C. // Metals Surfaces: structure energetics and kinetics. Metals Park, Ohio: American Society for Metals. – 1962. - P. 1–15
53. Herring C. // Structure and properties of solid surfaces. Chicago: University of Chicago Press. – 1953. - P. 5–17.
54. Mullins W.W. // Metal surfaces, Metals Park: American Society of Metals. – 1962. - P. 17–27.
55. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, М: Наука, 1976. (Есть перевод раннего издания: Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical physics, 1958. L.: Pergamon press. - P. 460.)
56. Korn G.A., Korn T.M. Mathematical handbook. N.Y.: McGraw-Hill, 1968. - P. 790.
57. Hoffman D.W. // Surf. Sci. – 1972. - V. 31. - P. 368–388.
58. Cabrera N. // Symp. Properties of surfaces. – 1963. - V. 240. - P. 24–31.
59. Pelton A.D. // Physical metallurgy. Amsterdam: North-Holland. – 1983. - P. 327–383.
60. Hasson G., Goux C // Scripta metall. – 1971. - V. 5. - № 10. - P. 889–894.
61. Massalski T.B. et al. (editors), Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International. – 1993. - P. 3534.
62. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 992.; 1997. Т. 2. С. 1024.; 2000. Т. 3-2. С. 448; 2001. Т. 3-1. С. 872.
63. Страумал Б.Б., Бокштейн Б.С., Страумал А.Б., Петелин А.Л. // Письма в ЖЭТФ. – 2008. - Т. 88. - С. 615–620.
64. Rottman C., Wortis M. // Phys. Rep. – 1984. - V. 103. - P. 59.
65. Heyraud J. C., Métois J. J. // Cryst. Growth. – 1987. - V. 82. - P. 269.

66. Ohachi T., Taniguchi I. // Cryst. Growth. – 1983. - V. 65. - P. 84.
67. Jetten M. J., Human H. J., Bennema P., J. P. van der Eerden // Cryst. Growth. – 1984. - V. 68. - P. 503.
68. Carmi Y., Lipson S. G., Polturak E. // Phys. Rev. B. – 1987. - V. 36. - P. 1894.
69. Sukhomlin G. D., Andreeva A.V. // Phys. stat. sol. (a). – 1983. - V. 78. - P. 333.
70. Andreev A. F. // Sov. Phys. JETP. – 1981. - V. 53. - P. 1063.
71. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D.T. // Acta Cryst. – 1974. - V. 30. - P. 197.
72. Rottman C., Wortis M., Heyraud J. C., Métois J. J. // Phys. Rev. Lett. – 1984. - V. 52. - P. 1009.
73. Surnev S., Arenhold K., Coenen P., Voigtlander B., Bonzel H.P., Wynblatt P. // Vac. Sci. Technol. A. – 1998. - V. 16. - P. 1059.
74. Arenhold K., Surnev S., Coenen P., Bonzel H.P., Wynblatt P. // Surf. Sci. – 1998. - V. 417. L1160.
75. Arenhold K., Surnev S., Bonzel H. P., Wynblatt P. // Surf. Sci. – 1999. - V. 271. - P. 424.
76. Bonzel H. P., Emundts A. // Phys. Rev. Lett. – 2000. - V. 84. - P. 5804.
77. Grimmer H. // Acta Cryst. – 1974. - V. 30. - P. 680.
78. Straumal B., Shvindlerman L.S. // Acta Metal. – 1985. - V. 33. - P. 1735.
79. Aleshin A.N., Prokofiev S.I., Shvindlerman L.S. // Scripta metall. –1985. - V. 19. - P. 1135.
80. Murr L.E. // Scripta Metall. – 1972. - V. 6. - P. 203–208.
81. Sargent C.M. // Trans. AIME. – 1968. - V. 242. - P. 1188–1190.
82. Valiev R.Z., Langdon T.G. // Progr Mater Sci. – 2006. - V. 51. - P. 881.
83. Шехтман В.Ш, Суворов Э.В. Рентгенодифракционные и электронно-микроскопические методы анализа атомно-кристаллической структуры материалов, Черноголовка: Методическое пособие для студентов и аспирантов, 2000.

84. Горнакова А.С., Страумал Б.Б. IV Международная школа-конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений», Тамбов, 2007. С. 355-358.
85. Pandit R., Schick M., Wortis M. // Phys. Rev. B. – 1982. - V. 26. - P. 5112.
86. Gottstein G, Ma Y, Shvindlerman L.S. // Acta Mater. – 2005. - V. 53. - P. 1535.
87. McLean D. Grain boundaries in metals. Oxford: Clarendon Press., 1957. P. 95.
88. Elfwing M, Osterlund R, Olsson E. // Amer. Ceram. Soc. – 2000. - V. 83. - P. 2311.
89. Hier-Majumder S., Ricard Y., Bercovici D. // Earth. Planet. Sci. Lett. – 2006. - V. 248. - P.735.
90. Birol Y. // Int. J Mater. Res. – 2007. - V. 53. - P. 98.
91. Kim J.H, Kim J.H, Yeom J.T, Lee D.G, Lim S.G, Park N.K. // Mater. Process. Technol. – 2007. - V. 187. - P. 635.
92. Valiev R. // Nature Mater. – 2004. - V. 3. - P. 511; Nature. – 2002. - V. 419. - P. 887.
93. Stolyarov V.V., Shestakova L.O., Zhu Y.T., Valiev R.Z. // Nanostruc. Mater. – 1999. - V. 12. - P. 923.
94. Korznikov A.V., Dimitrov O., Korznikova G.F., Dallas J.P., Quivy A., Valiev R.Z., Mukherjee A. // Nanostruc. Mater. – 1999. - V. 11. - P. 17.
95. Ellwood E.C. // Journal Inst. Met. – 1952. - V. 80. - P. 217.
96. Löffler H. Structure and structure development of alloys. Berlin: Akademie Verlag, 1995. C. 487.
97. Peterson N.L., Rothman S.J. // Phys. Rev. B. – 1970. - V. 1. - P. 3264.
98. Rothman S.J, Peterson N.L., Nowicki L.J., Robinson L.C. // Phys. Stat. Sol. B. – 1974. - V. 63. - P. K29.
99. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А.. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, М.: Металлургия, 1974.
100. Kiritani M., Yasunaga K., Matsukawa Y., Komatsu M. // Radiat. Effects Defects Solids. – 2002. - V. 157. - P. 3.

101. Kiritani M. // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. - V. 1. - P. 350.
102. Erdelyi G., Lojkowski W., Beke D.L., Gödenyi I., Kedves F.J. // Phil. Mag. A. – 1987. - V. 56. - P. 673.
103. Starink M.J., Gao N., Furukawa M., Horita Z., Xu Ch., Langdon T.G. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2004. - V. 1. - P. 7.
104. Dean J.A. The Analytical Chemistry Handbook. New York: McGraw Hill Inc; 1995. P. 15.1. Standards ASTM D 3417, ASTM D 3418, ASTM E 1356, ISO 11357.
105. Higashi K., Nieh T.G., Mabuchi M., Wadsworth J. // Scripta Metall Mater. – 1995. - V. 32. - P. 1079.
106. Takayama Y., Tozawa T., Kato H. // Acta Mater. – 1999. -V. 47. - P. 1263.
107. Murakami M., Kawano O., Murakami Y. // Acta Metall. – 1969. - V. 17. - P. 29.
108. Zahra A., Zahra C.Y., Mathieu J.C. // Z Metallkd. – 1980. - V. 71. - P. 54.
109. Zahra A., Zahra C.Y., Laffitte M. // Z Metallkd. – 1979. - V. 70. - P. 669.
110. Hirano K., Hori H. // Jap Inst Met. – 1972. - V. 3. - P. :97.
111. Zahra A.M., Zahra C.Y., Jaroma-Weiland G., Neuer G., Lacom W. // Mater Sci/ – 1995. - V. 30. - P. 426.
112. Chinh N.Q., Lendvai J., Ping D.H., Hono K. // Alloys Comp. – 2004. - V. 378. - P. 52.
113. Stølen S., Grønvold F. // Thermochim Acta. – 1999. - V. 1. - P. 327.
114. Della Gatta G., Richardson M., Sarge S.M., Stølen S. // Pure Appl Chem. – 2006. - V. 78. - P. 1455.
115. Sun J.Q., Zhang R.Y., Liu Z.P., Lu G.H. // Energ Convers Manag, – 2007. - V. 48. - P. 619.
116. Cahn J.W. // Chem. Phys. – 1977. - V. 66. - P. 3667.
117. Onreabroy W., Sirikulrat N., Brown A.P., Hammond C., Milne S.J. // Sol. State Ionics. – 2006. - V. 177. - P. 411.
118. French R.H., Müllejans H., Jones D.J., Duscher G., Cannon R.M., Rühle M. // Acta Mater. – 1998. - V. 46. - P. 2271.

119. Hosseini H.R.M., Kianvash A., Magn J. // *Magn. Mater.* – 2004. - V. 281. - P. 92.
120. Chang L.S., Rabkin E., Straumal B.B., Baretzky B., Gust W. // *Acta mater.* // – 1999. - V. 47. - P. 4041.
121. Schmidt S., Sigle W., Gust W., Rühle M. // *Z. Metallk.* – 2002. - V. 93. - P. 428.
122. Straumal B.B., Polyakov S.A., Bischoff E., Gust W., Baretzky B. // *Acta Mater.* – 2005. - V. 53. - P. 247.
123. Molodov D.A., Czubayko U., Gottstein G., Shvindlerman L.S., Straumal B.B., Gust W. // *Phil. Mag. Lett.* – 1995. - V. 72. - P. 361.
124. Straumal B., Sluchanko N.E., Gust W. // *Def. Diff. Forum.* – 2001. - V. 188-190. - P. 185.
125. Divinski S.V., Lohmann M., Herzig Chr., Straumal B., Baretzky B., Gust W. // *Phys. Rev. B.* – 2005. - V. 71. - P. 104104.
126. Ramlau R., Löffler H. // *Mater. Sci.* – 1988. - V. 23. - P. 1739.
127. Higashi K., Mukai T., Kaizu K., Tsuchida S., Tanimura S. // *J. Phys. Colloq.* – 1991. - V. 1-C3. - P. 341–346.
128. Higashi K., Okada Y., Mukai T., Tanimura S. // *Scripta Metall.* – 1991. - V. 25. - P. 2053–2057.
129. Nieh T.G., Gilman P.S., Wadsworth J. // *Scripta Metall.* – 1985. - V. 19. - P. 1375–1378.
130. Baudelet B., Dang M.C., Bordeaux F. // *Scripta Metall. Mater.* – 1995. - V. 32. - P. 707–712.
131. Fisher J.C. // *Appl. Phys.* – 1951. - V. 22. - P. 74–75
132. Rabkin E.I., Semenov V.N., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. // *Def. Diff. Forum.* – 1990. - V. 66–69. - P. 819–829.
133. Shvindlerman L.S., Lojkowski W., Rabkin E.I., Straumal B.B. // *C. Physique.* – 1990. - V. 51-C1. - P. 629–634.
134. Straumal B.B., Noskovich O.I., Semenov V.N., Shvindlerman L.S., Gust W., Predel B. // *Acta metall. mater.* – 1992. - V. 40. - P. 795–801.

135. Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. // C. Physique. – 1990. - V. 51-C1. - P. 599–603.
136. Straumal B.B., Polyakov S.A., Bischoff E., Gust W., Mittemeijer E.J. // Interface Sci. – 2001. - V. 9. - P. 287.
137. Pénisson J.M., Dahmen U., Mills M.J. // Phil. Mag. Lett. – 1991. - V. 64. - P. 277.
138. Muschik T., Laub W., Finnis M.W., Gust W. // Z. Metallk. – 1993. - V. 84. - P. 596.
139. Straumal B. B., Polyakov S. A., Bischoff E., Gust W., Mittemeijer E. J. // Interface Sci. – 2001. - V. 9. - P. 287.
140. Ernst F., Finnis M.W., Hofmann D., Muschik T., Schönberger U., Wolf U., Methfessel M. // Phys. Rev. Lett. – 1992. - V. 69. - P. 620.
141. Gallagher P.C.J. // Met. Trans. – 1970. - V. 1. - P. 2429.
142. Murr L.E. Interfacial phenomena in metals and alloys. Reading (Mass): Addison Wesley, 1975.
143. Lee S.B., Yoon D.Y., M.F. Henry // Metall. Mater. Trans. A. – 2003. - V. 34. - P. 1433.
144. Pokrovsky V.L., Talapov A.L. // Phys. Rev. Lett. – 1979. - V. 42. - P. 65.
145. Davidson D., M. den Nijs. // Phys. Rev. E. – 2000. - V. 59. - P. 5029.; Phys. Rev. Lett. – 2000. - V. 84. - P. 326.
146. Song S., Mochrie S. G. J. // Phys. Rev. Lett. – 1994. - V. 73. - P. 995.; Phys. Rev. B. – 1995. - V. 51. - P. 10 068.
147. Schober T., Warrington D.H. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1971. - V. 6. - P. 103.
148. Otsuki A., Mitsuno M. // Trans. Jap. Inst. Met. Suppl. – 1986. - V. 27. - P. 789.
149. Sutton A.P., Balluffi R.W. // Interfaces in crystalline materials. Oxford: Clarendon press, 1995.