

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ
(Технологический университет)

Б.Б. Страумал

Фазовые переходы на границах зерен
Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание,
предплавление

**Рекомендовано учебно-методическим объединением по
образованию в области металлургии в качестве учебного
пособия для студентов, обучающихся по
металлургическим и металловедческим специальностям**

Под редакцией проф. Б.С. Бокштейна

Москва 2004

УДК 539.2/.6

Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание, предплавление. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2004. – 80 с.

Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по металлургическим и металловедческим специальностям

Учебное пособие предназначено студентам 5 и 6 курсов. Учебное пособие основано на оригинальных работах, выполненных за последние годы в России и так за рубежом. Оно содержит описание новых закономерностей в области физики твердого тела и материаловедения, а также обширный и важный фактический материал, систематизированный с применением принципиально новых подходов и методов. В учебном пособии приводятся многочисленные фазовые диаграммы с линиями зернограницных фазовых переходов жидкофазного и твердофазного смачивания, предсмачивания и предплавления.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов специальностей 0708, 0709 и 510400

Оглавление

Предисловие	1
Глава 1. Модельные теории фазовых переходов на границе зерен	3
Глава 2. Фазовые переходы смачивания на границах зерен	13
2.1. Фазовые переходы смачивания на границах зерен и внешних поверхностях	13
2.2. Изучение фазовых переходов смачивания на индивидуальных границах зерен	15
2.3. Порядок фазового перехода смачивания	19
2.4. Влияние фазового перехода смачивания на микроструктуру поликристаллов	21
2.5. Влияние фазового перехода смачивания на жидкофазное спекание металлических сплавов и керамик	24
2.6. Влияние фазового перехода смачивания на деформационное поведение металлов в полужидком состоянии	26
Глава 3. Фазовые переходы "смачивания" (обволакивания) границ зерен твердой фазой	28
3.1. Зернограничный фазовый переход обволакивания в системе Zn–Al	31
3.2. Зернограничные фазовые превращения в системе Cu–W	33
3.3. Зернограничные фазовые переходы в системе Zr–Nb	35
3.4. Зернограничные фазовые переходы обволакивания в системах с упорядочением	35
Глава 4. Фазовые превращения в твердых растворах, связанные с зернограничными фазовыми переходами смачивания	37
4.1. Фазовые переходы на границах зерен, сопровождающиеся образованием зернограничных прослоек фаз, неустойчивых в объеме	37
4.2. Особенности процесса проникновения цинка по границам зерен в бикристаллах сплавов Fe–Si	38
4.3. Зернограничный фазовый переход предплавления в системе (Fe–5 ат.% Si)–Zn	42
4.4. Модель зернограничных фазовых переходов предплавления и ее следствия	45
4.5. Зернограничные фазовые превращения в системе Cu–Bi	48
4.6. Влияние зернограничных фазовых переходов на миграцию границ	61
4.7. Влияние зернограничных фазовых переходов на высокотемпературную высокоскоростную сверхпластичность в сплавах на основе алюминия	62
Глава 5. Фазовые превращения в твердых растворах, связанные с фазовыми переходами "смачивания" границ зерен твердой фазой	66
5.1. Термодинамика фазовых превращений в твердых растворах, связанных с фазовыми переходами "смачивания" границ зерен твердой фазой	66
5.2. Активирование спекание в системах на основе вольфрама и молибдена	68
5.3. Зернограничные фазовые переходы в системах с упорядочением	72
Список литературы	74

Предисловие

С тех пор, как Д.К. Чернов в 1868 году обнаружил фазовые превращения в железе и объяснил их влияние на свойства сталей, фазовые диаграммы заняли центральное место в металлологии и служат основным инструментом для создания новых и совершенствования традиционных материалов. Одной из важных тенденций последних лет стало широкое применение в современных технологиях материалов с микро- и нанокристаллическим размером зерен. Это связано, в первую очередь, со

- Стремительным уменьшением размеров элементов в электронной технике;
- Широким применением ионно-имплантированных слоев и специальных покрытий, имеющих нанокристаллические размеры зерен для создания принципиально новых конструкционных материалов, сочетающих высокие механические свойства недорогого материала матрицы с уникальными свойствами поверхностных слоев, как например высокая коррозионная стойкость, твердость, контролируемый коэффициент трения и повышенные декоративные качества;
- Применением нанокристаллических материалов с уникальными механическими свойствами и коррозионной стойкостью в областях, где прежде полностью “господствовали” крупнокристаллические материалы.

Свойства таких материалов критически зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела (межфазных границ и границ зерен), уже хотя бы потому, что в нанокристаллических материалах почти каждый третий атом находится на одной из границ раздела. В последнее десятилетие были обнаружены так называемые фазовые переходы на границах зерен и начато их подробное исследование. Было, в частности, впервые показано, что фазовые переходы на границах зерен (смачивания, предплавления и предсмачивания) приводят к резкому изменению таких свойств границ зерен, как:

- Диффузионная проницаемость;
- Энергия и адсорбция;
- Удельное электросопротивление;
- Прочность и подвижность;
- Склонность к недиффузионному проникновению второй фазы.

Таким образом, фазовые на внутренних границах раздела резко изменяют свойства поликристаллов, в особенности в области размеров зерен от 1 до 1000 нм. В результате фазовых переходов на границах зерен на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии, описывающие свойства поликристалла с границами раздела. При описании свойств нанокристаллических материалов такие зернограницные линии нельзя более игнорировать. Так например, в литературе по наноматериалам часто можно встретить утверждения, что из-за их сильной неравновесности для наноматериалов не годятся традиционные фазовые диаграммы. Как оказалось, дело подчас связано с существованием именно **равновесных** линий зернограницных фазовых переходов, которые несущественно влияют на крупнокристаллические материалы, но критически важны для нанокристаллических. Зная, где расположены линии зернограницных фазовых переходов на объемных фазовых диаграммах, можно разрабатывать режимы термической обработки материалов с микро- и нанокристаллическим размером зерен, целенаправленно изменяя и задавая их свойства. Полученные данные по положению линий зернограницных фазовых переходов на объемных фазовых диаграммах могут быть использованы при разработке и совершенствовании таких технологий, как:

- *Механическая обработка (прокатка, формовка, штамповка, протяжка) двухфазных сплавов с наличием жидкой фазы.* (Выше максимальной температуры зернограницного фазового перехода смачивания в двухфазной области объемной фазовой диаграммы наличие даже небольших количеств жидкой фазы приводит к полной изоляции зерен

- твердой фазы друг от друга, что облегчает формовку двухфазного материала);
- *Пайка* (в особенности – микро- и нанокристаллических материалов, так как расплавленный металлический припой формирует различные контактные углы в месте выхода границ зерен на приемую поверхность, в зависимости от расположения линий фазовых переходов смачивания границ зерен на фазовых диаграммах);
 - *Жидкофазное спекание*. (В зависимости от расположения конфигуративной точки на фазовой диаграмме по отношению к линиям зернограницных и объемных фазовых переходов процесс жидкофазного спекания может происходить в условиях полного обволакивания частиц твердой фазы расплавом или избирательной аккреции частиц твердой фазы с образованием низкоэнергетических границ зерен);
 - *Активированное спекание*. (При наличии в системе зернограницных фазовых переходов предплавления или предсмачивания в однофазной области объемной фазовой диаграммы, где в равновесии существует только одна объемная фаза – твердый раствор, спекание частиц твердой фазы может быть ускорено наличием на появляющихся границах зерен равновесных прослоек второй фазы, неустойчивой в объеме, с высокой диффузионной проницаемостью);
 - *Предотвращение зернограницной хрупкости*. (В целом ряде случаев прослойки фаз, формирующихся на границах зерен, могут приводить к охрупчиванию материала. Характерные примерами являются, например, краснеломкость и синеломкость сталей, образование зернограницной сетки цементита и других хрупких карбидов. Знание расположения линий зернограницных фазовых переходов на границах зерен позволит избежать опасного зернограницного охрупчивания материала);
 - *Улучшение механических свойств материалов, работающих в контакте с металлическими расплавами*. (Жидкометаллические расплавы в силу их высокой теплопроводности применяются в качестве теплоносителей в целом ряде технологий. Очень существенно, чтобы эти расплавы не приводили к жидкометаллической коррозии и ухудшению механических свойств трубопроводов, чего возможно добиться, если знать расположение линий фазовых переходов смачивания на объемных фазовых диаграммах);
 - *Разработка материалов, обладающих высокоскоростной сверхпластичностью*. (Сверхпластичность металлических сплавов – это давно известное явление, технологическая применимость которого ограничивается, главным образом, низкой скоростью сверхпластической деформации. В последние годы были обнаружены системы, в частности алюминий–магний–цинк, в которых скорость сверхпластической деформации очень высока. Как показано авторами проекта, высокая скорость деформации может быть связана с образованием тонких равновесных зернограницных прослоек квазжидкой фазы, которые и обеспечивают выдающиеся механические свойства материалов);
 - *Диффузионная пайка*. (В этой технологии между двумя металлическими деталями расположен тонкий слой легкоплавкого металла. В процессе пайки часть материала спаиваемых деталей растворяется в расплаве, и вместо легкоплавкого мягкого слоя припоя образуется прочный слой тугоплавких интерметаллидов. Процесс формирования этого слоя контролируется диффузией компонентов по остающимся открытыми зернограницным каналам расплава, а следовательно – фазовыми переходами смачивания границ зерен в интерметаллидах).

Автор благодарит Институт физики твердого тела РАН, Российский фонд фундаментальных исследований, программу ИНТАС, а также программы научных обменов НАТО и Федерального министерства науки и образования ФРГ за поддержку экспериментальных работ, которые легли в основу этой книги.

Глава 1. Модельные теории фазовых переходов на границе зерен

Вопрос о процессах упорядочения в границах зерен впервые рассмотрен Хартом [1] с общих статистических позиций. Взаимодействие между структурными элементами границы или между адсорбированными атомами – причина фазового перехода порядок–беспорядок [2]. Температура такого перехода $\sim 0,5 T_{нл}$. Этот результат следует из того, что критические температуры фазовых переходов пропорциональны энергии элемента беспорядка, а число связей атомов с соседями в двумерной структуре примерно вдвое меньше, чем в трехмерной. Когда между собой взаимодействуют адсорбированные атомы, то при температурах ниже некоторой критической величина адсорбции испытывает скачок, исчезающий при критической степени заполнения, равной 0,5 [2]. Достоинство расчетов [1] и [2] – в общности и феноменологичности подхода. Однако это достоинство при скудости наших сведений об энергетических характеристиках границ превращается в недостаток. Необходимы структурные модели фазовых переходов в границах зерен.

Один из возможных подходов – анализ температурной устойчивости геометрической структуры границ зерен [3]. Специальная граница сохраняет свои специфические свойства, пока глубина ее потенциального рельефа, определяемого полной решеткой наложений больше kT . (где k – постоянная Больцмана). Из критерия Линдемана (среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов вблизи температуры плавления составляет примерно $\sim 10\%$ межатомного расстояния) и связи параметра ПРН с обратной плотностью совпадающих узлов Σ авторы [3] получили оценку для Σ_{max} (Σ_{max} – предельное для данной температуры значение обратной плотности совпадающих узлов, при которой граница еще остается специальной):

$$\Sigma_{max} \simeq 25\alpha (T_{нл}/T), \quad (1.1)$$

где $\alpha \leq 1$ – коэффициент, учитывающий отличие температуры плавления кристалла с решеткой границы зерен от температуры плавления реального кристалла.

По [4] граница с разориентацией совпадения Σ может сохранять свои специальные свойства лишь в определенном интервале температур:

$$T < T_0 = 25 \alpha T_{нл} / \Sigma. \quad (1.2)$$

Естественно, что при $\Sigma \leq 25$ этот интервал температур простирается вплоть до температуры плавления кристалла.

В точке T_0 , таким образом, должен происходить фазовый переход "специальная граница – граница общего типа" [2]. В рамках рассмотренного подхода это должен быть, скорее всего, фазовый переход I рода. В пользу этого говорят фиксированная температура перехода и кристаллографические различия граничных фаз. Переход "специальная граница зерен – граница общего типа" представляет собой специфический зернограничный переход. Но возникновение жидкоподобной 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 зернограничных) дан в работе [5], основанной на известной работе Кана по фазовым переходам в межфазных поверхностях [6] и целом ряде работ (по изучению переходов смачивание – несмачивание), обзор которых дан в работе де Жена [7].

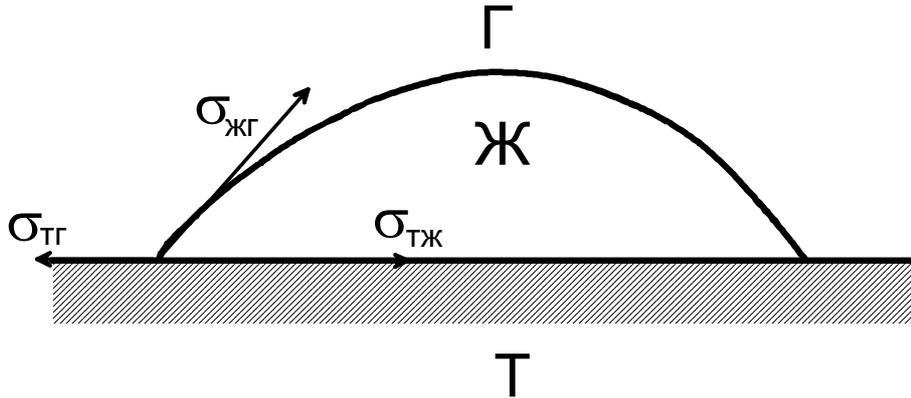


Рис.1.1. Равновесие жидкости на поверхности твердого тела.

Рассмотрим равновесие трех фаз: твердого тела (Т), жидкости (Ж) и равновесного пара (газа) (Г). Условия механического равновесия такой системы, как известно, можно записать в виде (рис. 1.1):

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta, \quad (1.3)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$ поверхностные натяжения межфазных границ "твердое тело – газ", "твердое тело – жидкость" и "жидкость – газ" соответственно, а θ – контактный угол. Введем также коэффициент растекания S_p :

$$S_p = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}. \quad (1.4)$$

Если $\theta > 0$, то $S_p < 0$. Случай $\theta = 0$ называют полным смачиванием, при этом $S_p = 0$. 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 $\sigma_{тг}$ до величины $\sigma_{тж} + \sigma_{жг}$. Очевидно, что все величины в (1.3) и (1.4) 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.

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:

$$\sigma_d = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} L \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 + W(\rho) \right\} dz, \quad (1.5)$$

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 $\sigma_{mжс}$ ($\sigma_{mз}$) дает вклад не только величина σ_d , связанная с искажением профиля плотности вблизи поверхности, но и величина σ_c , вызванная наличием самой поверхности. В простейшем случае ее можно представить как

$$\sigma_c = \sigma_0 - \gamma_1 \rho_{\Gamma} + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_{\Gamma}^2, \quad (1.6)$$

где $\rho_{\Gamma} = \rho(0)$ – плотность вещества в тонком поверхностном слое. Минимизируя (1.5) с граничными условиями $\rho(0) = \rho_{\Gamma}$ и $\rho_{\Gamma} = \rho_b$, получаем из уравнения Лагранжа

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

и

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

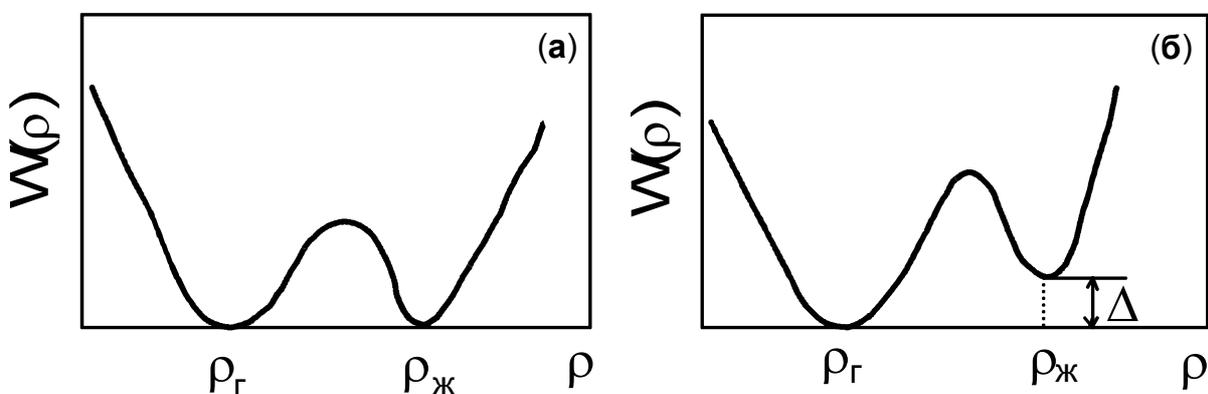


Рис. 1.2. Зависимость плотности свободной энергии $W(\rho)$ от плотностей фаз для переходов (а) смачивания и (б) предсмачивания.

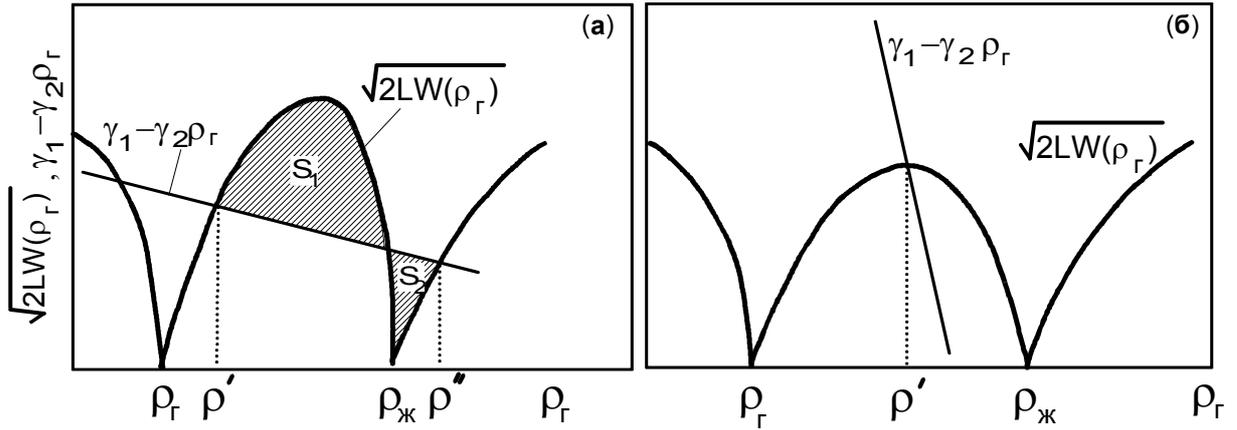


Рис. 1.3. Условия сосуществования различных поверхностей. (а) – переход I рода; (б) – переход II рода

Последний шаг состоит в минимизации общей энергии $\sigma_{об}$ по ρ_Γ :

$$\sigma_{об} = \sigma_d + \sigma_c = \int_{\rho_b}^{\rho_\Gamma} \sqrt{2LW(\rho)} d\rho + \sigma_0 - \gamma_1 \rho_\Gamma + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_\Gamma^2$$

и

$$\gamma_1 - \gamma_2 \rho_\Gamma = \sqrt{2LW(\rho)}. \quad (1.7)$$

Функция $W(r)$ должна иметь два одинаковых минимума: при $\rho = \rho_{ж}$ и $\rho' = \rho_\Gamma$ (рис. 1.2). Графический анализ уравнения (1.7) (рис. 1.3) показывает:

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

$$S_p = S_{p2} - S_{p1}$$

Очевидно, что корень ρ' отвечает границе "твердое тело – газ", корень ρ'' – границе "твердое тело – жидкость". Если $S_{p1} < S_{p2}$, то могут сосуществовать обе поверхности. Такая ситуация называется ограниченной смачиваемостью (см. рис. 1.1)

С ростом температуры прямая на рис. 1.3а будет подниматься и при $T = T_w$, когда $S_{p1} = S_{p2}$, происходит переход смачивания. В ситуации, изображенной на рис. 1.3б, переход будет происходить по типу перехода II рода: при $T = T_w$, $\rho' = \rho_{ж}$.

Аналогично можно проанализировать и переход предсмачивания, только функция $W(\rho)$ будет иметь несколько иной вид (см. рис. 1.2б). Переход Кана, как уже говорилось, заключается в этом случае в скачкообразном увеличении ρ_Γ от ρ' до ρ'' (рис. 1.3а), при $\Delta \rightarrow 0$ (величина Δ определена на рис 1.2) толщина слоя жидкоподобной фазы расходится как $-\ln \Delta$.

Рассмотрим поведение границы зерен вблизи фазового перехода II рода в объеме. В духе теории фазовых переходов Ландау состояние вещества будем описывать скалярным

параметром порядка η . Характер параметра η детализировать пока не будем: важно, что он существует. Границу будем считать тонким слоем, расположенным в плоскости $x = 0$. В данной постановке задачи структура границы и прилегающих к ней слоев объема определяется зависимостью $\eta = \eta(x)$, избыточная свободная энергия границы определяется значением параметра порядка в границе η_b . Даже если параметр порядка в границе нельзя определить также, как и в объеме (поскольку структура границы отлична от структуры объема), все равно полагаем, что структура границы и ее энергия однозначно определяются значением параметра порядка в непосредственной близости от границы. Это значение и можно принять за η_b .

Избыточная свободная энергия системы складывается из двух частей: избыточной свободной энергии зернограничной фазы ΔF_b и свободной энергии, связанной с искажением профиля параметра порядка η вблизи границы F_V . ΔF_b определяется по Ландау:

$$\Delta F_b = a_b (T - T_c^*) \eta_b^2 + b_b \eta_b^4, \quad (1.8)$$

где $\eta_b = \eta(x)|_{x=0}$ – значение параметра порядка в границе зерен. F_V определяется минимизацией функционала Гинзбурга-Ландау:

$$F_V = 2 \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} m_V \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 + a_V (T - T_c^V) \eta^2 + b_V \eta^4 \right\} dx \quad (1.9)$$

с граничными условиями:

$$\eta_b = \eta(x)|_{x=0} = \eta_b; \quad \frac{\partial \eta(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0;$$

$$\eta(\infty) = \eta_V = \sqrt{a_V (T_c^V - T) / (2b_V)},$$

если $T < T_c^V$, и $\eta(\infty) = 0$, если $T > T_c^V$. Выбирая функцию $\eta(x)$, минимизирующую (1.9) в виде

$$\eta(x) = \eta_V + (\eta_b - \eta_V) e^{-\chi x^2}$$

с дальнейшей минимизацией по χ , для F_V получаем

$$F_V = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{3/8}} A^2 \sqrt{m_V b_V \left(\frac{4\eta_V^2}{\sqrt{2}} + \frac{4\eta_V A}{\sqrt{3}} + \frac{A^2}{2} \right)^3}, \quad (1.10)$$

где $A = \eta_b - \eta_{bV}$.

Значение η определяется теперь минимизацией полной избыточной свободной энергии $F_\Sigma = F_V(\eta_b) + \Delta F_b(\eta_b)$ по η_b .

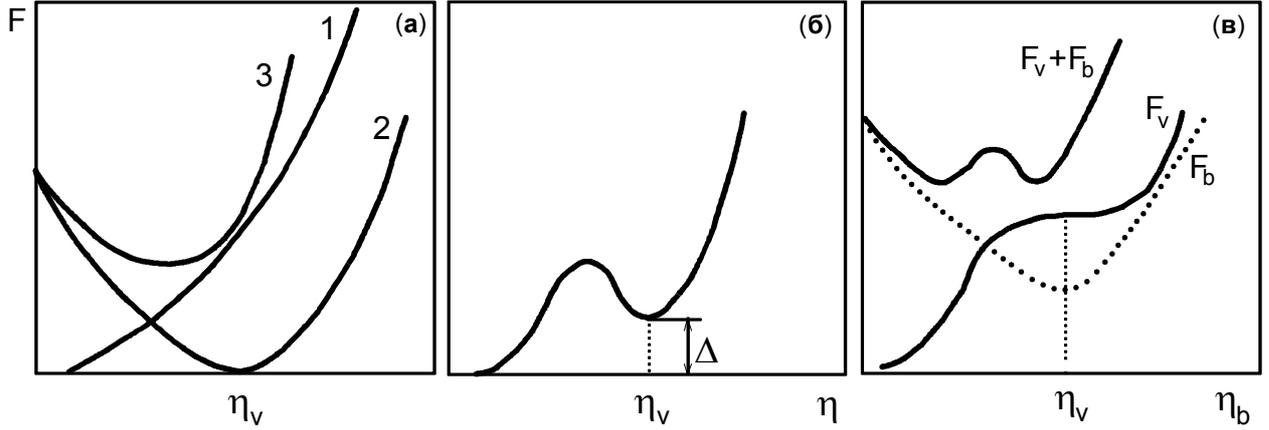


Рис. 1.4. Зависимость свободной энергии системы от параметра порядка h в окрестности фазовых переходов. (а) – фазовые переходы II рода; (б, в) – фазовые переходы I рода

Рассмотрим случай , когда $T_c^* < T < T_c^V$. Из рис. 1.4а видно, что $\eta_b \neq 0$ и $\eta_b \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_0^V$. Существенно, что зависимости свободной энергии и параметра порядка от температуры имеют вид

$$F_\Sigma \propto (T_c^V - T)^{7/4}, \quad \eta_b \propto (T_c^V - T)^{5/4}.$$

Рассмотрим ситуацию $T_c^* > T_c^V$. В этом случае [8] переход II рода в границе возможен при некоторой температуре T_c^b

$$T_c^b = T_c^* - \sqrt[4]{\pi^2 m_v b_v} / (2^{3/8} a_b)$$

Таким образом, анализ показывает, что в рамках теории Ландау фазовый переход II рода в границе зерен может произойти либо одновременно с объемом, либо при более высокой температуре.

А теперь перейдем к анализу фазовых переходов в границе зерен вблизи фазового перехода I рода в объеме. Для определенности положим $\eta = 0$ в низкотемпературной фазе и $\eta = \eta_V$ в высокотемпературной. Вид объемной плотности свободной энергии вблизи точки перехода представлен на рис. 1.4а. Функция

$$F(\eta) = \alpha\eta^2 - \beta\eta^3 + \eta^4, \quad \alpha = n_V^2 + 3\Delta/\eta_V^2, \quad \beta = 2(\eta_V + \Delta/\eta_V^3),$$

как показано в [8], хорошо воспроизводит картину на рис. 1.4б. Как и в предыдущем случае, вид функции $\eta(x)$ дает минимизация потенциала Гинзбурга-Ландау (1.9). Примерный вид функции $\eta(x)$ приведен на рис. 1.5:

$$\partial\eta/\partial x|_{x=x_0} = 0, \quad x_0 = (\chi/2) \ln[c_1^2(1 - \beta^2/4\alpha)]$$

и при $\Delta \rightarrow 0$ (см. рис. 1.4б)

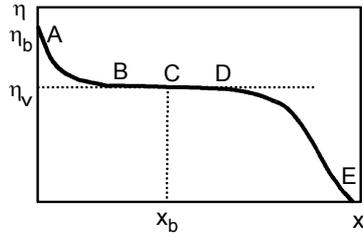


Рис. 1.5. Вид функции параметра порядка $\eta(x)$.

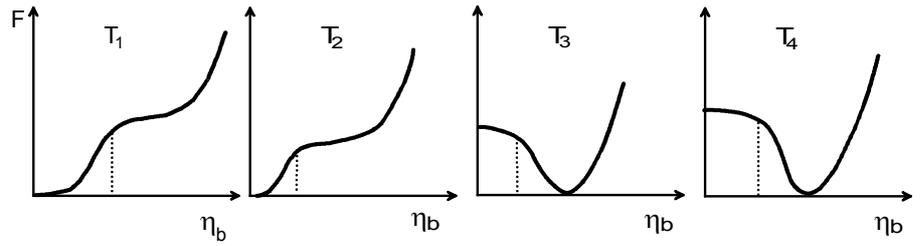


Рис. 1.6. Зависимость свободной энергии от параметра порядка в границе при разных температурах: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

$$x_0 \approx (\chi/2) \ln [c_1^2 \eta_v^4 / (2\Delta)],$$

где

$$\chi = \sqrt{m_v / 2\alpha}.$$

Таким образом при $\eta_b \geq \eta_v$ вблизи границы возникает слой метастабильной высокотемпературной фазы, толщина которого логарифмически растет при приближении к точке фазового перехода ($\Delta \rightarrow 0$). Подобный результат, как мы помним, был получен методом компьютерного моделирования в работе Кикучи и Кана [9] при исследовании двумерного поликристалла. Следует отметить, что градиентный член в функционале Гинзбурга-Ландау фактически представляет собой первый член в разложении плотности свободной энергии по высшим производным и их степеням. Отбрасывание этих членов высших порядков оправдано тогда, когда характерное расстояние, на котором меняется параметр порядка, много больше радиуса действия межатомных сил. Из рис. 1.5 видно, что решение, полученное без учета высших производных, на участках AB и DE , вообще говоря, может не удовлетворять указанному условию. На этих участках истинная кривая может сильно отличаться от вычисленной. На участке же BCD производные малы, и вычисленная кривая почти не отличается от истинной. Следовательно, остается без изменений и основной результат логарифмический закон "уширения" границы вблизи температуры объемного перехода.

Микроскопически поведение границ вблизи температуры объемного фазового перехода можно понять следующим образом [5]. Границы зерен являются источником короткодействующих экспоненциально спадающих полей упругих напряжений, распространяющихся в объемную фазу. В дисклинационной модели границ, например, удастся получить аналитические выражения для таких полей. В области же самой границы (или, на языке дисклинационной модели, в области ядер дисклинаций) обычные формулы теории упругости неприменимы. Для простоты будем считать, что упомянутые выше области представляют собой жидкоподобную фазу с избыточной энергией ΔE :

$$\Delta E = L \Delta T / T_{nl} \quad (1.11)$$

где L – скрытая теплота плавления; $\Delta T = T_{nl} - T$.

Пусть $x = 0$ плоскость границы, а поле напряжений (например, дилатации τ) задано как

$$\tau = \tau_0 e^{-x/\xi}. \quad (1.12)$$

Пусть граница представляет собой жидкоподобный слой толщиной $2x_0$. Упругие поля в твердой фазе по-прежнему задаются уравнением (1.12), так как они определяются углом разворота соседних зерен и не зависят от размера ядер дисклинационных диполей. Полная энергия границы E

$$E(x_0) = 2 \left(\Delta E x_0 + \sigma_{тж} + \beta^* \int_{x_0}^{\infty} \tau_0^2 e^{-2x/\xi} dx \right), \quad (1.13)$$

где последнее слагаемое представляет собой энергию упругих напряжений; $\beta^* = 1,5 \kappa$; где κ – модуль всестороннего сжатия; $\sigma_{тж}$ – поверхностное натяжение границ раздела твердое тело-жидкость. В жидкой модели это отвечает учету энергии границы раздела "граница зерен – объем зерен".

Минимизируя (1.13) по x_0 , получаем

$$x_0 = (\xi/2) \ln [2\Delta E (\beta^* \tau_0^2)] \quad (1.14)$$

Таким образом, при приближении к температуре плавления ($\Delta E \rightarrow 0$) вокруг границы нарастает по логарифмическому закону слой жидкоподобной фазы. Однако это не обычная жидкость, так как оба соседствующих зерна должны постоянно "помнить" о своем соседстве. Представить себе это можно так: граница – это стенка решеточных дислокаций, пусть даже с перекрывающимися ядрами. При приближении к температуре плавления потенциал, сдерживающий дислокаций в направлении, нормальном к границе, "уплощается" и дислокации начинают сильно флуктуировать в этом направлении. Таким образом, вокруг границы нарастает слой "флуктуационной жидкости". Оценки показывают, что для дилатационных, энергетических и упругих постоянных, характерных для металлов,

$$x_0 \propto -\xi \ln [10\Delta T/T] \quad (1.15)$$

Так как x – порядка нескольких межатомных расстояний, то при $x \sim 5-10 \xi$, $\Delta T \sim 0,1-0,01$ К.

Дальнейший анализ ситуаций, возникающих при фазовых переходах в объеме кристалла, показывает, что возможна картина, представленная на рис. 1.4в. При приближении к точке объемного фазового перехода может произойти граничный переход $\eta_1 \rightarrow \eta_2$. В определенных условиях этот граничный переход может совпасть с объемным или даже произойти при температуре более высокой, чем объемный фазовый переход. При этом при температурах несколько выше объемного перехода вблизи границы сохраняется логарифмически толстый слой фазы, напоминающей низкотемпературную. При дальнейшем повышении температуры толщина этого слоя уменьшается, и в точке зернограничного фазового перехода параметр порядка в границе скачком приближается к его значению в объеме.

Из рис. 1.4в следует, что при достаточно резкой зависимости $F_b(\eta_b)$ равновесное значение η_b меняется непрерывно. Другими словами, специфический зернограничный фазовый переход может и не наблюдаться.

Существенно, что фазовые переходы на границе возможны тогда, когда в объеме нет никаких переходов, но параметр порядка связан с геометрией совпадения на границе. Для границ наклона в простой кубической решетке таким параметром порядка может

быть степень тетрагональности решетки. Минимизация свободной энергии системы с естественными условиями $\eta(0) = \eta_b$, $\eta(\infty) = \eta_V$ и $F_b = \sigma_{cn}$ при $\eta_b = \eta_{cn}$ или $F_b = \sigma_{om}$ при $\eta_b = \eta_{cn}$, где η_{cn} – значение граничного параметра порядка, при котором на границе имеет место точное совпадение, приводит к следующему результату: если

$$\eta_V - (2a_V m_V)^{-1/4} \sqrt{\sigma_{om} - \sigma_{cn}} < \eta_{cn} < \eta_V + (2a_V m_V)^{-1/4} \sqrt{\sigma_{om} - \sigma_{cn}},$$

то $\eta_b = \eta_{cn}$, на границе имеется совпадение, зато объемная фаза вблизи границы искажена. Если же η_{cn} выходит за пределы указанного интервала, то $\eta_b = \eta_{om}$, на границе нет совпадения, зато объем не искажен вплоть до самой границы. Поскольку η_{cn} однозначно связано с разориентацией зерен, то становится ясно, что в определенном угловом интервале на границе имеется точное совпадение (специальная граница), за пределами этого интервала совпадения нет (граница общего типа).

Нетрудно видеть, что качественно такие переходы аналогичны уже рассмотренным в модельном подходе [9]. Вместе с тем следует обратить внимание на одно обстоятельство. При малом отклонении от специальной разориентации поверхностное натяжение границы, согласно изложенному выше подходу, будет квадратичной функцией угла отклонения

$$\sigma = \sigma_{cn} + \sqrt{2a_V m_V} (\eta_V - \eta_{cn})^2 = \sigma_{cn} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \theta} \right)^2 \sqrt{2a_V m_V} (\Delta \theta)^2, \quad (1.16)$$

тогда как должна выполняться формула Франка-Рида:

$$\sigma = \sigma_{cn} + \frac{Gb_\Sigma}{2\pi(1-\nu)} \Delta \theta \ln \frac{b_\Sigma}{2\pi r_0 \Delta \theta}. \quad (1.17)$$

где r_0 – радиус ядра, а b_Σ – вектор Бюргера вторичной зернограничной дислокации для РСУ с данным Σ . Различие зависимостей связано, по-видимому, с тем, что границе выгоднее релаксировать, собрав всю деформацию во вторичные зернограничные дислокации, а не путем однородной деформации объема вокруг себя.

Теперь можно качественно представить, как влияет близость объемного фазового перехода на переход "специальная граница – граница общего типа", когда переходом управляет один и тот же параметр порядка. В наиболее интересном случае (рис. 1.6) с ростом температуры граница общего типа переходит в специальную, а затем наоборот.

Таким образом, зернограничные фазовые переходы могут быть весьма разнообразными, причем это разнообразие связано как с особенностями самой зернограничной фазы, так и с иницирующим воздействием объема кристалла. Особо следует отметить возникновение вблизи объемного перехода у границы зерен слоя фазы, близкой по свойствам к "наступающей" фазе [5, 9]. Этот эффект позволяет понять тот факт, который давно эмпирически известен металловедом, что при полиморфных превращениях в поликристаллах новая фаза зарождается преимущественно на границах зерен.

Далее, весьма интересны специфично зернограничные фазовые переходы, не имеющие аналогов среди объемных переходов. К ним в первую очередь относятся переходы "специальная граница – граница зерен общего типа". Естественно, что наиболее точные и надежные данные по ним могут быть получены на одиночных границах зерен в

специально поставленных экспериментах. Но можно получить некоторые (вполне достоверные) данные о таких фазовых переходах, изучая температурные и ориентационные зависимости свойств границ.

Как уже отмечалось, принято делить границы зерен на два обширных класса: специальные границы и границы общего типа. Свойства специальных границ резко отличаются от свойств границ общего типа: ориентационные зависимости поверхностного натяжения, подвижности, параметры диффузии по границам и т.д. имеют резко немонотонный характер с экстремумами на разориентациях совпадения [2]. Исследование свойств границ зерен позволяет (при достаточной статистической достоверности) определить границы существования специальных границ. Так, кривую плавления в координатах P – T измеряют, непосредственно наблюдая за сосуществованием жидкой и твердой фаз. Но эту же кривую можно получить, нанося на диаграмму P – T области, в которых вещество находится в жидком или твердом состоянии.

Выше уже было сказано, что гиперповерхность, описывающую состояние системы с внутренними границами раздела, можно упростить, считая некоторые параметры неизменными. Ниже мы пренебрегаем влиянием разориентации и ориентации границ зерен и будем обсуждать фазовые переходы, которые в принципе могут существовать в (как минимум) двухкомпонентных системах. Это – тоже конгруэнтные фазовые переходы. В процессе этих переходов граница зерен становится неустойчивой и заменяется на две межфазные границы, между которыми заключена фаза, которая может быть устойчивой или метастабильной в объеме. К этим переходам относятся:

1. Фазовый переход смачивания. В процессе этого перехода 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.
2. Фазовый переход твердофазного смачивания (обволакивания). Граница зерен заменяется прослойкой твердой фазы, устойчивой в объеме. Термодинамическое условие такого перехода аналогично фазовому переходу смачивания: энергия двух границ раздела двух твердых фаз должна быть ниже, чем энергия исчезающей границы зерен. Такой фазовый переход можно назвать твердофазным смачиванием или обволакиванием. Фазовые переходы смачивания и обволакивания на границах зерен наблюдаются в тех областях объемных фазовых диаграмм, где в равновесии находятся как минимум две разных фазы, одна из которых может быть жидкой. Зернограничные фазовые переходы смачивания и/или обволакивания изображаются конодами в таких двух (или многофазных) областях фазовых диаграмм. Эти коноды перпендикулярны, как отмечалось выше, осям T или P .
3. 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 или обволакивания в двухфазных (или многофазных) областях объемных фазовых диаграмм. На линиях таких фазовых переходов предплавления или предсмачивания свойства границ зерен скачкообразно изменяются.

Глава 2. Фазовые переходы смачивания на границах зерен

2.1. Фазовые переходы смачивания на границах зерен и внешних поверхностях

Существуют зернограничные фазовые переходы, которые происходят, в принципе, независимо от кристаллографических параметров границ зерен, но определяются, главным образом, составом образца и не наблюдаются в однокомпонентных образцах. Это, в частности, зернограничные переходы смачивания. Лишь сравнительно недавно стало ясно, что переход от неполного (контактный угол $\theta > 0$) к полному ($\theta = 0$) смачиванию твердой подложки жидкостью представляет собой нормальный фазовый переход (фазовый переход смачивания). После того, как Кан теоретически предсказал возможность фазовых переходов смачивания [6] их изучение (главным образом это относится к твердым подложкам и смесям жидкостей) привлекало пристальное внимание как теоретиков, так и экспериментаторов [7, 10, 11]. Для жидкостей на поверхностях твердого тела был обнаружен, в частности, гистерезис, свойственный фазовым переходам I рода и измерены значения скачка производной поверхностной энергии [12, 13]. Экспериментальных данных о явлениях смачивания на внутренних границах раздела в твердых телах (границах зерен и фаз) значительно меньше [5]. Существенное отличие состоит в том, что при смачивании внешней поверхности в равновесии находятся три фазы: твердая, жидкая и газообразная или твердая и две жидких. При смачивании границ зерен в контакте между собой только две фазы: жидкая и твердая, содержащая границу зерен (рис. 2.1). 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. 2.1а):

$$\sigma_{GB} = 2 \sigma_{SL} \cos (\theta_{GB} / 2). \quad (2.1)$$

Что же представляет собой зернограничный фазовый переход смачивания? Рассмотрим контакт между бикристаллом и жидкой фазой L (рис. 2.1). 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. 2.1а). Если энергия границы зерен больше, чем $2 \sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой и контактный угол θ равен нулю (рис. 2.1б). 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. 2.1в 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. 2.1г). При температурах выше T_w контактный угол остается равным нулю. На объемной фазовой диаграмме при этом

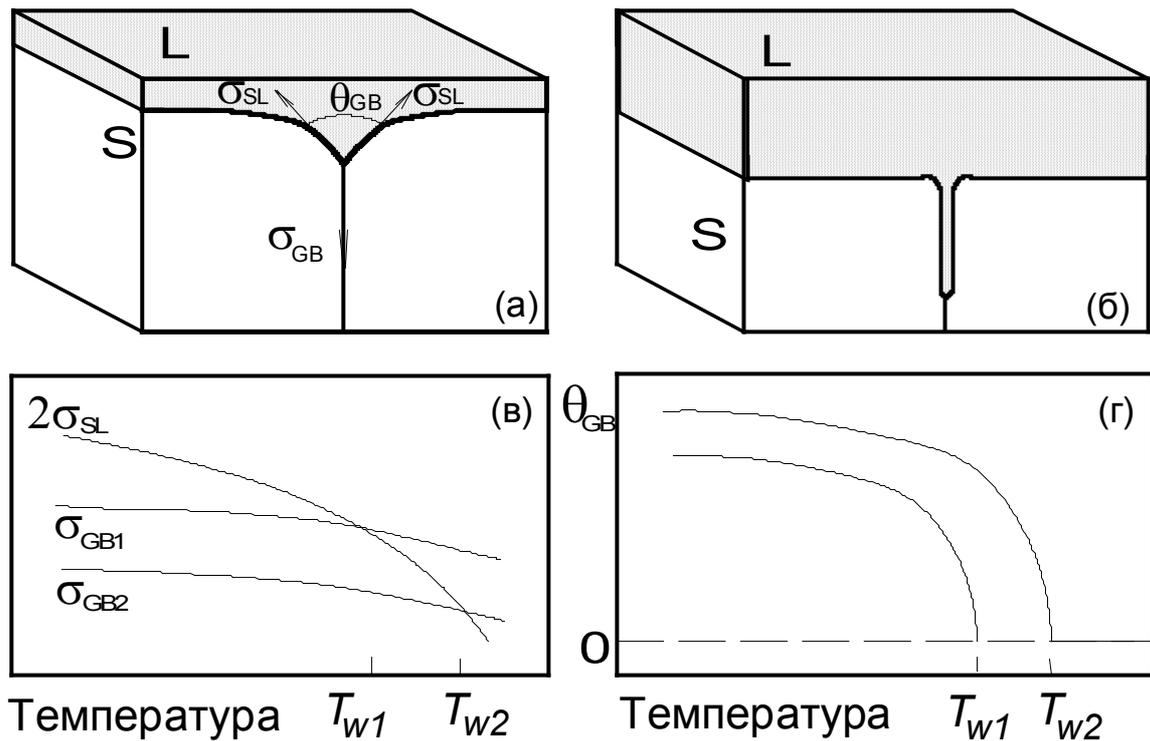


Рис. 2.1. (а) Бикристалл в контакте с жидкой фазой при $T_c < T_w$. Граница зерен смочена неполностью. Контактный угол $\theta > 0$. (б) Граница зерен смочена полностью. $T_c > T_w$. $\theta = 0$. (в) Схема температурных зависимостей $2\sigma_{SL}(T)$, $\sigma_{GB1}(T)$ и $\sigma_{GB2}(T)$. Они пересекаются между собой при температурах T_{w1} и T_{w2} зернограничного фазового перехода смачивания. (г) Схема температурных зависимостей контактного угла θ , соответствующих кривым на рис. 2.1в.

появляется еще одна линия, но не обычная линия объемного фазового перехода, а "зернограничная". 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. Уменьшение контактного угла с температурой до нуля впервые наблюдалось на двухфазных поликристаллах в системах Zn–Sn [14], Al–Sn [14–16], Al–Cd [15], Al–In [15], Al–Pb [14] и Ag–Pb [17].

Однако, данные полученные на поликристаллах, нельзя 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 намеренно 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. 2.1в). На рис. 2.1г 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 зернограницного фазового перехода смачивания для границ зерен с разной энергией. Следовательно, измерять T_w в поликристаллах некорректно. Для построения конод зернограницного фазового перехода смачивания на объемных фазовых диаграммах необходимо использовать бикристаллы с границами зерен, имеющими разную энергию σ_{GB} .

Если зернограницный 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 зернограницный 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 зернограницного 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 .

2.2. Изучение фазовых переходов смачивания на индивидуальных границах зерен

Зернограницные фазовые переходы смачивания исследовались нами на бикристаллах алюминия, цинка и меди в системах Al–Sn, Zn–Sn и Cu–In [18–21]. Рассмотрим эти эксперименты на примере системы Al–Sn. Существуют экспериментальные свидетельства о том, что в системе Al–Sn происходит зернограницный фазовый переход смачивания [15], однако температура T_w измерялась в этой работе на поликристаллах и не была определена с достаточной точностью. Как уже отмечалось выше, невозможно корректно построить коноды зернограницных фазовых переходов смачивания на объемных фазовых диаграммах по данным экспериментов на двухфазных поликристаллах из-за различий T_w на границах с разной энергией.

Для того, чтобы определить температурный интервал, в котором лежат температуры T_w для границ с разной энергией, мы избрали для изучения две границы зерен: одну с высокой энергией σ_{GB1} , а другую – с низкой энергией σ_{GB2} . Это были две симметричных границы наклона $\langle 011 \rangle \{001\}$: одна с низкой энергией и углом разориентации $\theta = 38,5^\circ$, близким к разориентации совпадения $\Sigma 9$, а другая – с высокой энергией и углом разориентации $\theta = 32^\circ$, лежащим за пределами интервалов существования специальных границ [22, 23]. Энергии этих границ отличаются друг от друга примерно на 30% [24]. В интервале от σ_{GB1} до σ_{GB2} по данным [26] лежат энергии большинства границ зерен. Следовательно, температуры фазового перехода смачивания

T_w для большинства границ тоже будут лежать между определенными нами T_{w1} и T_{w2} .

Бикристаллы выращивались с помощью метода направленной кристаллизации. Эта технология позволяет выращивать бикристаллы с границами зерен любой необходимой кристаллографии. Затем изготавливались образцы, покрытые слоем олова. После 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. Область контакта границы зерен и межфазной границы фотографировалась под оптическим микроскопом, после чего по фотографиям измерялись значения контактного угла. Очень важно, что все температуры отжига лежат выше температуры нанесения олова на поверхность бикристалла Al. Поэтому при нагреве образца до температуры отжига часть алюминия растворяется в расплаве на основе Sn 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 олова, 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_{SL} и σ_{GB} в равновесии с (очень чистыми) твердым Al и расплавом Sn-Al.

На рис. 2.2 приведены оптические микрофотографии областей контакта, для границы наклона $\langle 011 \rangle \{001\}$ $\theta = 38,5^\circ$ после отжигов при разных температурах. Хорошо видно, что 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. На рис. 2.3 приведены температурные зависимости контактного угла θ_{GB} для обеих изученных границ. Обе кривые $\theta_{GB}(T)$ – вогнутые в широком интервале температур ниже T_w . Как и ожидалось, фазовый переход смачивания происходит при разных температурах на двух изученных границах: $T_{w1} = 604 \pm 1^\circ\text{C}$ для границы $\theta = 32^\circ$ с более высокой энергией и при $T_{w2} = 617 \pm 1^\circ\text{C}$ для границы $\theta = 38,5^\circ$ с более низкой энергией.

При малых углах разориентации θ от 0° до примерно 15° энергия границ зерен быстро растет с θ [24]. 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_{wmin} для границ с наибольшей энергией. Ниже этой температуры T_{wmin} ни одна из границ зерен не может быть полностью смочена расплавом. Кроме того, существует условно-максимальная температура перехода смачивания T_{wmax} , 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

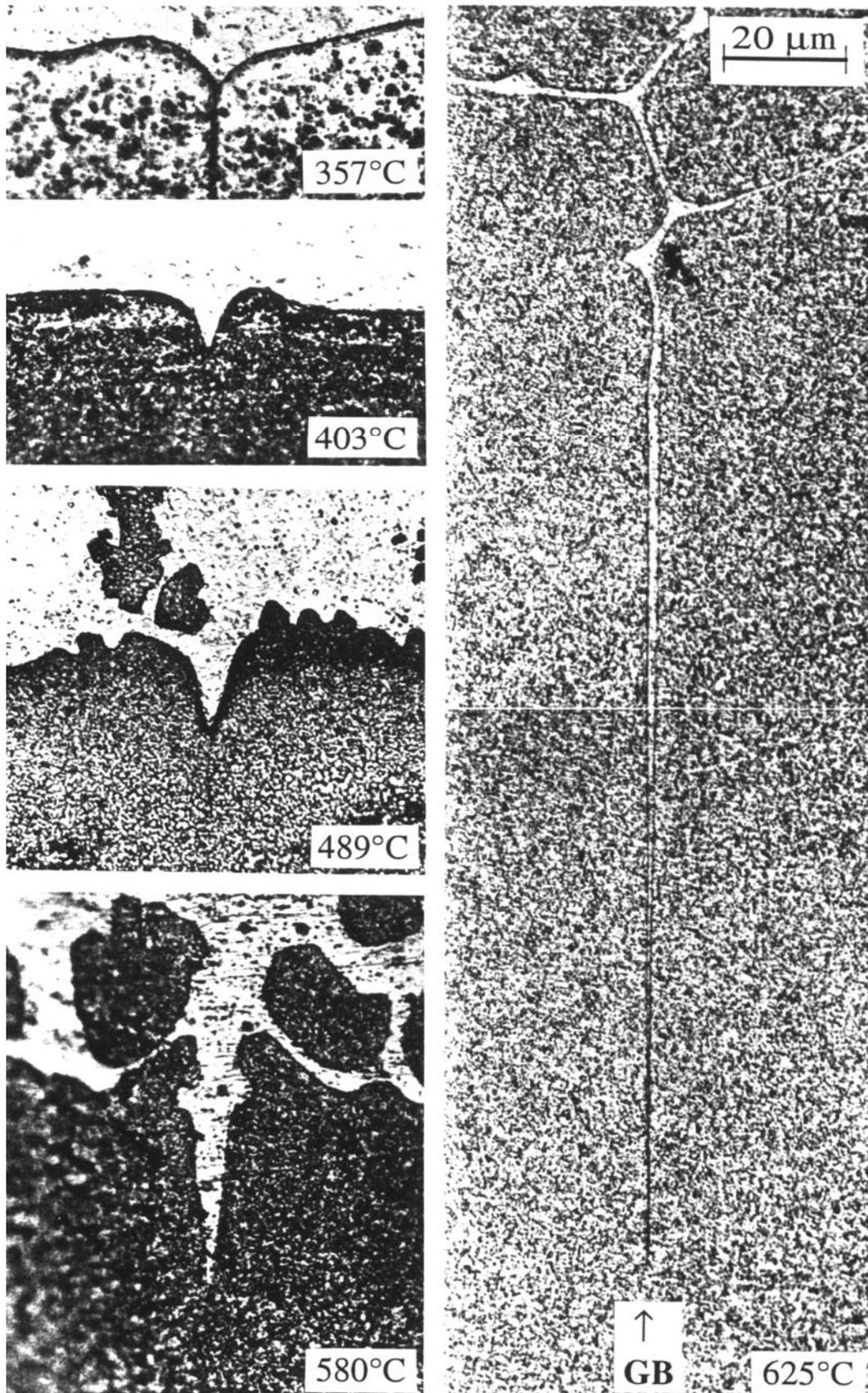


Рис. 2.2. Оптические микрофотографии области контакта между бикристаллом Al с границей наклона $\langle 011 \rangle \{001\}$ $\theta = 38,5^\circ$ (нижняя часть снимков) и расплавом на основе Sn (верхняя часть снимков) после отжигов при разных температурах и последующей закалки.

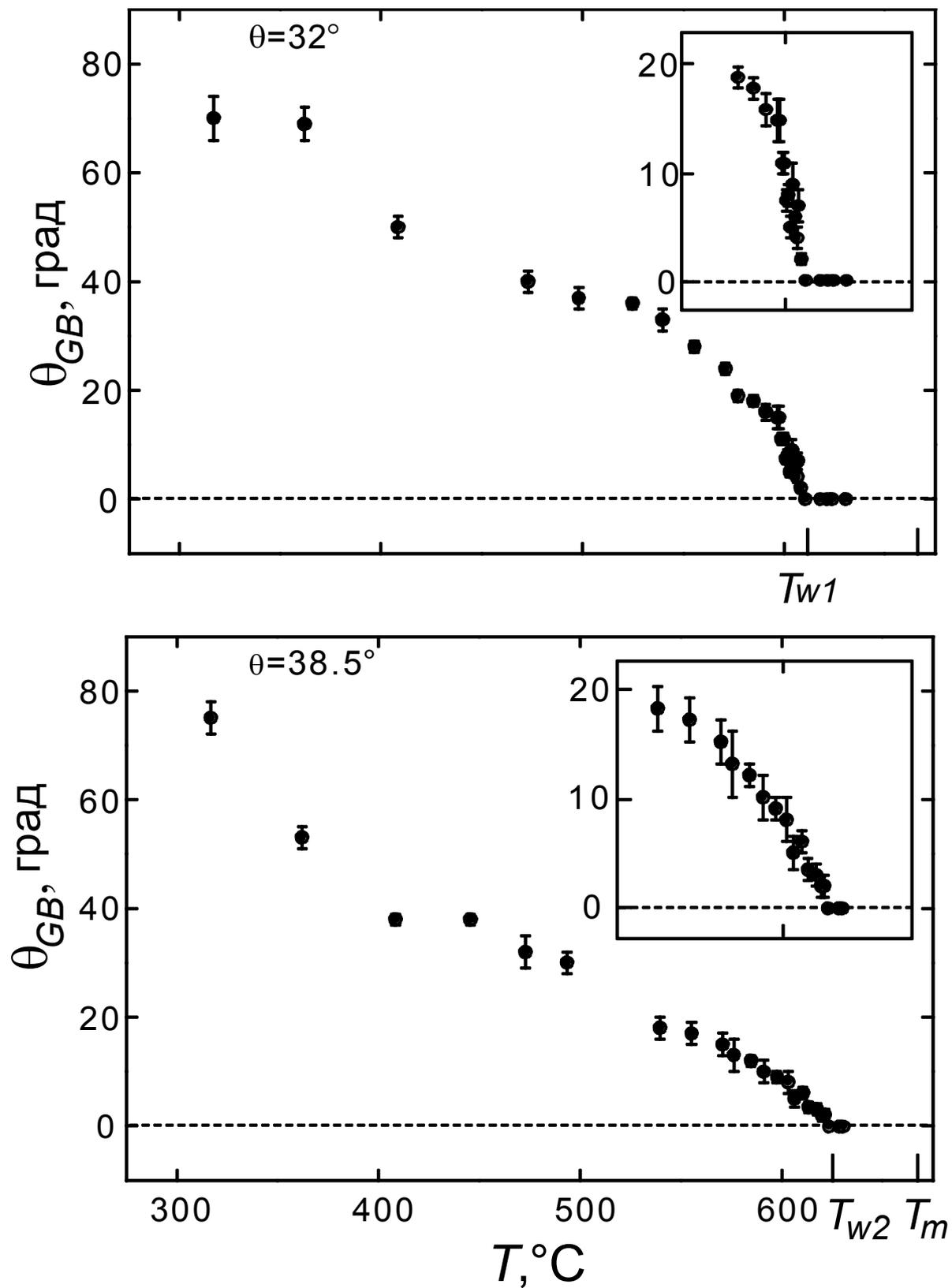


Рис. 2.3. Температурные зависимости контактного угла θ для границ наклона $32^\circ\langle 011\rangle\{001\}$ и $38.5^\circ\langle 011\rangle\{001\}$. Температуры фазового перехода смачивания T_{w1} и T_{w2} равны, соответственно, $604\pm 1^\circ\text{C}$ и $617\pm 1^\circ\text{C}$. На врезках показаны увеличенные участки зависимостей $\theta(T)$ возле T_w .

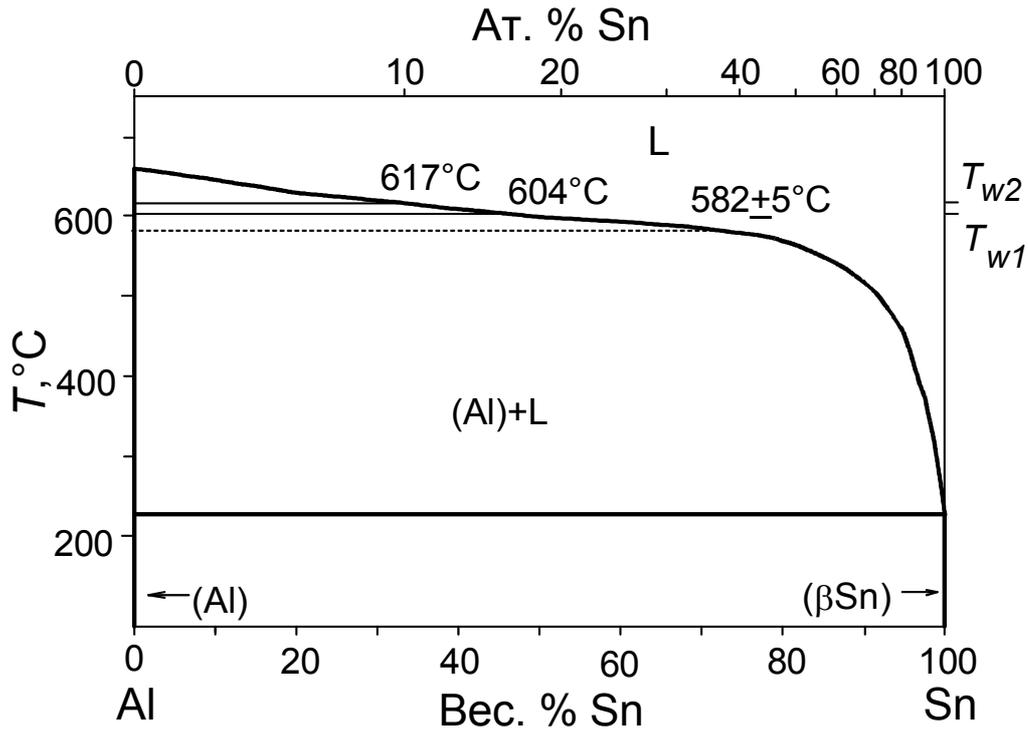


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма Al–Sn с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [321, 449]) и двумя конодами фазового перехода смачивания при 604°C и 617°C (сплошные тонкие линии). Тонкой пунктирной линией показана конода при минимально возможной температуре перехода смачивания при $T_{wmin} = 582 \pm 5^\circ\text{C}$.

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.

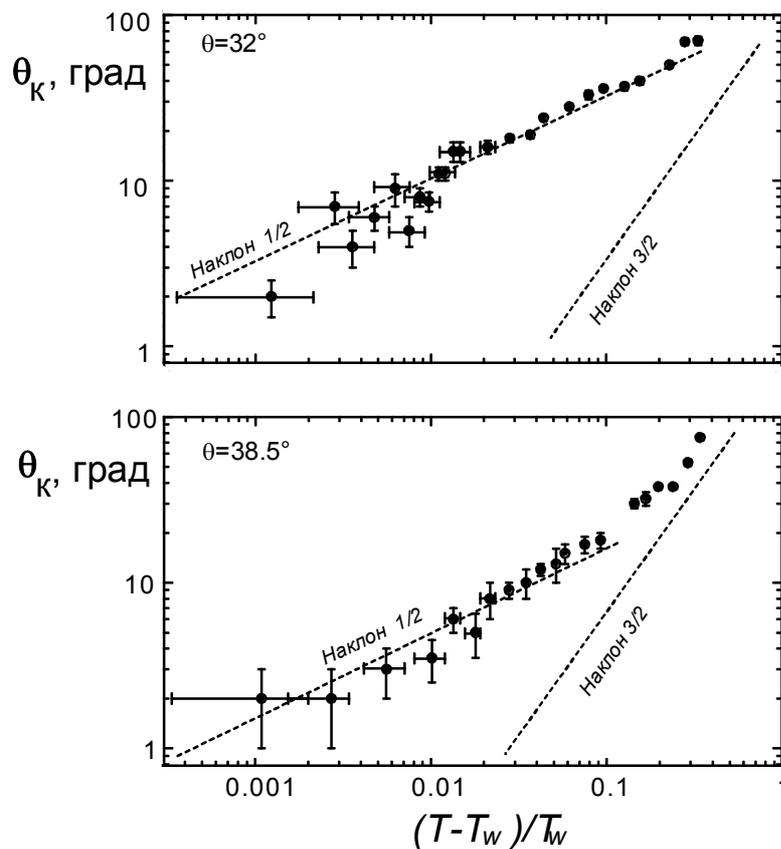
На рис. 2.4 приведена объемная фазовая диаграмма Al–Sn, взятая из [25]. Объемные фазовые переходы обозначены на ней жирными линиями. В двухфазной области, где находятся в равновесии твердый Al и расплав Sn(Al), проведены две коноды фазового перехода смачивания для двух изученных нами границ при 604°C и 617°C (сплошные тонкие линии). Кроме того, тонкой пунктирной линией показана конода при минимально возможной температуре перехода смачивания при $T_{wmin} = 582 \pm 5^\circ\text{C}$. Эта температура получается, если воспользоваться данными по энергии границ зерен в алюминии из [26] для изученных нами границ и предположить, что T_w линейно падает с ростом энергии границ зерен.

2.3. Порядок фазового перехода смачивания

Если энергия границ зерен σ_{GB} и энергия межфазной границы твердой и жидкой фаз σ_{SL} линейно зависят от температуры, то феноменологическая теория [6] предсказывает для фазового перехода смачивания первого рода на границах зерен (как и для перехода смачивания твердой подложки жидкой фазой), что производная энергии границы зерен по температуре имеет разрыв Δ в точке T_w , равный

$$(2\sigma_{SL})/T - \sigma_{GB}/T = -2\sigma_{SL} (\cos \theta_{GB})/T. \quad (2.2)$$

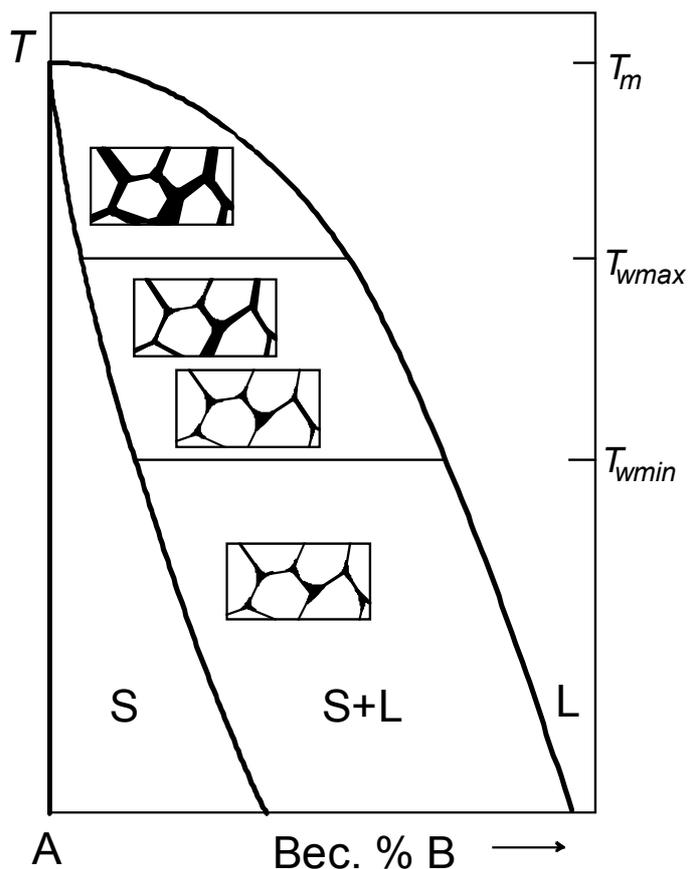
Выражение (2.2) получается дифференцированием по температуре правила косинусов для треугольника, образованного векторами σ_{SL} , σ_{GB} и σ_{SL} (см. рис. 2.1а) при температуре перехода T_w когда $\cos \theta_{GB} = 1$. Температурные зависимости $\theta_{GB}(T)$ измерены нами вблизи T_w с малым шагом по температуре. Это позволяет нам определить производную $(\cos \theta_{GB})/T$ с большой точностью в интервале температур ниже T_w , где можно считать зависимости $\theta_{GB}(T)$ линейными (от T_w примерно до $T_w - 70$ К). Мы можем оценить правую часть уравнения (2.2), зная, что $2\sigma_{SL} = \sigma_{GB}$ при T_w , и используя значение $\sigma_{GB} = 350$ мДж/м² для алюминия вблизи температуры плавления $T_{пл}$ [24], поскольку в нашем случае температура T_w близка к $T_{пл} = 660^\circ\text{C}$. Для границы наклона $38,5^\circ\langle 011 \rangle\{001\}$ в Al производная $\partial(\cos \theta_{GB})/\partial T = 4,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, а разрыв $\Delta = -17$ мДж/м²К. Для границы наклона



наклона $32^\circ\langle 011 \rangle\{001\}$ в Al производная $\partial(\cos \theta_{GB})/\partial T = 1,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, а разрыв $\Delta = -5,6$ мДж/м²К. Эти значения Δ существенно выше $\Delta = -0,9$ мДж/м²К, полученных в экспериментах по смачиванию твердой подложки смесью фторуглерод-спирт, из-за высокой по сравнению с органическими жидкостями поверхностной энергии металлов.

Рис. 2.5. Зависимости контактного угла θ от $(T - T_w)/T_w$ для системы Al-Sn. Прерывистые линии имеют наклон 1/2 и 3/2, что соответствует фазовым переходам смачивания I и II рода.

Теоретически было предсказано, что при переходе смачивания первого рода контактный угол θ_{GB} в окрестности перехода пропорционален $\tau^{1/2}$, где $\tau = (T - T_w)/T_w$ [10]. В случае, если переход смачивания – второго рода, то контактный угол должен быть пропорционален $\tau^{3/2}$. Иными словами, температурная зависимость контактного угла должна быть выпуклой в случае перехода первого рода и вогнутой – в случае перехода второго рода. Как уже отмечалось выше, изученные температурные зависимости контактного угла в системе Al-Sn выпуклые. На рис. 2.5 показаны зависимости $\theta_{GB}(\tau)$ для обеих изученных границ наклона в Al. В обоих случаях экспериментальные точки

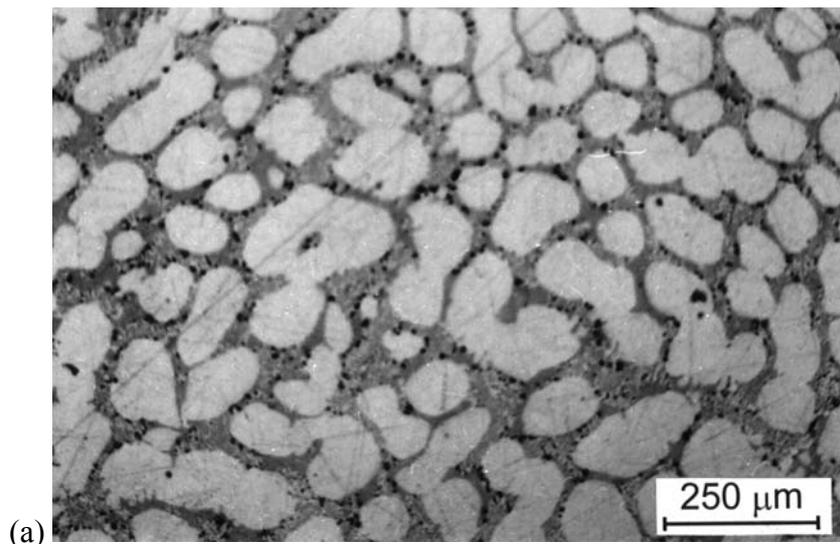


2.4. Влияние фазового перехода смачивания на микроструктуру поликристаллов

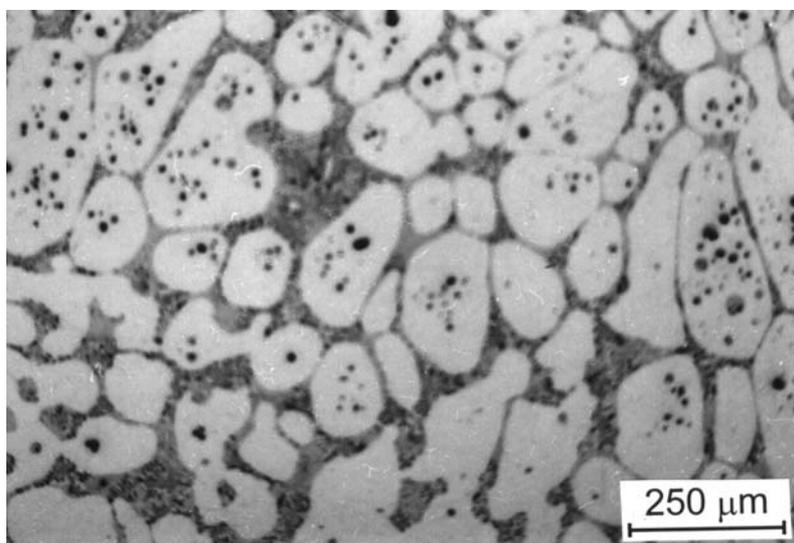
На рис. 2.6 приведена схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных и зернограничных фазовых переходов. Утолщенными линиями на ней показаны границы однофазных областей, где в равновесии существует только твердая S или только жидкая L фаза, а также двухфазная область $S+L$, где обе объемных фазы могут сосуществовать. Тонкими линиями в области $S+L$ изображены коноды при минимально возможной T_{wmin} и условно-максимальной T_{wmax} 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_{wmin} жидкая фаза в поликристалле локализована в виде включений, контактные углы на всех границах зерен больше нуля, и в поликристалле нет границ зерен, смоченных расплавом. Выше температуры T_{wmin} появляются границы зерен, полностью смоченные расплавом. При дальнейшем повышении температуры доля таких границ растет (см. схему микроструктур между T_{wmin} и T_{wmax}). Выше условно-максимальной температуры фазового перехода смачивания T_{wmax} все высокоугловые границы зерен в поликристалле смочены расплавом. Это означает, что выше T_{wmax} 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. Конечно, если энергия границ зерен достаточно мала (малоугловые границы с малым θ), то полное смачивание не наступит для них и выше T_{wmax} .

соответствуют наклону $\tau^{1/2}$ в широком температурном интервале (примерно 250 К) ниже температуры фазового перехода смачивания. Приведенные факты (разрыв производной по температуре в точке перехода и форма температурной зависимости контактного угла в окрестности перехода) означают, что фазовый переход смачивания в системе Al-Sn на изученных нами границах зерен – первого рода.

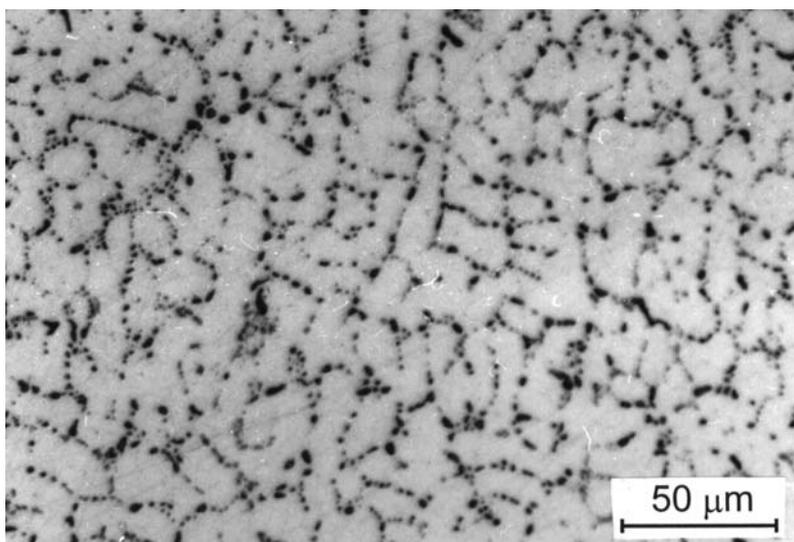
Рис. 2.6. Схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных фазовых переходов и зернограничных переходов смачивания, а также микроструктуры двухфазных $S+L$ поликристаллов.



(a)



(б)



(в)

Рис. 2.7. 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. 2.7 показано для системы Al–Mg, 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. 2.7 а) все ГЗ смочены расплавом. При 581°C (рис. 4.23 б) часть ГЗ смочена, часть – не

смочена, а при 490°C (рис. 2.7 в) в поликристалле нет смоченных границ. На рис. 2.8 приведена температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al– 10 вес. % Mg. Из этой температурной зависимости видно, что ниже $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ в поликристаллах совсем нет границ зерен, смоченных

расплавом. В интервале между $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ и $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ доля смоченных ГЗ постепенно растет с увеличением температуры, а выше $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ все

границы смочены. Эти данные позволили построить на объемной фазовой диаграмме Al–Mg (рис. 2.9) коноды фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ и $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

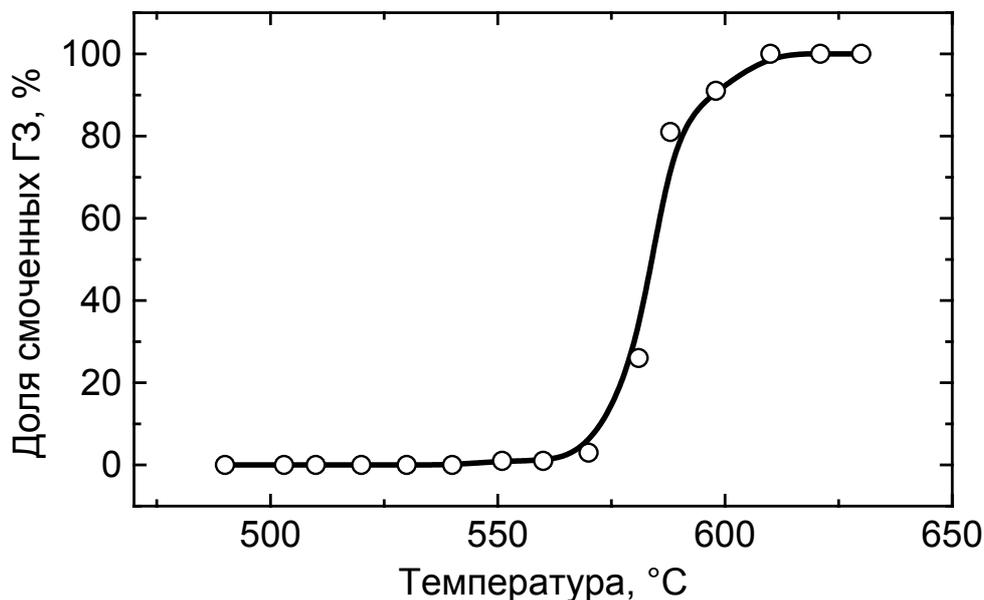


Рис. 2.8. Температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al–Mg.

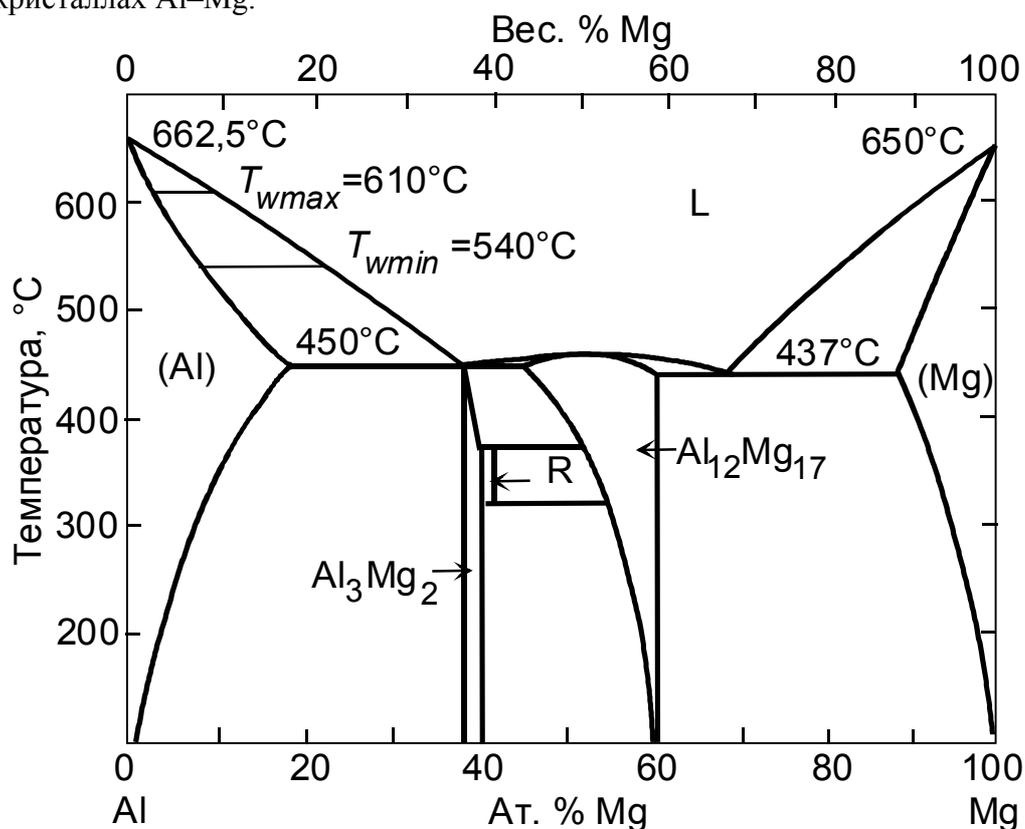


Рис. 2.9. Фазовая диаграмма Al–Mg с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [25]) и двумя конодами фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ и $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

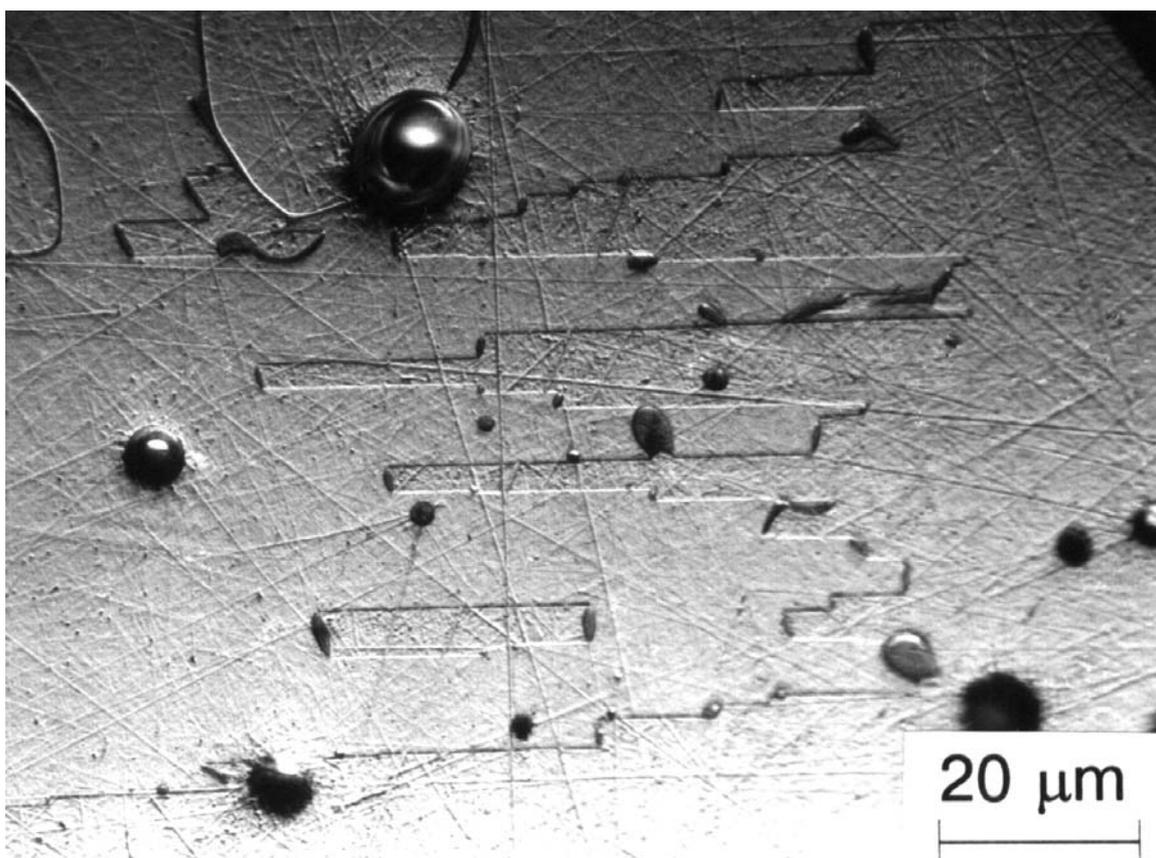


Рис. 2.10. Микроструктура поликристалла сплава Cu–In, находящегося в двухфазной области $S+L$.

В работе [20] нами обсуждается микроструктура поликристалла сплава Cu–In, находящегося в двухфазной области $S+L$ (см. рис. 2.10). На этой микрофотографии хорошо видны типичные для меди пластины двойников. Видно, что капли расплава локализованы на концах этих двойниковых пластин, смачивая несимметричные границы двойника. Они имеют большую энергию, по сравнению с симметричными двойниковыми границами. Симметричные двойниковые границы в показанной на рис. 2.10 микроструктуре расплавом не смочены. Таким образом, поликристалл находится в двухфазной области $S+L$ между линиями T_{wmin} и T_{wmax} зернограницных фазовых переходов смачивания.

2.5. Влияние фазового перехода смачивания на жидкофазное спекание металлических сплавов и керамик

Технология жидкофазного спекания чрезвычайно широко распространена в порошковой металлургии [26–34]. Присутствие небольшого количества жидкой фазы позволяет существенно ускорить процесс спекания и понизить его температуру. Важно отметить, что морфология твердофазного скелета и распределение жидкой фазы существенно влияют как на процесс жидкофазного спекания, так и на получающуюся микроструктуру, а значит – и на свойства спеченных материалов. Опираясь на изложенные в данной главе соображения о зернограницных фазовых переходах смачивания, можно утверждать, что

наилучших результатов при жидкофазном спекании можно добиться, если все высокоугловые границы зерен смочены расплавом. И наоборот, анализ многочисленных публикаций по жидкофазному спеканию позволяет построить линии зернограницных фазовых переходах смачивания на многих объемных фазовых диаграммах.

В работе [26] был изучен процесс жидкофазного спекания в системе Ag–Cu. В сплавах Cu – 23 wt. % Ag и Cu – 44 wt. % Ag при 800°C примерно 50% границ зерен не смочено расплавом. Не равные нулю контактные углы на границах, смоченных расплавом не полностью, позволяют судить о разнице в энергии границ. Жидкофазное спекание в системе Au–W изучено в работе [27]. В сплаве W–13 wt. % Au 90% границ зерен смочено расплавом при 1352°C. Если проанализировать микроструктуры сплавов, приведенные в работах [28, 29] по жидкофазному спеканию в системе Co–Cu, выполненных в интервале температур от 1150°C до 1300°C на сплавах с 20, 30, 50, 60 и 70 вес. Cu, то мы увидим, что уже при 1200 количество границ зерен Co/Cu, смоченных расплавом, достигает 95-100 %. Жидкофазному спеканию в системе Fe–Cu посвящены работы [28–33]. Анализ микроструктур сплавов с 20, 30 и 50 вес. % Cu при 1150, 1200, 1250 и 1300°C показывает, что температура T_{wmax} , выше которой смочены все границы зерен, лежит в системе Fe–Cu между 1250 и 1300°C. В системе Mo–Cu температура T_{wmax} , определенная по данным о жидкофазном спекании [28, 34], совпадает с температурой плавления меди: выше все ГЗ смочены расплавом

Жидкофазное спекание является важной технологией, которая широко используется для спекания разнообразных керамик [35]. В частности, обширная литература существует по жидкофазному спеканию нитрида кремния [36, 37], оксида цинка и оксида висмута [38, 39], нитрида алюминия [40], карбида кремния [41, 42], оксида алюминия [43], титаната стронция [44], рутената свинца и шпинели $MgAl_2O_4$ [45]. Именно в керамиках, подвергнутых жидкофазному спеканию, были впервые обнаружены аморфные зернограницные прослойки фаз, обладающих малой постоянной толщиной. Для объяснения этого явления впервые была привлечена идея о том, что на границах зерен могут образовываться прослойки фаз, равновесных на границе и неустойчивых в объеме. К сожалению, изученные неметаллические системы очень сложны. Для них подчас неизвестно расположение линий объемных фазовых переходов на обычных фазовых диаграммах. Поэтому корректная трактовка зернограницных фазовых переходов в них крайне затруднена, и мы ограничимся здесь лишь кратким перечислением систем и указанием литературных ссылок, которые позволят заинтересованному читателю без труда найти литературу по нужной ему системе.

2.6. Влияние фазового перехода смачивания на деформационное поведение металлов в полужидком состоянии

Механическая обработка металлических сплавов в полужидком состоянии широко используется в технике [46–60]. Такая обработка широко используется для сплавов на основе алюминия [46–50], олова [51–53], цинка [54], меди [55]. Идеология обработки полужидких материалов нашла свое применение для деформации ионных кристаллов [56, 57], керамик [58, 59] и даже для описания поведения частично оттаявших мерзлых грунтов [60]. Сплавы с равноосными зёрнами обладают в полужидком состоянии значительно меньшим сопротивлением пластическому течению, чем сплавы с дендритной микроструктурой [49, 53]. Основой технологии обработки металлических сплавов в полужидком состоянии является их двойственное (тиксотропное) поведение: они одновременно обладают свойствами как твердых, так и жидких (в особенности при

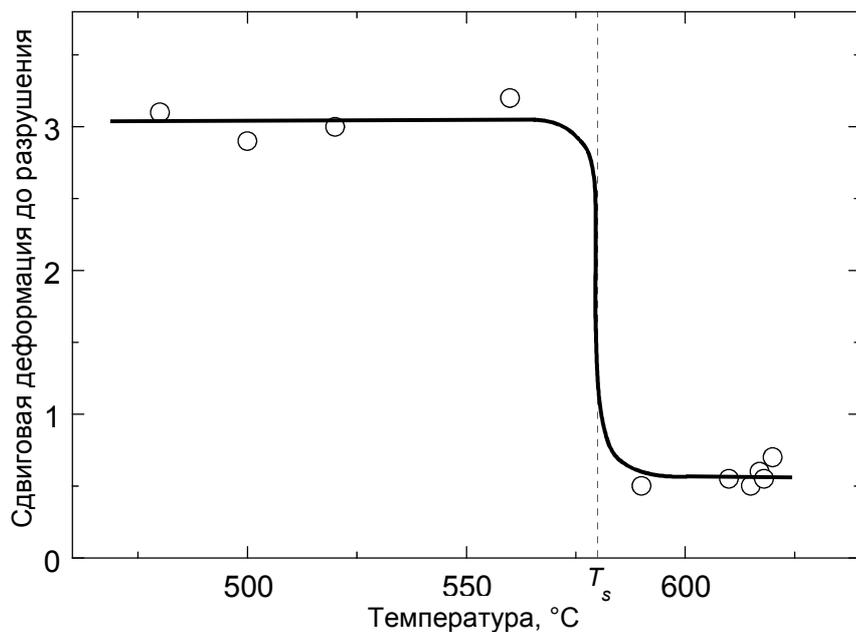


Рис. 2.11. Температурная зависимость сдвиговой деформации до разрушения для сплава Al – 5 вес.% Mg в твердом (левая часть рисунка) и полужидком (правая часть рисунка) состоянии [46].

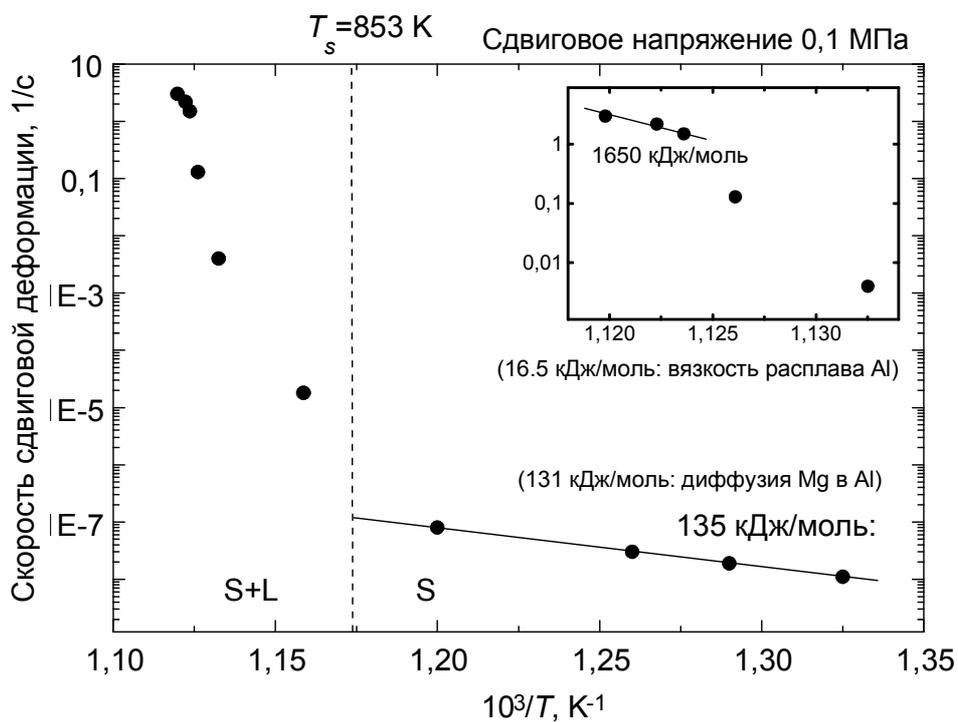


Рис. 2.12. Температурная зависимость скорости сдвиговой деформации до разрушения для сплава Al – 5 вес.% Mg в твердом (правая часть рисунка) и полужидком (левая часть рисунка) состоянии [46].

сдвиговой деформации) материалов. В настоящее время считается общепринятым, что за “твердые” свойства таких сплавов отвечает жесткий скелет, образованный зернами с границами, не смоченными расплавом [61]. Такие границы зерен обладают низкой энергией (иными словами – это малоугловые или специальные границы) [62]. Сдвиговая деформация должна разрушать эти связи между зернами, что приводит к уменьшению вязкости полужидкого сплава. Общее поведение материала определяется конкуренцией процессов дезагломерации зерен при сдвиге и повторного “приваривания” их друг к другу [47, 49, 53]. Таким образом, механические свойства металлических сплавов в полужидком состоянии должны в значительной мере определяться зернограничными фазовыми переходами смачивания.

Деформационное поведение металлов в полужидком состоянии подробно изучалось с точки зрения реологии пластического течения [48, 53]. Эти исследования показали, что вязкость полужидких металлов зависит от объемной доли и морфологии твердой фазы, а также от скорости сдвиговой деформации. Кроме того, деформационное поведение материалов в полужидком состоянии на ранних стадиях появления жидкой фазы изучалось с помощью испытаний на ползучесть в условиях сжатия [46, 55, 63, 64]. Ваандрагер и Фарр [55] показали, что в меди, содержащей жидкую фазу на основе висмута, деформация в полужидком состоянии на ранних стадиях появления жидкой фазы происходит путем зернограничного проскальзывания, которое аккомодируется кавитацией в жидкой фазе. Механизм такой деформации в полужидком состоянии на ранних стадиях плавления, по всей видимости, отличается от механизма деформации при затвердевании. Присутствие жидкой фазы сложным образом влияет на поведение деформации сплавов, содержащих одновременно твердую и жидкую фазу. Деформация сплавов, содержащих твердую и жидкую фазу, можно подразделить с феноменологической точки зрения на следующие этапы:

- пластическая деформация твердых фаз
- скольжение по границам раздела в твердых фазах
- течение в жидкости, содержащей твердую фазу, и
- жидкое течение [65].

Если испытывать материалы, содержащие одновременно твердую и жидкую фазу, на сжатие, то жидкость очень быстро выдавливается из материала [55]. Поэтому деформационное поведение, связанное с течением жидкости, очень трудно изучать в экспериментах в условиях сжатия. Поэтому в работе [46] были проведены испытания на сдвиг в широком интервале температур от 480 до 620°C, включая температуры выше и ниже температуры солидуса для сплавов для того, чтобы изучить деформационное поведение в полужидком состоянии на ранних стадиях плавления двухфазного материала. Фарр с сотр. [66] показал, что жидкая фаза существенно влияет на ползучесть сплавов, если существенная доля границ зерен (выше 70 %) смочена жидкой фазой. Это означает, что объемная доля жидкой фазы является важным фактором в деформационном поведении материалов, находящихся в полужидком состоянии. Аналогичная тенденция наблюдалась в сплавах, содержащих твердую и жидкую фазу, при затвердевании [55]. Однако, деформация материалов в полужидком состоянии очень сложна, и ее нельзя описать только с помощью объемной доли жидкой фазы. В работе [46] изучался чистый сдвиг в сплавах Al – 5 вес.% Mg. Этот метод позволяет избежать выдавливания жидкой фазы из образца. Сдвиговая деформация до разрушения резко падает при температуре солидуса (рис. 2.11) [46]. Величина сдвиговой деформации до разрушения в смеси твердой и жидкой фаз примерно в шесть раз ниже, чем в твердом растворе. Используя микрофотографии структур поликристаллов в полужидком состоянии из работы [46], в дополнение к собственным экспериментам (рис. 2.8) мы построили температурную зависимость доли границ зерен, смоченных расплавом. Анализ этой зависимости

показывает, что в сплаве Al – 5 вес.% Mg происходит зернограничный фазовый переход смачивания. Доля полностью смоченных границ увеличивается с увеличением температуры, а выше $T_{wmax} = 619 \text{ }^\circ\text{C}$ все большеугловые границы зерен в поликристалле полностью смочены. Постепенное изменение доли смоченных границ зерен с изменением температуры сильно влияет на механизм деформации. На рис. 2.12 показана температурная зависимость скорости сдвиговой деформации, рассчитанная по данным [46]. В твердом растворе скорость сдвиговой деформации увеличивается с ростом температуры не слишком сильно. Энергия активации этого процесса (135 кДж/моль) очень близка к энергии активации диффузии магнии в алюминии (131 кДж/моль). При переходе в двухфазную область и появлении жидкой фазы скорость сдвиговой деформации резко возрастает. Вблизи температуры T_{wmax} (формально рассчитанная) энергия активации составляет 1650 кДж/моль. Иными словами, она в десять раз выше энергии активации вязкого течения расплавленного алюминия. Это означает, что в двухфазной области, в которой в материале одновременно присутствуют твердая и жидкая фазы, одновременно работают несколько термоактивированных механизмов деформации. Поскольку с повышением температуры увеличивается доля смоченных границ зерен, структура твердого скелета в двухфазном материале постоянно изменяется. Твердый скелет в двухфазном материале становится все более и более разорванным с повышением температуры. Это означает, что с увеличением температуры сдвиговая деформация все больше облегчается из-за увеличения доли смоченных границ. Этот процесс дополняет облегчение сдвиговой деформации, вызванное термической активацией. Поэтому кажущаяся энергия активации процесса сдвиговой деформации так высока.

Таким образом, механические свойства металлических сплавов в полужидком состоянии в значительной мере определяются зернограничными фазовыми переходами смачивания. Следовательно, знание линий фазовых переходов смачивания на объемных фазовых диаграммах серьезно облегчит разработку новых материалов для использования в полужидком состоянии (механическая обработка, тиксолитье и т.д.)

Глава 3. Фазовые переходы "смачивания" (обволакивания) границ зерен твердой фазой

В главе 2 мы проанализировали фазовые переходы смачивания границ зерен жидкой фазой. Было показано, что при повышении температуры в целом ряде систем энергия границы зерен σ_{GB} может оказаться выше энергии двух границ раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае граница зерен в равновесном контакте с жидкой фазой становится неустойчивой и должна заменяться на слой жидкой фазы, которая проникает между зернами, разделяя их друг от друга. Такое же условие может выполняться и для двух твердых фаз. Иными словами должны существовать системы и условия, в которых энергия границы зерен в α -фазе $\sigma_{\alpha\alpha}$ будет меньше энергии двух межфазных границ раздела α и β твердых фаз $\sigma_{\alpha\beta}$. В этом случае термодинамически выгодно, как и в случае смачивания границ жидкой фазой, чтобы граница зерен в α -фазе была заменена на слой β -фазы. Тогда система получает термодинамический выигрыш энергии, равный разности энергий границ зерен в α -фазе и двух границ раздела α -фазы и β -фазы $\sigma_{\alpha\beta} - 2\sigma_{\alpha\beta}$. Такие фазовые переходы можно назвать зернограничными фазовыми переходами "смачивания твердой фазой" или обволакивания. Совершенно очевидно, что по кинетическим причинам наблюдать такие переходы экспериментально значительно труднее, чем

зернограничные фазовые переходы смачивания жидкой фазой. Если при изучении смачивания жидкой фазой граница зерен легко исчезает "под натиском" проникающей по ней расплавленной прослойки, а для проведения эксперимента достаточно нескольких минут, то в случае твердой фазы подобный процесс контролируется не растворением-конденсацией, а медленной диффузией в объеме и по границам и может растянуться на месяцы и годы. Поэтому прямых экспериментальных данных по фазовым переходам обволакивания на границах зерен пока еще крайне мало. Мы постараемся проанализировать существующую совокупность прямых и косвенных данных существования таких переходов.

На рис. 3.1 приведены схематические фазовые диаграммы, на которых изображены коноды фазовых переходов обволакивания в различных двухфазных областях, где сосуществуют две твердые фазы. Такие системы можно разделить на несколько классов:

1. На рис. 3.1а приведена простая эвтектическая фазовая диаграмма. Ниже температуры эвтектики на этой диаграмме есть двухфазная область, где сосуществуют две твердые фазы α и β . На фазовой диаграмме схематически показана конода фазового перехода обволакивания в двухфазной области $\alpha+\beta$. Выше этой коноды граница зерен в фазе α неустойчива в равновесном контакте с фазой β и должна заменяться двумя межфазными границами раздела β/β . В качестве примера такой системы можно привести систему Cu–W [27, 30, 62, 72–74, 84–86]. Зернограничный фазовый переход обволакивания такого типа наблюдался нами в системе Al–Zn, его признаки можно найти также в системе Pb–Sn [87].
2. Переходы обволакивания такого типа наблюдаются в системах с монотектоидным и перитектоидным фазовым превращением (рис. 3.1б). Примерами систем, где есть фазовые переходы обволакивания такого типа, могут служить Zr–Nb [75] и Fe–C [88].
3. Фазовые переходы обволакивания могут наблюдаться и в двухфазных областях, в которых существуют перитектоидная (или монотектоидная, как на рис. 3.1б) смесь двух твердых фаз α и β (или α_1 и α_2 как на рис. 3.1б). Этот случай, в принципе, мало отличается от ситуации с эвтектической смесью двух фаз (рис. 3.1а). Признаки фазового перехода обволакивания такого типа можно найти, например, в системе Al–Zn [89, 90].
4. И, наконец, фазовые переходы обволакивания границ зерен в одной твердой фазе слоем другой твердой фазы можно наблюдать вблизи критических точек на фазовых диаграммах. Именно такой случай был рассмотрен Каном в его работе, предсказывающей фазовые переходы смачивания границ раздела [6]. Как уже отмечалось, в критической точке различие между фазами α_1 и α_2 (рис. 3.1б) исчезает. Это означает, что в двухфазной области $\alpha_1+\alpha_2$ ниже критической точки будет выполняться условие, когда границы зерен в фазе α_1 будут обладать энергией большей, чем энергия двух межфазных границ раздела α_1/α_2 . Такое условие выполняется всегда, если температура опыта достаточно близка к критической. Такая ситуация должна наблюдаться не только на фазовых диаграммах с распадом твердого раствора на две несмешивающиеся фазы, а и на фазовых диаграммах с упорядочением (рис. 3.1в). На этом рисунке схематически показана фазовая диаграмма с "куполами", ограничивающими область существования упорядоченных фаз типа A_3B и AB_3 . На вершине каждого из этих "куполов" существует критическая точка, ниже которой в равновесии наблюдается упорядоченная фаза, а выше – неупорядоченная. Фазовые переходы обволакивания такого типа наблюдались в системах Cu–Au, Cu–Pd, Co–Pt, Sn–In [78–83].

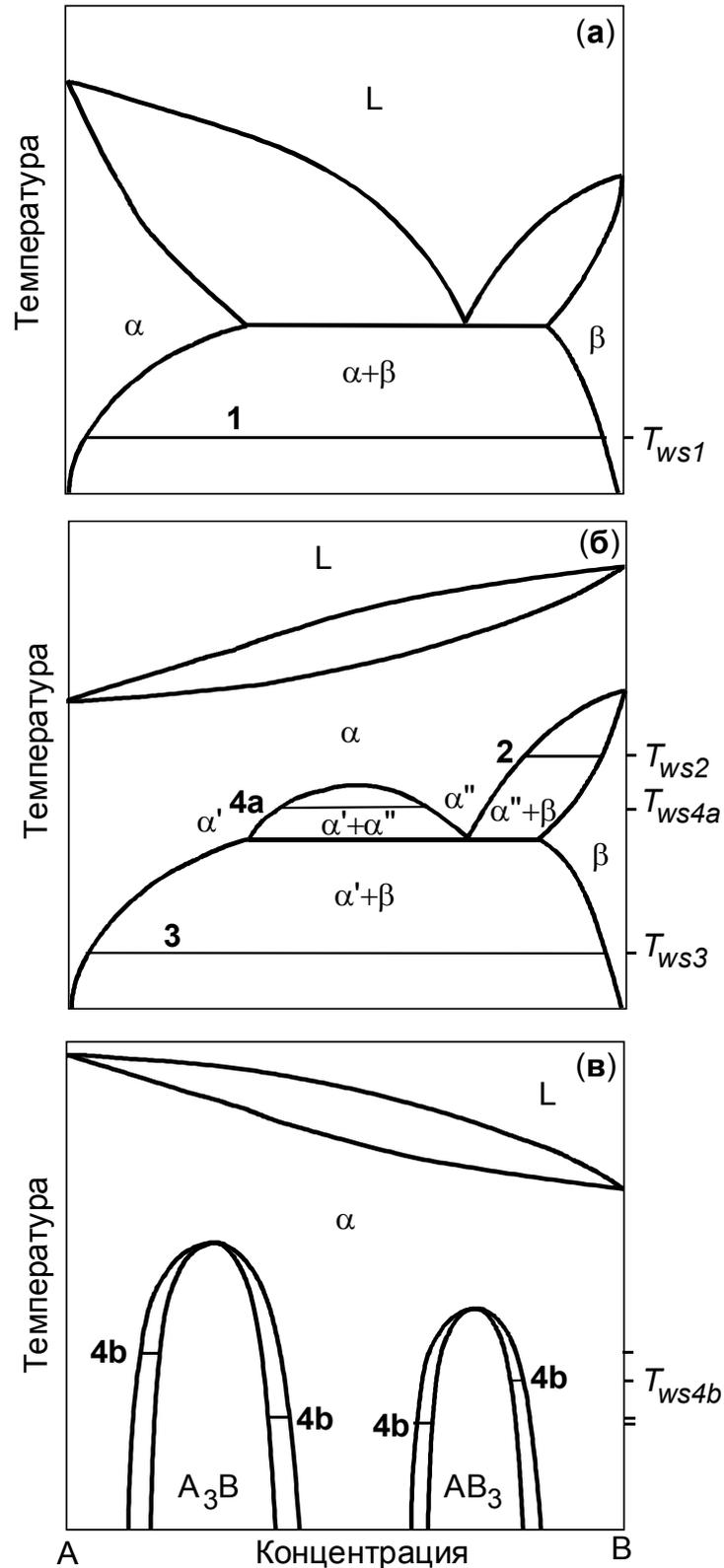


Рис. 3.1. Схематические фазовые диаграммы, на которых изображены коноды фазовых переходов обволакивания в различных двухфазных областях, где сосуществуют две твердые фазы. (а) простая эвтектическая фазовая диаграмма; (б) система с монотектоидным фазовым превращением; (в) фазовая диаграмма с критическими точками.

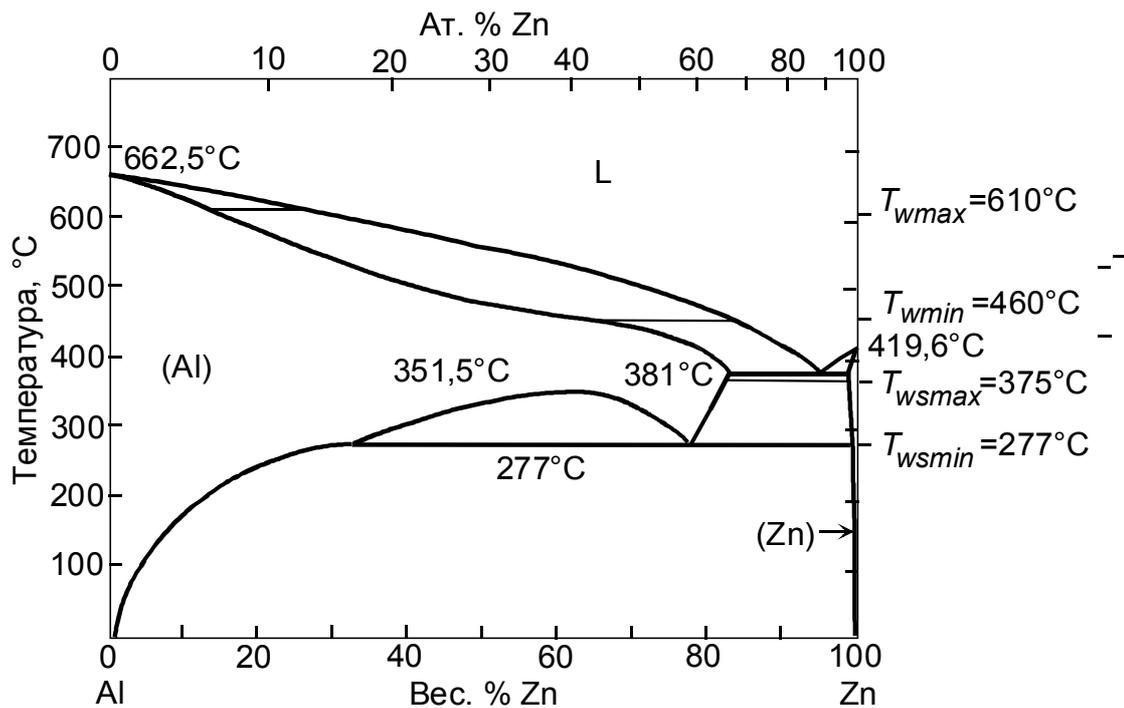


Рис. 3.2 Фазовая диграмма Al–Zn с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [25]), двумя конодами фазового перехода смачивания при 610°C и 460°C и двумя конодами фазового перехода обволакивания при 375°C и 277°C (сплошные тонкие линии).

3.1. Зернограничный фазовый переход обволакивания в системе Zn–Al

Для изучения зернограничного фазового перехода твердофазного смачивания (обволакивания) были приготовлен поликристаллический сплав Al–95 вес. % Zn. Образцы отжигались с вакуумированных ампулах при температурах 373, 345, 283, 275 и 250°C в течение 720 час. При температурах 373, 345 и 283°C образцы находились в двухфазной области фазовой диаграммы Al–Zn (см. рис. 3.2), где в равновесии существует эвтектическая смесь фаз (Al) и (Zn) [25]. При температурах 275 и 250°C образцы находились в двухфазной области фазовой диаграммы Al–Zn, где в равновесии существует эвтектоидная смесь фаз (Al) и (Zn). В эвтектоидной смеси фаза (Al) содержит намного меньше цинка, чем эвтектическая фаза (Al). Температуры 283 и 275°C находятся чуть выше и чуть ниже температуры эвтектоидного превращения $T_{ec} = 277^\circ\text{C}$. На рис. 3.3. приведены микрофотографии структуры отожженных сплавов. Их микроструктура представляет собой эвтектические (или эвтектоидные) колонии, в которых фаза (Al) имеет форму волокон, заключенных в зернах фазы (Zn). Размер волокон фазы (Al) и расстояние между ними закономерно уменьшаются при переходе от высоких температур к низким, однако принципиальных изменений структуры собой эвтектических (эвтектоидных) колоний не происходит. Кроме того, фаза (Al) располагается по границам зерен фазы (Zn). Морфология фазы (Al) на границах зерен фазы (Zn) меняется с изменением температуры. При температуре 373°C почти все границы зерен фазы (Zn) "смочены" непрерывным плоским слоем фазы (Al) (рис. 3.3а). При понижении температуры появляется все больше границ зерен, на которых фаза (Al) разорвана и имеет форму округлых или продолговатых частиц (рис. 3.3б, в). При температуре 283°C границ зерен фазы (Zn), покрытых слоем

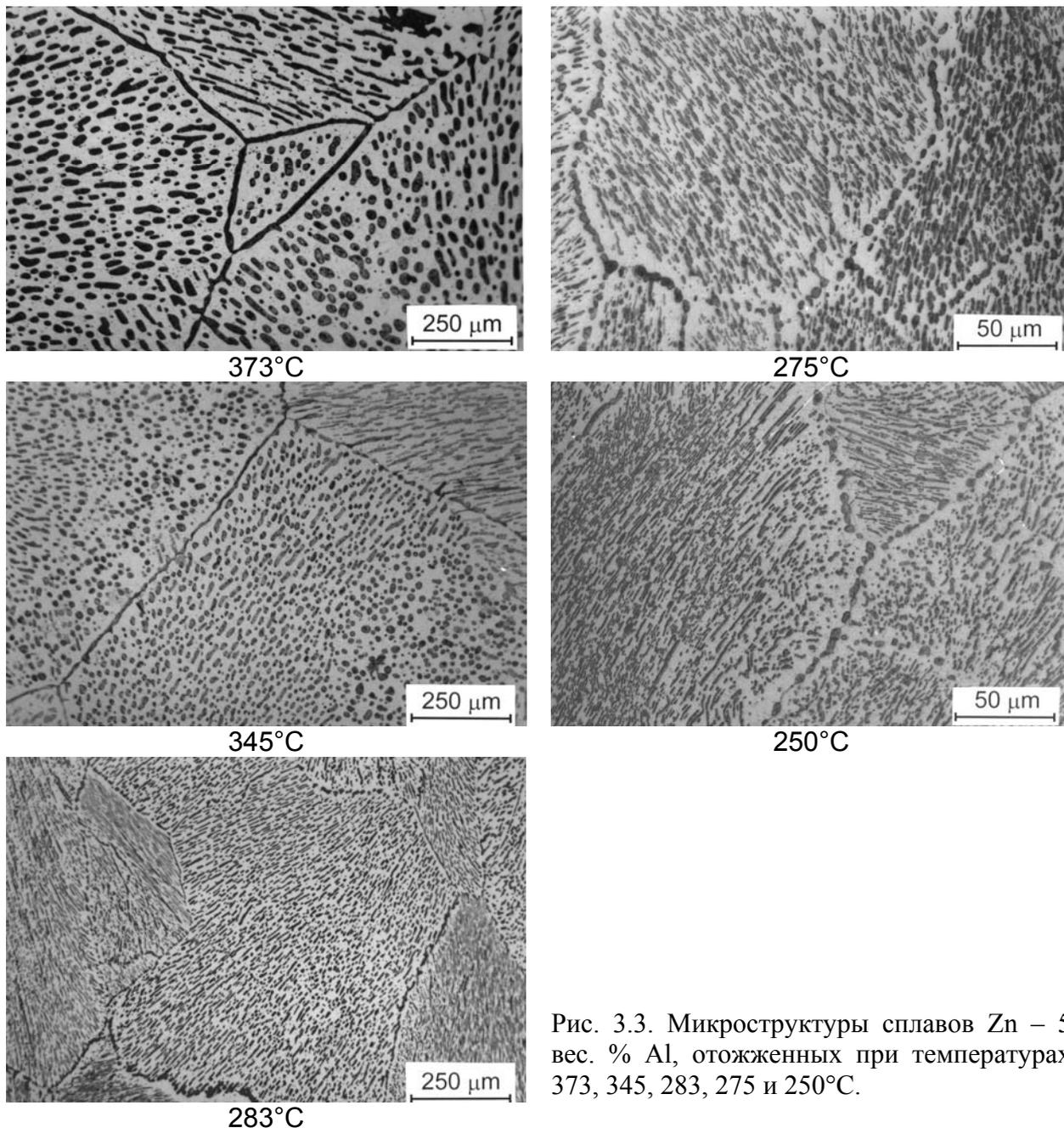


Рис. 3.3. Микроструктуры сплавов Zn – 5 вес. % Al, отожженных при температурах 373, 345, 283, 275 и 250°C.

фазы (Al) уже очень мало (рис. 3.3в). Интересно, что ниже температуры эвтектоидного превращения характер микроструктуры остается, в принципе, прежним (рис. 3.3г, д). Однако границ зерен в фазе (Zn), покрытых слоем фазы (Al), нет совсем. Таким образом, в системе наблюдается искомый зернограничный фазовый переход перехода твердофазного смачивания (обволакивания). На фазовой диаграмме Al–Zn (рис. 3.2), наряду с линиями объемных фазовых переходов, в эвтектической двухфазной области показаны коноды этого зернограничного фазового перехода. По всей видимости, 100%-го обволакивания всех границ зерен (Zn) не происходит вплоть до эвтектической температуры. Минимальная температура зернограничного фазового перехода обволакивания совпадает с эвтектоидной: ниже этой температуры границ зерен (Zn), "смоченных" твердой фазой (Al), не наблюдается.

3.2. Зернограничные фазовые превращения в системе Cu–W

На рис. 3.4. изображена фазовая диаграмма системы медь-вольфрам [25]. В этой системе практически нет взаимной растворимости в твердом и жидком состоянии, а вырожденная эвтектика совпадает с температурой плавления меди. Уже давно было обнаружено, что добавки меди, так же как и таких металлов никеля, железа или кобальта, ускоряют спекание порошков вольфрама [67–72, 84]. Как правило, такой процесс, называемый жидкофазным спеканием, проводят выше температуры плавления меди, когда в системе присутствует жидкая фаза [30, 67–72]. Присутствие меди ускоряет процесс спекания вольфрама, поскольку медь равномерно смачивает границы зерен между частицами вольфрама. Иными словами, работы [30, 67–72] свидетельствуют, что, начиная с температуры плавления меди 1083°C, все границы зерен в системе W–Cu смочены расплавом. Иными словами, температура жидкофазного смачивания в системе W–Cu границ зерен практически совпадает с температурой плавления меди. По крайней мере, уже при температуре 1100°C границы зерен в системе W–Cu смочены [71, 73, 74].

Система W–Cu – не единственная, в которой наблюдается влияние фазовых переходов жидкофазного смачивания границ зерен на спекание. Именно такой фазовый переход жидкофазного смачивания границ и используется в технологии жидкофазного спекания. Однако в этой главе нам интересно другое явление в системе W–Cu. А именно, в работах [73, 74] ускоренное спекание (уплотнение) смесей порошков вольфрама и меди наблюдалось и ниже температуры плавления меди, а именно при температурах 1050, 1000°C [74] и 1000°C [73]. Микроструктуры сплавов с нанокристаллической зеренной структурой, полученных механическим легированием в системе W–Cu, показывает, что зерна вольфрама окружены прослойками фазы богатой медью. Это означает, что границы зерен в вольфраме неустойчивы по отношению к образованию на них прослойки фазы богатой медью. Интересно, что в работе [74] микроструктура сплавов, спеченных при температурах 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 и 1300°C, принципиально не отличается. Это означает, что даже ниже температуры плавления меди, когда в системе присутствуют только две твердые фазы (фаза на основе вольфрама и фаза на основе меди), границы зерен в вольфраме неустойчивы по отношению к образованию на них слоя фазы, богатой медью. Резкое изменение микроструктуры и процесса спекания происходит при переходе к температуре 900°C. Скорость уплотнения образца резко падает, а микроструктура изменяется: в ней наблюдаются поликристаллические агрегаты из частиц вольфрама, которые перемежаются областями фазы, богатой медью. Иными словами от 1000°C к 900°C "обволакивание" границ зерен вольфрама медью исчезает. Это означает, что в системе W–Cu наблюдается зернограничный фазовый переход обволакивания, конода которого лежит в двухфазной области фазовой диаграммы W–Cu между 900°C и 1000°C. На рис. 5.4, наряду с линиями объемных фазовых переходов в системе W–Cu, показаны экспериментальные точки, относящиеся к микроструктуре двухфазных поликристаллов W–Cu. Эти экспериментальные данные получены при анализе работ [67–72]. Температура фазового перехода смачивания в системе W–Cu, по всей видимости, совпадает с температурой плавления меди (эвтектической температурой). По крайней мере, она лежит в интервале от 1083°C до 1100°C. Более того, в двухфазной области, где в равновесии находятся две твердые фазы W и Cu, наблюдается зернограничный фазовый переход обволакивания. К этому выводу можно прийти, анализируя данные работ [73, 74]. Конода фазового перехода обволакивания на границах зерен, когда границы зерен в W заменяются на прослойки фазы на основе меди, проведена между 1000°C и 900°C. Экспериментальные точки, взятые из работ [67–72], которые соответствуют границам

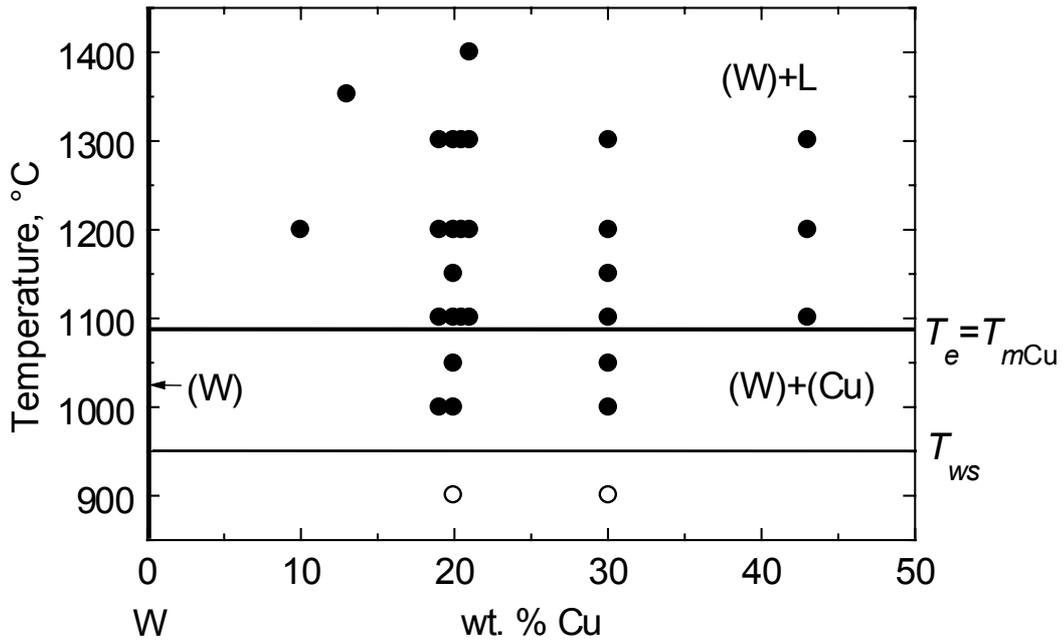


Рис. 3.4. Фазовая диграмма W–Cu с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [25]) и конодой фазового перехода обволакивания при 950°C (сплошная тонкая линия). Приведены экспериментальные точки, относящиеся к микроструктуре двухфазных поликристаллов W–Cu. [67–72]. Темные точки: ГЗ в W смочены жидкой или твердой фазой на основе Cu. Светлые точки: ГЗ в W не “смочены” твердой фазой на основе Cu.

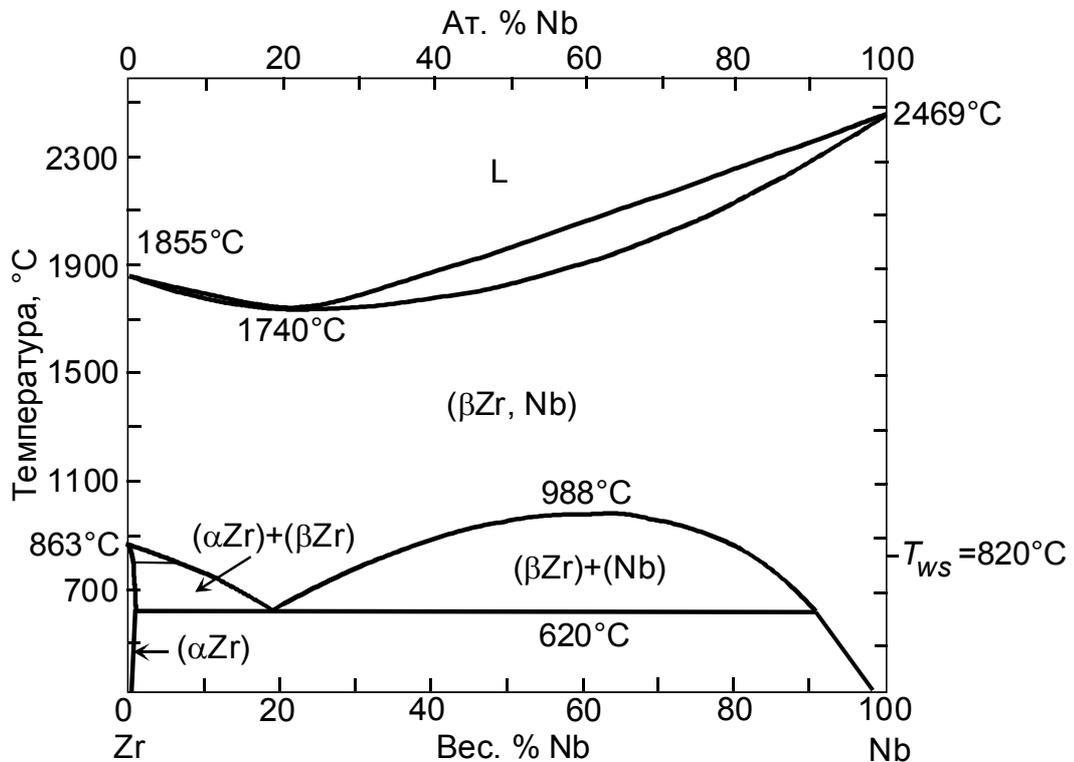


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма Zr–Nb с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [25]) и конодой фазового перехода обволакивания при 820°C (сплошная тонкая линия).

зерен, покрытым твердой или жидкой фазой на основе меди, показаны черными кружками. Светлые кружки обозначают микроструктуру, в которой наряду с фазой, богатой медью, наблюдаются также и границы зерен в вольфраме, не содержащие прослоек фазы на основе меди.

3.3. Зернограничные фазовые переходы в системе Zr–Nb

На рис. 3.5. приведена фазовая диаграмма Zr–Nb [25]. В работе [75] изучался сплав Zr–2,5 вес.% Nb. Вначале этот сплав отжигался в однофазной области α -(Zr, Nb) твердого раствора при температуре 1050°C. Затем этот (однофазный) образец переводился в двухфазную область, в которой α -Zr находится в равновесии с β -фазой, и отжигался при температуре 830°C. При этом на всех границах зерен α -фазы образовывались и росли пластины β -фазы. В результате отжига после 840 час все границы зерен в α -фазе прекратили существование и покрылись слоем β -фазы. Избыток β -фазы выделялся также в виде частиц в объеме α -фазы. Таким образом, температура 830°C в двухфазной области $\alpha + \beta$ находится выше температуры фазового перехода обволакивания в системе Zr–Nb. Данные работы [75] не позволяют сделать вывод, при какой температуре в двухфазной области $\alpha + \beta$ происходит зернограничный фазовый переход обволакивания. Для этого необходимы дополнительные эксперименты. Поэтому линия фазового перехода обволакивания показана на объемной фазовой диаграмме Zr–Nb (рис. 3.5) схематически. Не исключено, что она совпадает с температурой эвтектоидного фазового перехода в этой системе.

3.4. Зернограничные фазовые переходы обволакивания в системах с упорядочением

Существует ряд двухкомпонентных систем, в которых образуются непрерывные ряды твердых растворов с гранцентрированной кубической решеткой. К таким системой относятся, например Co–Pt, Cu–Pd, Cu–Au [25]. В этих системах образуются упорядоченные фазы A_3B , AB и AB_3 с широкой областью гомогенности. Упорядоченные фазы A_3B и AB_3 имеют кристаллографическую структуру $L1_2$, а фазы AB – кубическую структуру $L1_0$. Гранцентрированную кубическую решетку можно рассматривать в виде четырех простых кубических подрешеток, вставленных одна в другую. В структуре типа $L1_2$ атомы сорта А занимают две из четырех подрешеток, а в структуре $L1_0$ – одну из этих подрешеток (см. схему на рис. 3.6). Неупорядоченный твердый раствор в этих системах имеет структуру типа $A1$, в которой атомы А и В случайным образом распределены между узлами решетки. Области существования упорядоченных фаз A_3B , AB и AB_3 имеют, как правило, форму колокола, ось симметрии которого совпадает со стехиометрическим составом (см. схему на рис. 3.1в). По сторонам каждый из этих колоколов ограничен двухфазной областью, которые встречаются на вершине колокола в критической точке, где превращение происходит конгруэнтно. В работах [76, 77] изучалась микроструктура и свойства антифазных границ доменов упорядочения в системе Co–Pt. Поскольку изготовить сплав, точно отвечающий стехиометрическому составу невозможно, то во всех изученных сплавах при изменении температуры в эксперименте пересекалась двухфазная область (рис. 3.6). Так например, в сплаве $Co_{30}Pt_{70}$, при повышении температуры, когда сплав переходил из однофазной

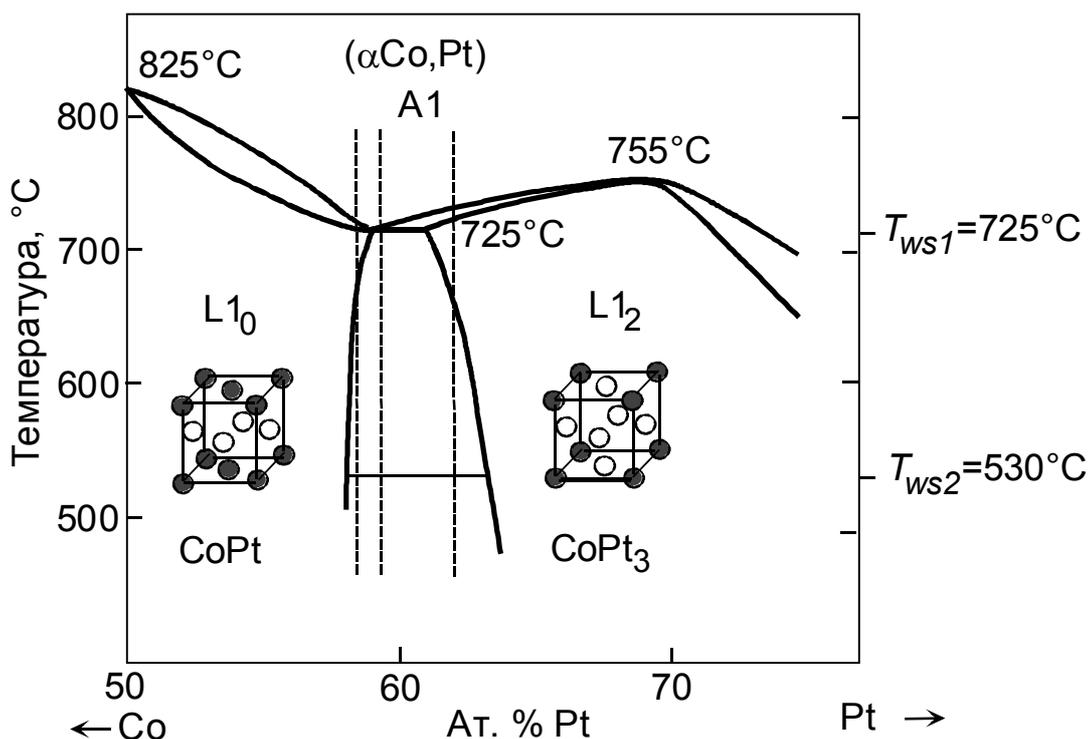


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма Co–Pt с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [25]) и конодами фазовых переходов обволакивания. Пунктиром показаны сплавы, изученные в [76]. Температура фазового перехода обволакивания в двухфазной области A1+ L1₂ ($T_{sw1} = 725^\circ\text{C}$) совпадает с линией эвтектоидного превращения A1 → L1₀+ L1₂. Фазовый переход обволакивания в двухфазной области L1₀+ L1₂ ($T_{sw2} = 530^\circ\text{C}$) происходит ниже температурного интервала, изученного в [76].

упорядоченной области в двухфазную область, где в равновесии находятся упорядоченная фаза L1₂ и неупорядоченная фаза A1, границы антифазных доменов упорядочения покрывались слоем неупорядоченной фазы. При дальнейшем повышении температуры доля неупорядоченной фазы росла, а при переходе в неупорядоченную однофазную область упорядоченная фаза L1₂ полностью исчезала. Это означает, что в сплаве Co₃₀Pt₇₀ в двухфазной области антифазные границы доменов упорядочения полностью смочены неупорядоченной фазой. На фазовой диаграмме рис. 3.6 показаны коноды фазовых переходов твердофазного смачивания в двухфазной области, где находятся в равновесии упорядоченная и неупорядоченная фазы (см. также схему на рис. рис. 3.1в). Такое же явление (смачивания антифазных границ доменов упорядочения неупорядоченной фазой в двухфазной области) наблюдалось и в сплаве Cu – 17 % Pd, в окрестности упорядочения A₃B [78, 79].

В системе Co–Pt области гомогенности упорядоченных фаз CoPt и CoPt₃ очень широки [25, 80, 81]. Поэтому между ними при низких температурах нет области существования неупорядоченной фазы, а они образуют между собой двухфазную область, в которой в равновесии находится смесь двух твердых упорядоченных фаз состава CoPt и CoPt₃ (рис. 3.6). В работе [76] были изучены три сплава в этой области (показаны схематически на рис. 3.6). Один из них расположен ближе к области, другой – к области CoPt₃, а третий проходит в середине, практически совпадая с концентрацией точки

эвтектоидного превращения. В сплавах с повышенным содержанием фазы CoPt вторая упорядоченная фаза CoPt₃ смачивает границы зерен в фазе CoPt. В тех сплавах, наоборот, была высока доля фазы CoPt₃ происходит обратное, а именно: границы зерен в фазе CoPt₃ "смочены" твердой фазой CoPt. Самое интересное происходит в сплавах, где объемные доли упорядоченных фаз примерно равны. В этом случае, как следует из первых двух фактов, границы зерен в фазе CoPt должны быть смочены фазой CoPt₃ и наоборот. В результате в сплавах эвтектоидного состава образуется микроструктура, напоминающая паркет, собранный из ромбических (или квадратных) плашек двух цветов. В такой микроструктуре присутствуют только межфазные границы CoPt/CoPt₃. Одноименные фазы встречаются между собой только в точках – четвертных стыках двух зерен CoPt и двух зерен CoPt₃. Таким образом, при всех температурах, изученных в работах [76, 77], в двухфазной области CoPt и CoPt₃ наблюдается взаимное твердофазное смачивание границ зерен и антифазных доменов в упорядоченных сплавах. Это означает, что возможная конода фазового перехода обволакивания лежит в этой системе ниже 530°C.

В работах [82, 83] была изучена микроструктура антифазных границ доменов упорядочения и двойниковых границ зерен в сплаве Cu – 25,0±0,3 ат.% Au. С помощью электронной микроскопии было показано, что в двухфазной области фазовой диаграммы, где в равновесии находятся упорядоченные фазы типа Cu₃Au и неупорядоченная фаза со структурой A1, двойниковые границы зерен "смочены" слоем неупорядоченной фазы. Это означает, что и в системе Cu–Au Co–Pt и Cu–Pd происходит смачивание границ раздела в одной твердой фазе другой (неупорядоченной) твердой фазой.

Таким образом, в данной главе показано, что границы зерен могут смачиваться не только жидкой, но и "обволакиваться" твердой фазой. Новые линии зернограничного фазового перехода обволакивания (твердофазного "смачивания") появляются на объемных фазовых диаграммах. Они позволяют объяснить резкое изменение свойств поликристаллов (например, их охрупчивание или – наоборот – сверхпластичность) при возникновении зернограничных прослоек одной твердой фазы, отделяющих друг от друга зерна другой твердой фазы.

Глава 4. Фазовые превращения в твердых растворах, связанные с зернограничными фазовыми переходами смачивания

4.1. Фазовые переходы на границах зерен, сопровождающиеся образованием зернограничных прослоек фаз, неустойчивых в объеме

По мнению Кана [6], фазовый переход смачивания должен всегда наблюдаться в окрестности критической точки на фазовой диаграмме. Кан рассмотрел двухкомпонентную неполностью смешивающуюся жидкость $\gamma+\beta$, которая находится в контакте с твердой фазой α (см. схематическую фазовую диаграмму на рис. 4.1). Двухфазная область на ней ограничена колоколообразной кривой с критической точкой C . Кан показал, что при стремлении температуры к T_c энергия $\sigma_{\beta\gamma}$ границы раздела фаз β и γ падает с температурой быстрее, чем разность поверхностных энергий $\sigma_{\alpha\gamma}$ и $\sigma_{\alpha\beta}$. Это означает, что существует температура T_p , выше которой в двухфазной области диаграммы между стенкой сосуда α и фазой γ обязательно существует прослойка фазы β . При температуре T_p на коноде P происходит фазовый переход смачивания. Кан показал также,

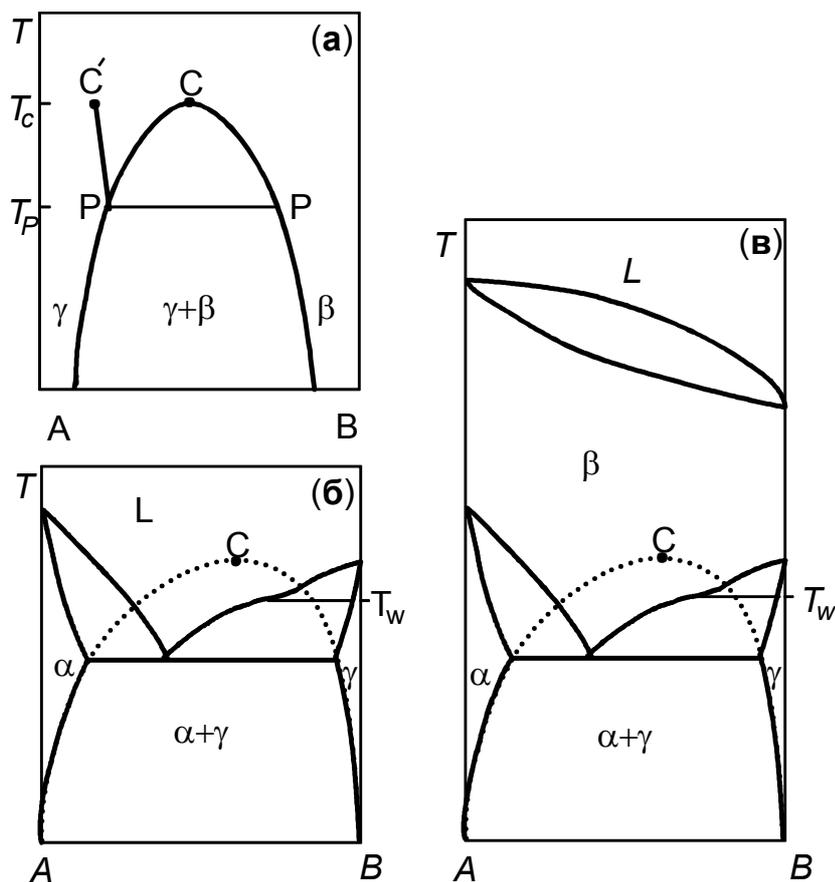


Рис. 4.1. (а) двойная фазовая диаграмма А–В с областью несмешиваемости растворов γ и β и критической точкой C . На коноде PP происходит фазовый переход смачивания, на линии PC' фазовый переход предсмачивания [6]. (б) эвтектическая диаграмма с "виртуальной" критической точкой C . (в) эвтектоидная диаграмма.

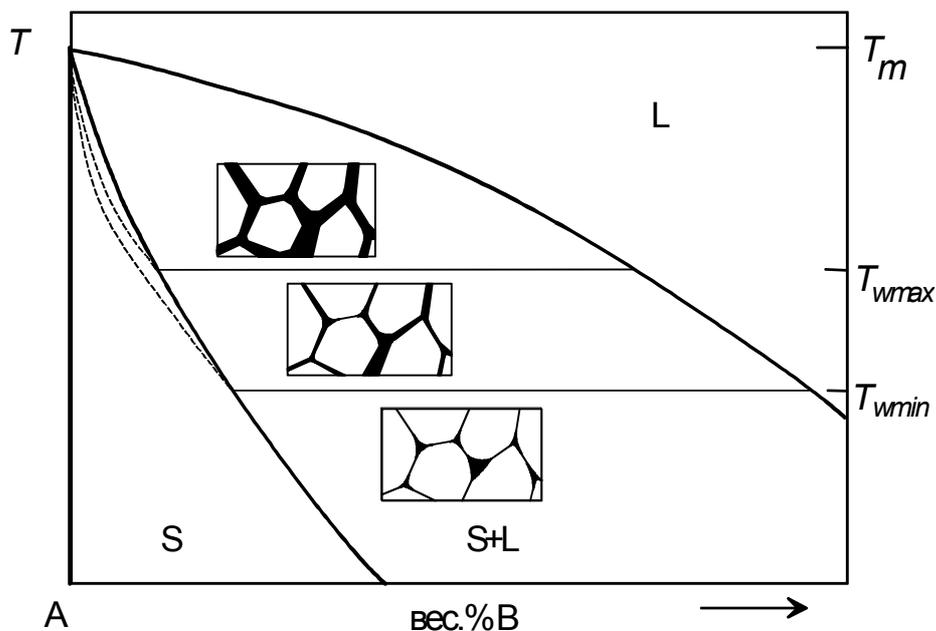


Рис. 4.2. Схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных фазовых переходов, зернограничных переходов смачивания в двухфазной области $S+L$, а также зернограничных переходов в однофазной области S .

что тонкий, термодинамически равновесный слой фазы β может существовать на границе α/γ и за пределами двухфазной области $\beta + \gamma$ на фазовой диаграмме, а именно, между линией PC' и линией, ограничивающей область $\beta + \gamma$. Если пересечь линию PC' , то на границе фаз α/γ происходит фазовый переход предсмачивания: скачком образуется слой фазы β конечной толщины. При дальнейшем приближении к линии PC толщина этого слоя растет, обращаясь в бесконечность на самой линии PC .

Соображения Кана носят весьма общий характер и допускают весьма плодотворные обобщения. Перечислим лишь некоторые из них:

1. Переход "смачивания" может происходить, даже если фазы β и γ будут твердыми. Важно лишь, что $\sigma_{\beta\gamma}$ стремится к нулю при стремлении к нулю разности $T - T_c$.
2. Для таких переходов не нужна третья фаза α . Слой фазы β может возникать на границах зерен фазы γ , если $\sigma_{\gamma\gamma} > 2 \sigma_{\beta\gamma}$.
3. Если энтальпия смешения компонент А и В положительна и достаточно велика, то критическая точка С может быть "виртуальной". Иными словами, она может лежать, например, выше линии ликвидуса двухкомпонентной системы (см. рис. 6.1). Для переходов смачивания существенно лишь, что вблизи такой "виртуальной" критической точки С поверхностное натяжение $\sigma_{\beta\gamma}$ быстро падает. Такая ситуация иллюстрируется схемой на рис. 2.1. Именно такие переходы были нами изучены в гл. 2.

Однако, если "сбылись предсказания" относительно зернограничных фазовых переходов смачивания в двухфазной области $S+L$ фазовых диаграмм, и эти переходы удастся найти экспериментально, то могут существовать и фазовые переходы в однофазной области, где в объеме может существовать только твердая фаза S , а на границе зерен может скачком образоваться слой конечной толщины, состоящий из жидкой (или жидкоподобной фазы), которая неустойчива в объеме.

На рис. 4.2. схематически показана линия такого зернограничного фазового перехода, начинающаяся на линии солидуса в том месте, где к нему подходит конода зернограничного фазового перехода смачивания. Экспериментам по поиску таких переходов и посвящена настоящая глава.

4.2. Особенности процесса проникновения цинка по границам зерен в бикристаллах сплавов Fe–Si

При исследовании проникновения цинка по границам зерен в бикристаллах Fe–Si нами наблюдалось необычное явление [91–95]. Оно состоит в аномально высокой диффузионной проницаемости границ, которая при некоторой концентрации цинка скачкообразно уменьшается. На основе подробного экспериментального анализа этого явления нами будет сделан вывод о возможном фазовом переходе предплавления на границах.

На рис. 4.3 показаны поперечные ($c_{Zn} = \text{const}$) сечения профилей распределения концентрации цинка c_{Zn} в результате его проникновения по границам зерен в бикристаллах сплавов Fe–12 ат.% Si и Fe–10 ат.% Si. Темные точки соответствуют концентрации предела растворимости цинка c_0 , а светлые концентрации $0,5 c_0$. На рис. 4.4 показаны продольные ($x = \text{const}$) сечения тех же профилей, по плоскости границы зерен (рис. 4.4 а, в, г, е), а также профили объемной диффузии ($y = \text{const}$, рис. 4.4 б, д). В указанных условиях цинк смачивает границу зерен. Слой цинка при нанесении выбирался нами таким образом, чтобы расплав не смог проникнуть на всю глубину образца.

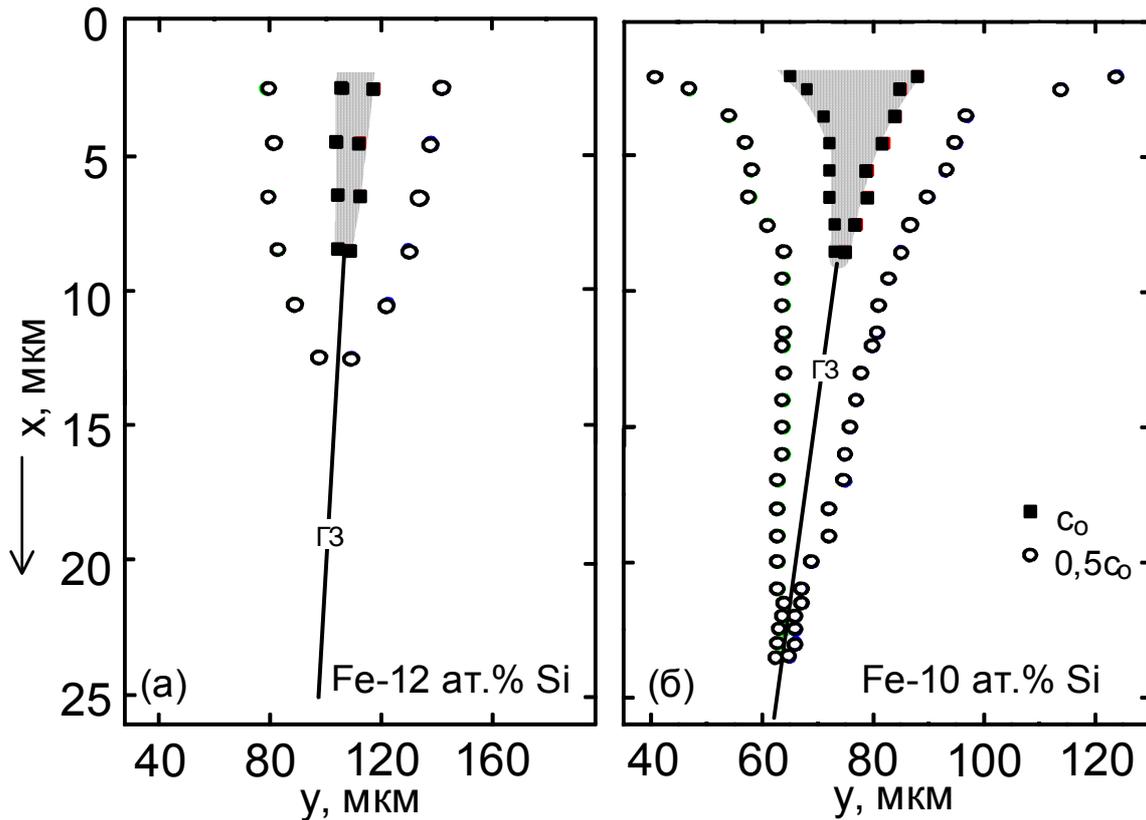


Рис. 4.3. Изокоцентрационные x - y сечения распределений цинка, показанных на рис. 6.4 и 6.5 для концентраций цинка c_0 и $0,5c_0$. В заштрихованной области $c > c_0$.

Слой смачивания с высокой концентрацией цинка хорошо виден на границе зерен. На поперечных сечениях рис. 4.3 этот слой закрашен серым цветом. Цинк диффундирует из этого слоя в объем, перпендикулярно к плоскости границы и вдоль границы зерен. Одновременно с зернограницной диффузией происходит диффузионный отвод цинка с границы в объем (видно, что эти диффузионные профили начинаются с $c_b < c_0$, и они становятся все короче по мере удаления от слоя смачивания вдоль границы).

В обычных условиях диффузия по границе зерен происходит быстрее, чем в объеме. Это проявляется в том, что профили $c_b(y)$ несколько длиннее профилей объемной диффузии $c(x)$. Такая ситуация наблюдается в образце на рис. 4.3 и рис. 4.4 б и в. Однако в нашей работе мы столкнулись и с совершенно необычным поведением: глубже слоя смачивания на границе зерен наблюдается участок, где диффузионное проникновение цинка происходит очень быстро. Это особенно хорошо видно из сравнения профилей на рис. 4.3. В этом случае профили $c_b(y)$ намного длиннее профилей объемной диффузии $c(x)$. Кроме того, при некоторой концентрации c_{bt} диффузионная проницаемость границы резко меняется: на профиле $c_b(y)$ наблюдается хорошо заметный излом. При $c_b < c_{bt}$ наблюдается обычная зернограницная диффузия: профиль $c_b(y)$ (рис. 4.4 е) мало отличается по форме от профиля объемной диффузии (рис. 4.4 д).

Обнаружив это необычное явление, мы провели целую серию экспериментов, чтобы разобраться в его природе. Мы покажем ниже, что скачкообразный переход от нормальной зернограницной диффузии к ускоренной можно объяснить фазовым переходом предплавления (с образованием на границе слоя жидкоподобной фазы).

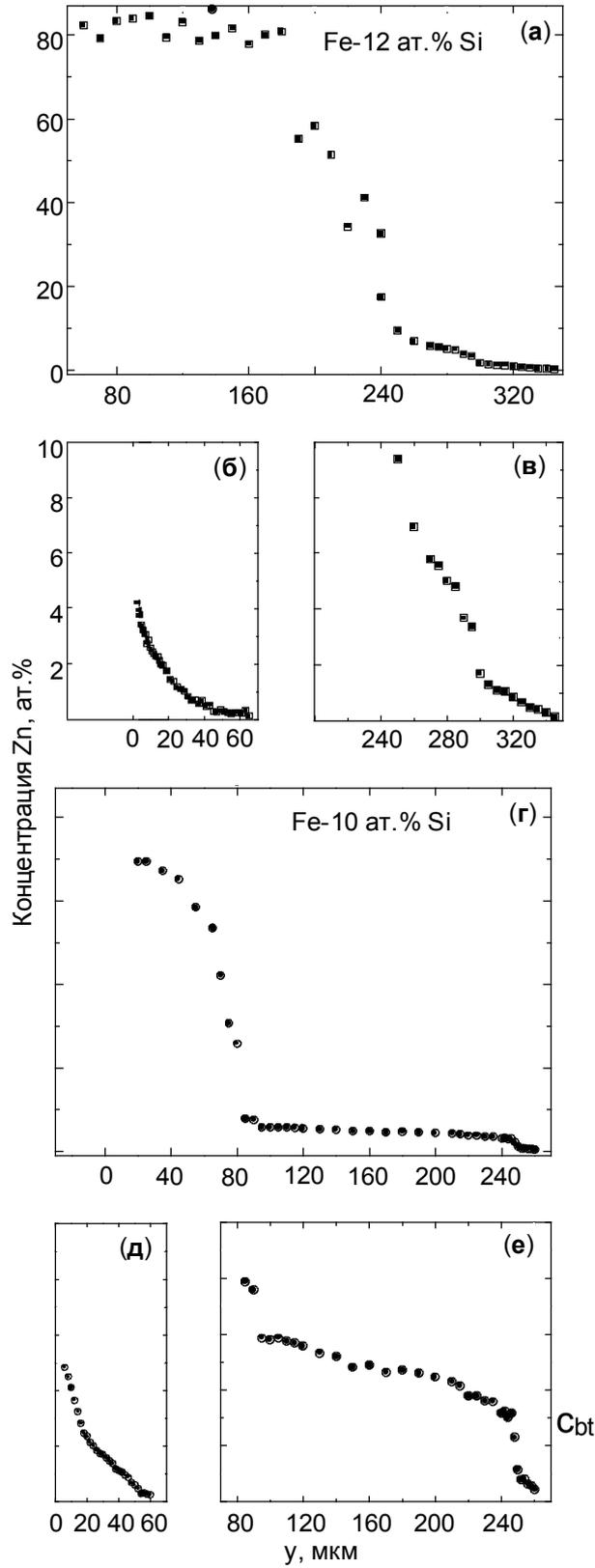


Рис. 4.4. (а, в, г, е) Зависимости концентрации цинка на границе c_b от y для профилей, приведенных на рис. 6.4 и 6.5. (б, д) Профили объемной диффузии $c(y)$ цинка с поверхности $\{001\}$.

4.3. Зернограничный фазовый переход предплавления в системе (Fe–5 ат.% Si)–Zn

На рис. 4.5 показаны зависимости зернограничной коцентрации c_b от глубины y в фишеровских координатах $\lg c_b - y$ для разных температур. На всех этих кривых наблюдается два участка: пологий с большим значением $D_b\delta$ и крутой с малым значением $D_b\delta$. По пересечению этих прямых мы определяем концентрацию c_{bt} , при которой произведение $D_b\delta$ скачком изменяется.

Мы уже отмечали, что длина участка границы зерен, на котором наблюдается смачивающая прослойка (и где концентрация олова или цинка превышает соответствующий объемный предел растворимости c_0), не зависит от температуры и продолжительности отжига. Это свидетельствует о недиффузионном проникновении вещества по границам зерен в этом слое. Хотя глубже смачивающей прослойки цинк тоже быстро проникает по границам, однако это – диффузионный процесс. Если вещество быстро диффундирует по тонкому слою толщиной δ с коэффициентом диффузии D_b при одновременном отводе вещества в объем с коэффициентом объемной диффузии D , и $D_b \gg D$, то глубина проникновения L_b вещества по границе будет пропорциональна продолжительности отжига t в степени $1/4$. На рис. 4.6 показана зависимость глубины проникновения цинка L_b по границе зерен $43^\circ\langle 001 \rangle$ Fe–5 ат.% Si при температуре 735°C от t . L_b определялась как расстояние, на котором $\lg c_b$ падал от -1 до $-1,1$. Продолжительность отжига изменялась от 48 до 331,5 час. (всего 14 значений). Наклон прямой на рис. 4.6 действительно равен $1/4$. Из рис. 4.6 видно также, что концентрация c_b не зависит от продолжительности отжига. Это свидетельствует о равновесности концентрации c_{bt} .

Указанная совокупность данных свидетельствует, по нашему мнению, что при концентрации цинка c_{bt} на границе зерен $43^\circ\langle 001 \rangle$ Fe–5 ат.% Si происходит фазовый переход с образованием зернограничного слоя с повышенной диффузионной проницаемостью, чего не происходит в экспериментах с оловом на той же границе при тех же условиях. Мы предполагаем, что при переходе через линию такого перехода (то есть через концентрацию c_{bt}) диффузионная толщина границы δ скачком возрастает. Если предположить, что выше и ниже c_{bt} коэффициент зернограничной диффузии не изменяется, то толщину δ возникающей прослойки на границе можно оценить по отношению величин $D_b\delta$ выше и ниже c_{bt} . Это отношение примерно равно 101–102.

На рис. 4.7 показана температурная зависимость c_{bt} [96, 97]. На этом же рисунке приведена линия предела растворимости цинка в объеме сплава Fe–5 ат.% Si по данным наших измерений. Для сравнения приведена также линия предела растворимости c_0 цинка в чистом железе по данным [25, 98]. Максимальная растворимость цинка c_0 наблюдается при температуре перитектического превращения. Наши данные по пределу растворимости согласуются с результатами, полученными традиционными методами при исследовании тройной диаграммы Fe–Si–Zn: а именно, уже небольшие добавки кремния сильно понижают предел растворимости Zn в Fe [25, 98]. Линия $c_{bt}(T)$ имеет сложную форму. Выше точки Кюри концентрация c_{bt} тем ниже, чем выше объемный предел растворимости c_0 . Вблизи точки Кюри эта зависимость искажается: на ней появляется выступ, направленный в сторону низких концентраций цинка. Природу этого выступа легко понять с помощью построения параллельных касательных (рис. 4.8).

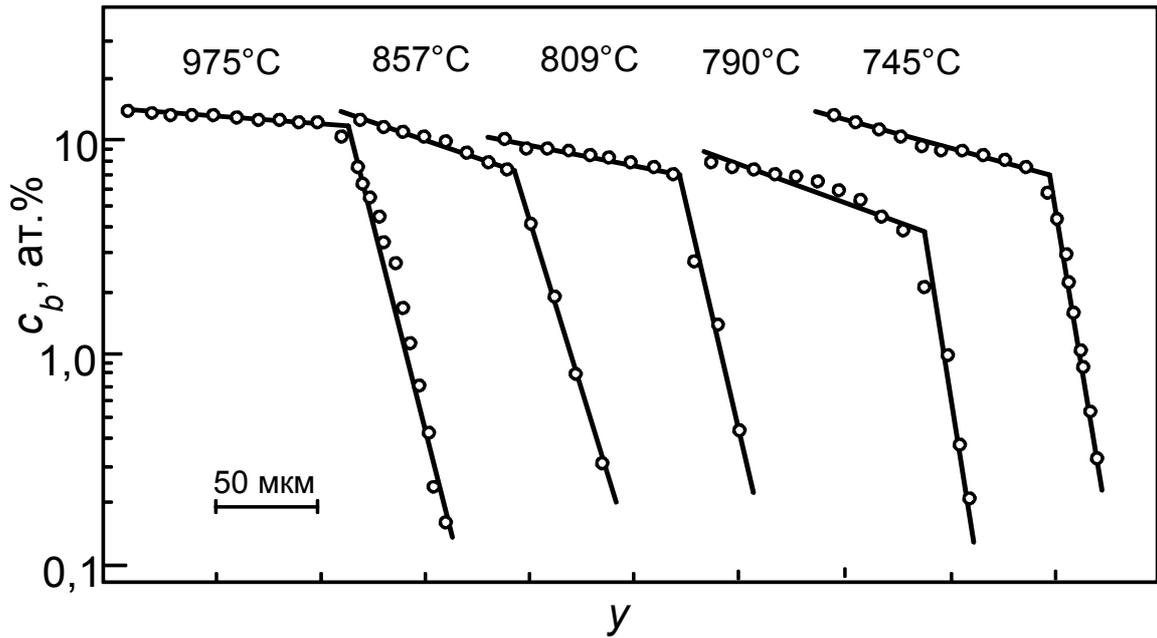


Рис. 4.5. Зависимости зернограничной концентрации c_b от глубины y в фишеровских координатах $\lg c_b - y$ для разных температур. На всех этих кривых наблюдается два участка: пологий с большим значением $D_b\delta$ и крутой с малым значением $D_b\delta$. По пересечению этих прямых определяется концентрация c_{bt} , при которой скачком изменяется $D_b\delta$.

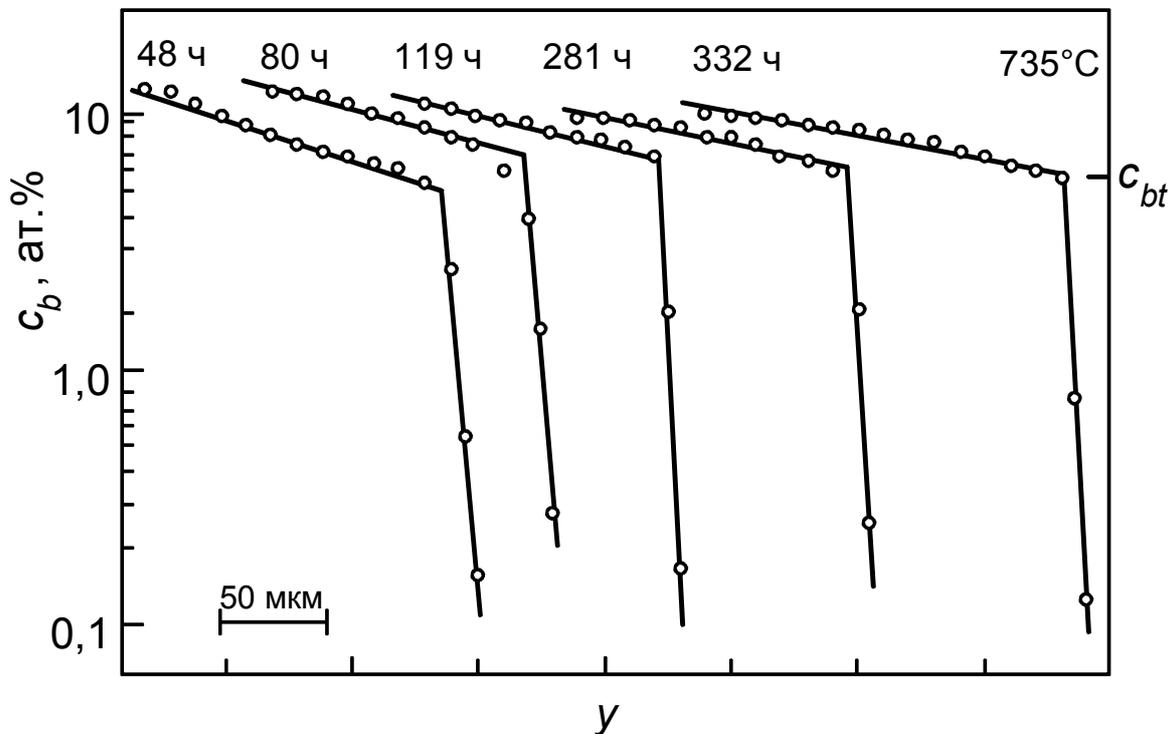


Рис. 4.6. Зависимость глубины проникновения цинка L_b по границе зерен $43^\circ\langle 001 \rangle$ Fe-5 ат.% Si при температуре 735°C от t . L_b определялась как расстояние, на котором $\lg c_b$ падал от -1 до $-1,1$.

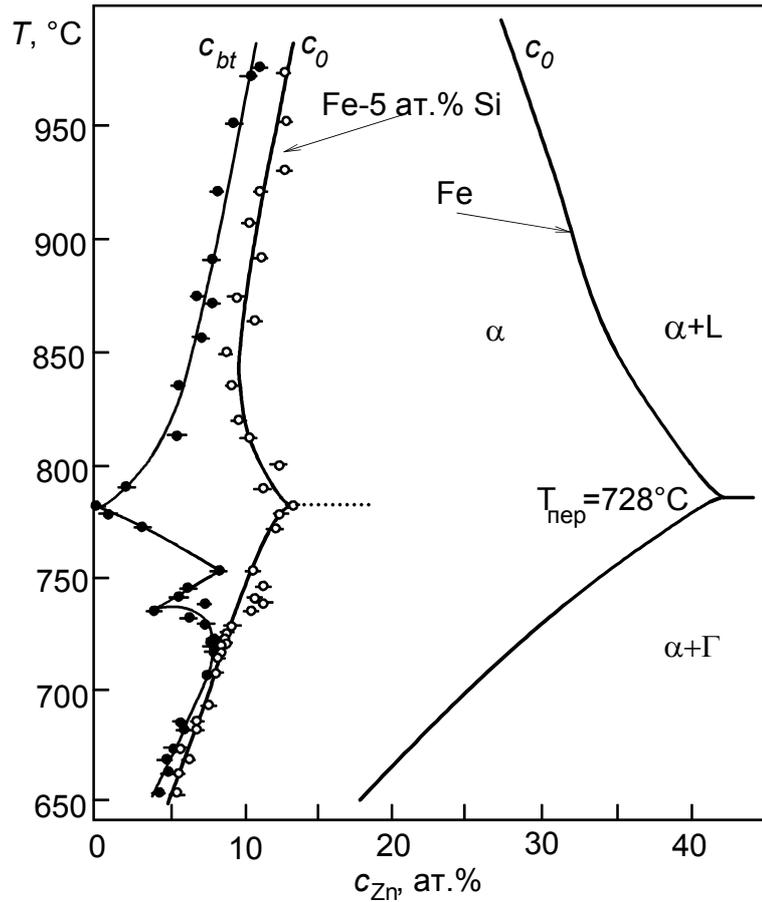


Рис. 4.7. Температурные зависимости c_0 и c_{bt} . На этом же рисунке приведена линия предела растворимости цинка в чистом железе.

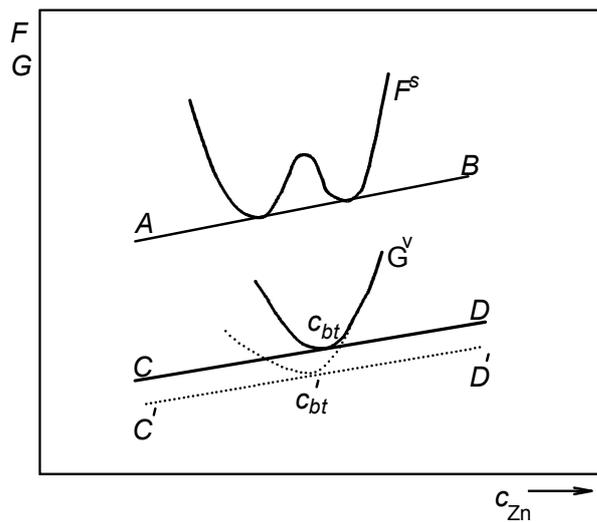


Рис. 4.8 Изменение концентрации цинка, при которой происходит зернограничный фазовый переход от c_{bt} до c'_{bt} , при переходе объема из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

Концентрация c_{bt} , при которой происходит фазовый переход в границе, определяется касательной CD к кривой $G^V(c_{Zn})$ объемной свободной энергии, которая параллельна касательной AB к кривой $F^S(c_{Zn})$ зернограничной свободной энергии. При переходе объема сплава в ферромагнитное состояние его свободная энергия понижается благодаря обменному взаимодействию. Вблизи от температуры Кюри, когда сплав с малым содержанием цинка уже ферромагнитен, а с большим – парамагнитен, это понижение будет тем значительнее, чем меньше концентрация цинка (пунктирная кривая на рис. 4.8). Соответственно, новая касательная $C'D'$ определит уже другую концентрацию c'_{bt} , причем $c'_{bt} < c_{bt}(T)$. При дальнейшем понижении температуры понизится уже вся кривая $G^V(c_{Zn})$ целиком, что приведет к росту c_{bt} .

Как объяснить другие особенности линии $c_{bt}(T)$? Для этого нужна гипотеза, которая позволила бы понять природу наблюдаемого зернограничного фазового перехода.

4.4. Модель зернограничных фазовых переходов предплавления и ее следствия.

Что же такое предплавление на границах зерен? При проникновении цинка по границам зерен в сплаве Fe–5 ат.% Si на границе зерен глубже смачивающей прослойки наблюдается участок ускоренной диффузии в интервале зернограничных концентраций c_b от c_0 до c_{bt} . При переходе через концентрацию c_{bt} произведение зернограничного коэффициента диффузии на диффузионную толщину границы зерен $D_b\delta$ скачком уменьшается во много раз. Мы предполагаем, что при c_{bt} происходит зернограничный фазовый переход, сопровождающийся "утолщением" границы [96, 97, 99]. Какова его природа?

Анализ явлений смачивания удобно проводить, рассматривая избыточную свободную энергию смачивающей прослойки W :

$$\Omega = l\Delta g + 2\sigma_{SL} + V(l), \quad (4.1)$$

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

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

1. $2\sigma_{SL} + V(l) < \sigma_{GB}$, где σ_{GB} – энергия границы зерен.
2. Функция $V(l)$ должна иметь глобальный минимум на бесконечной толщине l . Иными словами, поверхности раздела "кристалл/смачивающая фаза" должны отталкиваться друг от друга.

Рассмотрим теперь случай, когда вторая (смачивающая) фаза не может существовать в объеме. Может ли реализоваться ситуация, когда при $c_b < c_{bt}$ энергия границы зерен меньше Ω , а при $c_b > c_{bt}$ граница зерен заменяется слоем с энергией Ω фазы, которая еще не устойчива в объеме. Как может происходить такой переход?

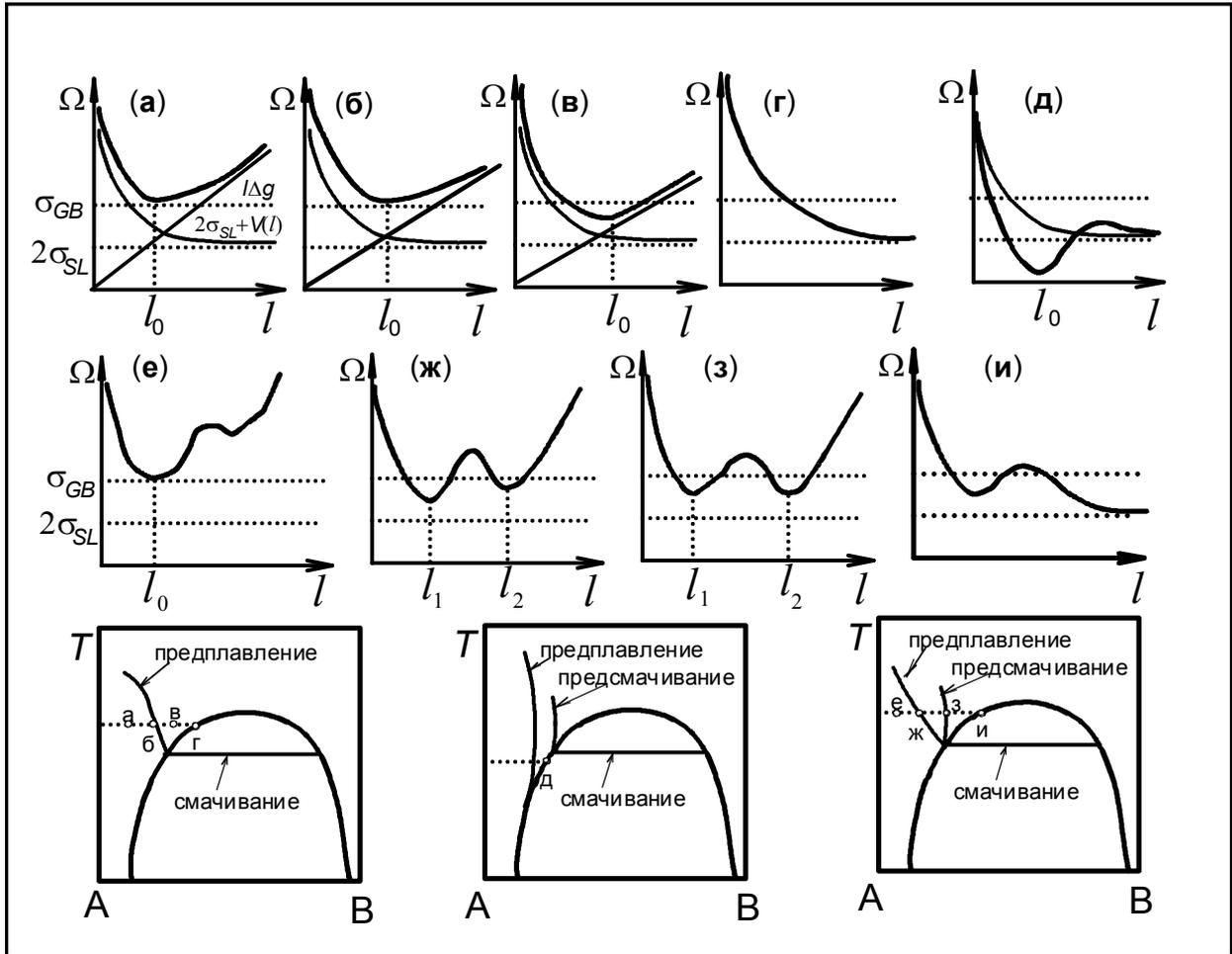


Рис. 4.9. Зависимости избыточной свободной энергии смачивающей прослойки Ω от ее толщины l и соответствующие фазовые диаграммы. (а) Смачивающая прослойка на границе невыгодна. (б) На границе происходит переход предплавления. (в) При уменьшении Δg толщина слоя предплавления растет. (г) Полное смачивание границы ($\Delta g = 0$). (д) переход предплавления при неполном смачивании. (е) переход предплавления при более сложной зависимости $V(l)$, что приводит к появлению второго минимума у функции $W(l)$. (ж,з) Между предплавлением и полным смачиванием происходит переход предсмачивания, толщина слоя предплавления скачком увеличивается от l_1 до l_2 . (и) Полное смачивание при наличии на зависимости $W(l)$ второго, метастабильного минимума.

Пусть потенциал отталкивания между двумя поверхностями раздела "кристалл/смачивающая фаза" $V(l)$ зависит от l по степенному закону с показателем n :

$$V(l) = W/l^n, \quad (4.2)$$

где W – константа.

Проанализируем теперь поведение W с учетом (6.2), пользуясь схемой, приведенной на рис. 4.9. При больших Δg смачивающая прослойка невыгодна и граница существует, так сказать, в чистом виде (рис. 4.9а). Если Δg таково, что $W(l_0) = \sigma_{GB}$, то на

границе скачком образуется тонкий слой смачивающей фазы толщиной l_0 (рис. 4.9б). Это – так называемый фазовый переход предплавления на границе зерен, если смачивающая фаза – жидкая. При дальнейшем уменьшении Δg толщина зернограницной прослойки l растет и при $\Delta g = 0$ обращается в бесконечность (рис. 4.9в, г).

Если предположить, что функция $V(l)$ имеет и другие слагаемые, то ситуация может усложниться. Например, между переходом предплавления (рис. 4.9е) и полным смачиванием (рис. 4.9г) появится переход "тонкая пленка – толстая пленка" (рис. 4.9з). Это – переход предсмачивания. Возможна также ситуация, когда переход предплавления есть, а смачивание неполное (рис. 6.14д).

Совокупность экспериментальных данных, однако, свидетельствует в пользу схемы, показанной на рис. 4.9 а, б, в, г, и вот почему:

1. Перед участком ускоренной зернограницной диффузии наблюдается смачивающая прослойка. Следовательно, в системе наблюдается смачивание, что описывается схемами на (рис. 4.9г и рис. 4.9и).
2. На зависимостях $\lg c_b(y)$ наблюдается не больше одного излома, то есть не больше одного скачка произведения $D_b\delta$. Если бы у нас наблюдалась ситуация, изображенная на рис. 4.9 е, ж, з, и, то на этих зависимостях было бы два излома: один – связанный с переходом предплавления (рис. 4.9е), а другой – с переходом предсмачивания (рис. 4.9з).

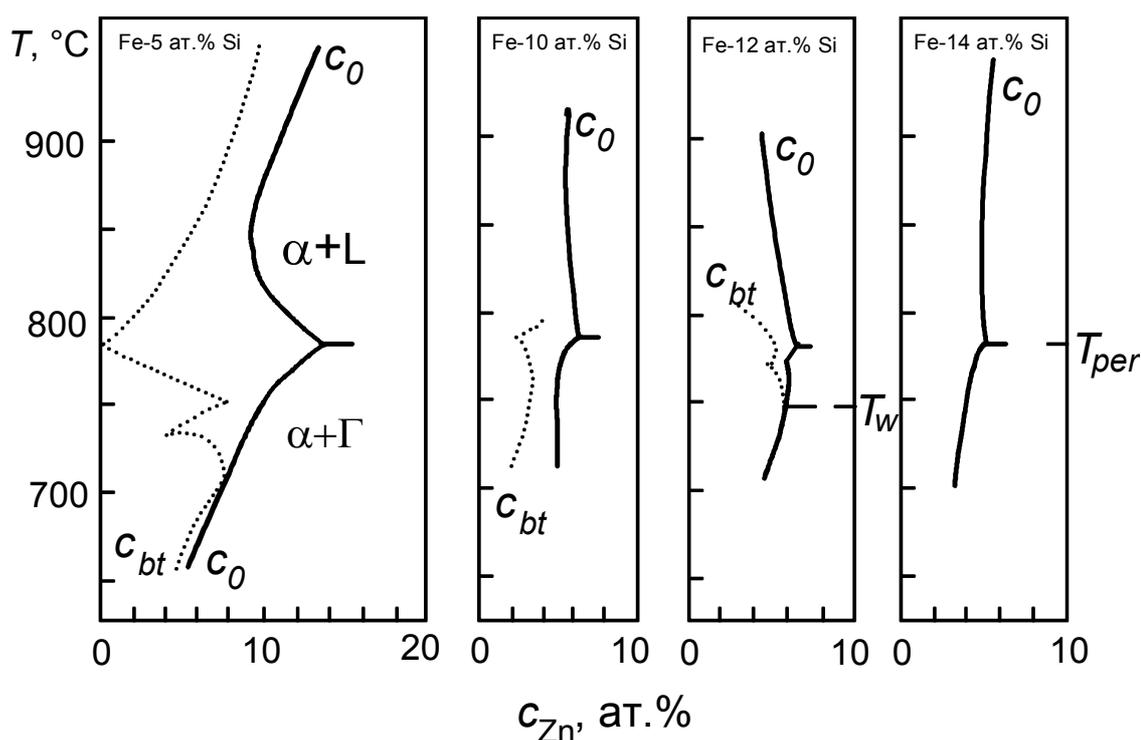


Рис. 4.10. Фазовые диаграммы (Fe–5 ат.%Si)–Zn, (Fe–10 ат.%Si)–Zn, (Fe–12 ат.%Si)–Zn и (Fe–14 ат.%Si)–Zn. Сплошными показаны линии $c_0(T)$.

Следовательно, когда концентрация цинка на границе зерен достигает c_{bt} , на ней происходит переход предплавления: граница зерен заменяется слоем фазы, богатой цинком. Участок ускоренной диффузии наблюдается во всем изученном интервале температур: как выше, так и ниже температуры перитектического превращения (рис. 4.9).

Наши данные не позволяют различить истинное предплавление и зернограничный переход, происходящий с участием твердой фазы. Оба эти перехода описываются одной и той же термодинамической схемой (рис. 4.9а, б, в, г). Поэтому в дальнейшем мы будем называть наш переход просто предплавлением. Предположение о том, что на границе зерен в наших экспериментах происходит фазовый переход предплавления, позволяет непротиворечиво объяснить целый ряд экспериментальных фактов.

На рис. 4.10 сведены вместе фазовые диаграммы для четырех изученных сплавов Fe–Si [99]. В неупорядоченном сплаве Fe–10 ат.% Si не наблюдается особенностей на температурной зависимости $c_{bf}(T)$ и линия $c_{bf}(T)$ на фазовой диаграмме не сливается с солидусом $c_0(T)$. В полностью упорядоченном сплаве Fe–14 ат.% Si вовсе не наблюдается ускоренной зернограничной диффузии со скачкообразным изменением $D_b\delta$ при некотором c_{bf} . Эти факты еще раз подтверждают принятую нами модель фазового перехода предплавления, результатом которого является образование на границе зерен равновесной прослойки второй фазы, неустойчивой в объеме. Эта прослойка обладает высокой диффузионной проницаемостью.

4.5. Зернограничные фазовые превращения в системе Cu–Bi

Охрупчивание границ зерен в поликристаллической меди при добавке висмута наблюдалось впервые еще более 100 лет назад [100]. Было показано, что уже очень малые добавки висмута могут превратить пластичную медь в хрупкий материал. Серый слой висмута на изломе, проходящем по границам зерен, можно видеть невооруженным глазом. Поэтому Хампе еще тогда предположил, что обогащение висмутом границ зерен меди понижает их прочность [100]. С тех пор продолжают попытки лучше понять это явление. Поскольку в распоряжении исследователей не было таких методов, как Оже-электронная спектроскопия или аналитическая электронная микроскопия, то был предпринят целый ряд попыток определить зернограничную концентрацию висмута с помощью косвенных методов. Было, в частности, показано, что холоднодеформированные поликристаллы меди после термической обработки при температурах между 450–650°C становятся хрупкими, а при температурах выше 650°C хрупкость исчезает. Это явление объяснялось выделением тонкого жидкого слоя висмута на границах зерен [101]. При более высоких температурах такой слой растворяется и приводит к исчезновению хрупкости. Затем было проведено точное металлографическое исследование и было показано, что сегрегация висмута происходит без образования выделений второй фазы [103]. Несколькими годами позже [104] на границах зерен наблюдали частицы второй фазы. Авторы [103] предположили, что хрупкость связана с появлением второй фазы. В последующих работах [104] были найдены дополнительные доказательства этого. Важным шагом вперед в исследовании свойств границ зерен стало появление оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Этот метод впервые был использован для изучения сегрегации висмута на границах зерен меди в работе [105]. Авторы [105] обнаружили, что толщина слоя, обогащенного висмутом, на изломе, проходящем по границам зерен, составляет всего несколько атомных слоев. Аналогичные результаты были получены и другими группами исследователей с помощью ОЭС [106–108] или методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) [109]. Менихардом с сотрудниками было обнаружено, что зернограничное охрупчивание исчезает с повышением температуры [110]. На этом основании Менихард предположил, что между 700 и 720°C происходит двумерный фазовый переход на границах зерен.

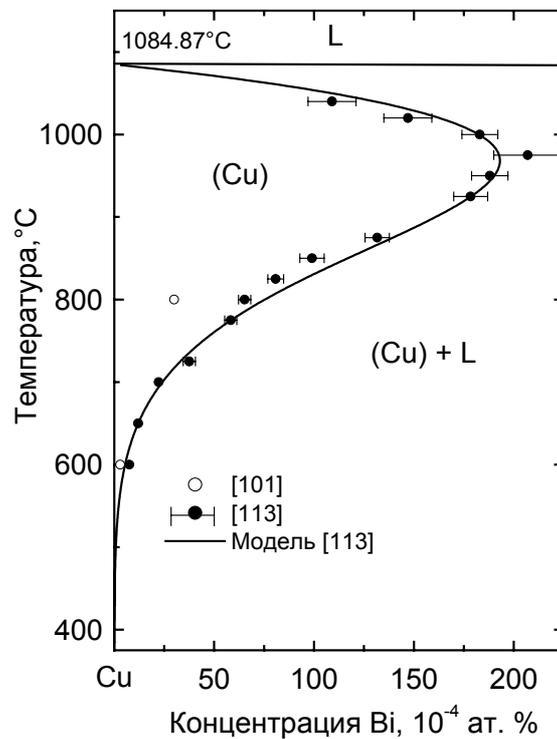


Рис. 4.11. Фазовая диаграмма Cu–Bi (со стороны сплавов, богатых медью) с построенной нами линией предельной растворимости висмута в меди. Хорошо видно, что линия предела растворимости висмута в меди имеет ретроградную форму с максимальной растворимостью при температуре 975°C и составляет всего около $2 \cdot 10^{-2}$ ат. % Bi.

В дальнейшем зернограницная сегрегация и охрупчивание Cu–Bi изучались во множестве работ, в том числе с помощью растровой просвечивающей электронной микроскопии (STEM), а также высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [111, 112]. Однако весь этот массив данных не позволяет однозначно судить о том, происходит или нет на границах зерен в системе Cu–Bi зернограницный фазовый переход. Прежде всего это было связано с тем, что к началу наших исследований в системе Cu–Bi не была в точности известна фазовая диаграмма. В частности, предельная растворимость висмута в твердой меди очень мала, поэтому экспериментально определить линию солидуса весьма непросто.

Для определения растворимости висмута в твердой меди поликристаллические медные диски толщиной от 0,1 до 3 мм помещались в запаянные кварцевые ампулы вместе с источником паров висмута [113]. В качестве источников паров висмута использовались сплавы Cu–Bi с концентрацией висмута 4,5 ат.% и 0,3 ат.%. Эти сплавы находятся в двухфазной области фазовой диаграммы, в которой существуют в равновесии между собой твердая фаза на основе меди и жидкая фаза медь-висмут. Если использовать в качестве источника паров чистый висмут, то на поверхности образцов меди немедленно образуется пленка жидкой фазы с составом, соответствующим линии ликвидуса. Если же источник паров висмута находится в двухфазной области фазовой диаграммы $S+L$, то, при достаточно продолжительном отжиге, концентрация висмута в меди достигает линии солидуса, но не может превысить этой предельной растворимости. Линия предела растворимости висмута в меди была определена при температурах от 600 до 1040°C. Продолжительность отжигов достигала при низких температурах $2,59 \cdot 10^{-6}$ с [113]. На рис. 4.11 приведена фазовая диаграмма Cu–Bi (со стороны сплавов, богатых медью) с

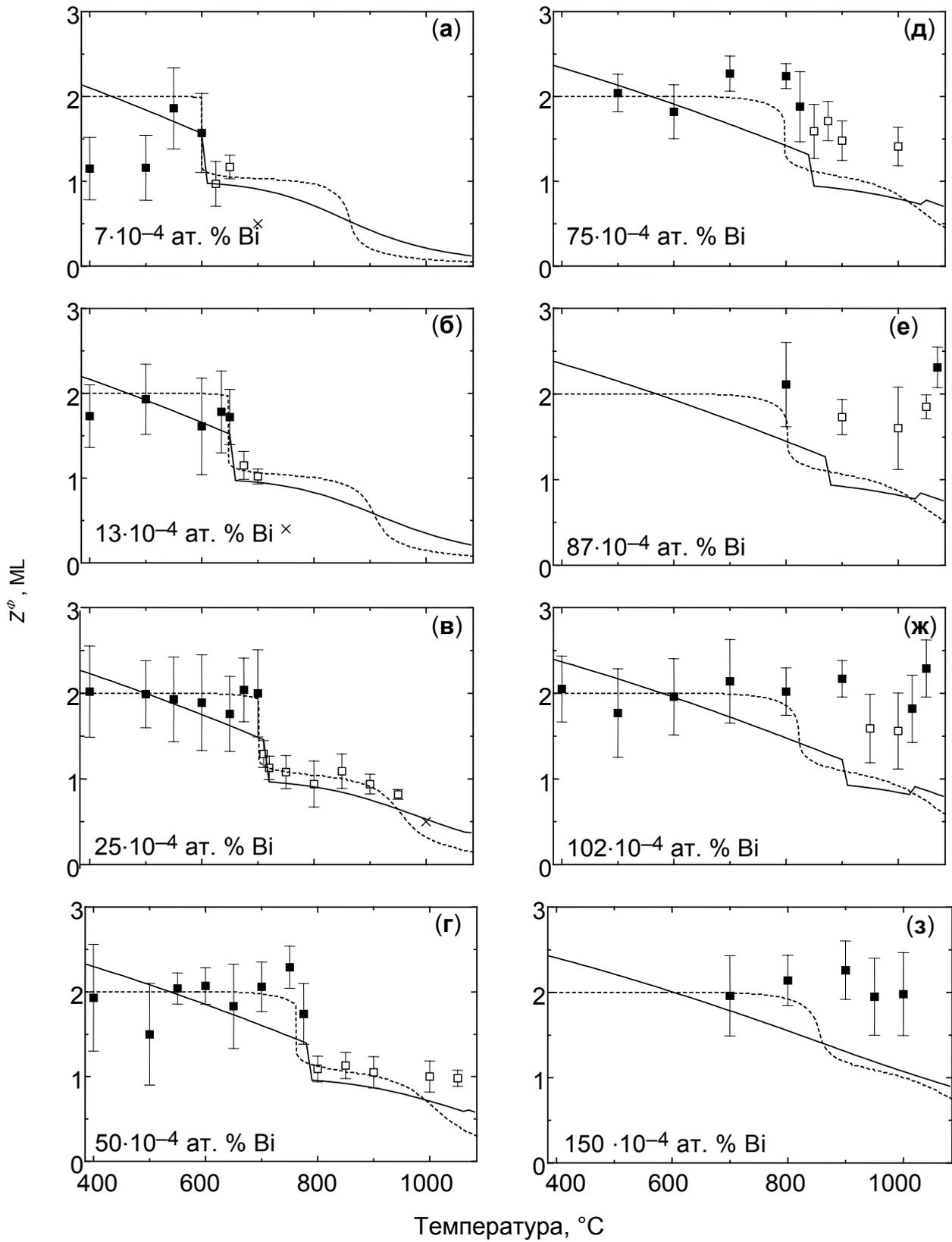


Рис. 4.12. Температурные зависимости сегрегации висмута на границах зерен для всех изученных сплавов.

построенной нами линией предельной растворимости висмута в меди. Концентрации висмута в меди после установления равновесия определялись с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Хорошо видно, что линия предела растворимости висмута в меди имеет ретроградную форму с максимальной растворимостью при температуре 975°C и составляет всего около $2 \cdot 10^{-2}$ ат. % Вi. Оказалось, что почти все температуры и концентрации, при которых исследовалась сегрегация висмута на границах зерен в ранних работах (за исключением работы [114]), лежат в двухфазной области. Иными словами, во всех работах, где сегрегация висмута исследовалась прямыми методами, на границе и в объеме должна была существовать вторая фаза. Иными словами, было необходимо провести дополнительные эксперименты, чтобы подробно изучить прямыми методами концентрацию висмута на границах зерен в том интервале температур, где наблюдался переход от хрупкого состояния границ к пластичному.

Для этих экспериментов были изготовлены поликристаллические цилиндры меди, содержащие 7, 13, 25, 50, 75, 102 и $150 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi. Сплавы были приготовлены методом вакуумной индукционной плавки с последующей разливкой в изложницы. После гомогенизации при 950°C в течение 24 час образцы отжигались в вакууме при температурах от 500 до 1050°C . Время, необходимое для отжига, определялось по известной величине объемного коэффициента диффузии атомов висмута в твердой меди. Для определения концентрации висмута на изломе образцов после их хрупкого разрушения использовался метод оже-электронной спектроскопии. Образцы ломались *in situ* непосредственно в высоковакуумной камере оже-спектрометра (при остаточном давлении газов ниже $1 \cdot 10^{-7}$ Па) после охлаждения до температуры жидкого азота. В этих условиях образцы разрушались по границам зерен. Для каждого значения объемной концентрации висмута и температуры проводились измерения зернограничной концентрации висмута на 10–12 разных границах зерен. Интенсивность пиков меди и висмута в оже-электронном спектре измерялась при значениях энергии, соответственно, 55–60 и 94–99 эВ. Чтобы рассчитать величину сегрегации, предполагалось, что слой, в котором наблюдается сегрегация висмута состоит только из атомов висмута, а средний атомный объем соответствует величине для чистого висмута. В результате сегрегация висмута, измеренного на изломе, проходящем по границам зерен, выражается в количестве монослоев висмута (ML). Один монослой висмута содержит $9,3 \text{ ат/нм}^2$. Толщина слоя сегрегации висмута определялась как по оже-спектрам, так и по данным профилей концентрации по глубине, полученным с помощью распыления образцы. Данные профилей концентрации по глубине интерпретировались с помощью модели последовательного распыления слоев. Толщина слоя висмута, адсорбированного на границе зерен, измеренная с помощью электронных спектров и распыления подложки, хорошо согласуются между собой. Таким образом, модель слоя чистого висмута является хорошим приближением для наших экспериментов.

На рис. 4.12 представлены температурные зависимости сегрегации висмута на границах зерен для всех изученных сплавов. Отчетливо видно, что среднее значение адсорбции висмута практически постоянно при низких температурах и приблизительно равно 2 ML. При повышении температуры адсорбция висмута скачком изменяется от 2 ML до 1–1,5 ML. Высокая концентрация висмута на границах зерен при низких температурах наблюдается во всех изученных нами сплавах, кроме сплава $\text{Cu}-7 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi ниже 550°C . Причиной низкой адсорбции висмута на границах зерен в сплаве $\text{Cu}-7 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi при температурах 400 и 500°C является то, что время отжига было недостаточным, чтобы достичь равновесия. В первых пяти сплавах (рис. 4.12 а, б, в, г, д) наблюдается только одно скачкообразное изменение зернограничной адсорбции. В

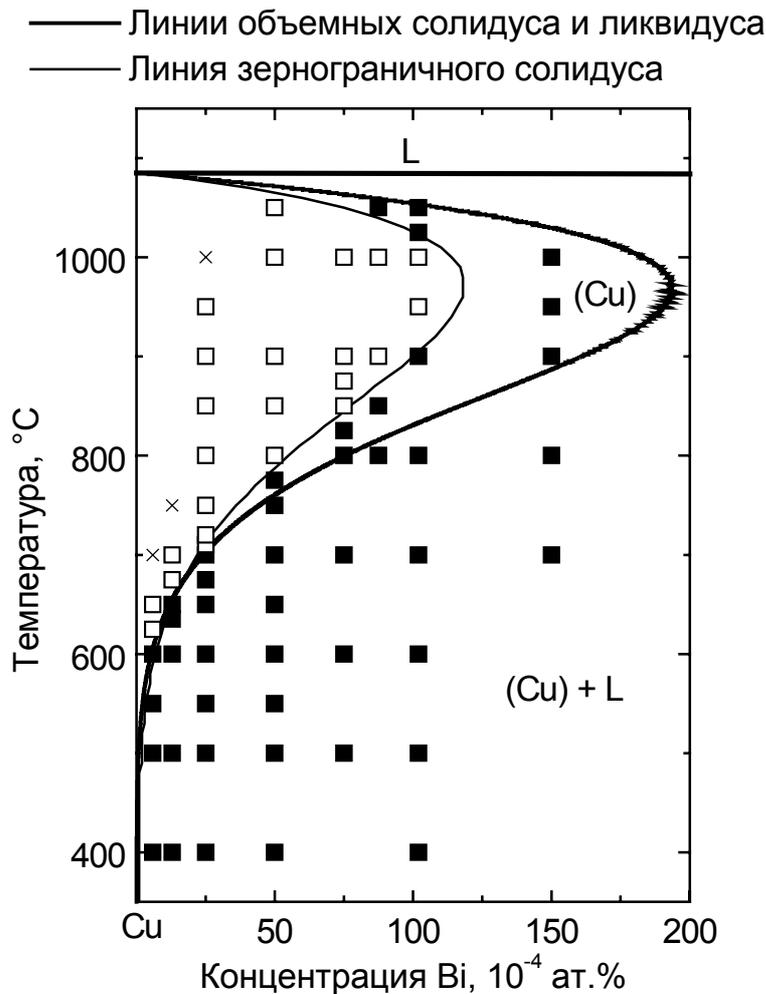


Рис. 4.13. Экспериментальные данные по сегрегации висмута на границах зерен вместе с полученной предварительно линией предела растворимости висмута в твердой меди (солидуса). Светлые и темные символы обозначают, соответственно, адсорбцию висмута ниже и выше 1,5 ML. При объемных концентрациях висмута ниже $25 \cdot 10^{-4}$ ат. % Вi температура скачка зернограничной адсорбции очень близка к линии солидуса. Выше $25 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi температура скачка зернограничной адсорбции лежит выше линии солидуса, то есть в интервале существования твердого раствора.

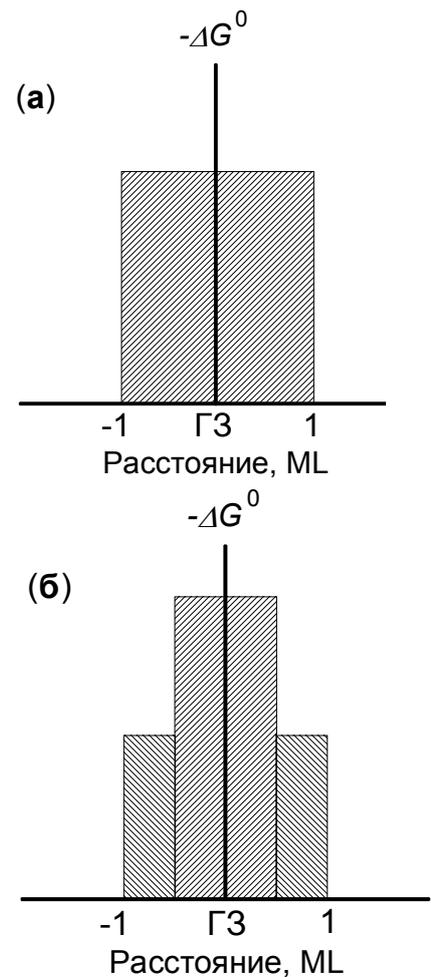


Рис. 4.14. Схема моделей однослойной (а) и двухслойной (б) адсорбции. Двухслойное приближение для описания адсорбции неплохо описывает границу зерен общего типа, в которой энергия Гиббса для сегрегации существенно изменяется от места к месту.

отличие от первых пяти сплавов, в сплавах с 87 и $102 \cdot 10^{-4}$ ат. % Вi наблюдается два скачкообразных изменения адсорбции висмута на границах (рис. 4.12 е, ж) между 900 и 950°C значение сегрегации висмута падает от 2 до 1,5 ML, в то время как между 1000 и 1020°C зернограничная сегрегация вновь скачком возрастает от 1,5 до 2 ML. На рис. 4.13 приведены экспериментальные данные по сегрегации висмута на границах зерен вместе с полученной предварительно линией предела растворимости висмута в твердой меди (солидуса). Светлые и темные символы обозначают, соответственно, адсорбцию висмута

ниже и выше 1,5 МЛ. При объемных концентрациях висмута ниже $25 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi температура скачка зернограницной адсорбции очень близка к линии солидуса. Выше $25 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi температура скачка зернограницной адсорбции лежит выше линии солидуса, то есть в интервале существования твердого раствора. Разница между температурой скачка зернограницной адсорбции и температурой солидуса возрастает с увеличением объемной концентрации висмута.

Вначале мы попытались описать полученные экспериментальные данные по аномальному изменению зернограницной адсорбции с помощью классической модели Фаулера-Гуггенгейма для многослойной адсорбции. Эта изотерма часто используется для описания адсорбции на границах зерен в системах с высокой энтальпией смешения. Подгонка параметров изотермы к экспериментальным данным позволяет получить такие величины, свободная энергия Гиббса для зернограницной сегрегации и энергия взаимодействия атомов матрицы и примеси в границах зерен. Ниже мы предположим, что все образцы находятся в однофазном состоянии, а концентрация висмута в твердом растворе равна объемной брутто-концентрации.

Поскольку максимальная средняя концентрация висмута на границах зерен равна примерно двум монослоям, мы будем использовать модель двухслойной адсорбции. Двухслойная модель является упрощением общей зависимости энергии Гиббса для сегрегации на границы от расстояния в направлении, перпендикулярном границе зерен. Мы предполагаем также, что свободная энергия Гиббса для сегрегации одинакова для всех атомов в каждом слое. Схема на рис. 4.14 а и б демонстрирует разницу между моделями однослойной и двухслойной адсорбции. Двухслойное приближение для описания адсорбции неплохо описывает границу зерен общего типа, в которой энергия Гиббса для сегрегации существенно изменяется от места к месту [115]. При разрушении поликристалла в высоком вакууме трещина распространяется в основном вдоль таких границ общего типа.

Изотерму Фаулера-Гуггенгейма можно записать в следующем виде:

$$\frac{x^\Phi}{1-x^\Phi} = \frac{x^S}{1-x^S} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4.3)$$

где

$$\Delta G = -\Delta G^{seg} + 2\Omega^\Phi x^\Phi - 2\Omega^S x^S \quad (4.4)$$

R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, ΔG^{seg} – энергия сегрегации для первого или второго слоя, а x^Φ , Ω^Φ , x^S и Ω^S – мольная доля атомов висмута и энергия взаимодействия в зернограницной фазе (Φ) и в твердом растворе (S), соответственно. Ω^Φ и Ω^S линейно зависят от температуры и не зависят от координат. Ω можно записать как

$$\Omega = AZ\left(\varepsilon_{Cu,Bi} - \frac{\varepsilon_{Cu,Cu} + \varepsilon_{Bi,Bi}}{2}\right) \quad (4.5)$$

где A и Z – число Авогадро и координационное число, соответственно. $\varepsilon_{Cu,Bi}$, $\varepsilon_{Cu,Cu}$ и $\varepsilon_{Bi,Bi}$ – соответствующие значения энергии связи.

Измеренная величина полной зернограницной адсорбции равна сумме мольной доли атомов висмута в этих двух слоях. Рассчитанные по этим выражениям кривые

показаны на рис. 4.12 пунктирными линиями. Свободные энергии сегрегации Гиббса для двух слоев и энергии взаимодействия, полученные в наших расчетах хорошо согласуются с литературными данными [110, 116, 117]. Однако из рис. 4.12 видно, что согласие между расчетными и экспериментально полученными температурами скачков адсорбции висмута на границах зерен более или менее неплохое при малых концентрациях висмута (ниже $25 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi). Однако, при концентрации выше $25 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi различие между температурами скачков, полученными в модели и экспериментах, возрастает с увеличением объемной концентрации висмута, а повторный скачок в сплаве $102 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi не описывается вовсе. Ниже мы покажем, что полученные экспериментальные данные можно описать в рамках концепции зернограничного солидуса.

Таким образом, явления, наблюдаемые при изучении зернограничной сегрегации висмута в меди, нельзя объяснить с физической или математической точки зрения, опираясь на классические представления о многослойной адсорбции Фаулера-Гуггенгейма на границах. Совпадение температуры солидуса и температуры скачка зернограничной концентрации ниже $25 \cdot 10^{-4}$ ат. % Вi показывает, что жидкая фаза играет определенную роль в поведении зернограничной адсорбции. Сходство между зернограничной сегрегацией и явлениями предсмачивания, описанными Каном в работе [6] было первоначально обнаружено Рабкиным [118]. Поэтому для объяснения явления о зернограничной сегрегации висмута в меди мы используем модель предсмачивания, в которой рассматривается химическая энергия границы раздела.

В модели фазового перехода предсмачивания для зернограничной сегрегации, мы предполагаем, что квазижидкой слой на границе зерен тонкий, но неоднородный [119, 120]. Богатое висмутом ядро этого слоя по-прежнему обладает структурой, близкой к структуре границы зерен, не испытавшей превращения, но ограничено двумя слоями квазижидкой фазы (рис. 4.15). Действительно, тонкий слой квазижидкой фазы должен быть сильно модулирован прилегающими кристаллами, а структура зернограничного ядра может быть аналогичной структуре границы зерен, не испытавшей превращения. Движущая сила образования двух квазижидких слоев, окружающих ядро границы зерен, – это высокая химическая энергия ΔG_{chem} , связанная с скачкообразным изменением концентрации висмута на ядре границы зерен. В соответствии с работой [121], запишем:

$$\Delta G_{chem} = (x_{Bi}^{\Phi S} - x_{Bi}^{(Cu)})^2 n_s Z_v \left(\varepsilon_{Cu-Bi} - \frac{\varepsilon_{Cu-Cu} + \varepsilon_{Bi-Bi}}{2} \right) = (x_{Bi}^{\Phi S} - x_{Bi}^{(Cu)})^2 \Omega' \quad (4.6)$$

где $x_{Bi}^{\Phi S}$, $x_{Bi}^{(Cu)}$, n_s и Z_v – значения концентрации висмута в ядре границы зерен, а также число атомов на единицу площади в ядре границы зерен и координационное число в ядре границы зерен, соответственно. ε_{A-B} – энергия межатомных связей А–В, а Ω' – определяемое уравнением (4.6) – энергия взаимодействия в зернограничном ядре. Химическая энергия, связанная с наличием связей Cu–Вi в ядре границы зерен энергетически не выгодна в системах с высокой положительной энтальпией смешения. Именно эта высокая энтальпия смешения вызывает ретроградную растворимость в объеме [113]. Система пытается понизить высокую химическую энергию путем размытия резкой концентрационной ступени на ядре границы зерен. Наиболее легким способ организовать такое размытие является образование жидкой фазы, в которой концентрация висмута находится между значениями в объеме и в богатом висмутом ядре границы зерен. Мы будем количественно описывать модель предсмачивания, используя следующие предположения:

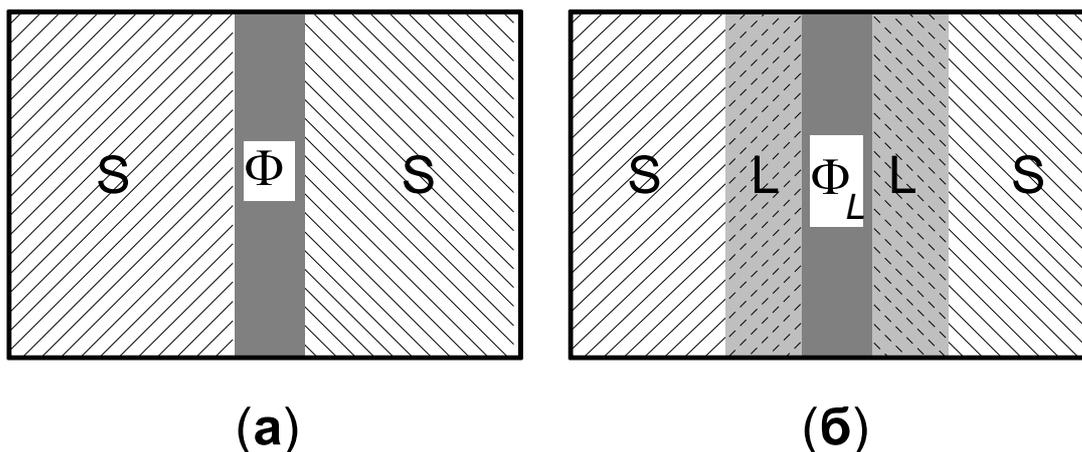


Рис. 4.15. (а) В системе присутствует только одна обогащенная висмутом зернограничная фаза Φ , (б) между зернограничной фазой Φ и кристаллами меди S появляются два слоя квазижидкой фазы L .

- Ядро границы зерен можно описать с помощью модели регулярных растворов, а структурная компонента его энергии остается неизменной даже после образования квазижидкой фазы ($\Phi^S = \Phi_1^{OL}$). Энергия взаимодействия в зернограничной фазе Ω^Φ линейно зависит от температуры.
- Квазижидкую фазу Φ_2^{OL} можно описать с помощью термодинамических объемной жидкой фазы, полученных ранее при оптимизации объемной фазовой диаграммы Cu–Bi [113].
- Энергию взаимодействия на границе раздела Cu/ Φ_2^{OL} можно принять равной энергии взаимодействия в твердой фазе Ω^S , в то время как энергии взаимодействия Ω^I на границах раздела Cu/ Ω^S и Φ_1^{OL}/Φ_2^{OL} равны друг другу и линейно зависят от температуры.

В случае, показанном на рис. 4.15а, избыточная энергия Гиббса на единицу площади может быть записана как

$$w\Delta G_1 = \Delta G^{\Phi S} h^{\Phi S} + 2(x_{Bi}^{\Phi S} - x_{Bi}^{(Cu)})^2 \Omega^I \quad (4.7)$$

а в случае, показанном на рис. 4.15б,

$$w\Delta G_2 = \Delta G^{\Phi S} h^{\Phi S} + \Delta G^L h_2^{\Phi OL} + 2(x_{Bi}^{\Phi S} - x_{Bi}^{\Phi OL})^2 \Omega^I + 2(x_{Bi}^{\Phi OL} - x_{Bi}^{(Cu)})^2 \Omega^S \quad (4.8)$$

где $\Delta G^{\Phi S}$ и ΔG^L – избыточные энергии Гиббса на единицу площади одного монослоя зернограничной и жидкой фаз соответственно. $x_{Bi}^{\Phi S}$ и $x_{Bi}^{\Phi OL}$ – концентрации висмута в ядре зернограничной фазы, окруженном квазижидкой фазой, и в самой квазижидкой фазе соответственно. $h^{\Phi S}$ и $h_2^{\Phi OL}$ – толщины зернограничного ядра и прилегающих к нему квазижидких слоев, соответственно. Они предполагаются равными одному монослою. w – мольная площадь сплава, которая предполагается постоянной во всей зернограничной области и в объеме. Тогда избыточные энергии Гиббса могут быть записаны как

$$\Delta G^{L,\Phi S} = G^{L,\Phi S}(x_{Bi}^{L,\Phi S}) - G^{(Cu)}(x_{Bi}^{(Cu)}) - (x_{Bi}^{L,\Phi S} - x_{Bi}^{(Cu)}) \left. \frac{dG^{(Cu)}}{dx_{Bi}} \right|_{x_{Bi}=x_{Bi}^{(Cu)}} \quad (4.9)$$

где $G^{(Cu)}$, G^L и $G^{\Phi S}$ – энергии Гиббса твердой, жидкой и зернограничной фаз соответственно. Необходимо минимизировать ΔG_1 по отношению к $x_{Bi}^{\Phi S}$, в то время как к функции $\Delta G_2(x_{Bi}^{\Phi S}, x_{Bi}^{\Phi QL})$ применяется двумерная минимизация. При данных температуре T и концентрации $x_{Bi}^{(Cu)}$ сравнение полученных минимумов ΔG_1 и ΔG_2 позволяет сделать вывод о том, какая из двух зернограничных структур (рис. 4.15а или рис. 4.15б) является устойчивой. Во время процедуры минимизации появляется новый важный параметр

$$\Delta G^0 = (\bar{G}_{Bi}^{\Phi 0} - \bar{G}_{Bi}^{S0}) - (\bar{G}_{Cu}^{\Phi 0} - \bar{G}_{Cu}^{S0}) \quad (4.10)$$

где \bar{G}_{Cu}^{S0} , \bar{G}_{Bi}^{S0} , $\bar{G}_{Cu}^{\Phi 0}$ и $\bar{G}_{Bi}^{\Phi 0}$ – парциальные энергии Гиббса (химические потенциалы чистой меди и висмута в объемной и зернограничной фазах). ΔG^0 описывает изменение энергии Гиббса при обмене местами атомов висмута в объеме с атомами висмута на границе зерен (энергия Гиббса для сегрегации в твердом растворе замещения). Таким образом, в модели предсказания есть пять независимых переменных параметров: четыре параметра для Ω^Φ и Ω^I (оба этих параметра линейно зависят от температуры) и ΔG^0 .

Линия зернограничного солидуса на рис. 4.13 рассчитана из уравнения $\Delta G_1 = \Delta G_2$ с использованием полученных параметров оптимизации. Гиббсовский избыток висмута на границе зерен Z_{Bi}^Φ можно рассчитать из условий $Z_{Bi}^\Phi = h^{\Phi S} x_{Bi}^{\Phi S}$ и $Z_{Bi}^\Phi = h^{\Phi S} x_{Bi}^{\Phi S} + 2h_2^{\Phi QL} x_{Bi}^{\Phi QL}$ для зернограничных структур, показанных на рис. 6.29а и рис. 6.29б, соответственно. Сплошные линии на рис. 6.26 изображают температурные зависимости Z_{Bi}^Φ , рассчитанные по этим формулам. Для концентрации ниже $25 \cdot 10^{-4}$ ат.% Вi модель находится в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными. При более высоких температурах модель хорошо описывает температуры зернограничного фазового перехода, однако наблюдается некоторое количественное различие Z_{Bi}^Φ между теорией и экспериментом, в особенности при высоких температурах. Это различие может быть связано с упрощенным характером модели. Например, лучшего согласия можно достичь учтя температурную зависимость толщины зернограничного слоя h^Φ . Однако, это будет стоить введения одного дополнительного параметра.

Следует отметить, что число параметров, которые мы использовали для оптимизации зернограничного поведения, совпадает с числом параметров, которые нами использовались в предыдущей модели для описания объемной фазовой диаграммы Cu–Вi [122]. Более того, все значения параметров вполне разумны. Действительно, для температуры 700°C , изученной в работе [110] мы получаем значение $\Delta G^0 = -55$ кДж/моль и $\Omega^\Phi = 21,9$ кДж/моль, которые очень близки к данным работы [110] ($-58,6$ и $20,9$ кДж/моль для соответственно энергии Гиббса сегрегации и взаимодействия).

Предложенная модель предсказания, несмотря на свою простоту, описывает основные особенности поведения зернограничной сегрегации. Она естественным образом объясняет удивительное сходство между линиями зернограничного и объемного солидуса (рис. 4.13). Действительно, основной вклад в ΔG_2 (избыточную энергию Гиббса границы зерен со слоем предсказания) вносит избыточная энергия жидкой фазы ΔG^L . Она равна нулю на линии объемного солидуса и быстро возрастает при увеличении отличия концентрации висмута от концентрации объемного солидуса. Поэтому, зернограничный

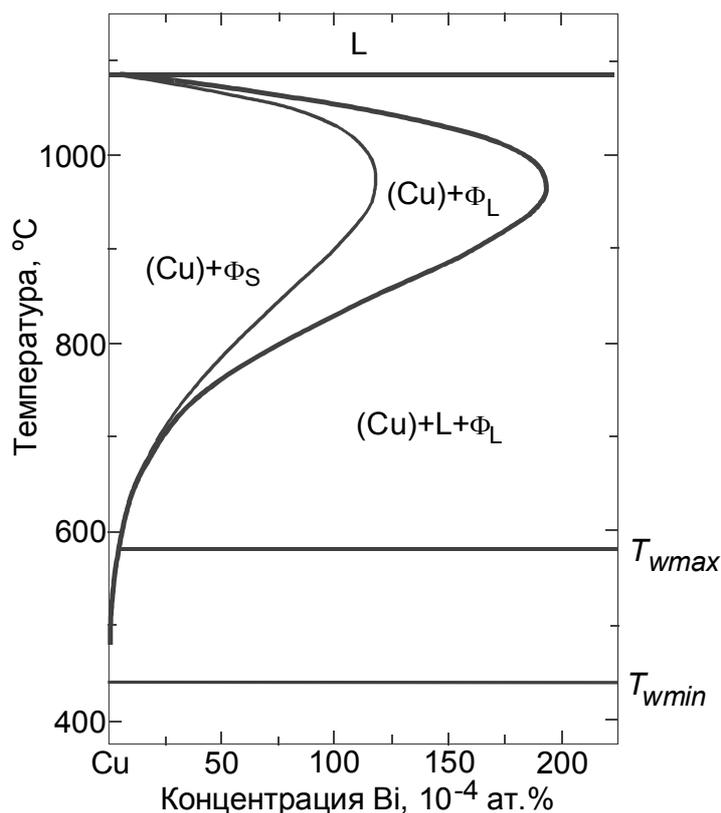


Рис. 4.16. Фазовая диаграмма медь-висмут (участок, для сплавов богатых медью), на которой приведены линии зернограничного солидуса и объемного солидуса. Кроме того, в двухфазной области, где в равновесии находятся твердая фаза на основе меди и жидкая фаза на основе висмута, приведены линии зернограничного фазового перехода смачивания, построенные на основе данных [125].

солидус должен повторять форму объемного солидуса. Недавно было показано, что образование глубоких канавок зернограничного смачивания "твердая медь-жидкий висмут", характерное для полного смачивания границ расплавом, сопровождается быстрой диффузией висмута по границам зерен на большие расстояния [123].

Энергия активации этой быстрой зернограничной диффузии была существенно ниже энергии активации зернограничной диффузии в чистой меди. Более того, после закалки на границах зерен наблюдались затвердевшие частицы висмута диаметром в несколько микрометров [124]. Быстрая диффузия а также перераспределение большого количества висмута за короткое время закалки согласуются с наличием богатой висмутом зернограничной фазы.

На рис. 4.16 показана фазовая диаграмма медь-висмут (участок, для сплавов богатых медью), на которой приведены линии зернограничного солидуса и объемного солидуса. Кроме того, в двухфазной области, где в равновесии находятся твердая фаза на основе меди и жидкая фаза на основе висмута, приведены линии зернограничного фазового перехода смачивания, построенные на основе данных [125]. В этой работе поликристаллы меди приводились в контакт с жидкой фазой, концентрация которой соответствовала концентрации ликвидуса. Затем рассчитывались доли границ зерен, полностью смоченных жидкой фазой. Выше температуры 600°C все границы зерен в поликристаллах были смочены жидкой фазой. Ниже температуры 450°C границ зерен, смоченных жидкой фазой на основе висмута не наблюдалось вовсе. В интервале между этими двумя температурами (максимальной и минимальной) для зернограничного фазового перехода смачивания количество границ зерен, смоченных жидкой фазой, плавно увеличивалось. На фазовой диаграмме, показанной на рис. 4.16, это изображается с помощью конод для максимальной и минимальной температур смачивания на границе зерен T_{wmax} и T_{wmin} . Таким образом, все явления, связанные с фазовым переходом предсмачивания и скачкообразными изменениями сегрегации висмута на границах зерен меди наблюдались при температурах, которые расположены выше максимальной температуры фазового перехода смачивания в двухфазной области. Это означает, что жидкая фаза на основе висмута должна образовывать прослойки между зернами меди,

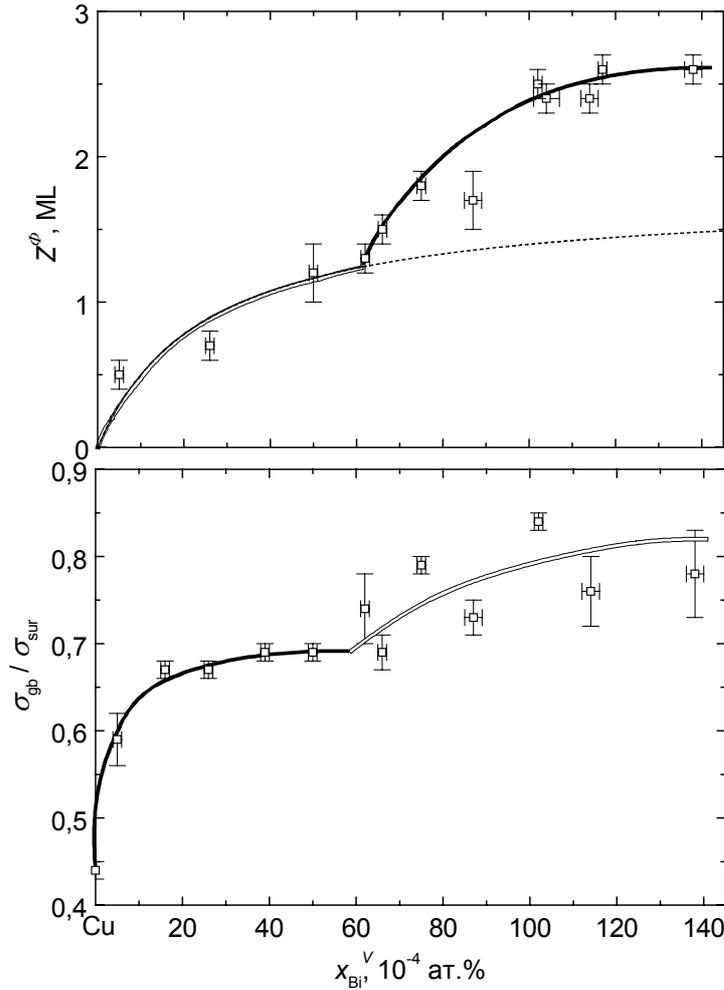


Рис. 4.17. (а) Зависимость концентрации висмута Z^Φ на границе наклона $26.5^\circ \langle 011 \rangle (133)$ от концентрации висмута x_{Bi}^V в объеме бикристалла. (а) Зависимость отношения энергии σ_{GB} той же границы зерен к энергии внешней поверхности σ_{GB} от концентрации висмута x_{Bi}^V в объеме. Обе зависимости измерены при постоянной температуре 850°C .

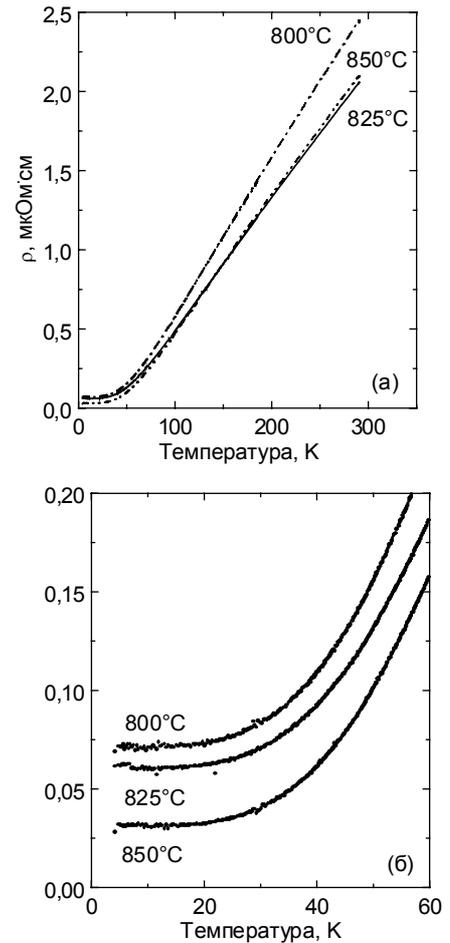


Рис. 4.18. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ поликристаллов $\text{Cu}-75 \cdot 10^{-4}$ ат.% Bi , отожженных при разных температурах T_{an} с последующей закалкой.

разделяя их друг от друга. Единственным необходимым условием реализации подобной микроструктуры является достаточное количество жидкой фазы, чтобы она могла образовывать жидкие прослойки на границах зерен. Очевидно, что при концентрациях висмута порядка 10^{-2} ат.% атомов висмута недостаточно, для образования сколько-нибудь заметных объемов жидкой фазы. Поэтому в (мелкокристаллических) поликристаллах сплава медь-висмут в наших условиях не наблюдались прослойки жидкой фазы. Взаимное расположение линий объемного и зернограничного солидуса, а также конод фазового перехода смачивания двухфазной области подтверждает представление о том, что линии зернограничных фазовых переходов, связанных с появлением тонкого слоя зернограничной фазы, неустойчивой в объеме, но устойчивой на границах зерен, и явление фазового перехода смачивания в двухфазной области связаны друг с другом.

Иными словами, линии фазового перехода предплавления или предсмачивания должны начинаться на линии зернограничного солидуса в том месте, где в двухфазной области заканчиваются коноды фазового перехода смачивания.

Интересно отметить, что в двухфазной области эксперименты на поликристаллах медь-висмут позволяют построить семейство конод фазового перехода смачивания. Дело в том, что такие опыты на поликристаллах позволяют анализировать все границы зерен в поликристалле. В экспериментах по изучению зернограничной сегрегации мы не можем контролировать траекторию, по которой в поликристалле проходит зернограничное разрушение. Иными словами, измеряемые в таких экспериментах значения соответствует не средней сегрегации для всех границ, а сегрегации на наименее прочных (наиболее хрупких) границах зерен. Поэтому очень важно изучить зернограничную сегрегацию на индивидуальных границах зерен, чтобы сравнить линию зернограничного солидуса для индивидуальных границ и для поликристаллов.

Атомно-силовая спектроскопия (АСС) позволяет с высокой точностью определять профиль поверхности материалов. Это открывает путь к точному измерению энергии границ зерен по профилям канавки термического травления, которая образуется при отжиге в вакууме в месте выхода границы зерен на полированную поверхность образца. С помощью АСС и ОЭС на одиночной границе наклона $26.5^\circ \langle 011 \rangle (133)$, специальной границе $\Sigma 19a$ были одновременно измерены энергия границы и зернограничная концентрация висмута при постоянной температуре 850°C . На рис. 4.17 приведены полученные зависимости концентрации висмута Z^Φ (рис 4.17a) и отношения энергии σ_{GB} к энергии внешней поверхности σ_{sur} (рис 6.35б) от концентрации висмута x_{Bi}^V в объеме. На зависимости $Z^\Phi (x_{Bi}^V)$ отчетливо виден переход от однослойной к многослойной адсорбции при концентрации x_{Bi}^V около $60 \cdot 10^{-4}$ ат. % Вi. При той же концентрации виден излом на зависимости $\sigma_{GB} / \sigma_{sur}$ от x_{Bi}^V . Это означает, что первая производная зернограничной энергии испытывает разрыв при $x_{Bi}^V = 60 \cdot 10^{-4}$ ат. % Вi, а следовательно: зернограничное фазовое превращение (предсмачивание) представляет собой фазовый переход первого рода. На рис. 6.36 приведена фазовая диаграмма Cu–Вi. Показаны кривые объемного солидуса и зернограничного солидуса, полученного на поликристаллах. Светлые и темные точки соответствуют однослойной и многослойной зернограничной адсорбции (см. рис. 4.17a), а также участкам до и после излома на концентрационной зависимости зернограничной энергии (см. рис. 4.17б) для границы наклона $26.5^\circ \langle 011 \rangle (133)$.

Электропроводность таких металлов, как медь и алюминий очень чувствительна к дефектам атомного масштаба, сравнимого с длиной волны электрона на поверхности Ферми. В случае легирования меди висмутом в силу большой разницы валентности и ионных радиусов элементов следует также ожидать преобладающего влияния на электропроводность сплавов Cu–Вi примесного рассеяния, которое должно наиболее заметным образом сказаться на изменении величины остаточного сопротивления $\rho_0 = \rho(T \rightarrow 0)$. Кроме того, в окрестности границ зерен обогащенные висмутом области поликристалла, по-видимому, должны существенным образом модифицировать абсолютную величину ρ , а также форму кривой температурной зависимости сопротивления образцов Cu–Вi, как вследствие низкой концентрации носителей заряда (вплоть до 10^{-5} на атом Вi в металлическом висмуте), так и за счет сильных искажений кристаллической структуры в пограничных межкристаллитных областях сплавов. Наличие на границах зерен прослойки зернограничной фазы может влиять и на макроскопические свойства поликристаллов. В частности, такие прослойки фазы на

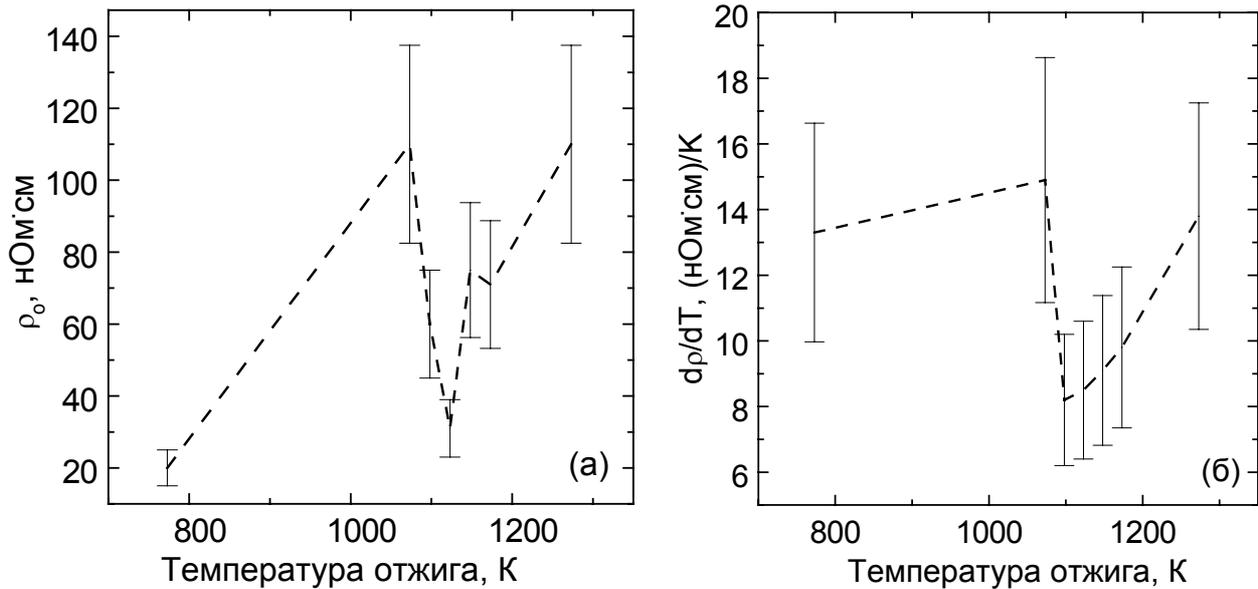


Рис. 4.19. Зависимости остаточного сопротивления ρ_0 (измеренное при температуре 4,2 К, рис. 4.18б) и производной удельного электросопротивления по температуре $d\rho_0/dT$ от температуры отжига образцов T_{an} .

основе висмута обладают отличными от объема параметрами проводимости. Это отличие можно заметить, если измерять электрические свойства (электропроводность) при низких температурах, когда удельные сопротивления меди и висмута сильно различаются.

На рис. 4.18 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления ρ поликристаллов $\text{Cu}-75 \cdot 10^{-4}$ ат.% Bi , отожженных при разных температурах T_{an} с последующей закалкой. Величина ρ монотонно возрастает с увеличением температуры измерения. При температуре измерений T выше 100 К ρ линейно зависит от T . Из каждой кривой было получено два значения, характеризующие свойства образцов, а именно остаточное сопротивление ρ_0 (измеренное при температуре 4,2 К, рис. 4.18б) и производная удельного электросопротивления по температуре $d\rho_0/dT$ (измеренная между 150 и 300К, рис. 4.18б). Величины ρ_0 и $d\rho_0/dT$ для поликристаллов $\text{Cu}-75 \cdot 10^{-4}$ ат.% Bi , отожженных при разных температурах T_{an} , приведены, соответственно, на рис. 4.19а и рис. 4.19б. Эти кривые немонотонны. Каждую из них можно разделить на три части.

Остаточное удельное электросопротивление ρ_0 :

1. Между 500°C и 800°C ρ_0 возрастает от 20 до 100 нОм·см.
2. При 800°C ρ_0 резко падает достигая минимума 30 нОм·см при 850°C (см. также рис. 6.38б).
3. Выше температуры 850°C ρ_0 увеличивается до 110 нОм·см при 1000°C.

Зависимость удельного электросопротивления от температуры $d\rho_0/dT$:

1. $d\rho_0/dT$ немного возрастает от 13 до 14 н·Ом·см/К между 500 и 800°C.
2. $d\rho_0/dT$ резко уменьшается между 800 и 825°C. Это уменьшение более ярко выражено по сравнению с падением ρ_0 (рис. 6.38).
3. Выше 825°C $d\rho_0/dT$ монотонно возрастает от 8 до 14 нОм·см/К.

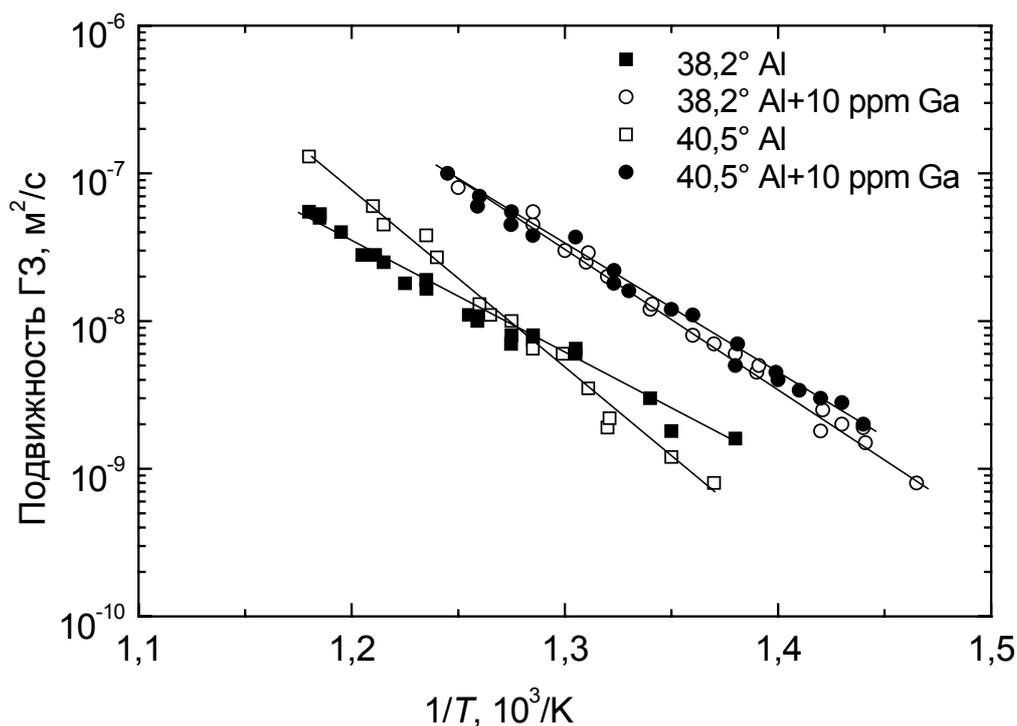


Рис. 4.20. Температурные зависимости подвижности индивидуальных границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации $38,2^\circ$ (специальная граница $\Sigma = 7$) и $40,5^\circ$ в алюминии чистотой 99,999 % и в том же материале с добавкой 10^{-3} ат. % галлия.

Таким образом, сравнение рис. 4.18 и 4.19 показывает, что величины ρ_0 и $d\rho_0/dT$, измеренные, соответственно, при 4,2 К и между 150 и 300 К очень чувствительны к состоянию массива границ зерен в поликристаллах Cu–Bi. А именно резкое падение ρ_0 и $d\rho_0/dT$ наблюдается при тех же температурах, что и резкое падение Z^Φ .

4.6. Влияние зернограницных фазовых переходов на миграцию границ

Давно известно, что параметры миграции границ зерен в металлах зависят от концентрации примеси [126]. В теории примесного торможения границ, созданных Каном, Люкке, Штюве и Детертом предсказывает понижение подвижности границ зерен при повышении объемной концентрации примеси независимо от того знака адсорбции (иными словами, от того, обогащается или обедняется примесью граница зерен) [2, 126, 127]. Поскольку уже небольшие добавки галлия на несколько сот градусов понижают температуру фазового перехода смачивания границ зерен в системе Al–Sn [128], то можно ожидать, что коноды фазового перехода смачивания на границах зерен будут иметь продолжение в однофазной области, где в равновесии существует только твердый раствор галлия в алюминии.

Поэтому в работе [129] были изучены температурные зависимости подвижности индивидуальных границ наклона $\langle 111 \rangle$ с углами разориентации $38,2^\circ$ (специальная граница $\Sigma = 7$) и $40,5^\circ$ в алюминии чистотой 99,999 % и в том же материале с добавкой 10^{-3} ат. % галлия. Полученные результаты приведены на рис. 4.20. Энергия активации миграции обеих границ в чистом материале различается несущественно (она несколько

ниже для специальной границы) и слегка повышается при добавке галлия. Однако абсолютная величина подвижности возрастает у обеих границ при добавке 10^{-3} ат. % галлия примерно на порядок. Таким образом, в работе [129] впервые наблюдалось, что повышение концентрации примеси ускоряет движение границы зерен. Такой результат нельзя объяснить в рамках традиционных представлений о взаимодействии движущейся границы зерен с индивидуальными атомами примеси, растворенной в объеме. В то же время, зная поведение конод зернограничного смачивания в двухфазной области диаграммы, можно предположить, что они имеют продолжение в однофазной области фазовой диаграммы. Соответственно, на границах зерен могут присутствовать равновесные прослойки квазижидкой фазы, неустойчивой в объеме зерен. Наличием таких квазижидких прослоек можно объяснить более высокую подвижность границ зерен в присутствии добавки галлия по сравнению с чистым алюминием.

4.7. Влияние зернограничных фазовых переходов на высокотемпературную высокоскоростную сверхпластичность сплавов на основе алюминия

Каном было показано [130], что по мере приближения к критической точке сосуществования двух фаз, границы зерен в одной критической фазе должны быть смочены слоем другой критической фазы, а в однофазной области фазовой диаграммы должна появляться сингулярность, связанная с резким переходом к возникновению микроскопического смачивающего слоя. Мы будем различать две возможные ситуации: в первом случае слой новой фазы образуется на границе зерен (фазовый переход предсмачивания), а во втором случае граница зерен полностью заменяется слоем новой фазы (фазовый переход предплавления). В случае перехода предсмачивания разница между двумя фазами невелика, а в случае перехода предплавления смачивающая фаза может сильно отличаться от фазы, существующей в объеме и образующей границы зерен. В результате, линии зернограничных фазовых переходов предсмачивания или предплавления появляются в однофазных областях объемных фазовых диаграмм, где в условиях термодинамического равновесия может существовать только одна объемная фаза (иными словами твердый раствор, см. рис. 4.2). Эти линии продолжают коноды фазового перехода смачивания границ зерен (в двухфазной области диаграммы) и представляют собой зернограничную линию солидуса (рис. 4.2). Между линиями объемного и зернограничного солидуса на фазовой диаграмме границы зерен содержат тонкий жидкоподобный слой зернограничной фазы. При фазовом переходе предплавления на границах зерен этот слой внезапно появляется на границе при пересечении линии зернограничного солидуса. В результате свойства границ зерен (такие как подвижность, зернограничная сегрегация и диффузионная проницаемость) резко изменяются.

Сверхпластическая деформация является широко распространенной промышленной технологией 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} с $^{-1}$. Недавно в целом ряде работ было экспериментально показано, что иногда сверхпластичность может происходить с исключительно высокой скоростью деформации (выше 10^{-3} с $^{-1}$ и вплоть до 10^2 с $^{-1}$). В одном из случаев наблюдалась деформация растяжения выше 1250 % при скорости деформации 10^2 с $^{-1}$ [131]. Это явление было названо высокоскоростной сверхпластичностью и наблюдалось в целом ряде материалов, в том числе в металлических сплавах [131], композитах с металлической матрицей [132–135] и механически легированных материалах [136–138]. Несмотря на большой объем

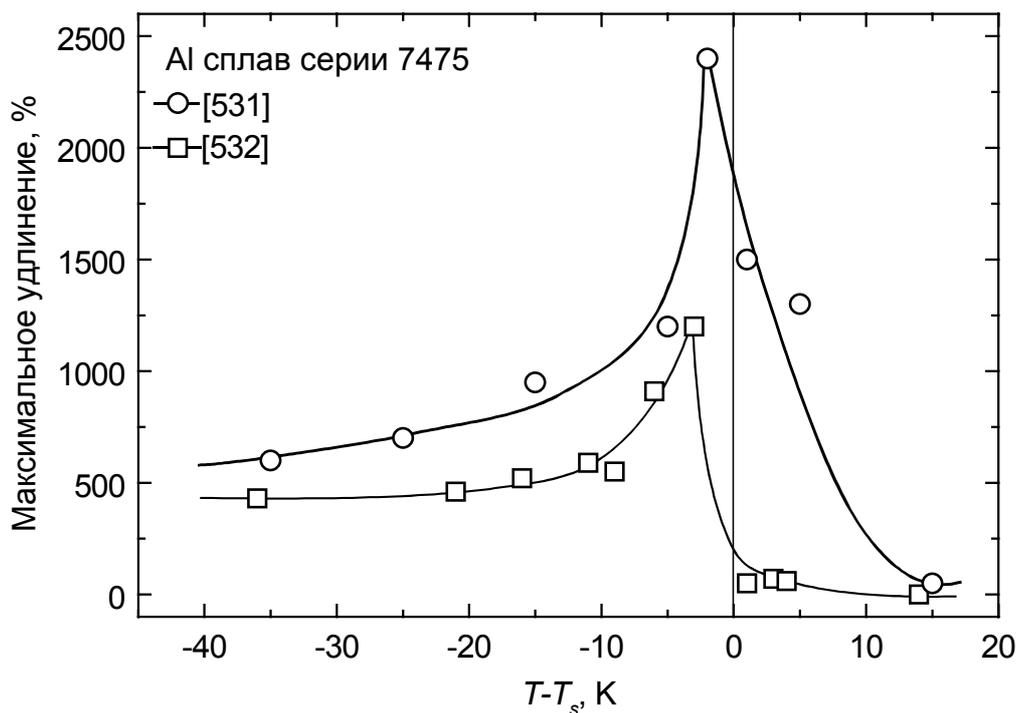


Рис. 4.21. Высокоскоростная пластическая деформация сплава серии 7475 в системе Al–Zn–Mg. Эти данные взяты из двух независимо выполненных работ [139, 140]. По оси абсцисс отложена разность температуры эксперимента T и температуры солидуса T_s (помечена вертикальной линией).

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 матрица, вблизи температуры солидуса. На рис. 4.21 приведен пример высокоскоростной пластической деформации для сплава серии 7475 в системе Al–Zn–Mg. Эти данные взяты из двух независимо выполненных работ [139, 140], и демонстрируют очень хорошую воспроизводимость эффекта. 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 [139, 140]. 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. Мы предполагаем, что явление высокоскоростной пластической деформации, используя представления о зернограницных фазовых переходах в двухфазной области $S+L$ и в области твердого раствора на объемных фазовых диаграммах. Используя данные, опубликованные в литературе, мы построили линии зернограницных фазовых переходов смачивания для сплавов Al–Zn–Mg серии 7xxx (рис. 4.22). Линия ликвидуса (толстая сплошная линия, проведенная через треугольные

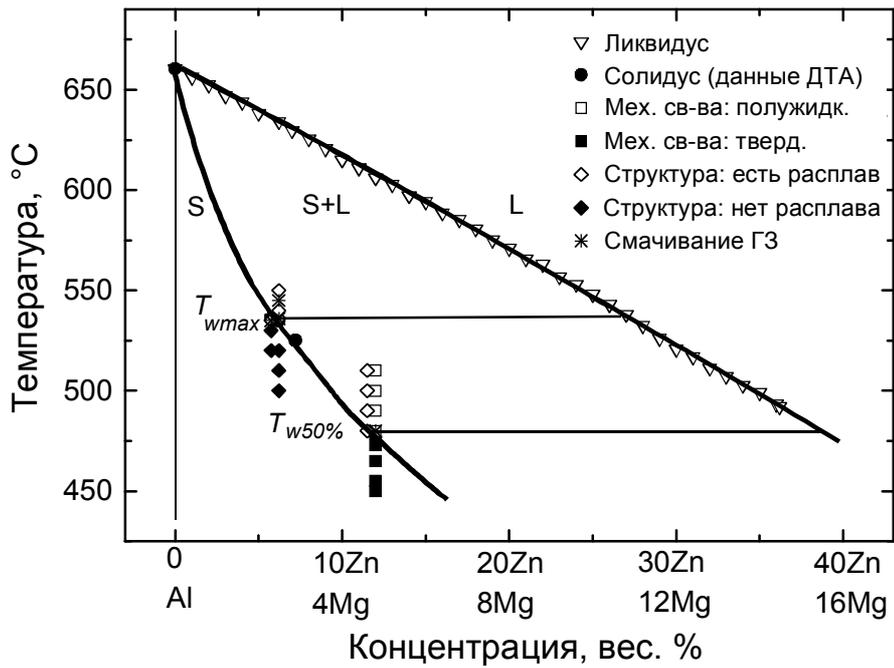


Рис. 4.22. Фазовая диаграмма Al–Zn–Mg (квазибинарный разрез) с линиями зернограничных фазовых переходов смачивания для сплавов серии 7xxx, посторонними по данным, опубликованным в литературе.

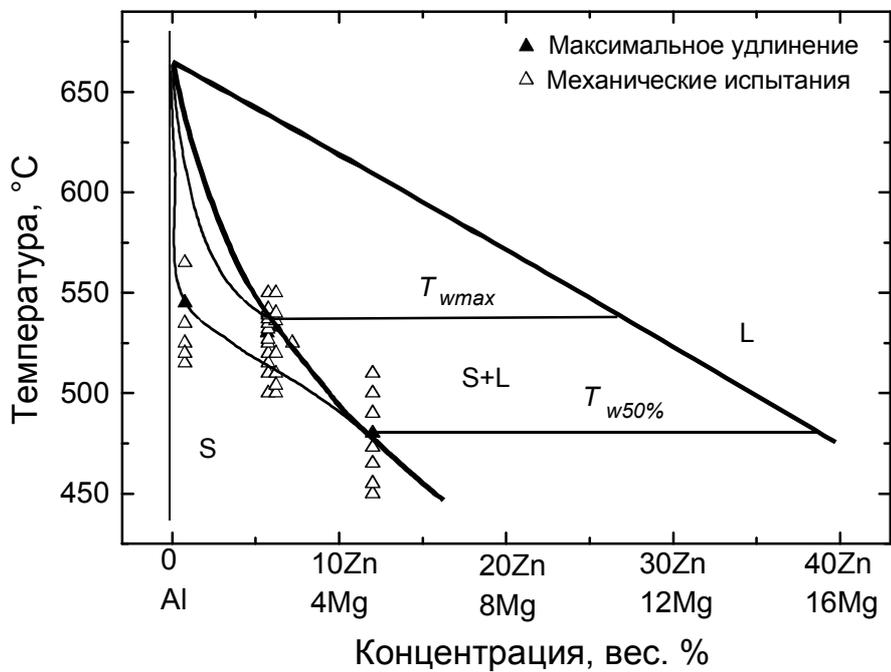


Рис. 6.23. Фазовая диаграмма Al–Zn–Mg (квазибинарный разрез) для сплавов серии 7xxx с рис. 6.22 с гипотетическими линиями зернограничных фазовых переходов в однофазной области, объясняющими повышение пластичности вблизи линии солидуса.

символы) была построена с помощью линейной интерполяции линий ликвидуса для двойных фазовых диаграмм Al–Mg и Al–Zn [25]. Линия солидуса (сплошная толстая линия, проведенная через черные кружки) была построена по точкам температуры плавления для чистого алюминия [25] и экспериментальным данным для солидуса, полученным с помощью дифференциального термического анализа сплавов серии 7xxx [64, 139–141]. Светлые и темные квадраты обозначают на рисунке поведение, которое соответствует сплавам, содержащим только твердую фазу или смесь твердой и жидкой фаз [64]. Светлые и темные ромбы обозначают образцы, в которых изучение микроструктуры показало наличие или отсутствие жидкой фазы, соответственно [64, 139, 140]. Анализ микроструктур, фотографии которых опубликованы в [64, 139, 140], позволили нам определить долю полностью смоченных и частично смоченных границ зерен (эти данные показаны на диаграмме звездочками). Такие оценки позволили нам построить коноды зернограничного фазового перехода смачивания (тонкие горизонтальные линии в двухфазной области) для температуры T_{wmax} (выше T_{wmax} все большеугловые границы зерен в поликристалле полностью смочены) [139, 140] и $T_{w50\%}$ (выше $T_{w50\%}$ примерно 50 % всех большеугловых границ зерен в поликристалле полностью смочены) [64].

На рис. 4.23 линии ликвидуса, солидуса и зернограничных фазовых переходов смачивания, показанные на рис. 6.42 повторены без экспериментальных точек. На рис. 4.23 дополнительно показаны данные механических испытаний (светлые и темные треугольники) из работ [139–143]. Темные треугольники обозначают максимальную величину удлинения до разрушения, полученную в опытах, проведенных при различных температурах [139, 140, 142]. Темные треугольники 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. В соответствии с законами термодинамики коноды зернограничного фазового перехода смачивания не могут заканчиваться в точке пересечения с объемной линией солидуса. Они должны иметь продолжение в виде зернограничной линии солидуса, которая продолжает коноды фазового перехода смачивания в однофазной области (твердого раствора) объемной фазовой диаграммы и заканчивается в точке плавления чистого компонента. В предельном случае вырожденная линия зернограничного солидуса совпадает с объемной линией солидуса. Однако в некоторых системах линия зернограничного солидуса достаточно далеко заходит в однофазную область твердого раствора как это показано на рис. 6.17. В этом случае между линиями объемного и зернограничного солидуса на границе зерен существует слой жидкоподобной фазы. Выше мы показали, что существование такого жидкоподобного слоя на границе зерен приводит к ускоренной зернограничной диффузионной проницаемости, повышенной подвижности границ зерен и высокой адсорбции второго компонента [91–97, 122, 129]. Такие линии зернограничного солидуса показаны также и на рис. 4.23 (тонкие сплошные линии). Они начинаются в точках пересечения конод фазового перехода смачивания T_{wmax} и $T_{w50\%}$, а заканчиваются в точке плавления алюминия. Линии зернограничного солидуса проведены таким образом, что точки, соответствующие максимальному удлинению до разрушения в опытах по изучению высокоскоростной свехпластичности лежат между линиями зернограничного и объемного солидуса. Таким образом, повышенная пластичность нанокристаллических поликристаллов можно объяснить с помощью зернограничного фазового перехода, который приводит к образованию жидкоподобного слоя на границах зерен в узкой области твердого раствора, непосредственно примыкающей к линии объемного солидуса. Фазовые диаграммы, подобные показанным на рис. 4.22 и рис. 4.23 можно построить,

используя опубликованные данные по высокоскоростной сверхпластичности, дифференциальному термическому анализу и микроскопии, также и для сплавов серии 2xxx (Al–Zn–Mg) [134, 136–138, 140], 5xxx (Al–Mg) [136, 140] и 6xxx (Al–Si–Mg) [135, 136, 140]. Все авторы, изучавшие явление высокоскоростной сверхпластичности, отмечают, что физические причины такого огромного и хорошо воспроизводимого увеличения пластичности непонятны. Мы впервые предположили, что явление высокоскоростной сверхпластичности можно объяснить существованием равновесного зернограничного жидкоподобного слоя на границах зерен вблизи от линии объемного солидуса.

Таким образом, в главе 4 показано, что если в двухфазной области объемной фазовой диаграммы наблюдаются зернограничные фазовые переходы смачивания, то в однофазной области, где в объеме существует только одна фаза – твердый раствор – могут происходить зернограничные фазовые переходы предплавления или предсмачивания. Эти переходы сопровождаются образованием на границе тонких прослоек фазы, устойчивой на границе, но неустойчивой в объеме. Подобные фазовые превращения приводят к резкому изменению таких свойств границ зерен, как:

- Диффузионная проницаемость;
- Энергия;
- Удельное электросопротивление;
- Прочность;
- Подвижность;
- Зернограничная адсорбция;
- Склонность к недиффузионному проникновению второй фазы.

Глава 5. Фазовые превращения в твердых растворах, связанные с фазовыми переходами "смачивания" (обволакивания) границ зерен твердой фазой

5.1. Термодинамика фазовых превращений в твердых растворах, связанных с фазовыми переходами "смачивания" границ зерен твердой фазой

В начале главы 3 мы обсуждали возможные фазовые переходы "твердофазного" смачивания (обволакивания), когда слой термодинамически равновесной фазы 2 заменяет границы зерен в фазе 1. В главе 6 нами было показано, что зернограничные фазовые переходы смачивания (жидкой фазой) в двухфазной области объемной фазовой диаграммы, где в равновесии находятся твердая и жидкая фаза, могут сопровождаться специфически зернограничными фазовыми переходами в однофазной области твердого раствора. Иными словами, коноды зернограничных фазовых переходов смачивания могут иметь продолжения в однофазной области твердого раствора в виде линии зернограничного фазового перехода предсмачивания или предплавления (зернограничного солидуса). Аналогичные соображения могут иметь место и для фазового перехода обволакивания (зернограничного "смачивания" твердой фазой). На рис. 5.1 приведены схематические фазовые диаграммы, уже показанные на рис. 3.1. На рис. 3.1 были приведены только линии возможных зернограничных фазовых переходов обволакивания. На рис. 5.1 показано, что коноды таких переходов обволакивания могут, в принципе, иметь продолжение и в однофазной области твердого раствора. На рис. 5.1 а показано, что фазовый переход обволакивания в области существования двухфазной

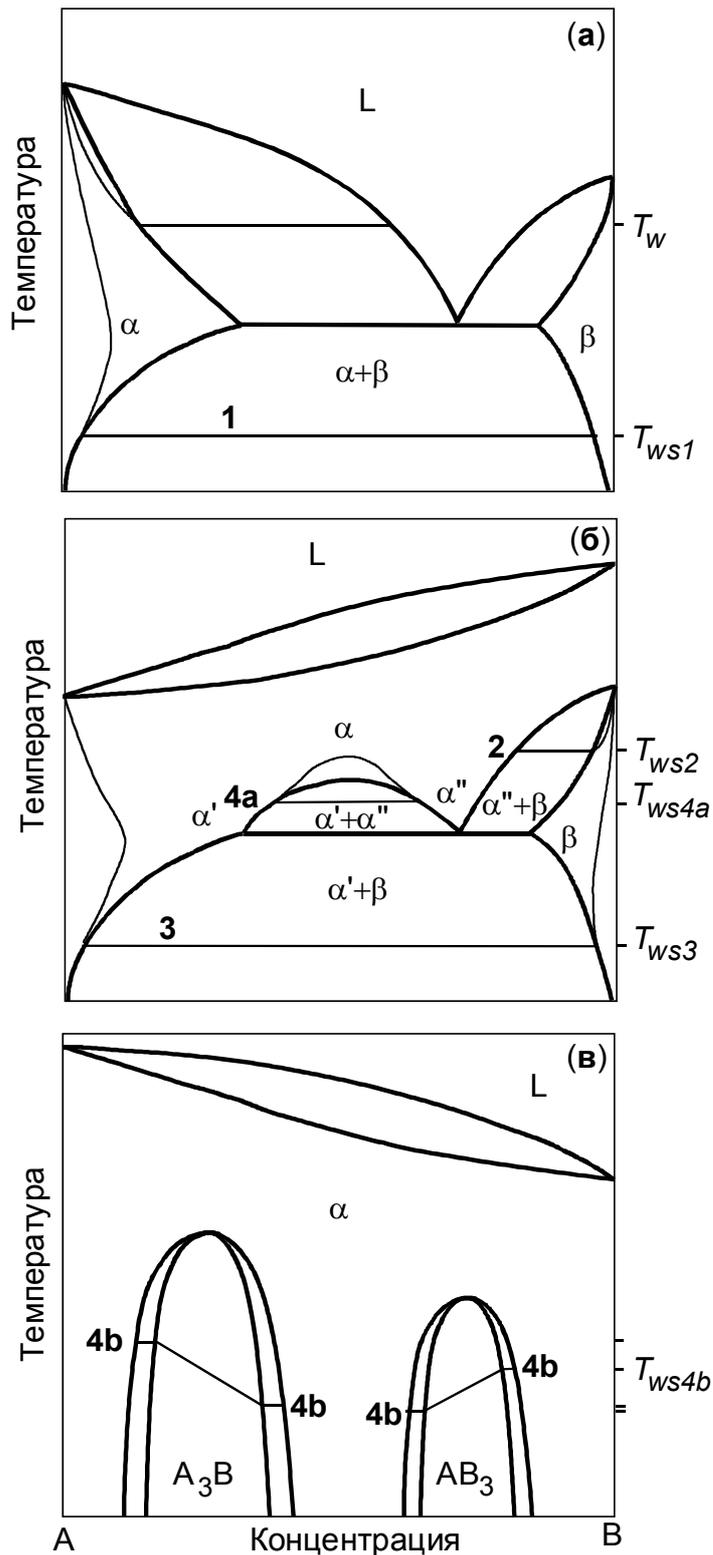


Рис. 5.1. Схематические фазовые диаграммы, на которых изображены коноды фазовых переходов обволакивания в различных двухфазных областях, где сосуществуют две твердые фазы, а также продолжения этих конод в области твердых растворов. (а) простая эвтектическая фазовая диаграмма, показана также конода фазового перехода смачивания и ее продолжение; (б) система с монотектоидным фазовым превращением; (в) фазовая диаграмма с критическими точками.

эвтектики может, в принципе, иметь продолжение в однофазной области твердого раствора на основе компонента А. Забегая несколько вперед, отметим, что в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, чтобы с уверенностью сказать, что происходит в однофазной области, если в области существования эвтектической смеси происходит зернограничный фазовый переход обволакивания, а в двухфазной области сосуществования твердой и жидкой фаз – фазовый переход смачивания. На рис. 5.1а показан самый простой вариант поведения линий зернограничных фазовых переходов в области твердого раствора. Отметим, (и этому уже есть экспериментальные свидетельства), что наличие фазового перехода обволакивания в двухфазной области сосущество-

вания двух твердых фаз совсем не предполагает того, что уже при эвтектической температуре все границы зерен в твердой фазе на основе компонента А будут смочены расплавом. Иными словами, коноды фазового перехода обволакивания и фазового перехода смачивания вполне могут сосуществовать в одной и той же системе, как показано на рис. 5.1а. На рис. 5.1б показаны еще три варианта возможного расположения линий зернограничных фазовых переходов в однофазной области, которые начинаются от

конод фазовых переходов обволакивания (твердофазного смачивания) на границах. На рис. 5.1в показана фазовая диаграмма системы с упорядочением в твердом растворе. Как мы уже видели в главе 3, в двухфазных областях, отделяющих области упорядоченного и неупорядоченного твердого раствора, могут наблюдаться коноды фазового перехода твердофазного смачивания на границах зерен. Иными словами, неупорядоченная высокотемпературная фаза образует на границах зерен и на антифазных границах доменов прослойки, которые имеют достаточно большую толщину. Ниже мы увидим, что и в однофазной области упорядоченного твердого раствора, достаточно близко к линии сосуществования двух фаз, могут наблюдаться (тонкие) прослойки неупорядоченной фазы, толщина которых логарифмически возрастает при приближении к границе двухфазной области.

5.2. Активирование спекание в системах на основе вольфрама и молибдена

В главе 2 уже шла речь о том, что изделия из сплавов на основе вольфрама и молибдена получают, в основном, методом спекания [67]. Чистые вольфрам и молибден спекаются достаточно быстро только при очень высоких температурах. Однако, еще в начале 50-х годов было обнаружено, что если к порошкам W или Mo добавить совсем немного порошка одного из переходных металлов (Ni, Cu, Fe, Co и т.д.), то скорость спекания изделий из W и Mo резко возрастает, а температуру такой обработки можно понизить до 900–1300°C [144]. Вначале такой процесс объясняли появлением жидкой фазы на основе никеля, меди или железа, которая обволакивает частицы Mo или W, и тем самым ускоряет диффузионные процессы. Это явление, связанное, в частности с фазовым переходом смачивания на границах зерен, мы обсуждали в главе 4. Такая технология называется жидкофазным спеканием [30, 69–72, 31–34]. Однако быстро было обнаружено, что ускорение спекания происходит и тогда, когда на объемной фазовой диаграмме еще нет жидкой фазы [146–148]. Такое явление было названо активированным спеканием [145–154]. Оно долго и подробно исследовалось вплоть до середины 80-х гг. В результате, был разработан целый ряд технологий активированного спекания, который широко используется на практике для получения сплавов на основе вольфрама и молибдена. Было, в частности, показано, что прослойки фазы, богатой Ni, тоже образуются на границах раздела между частицами W или Mo [149, 151–154], как и в случае жидкофазного спекания. В тех случаях, когда состав образца находится в двухфазной области, где сосуществуют две твердые фазы на основе W или Mo и на основе переходных металлов (Ni, Cu, Fe, Co и т.д.), мы имеем дело, несомненно, с твердофазным смачиванием границ зерен или обволакиванием границ. Однако, было надежно установлено, что активированное спекание начинается еще в однофазной области, где присутствует только твердый раствор на основе W или Mo [146–149]. На рис. 5.2 и рис. 5.3 приведены объемные фазовые диаграммы W–Ni и Mo–Ni [25]. На этих диаграммах, наряду с линиями объемных фазовых переходов, показаны экспериментальные точки, которые позволили построить и линии зернограницных фазовых переходов. Темные точки соответствуют ситуациям, когда наблюдается ускоренное (активированное или жидкофазное) спекание сплавов W–Ni или Mo–Ni, или на границах зерен вольфрама и молибдена наблюдаются (с помощью растровой или просвечивающей электронной микроскопии) прослойки фазы на основе никеля. Светлыми символами обозначены условия эксперимента (температура и концентрация), где не наблюдалось ускоренного спекания или зернограницных прослоек фазы, богатой никелем.

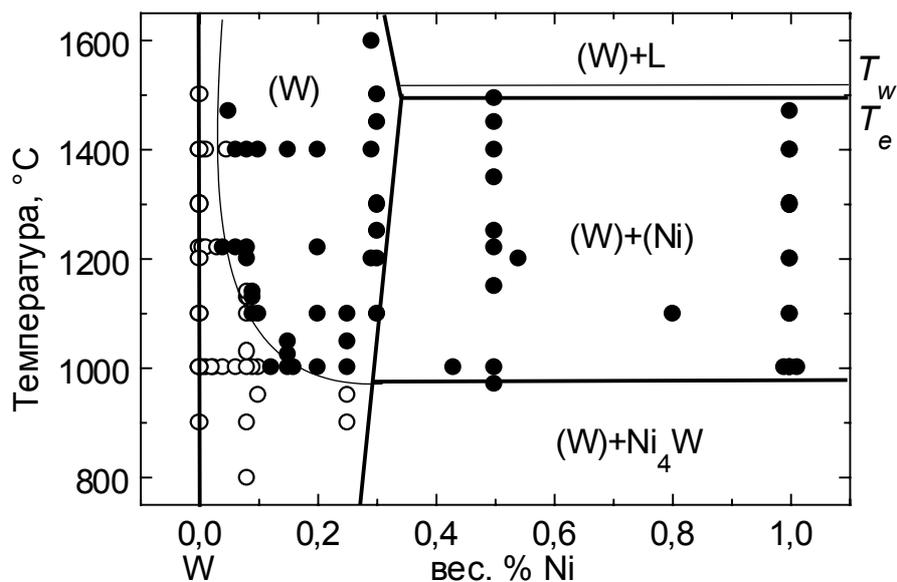


Рис. 5.2. Фазовая диаграмма W–Ni с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [321]), конодой фазового перехода смачивания при 1500°C (см. рис. 4.30) и линией зернограничного фазового перехода в области твердого раствора (сплошные тонкие линии). Темные точки соответствуют ситуациям, когда наблюдается ускоренное (активированное или жидкофазное) спекание сплавов W–Ni или на границах зерен W наблюдаются прослойки фазы на основе никеля. Светлыми символами обозначены условия эксперимента (температура и концентрация), где не наблюдалось ускоренного спекания или зернограничных прослоек фазы, богатой никелем.

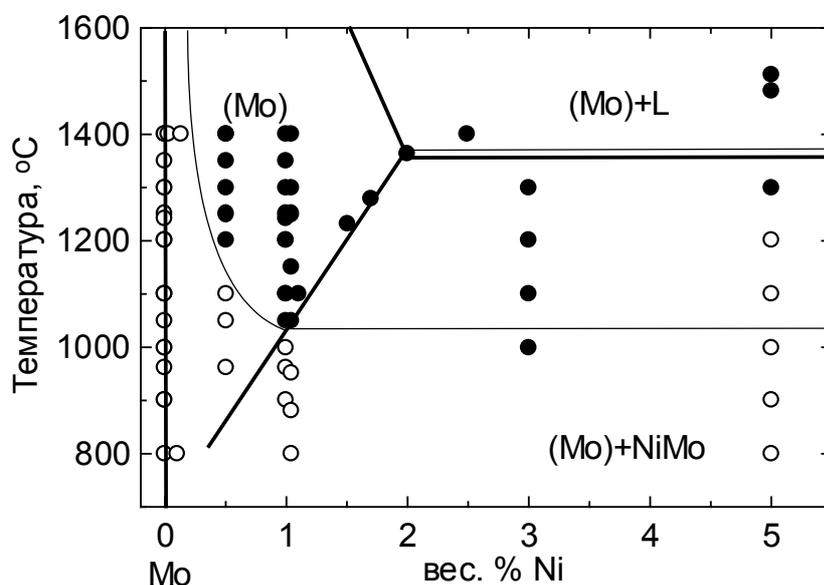


Рис. 5.3. Фазовая диаграмма Mo–Ni с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [25]), конодой фазового перехода смачивания при 1370°C, конодой фазового перехода обволакивания при 1030°C и линией зернограничного фазового перехода в области твердого раствора (сплошные тонкие линии). Темные точки соответствуют ситуациям, когда наблюдается ускоренное (активированное или жидкофазное) спекание сплавов Mo–Ni или на границах зерен Mo наблюдаются прослойки фазы на основе никеля. Светлыми символами обозначены условия эксперимента (температура и концентрация), где не наблюдалось ускоренного спекания или зернограничных прослоек фазы, богатой никелем.

В ряде работ с помощью же-спектроскопии была измерена зернограничная концентрация никеля и толщина, соответственно, зернограничных прослоек фазы, богатой никелем. Результаты этих экспериментов тоже нанесены на фазовые диаграммы рис. 5.2 и рис. 5.3 [155, 156]. Скачкообразное изменение коэффициента зернограничной диффузии тоже позволяет провести линию зернограничного фазового перехода в системе W–Ni [150]. В работах [157, 153] изучалась кинетика диффузионно-индуцированной миграции границ зерен (ДИГМ). Этот процесс связан с появлением области, насыщенной Ni за мигрирующей границей зерен. Таким образом, кинетика этого процесса контролируется зернограничной диффузией при концентрации, соответствующей точке на линии сольвуса (предела растворимости никеля в твердом молибдене). Эти точки расположены вдоль линии предела растворимости Ni в Mo (рис. 5.3). Переходу от светлых точек к темным соответствует ускорение ДИГМ. Именно в этом месте, по нашим представлениям, от линии сольвуса отходит в однофазную область твердого раствора линия зернограничного фазового перехода, связанного со скачкообразным образованием на границе слоя фазы, неустойчивой в объеме.

В целом, из рис. 5.2 и рис. 5.3 хорошо видно, что в системах W–Ni и Mo–Ni можно с уверенностью провести линию зернограничного фазового перехода, связанного с образованием в однофазной области на границах зерен термодинамически равновесного слоя второй фазы, неустойчивой в объеме. Интересно, что в системе W–Ni эта линия начинается на линии предела растворимости в том месте, где с ней пересекается линия, обозначающая верхний предел температуры существования промежуточной фазы Ni₄W. Иными словами, при возникновении в системе W–Ni промежуточной фазы Ni₄W, активированное спекание исчезает, а следовательно исчезает и возможность образования на границах зерен термодинамически устойчивых прослоек второй фазы, богатой никелем.

Очень убедительным свидетельством в пользу существования зернограничных фазовых переходов в системах, где наблюдается активированное спекание, являются результаты работы [145]. В этой работе изучалось активированное спекание вольфрама с двумя разными добавками: никеля и железа. На рис. 5.4 приведены кинетические кривые усадки для этих двух систем. Хорошо видны различия в кинетике спекания. Такие явления ставили в тупик исследователей активированного спекания. Однако, привлекая представления о зернограничных фазовых переходах, можно легко понять отличие в кинетике активированного спекания в системах W–Ni и W–Fe. В системе W–Fe промежуточная фаза FeW появляется при более высокой температуре 1200°C, чем в системе W–Ni. Соответственно, фазовый переход на границах зерен с образованием тонкой прослойки фазы, термодинамически неустойчивой в объеме, начинается позже. По всей видимости, прослойки на основе промежуточных фаз Ni₄W и FeW или вовсе не образуются на границах зерен в твердом растворе на основе W, или же диффузионная проницаемость таких фаз мала, а следовательно они не могут привести к ускорению кинетики зернограничной диффузии, что необходимо для активированного спекания.

Жидкофазное и активированное спекание широко используются и производстве всевозможных керамик, таких как нитрид кремния [36–37], оксид цинка [38, 39], нитрид алюминия [40], карбид кремния [41, 42], оксид алюминия [43], титанат стронция [44], рутенат свинца [45]. Однако в этих системах, фазовые диаграммы очень сложны (так как в таких системах присутствует, как правило, три-шесть компонентов) а следовательно, весьма трудно обсуждать расположение линии зернограничных фазовых переходов, если неизвестны объемные фазовые диаграммы. Поэтому, к сожалению, мы вынуждены оставить обсуждение таких систем, за пределами нашей книги, но надеемся, что в будущем появятся достаточно убедительные экспериментальные данные и в этой области.

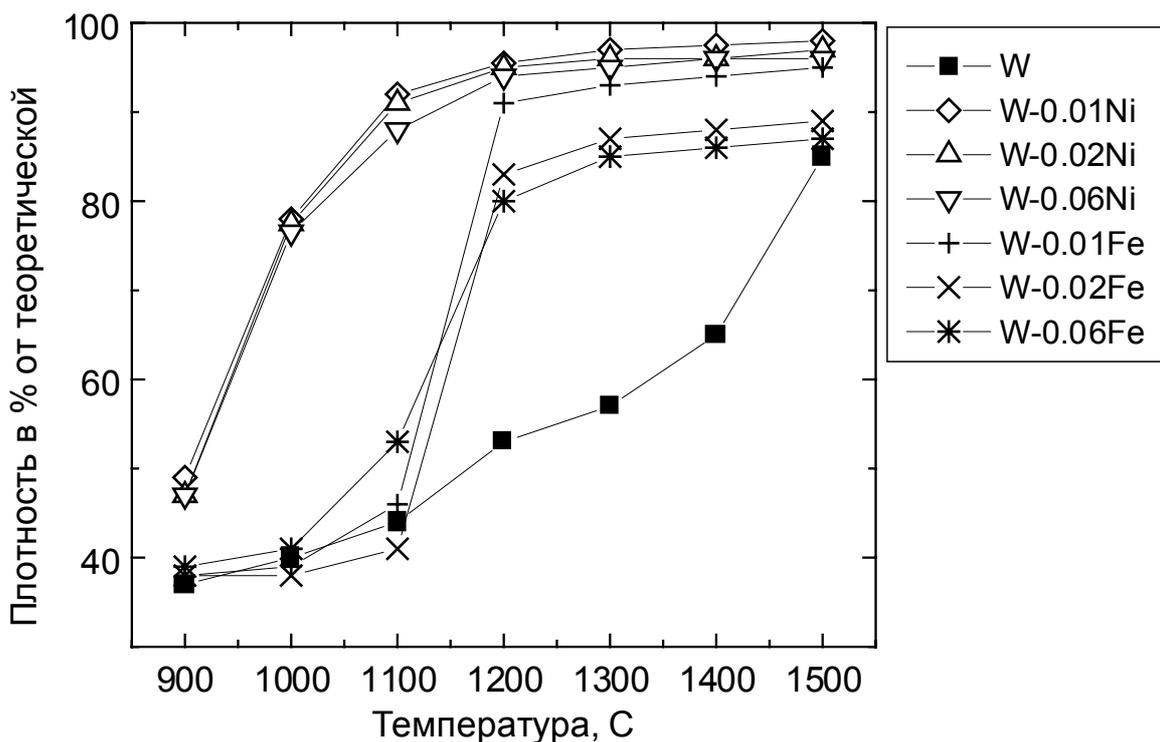


Рис. 5.4. Кинетические кривые усадки для чистого вольфрама и сплавов вольфрама с 1, 2 и 6 вес. % никеля или железа [145].

Мы показали, что изменение кинетики ДИГМ в системе Mo–Ni, в совокупности с другими экспериментальными данными, свидетельствует о фазовом переходе на границах зерен в однофазной области твердого раствора. Подобные же косвенные свидетельства можно найти в работах по изучению диффузионной проницаемости границ [158]. Можно показать, что в системах Ag–Sb ([158], стр. 73), Ag–Fe ([158], стр. 96), Cu–Ag ([158], стр. 352), Fe–C ([158], стр. 598–607), Fe–P ([158], стр. 807–816), Ni–In ([158], стр. 1103) и W–Co ([158], стр. 1390) наблюдается ускоренная зернограничная диффузия в однофазной области твердого раствора вблизи линий сольвуса. Это может свидетельствовать о существовании зернограничных прослоек второй фазы, неустойчивой в объеме, которые и приводят к ускоренной зернограничной диффузии (как в системах Fe–Si–Zn и W–Ni). Однако, эти данные по ускоренной зернограничной диффузии, которые можно найти в литературе, пока не позволяют уверенно провести линии зернограничных фазовых переходов на диаграммах Ag–Sb, Ag–Fe, Cu–Ag, Fe–C, Fe–P, Ni–In и W–Co, а служат, скорее, доводами в пользу более подробных исследований этих систем. Подобные же косвенные сведения, которые позволят в будущем найти линии зернограничных фазовых переходов, являются и данные по структуре и свойствам сплавов, в которых наблюдается сверхпластическая деформация. Одним из важнейших условий сверхпластической деформации является стабильность двухфазной структуры с мелкими зернами в течение сверхпластической деформации. Зернограничные фазовые переходы с образованием на границах зерен термодинамически устойчивых прослоек второй объемной фазы или зернограничной фазы как раз и могут создать необходимые условия для проявления механизма сверхпластического течения. В частности, было убедительно показано [159–166], что при сверхпластическом течении деформация локализуется на границах зерен или в приграничных областях. Утверждается даже, что сверхпластическое течение

локализуется в специальных зернограничных прослойках со стационарной неравновесной структурой. Не исключено, однако, что во многих практически важных случаях мы имеем дело с локализацией пластического течения в слоях термодинамически устойчивых зернограничных фаз. Таким образом, в системах, где наблюдается сверхпластическое течение, мы видим обширное поле для плодотворных дальнейших исследований зернограничных фазовых переходов.

Интересно, что как в системе W–Ni, так и в системе Mo–Ni, зернограничные фазовые переходы смачивания происходят в двухфазной области, где твердый раствор на основе W или Mo находится в равновесии с расплавом. Выше (гл. 2) мы показали, что по меньшей мере на многих границах зерен в вольфраме или молибдене зернограничный фазовый переход смачивания происходит выше эвтектической температуры в этих системах (линии зернограничных фазовых переходов смачивания схематически показаны на рис. 7.2 и рис. 7.3). Это означает, что фазовый переход обволакивания (смачивания твердой фазой) ниже температуры эвтектики не приводит автоматически в этих системах к смачиванию границ зерен расплавом выше температуры эвтектики. Это означает, что в однофазной области твердого раствора линии зернограничных фазовых переходов отходят как от конод фазового перехода обволакивания в твердой фазе, так и от конод фазового перехода смачивания жидкой фазой. Теоретически можно себе представить интересные комбинации этих двух линий в однофазной области твердого раствора на основе W или Mo, однако, экспериментально существующий объем данных не позволяет нам уверенно провести эти линии в однофазной области твердого раствора. Поэтому в этих системах необходимо в будущем провести дополнительные эксперименты по изучению зернограничных фазовых переходов. Пока же мы можем, на основе существующих экспериментальных данных, замкнуть линию зернограничного фазового перехода в однофазной области, закончив ее на эвтектической горизонтали, а не в точке плавления W или Mo (рис.7.2 и рис.7.3). Интересно, что в системе Fe–Si–Zn (глава 6) ускоренная зернограничная диффузия наблюдается, строго говоря, при температуре ниже перитектической. Иными словами, в двухфазной области с твердым раствором на основе железа соседствует уже не жидкая фаза, а промежуточная Γ -фаза FeZn₃ [25]. Как видим, существование промежуточных фаз на диаграммах не всегда препятствует ускоренной диффузии, как в системах W–Ni и Mo–Ni. Однако, природа зернограничных прослоек с высокодиффузионной проницаемостью в однофазных областях систем на основе W, Mo, Fe требует подробного дальнейшего исследования.

5.3. Зернограничные фазовые переходы в системах с упорядочением

В главе 3 мы уже обсуждали смачивание границ зерен и антифазных границ доменов упорядочения слоем второй (неупорядоченной) твердой фазы. Нами были построены, на основе экспериментальных данных [76–83], коноды фазовых переходов "обволакивания" границ зерен и антифазных границ доменов упорядочения в системах Co–Pt, Cu–Pd и Cu–Au. Кроме того, данные работ [76–8] позволяют сделать вывод, что такие коноды фазовых переходов в двухфазных областях имеют, очевидно, продолжение в однофазных (упорядоченных) областях. Так, в работе [77] было показано, что сплав Co₃₀Pt₇₀ при температурах, ниже перехода в двухфазную область уже содержат на антифазных границах доменов упорядочения тонкие прослойки неупорядоченной фазы. При температурах, на 9 и 17°C ниже температуры перехода в двухфазную область такие прослойки отчетливо видны. При температуре на 40°C ниже температуры перехода в однофазную область T_c таких прослоек еще не заметно. Это означает, что линия фазового

перехода на антифазных границах доменов лежит в интервале температур от $T_c - 40^\circ\text{C}$ до $T_c - 17^\circ\text{C}$. В работах [78, 79] микроструктура антифазных границ доменов упорядочения в сплаве Cu–17%Pd изучалась с очень малым шагом по температуре. Переход из однофазной упорядоченной области в двухфазную, где в равновесии находится упорядоченная фаза со структурой $L1_2$ и неупорядоченная фаза A1, происходит при температуре $505,5^\circ\text{C}$. Выше этой температуры на антифазных границах доменов образуются толстые слои неупорядоченной фазы толщиной от 50 до 250 нм. В интервале температур от $503,85$ до $505,5^\circ\text{C}$ (то есть в однофазной упорядоченной области) на антифазных границах доменов наблюдается тонкий слой неупорядоченной фазы, толщина которого логарифмически возрастает от 3.8 до 6.6 нм с увеличением температуры. При температурах от $498,6^\circ\text{C}$ до $503,3^\circ\text{C}$ неупорядоченная прослойка на антифазных границах доменов не наблюдается. Это означает, что в этой системе, по всей видимости, от коноды фазового перехода обволакивания в двухфазной области $L1_2+A1$ тоже начинается линия фазового перехода на антифазных границах, которая проходит в однофазной области объемной фазовой диаграммы $L1_2$. Линия этого фазового перехода на границах раздела в однофазной упорядоченной области $L1_2$ пересекает концентрационное сечение Cu–17%Pd при температуре около $503,5^\circ\text{C}$. Таким образом, появление на антифазных границах раздела слоя неупорядоченной фазы, термодинамически неустойчивой в объеме, наблюдается всего лишь за 2°C до появления в объеме термодинамически равновесной неупорядоченной фазы.

Аналогичное явление – появление слоя неупорядоченной фазы на антифазных границах доменов упорядочения в области, где в объеме в равновесии существует только упорядоченная фаза, наблюдалось и в сплаве $\text{Co}_{30}\text{Pt}_{70}$ [76, 77]. В этом сплаве линия фазового перехода на антифазных границах доменов отстает от линии объемного фазового превращения по меньшей мере на 17°C [81].

В работах [82, 83] образование тонкого слоя неупорядоченной фазы в однофазной области объемной фазовой диаграммы (где в равновесии существует только упорядоченная фаза) наблюдалось как на антифазных границах доменов, так и на двойниковых границах зерен. Было показано, что такое превращение на границах раздела в сплавах Cu– $25 \pm 0,3$ ат.% Au обратимо. Слой неупорядоченной фазы наблюдается на двойниковых границах ниже температуры T_c появления объемной неупорядоченной фазы в интервале температур по крайней мере 12°C . При температуре на 43°C ниже температуры появления неупорядоченной фазы в объеме, прослойка неупорядоченной фазы не наблюдается на границах зерен. Таким образом, линия зернограницного фазового перехода, в результате которого на границах зерен появляется тонкая прослойка неупорядоченной фазы, находится в этом сплаве в интервале температур от $T_c - 12^\circ\text{C}$ до $T_c - 43^\circ\text{C}$.

Таким образом, в главе 5 показано, что если в двухфазной области фазовой диаграммы, где сосуществуют две твердые фазы, границы зерен в одной фазе “смочены” другой твердой фазой, то соответствующие коноды (как и в случае жидкой фазы, см. гл. 4) могут иметь продолжение в однофазной области твердого раствора. В результате, границы зерен в твердом растворе могут содержать равновесные тонкие прослойки фазы, неустойчивой в объеме, которые сильно влияют на многие свойства поликристаллов в целом.

Список литературы

1. *Харт Э.* в кн. Атомная структура межзеренных границ, М., Мир, 1978. С. 243–258.)
2. *Бокиштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
3. *Зисман А.А., Рыбин В.В.* Поверхность, Физика, химия, механика. № 7. 1982. С. 87–90.
4. *Sutton A.P., Balluffi R. W.* Interfaces in crystalline materials. Oxford: Clarendon press, 1995. 807 p.
5. *Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B.* Grain boundaries: Phase transitions and critical phenomena // Int. J. Mod. Phys. B. 1991. Vol. 5. P. 2989–3028.
6. *де Жен П. Ж.* УФН 1987. Т. 151. 619–681.)
7. *Pelton A.D.* Phase diagrams. In: *Cahn R.W., Haasen P.* (eds.) Physical metallurgy. Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 327–383.
8. *Kikuchi R., Cahn J. W.* Phys. Rev. B. Solid State. 1980. Vol. 21. P. 1893–1897.
9. *Cahn J.W.* J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 3667–3679.
10. *Dietrich S.* in: "Phase Transitions and Critical Phenomena", edited by C. Domb and J. H. Lebowitz. London: Academic Press, 1988. Vol. 12, P. 1–218.
11. *Jasnov D.* Rep. Prog. Phys. 1984. Vol. 47. P. 1059–1070.
12. *Kellay H., Bonn D., Meunier J.* Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. P. 2607–2610.
13. *Schmidt J. W., Moldover M. R.* J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79.. P. 379–387.
14. *Passerone A., Eustathopoulos N., Desré P.* J. Less-Common Metals. 1977. Vol. 52. P. 37–49.
15. *Ikeuye K.K., Smith C.S.* Trans. Am. Inst. Met. Engrs. 1949. Vol. 185. P. 762–768.
16. *Rogerson J.H., Borland J.C.* Trans. Am. Inst. Met. Engrs. 1963. Vol. 227. P. 2–7.
17. *Passerone A., Sangiorgi R., Eustathopoulos N.* Scripta metall. 1982. Vol. 16. P. 547–550.
18. *Straumal B., Molodov D., Gust W.* J. Phase Equilibria. 1994. Vol. 15. P. 386–391.
19. *Straumal B., Gust W., Molodov D.* Interface Sci. 1995. Vol. 3. P. 127–132.
20. *Straumal B., Muschik T., Gust W., Predel B.* Acta metall. Mater. 1992. Vol. 40. P. 939–945.
21. *Straumal B.B., Gust W., Watanabe T.* Mater. Sci. Forum. 1999. Vols. 294–296. P. 411–414.
22. *Straumal B.B., Shvindlerman L.S.* Acta metall. 1985. Vol. 33. P. 1735–1749.
23. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
24. *Hasson G., Goux C.* Scripta metall. 1971. Vol. 5. P. 889–894.
25. *Massalski T.B. et al.* (editors), Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International, 1993. 3534 p.
26. *Kaysser W.A., Takajo S., Petzov G.* Zt. Metallkd. 1982. Vol. 73. P. 579–580.
27. *Zukas E.G., Rogers S.Z., Rogers R.S.* Zt. Metallkd. 1976. Vol. 67. P. 591–595.
28. *Kang S.S., Yoon D.N.* Trans. A. 1981. Vol. 12. P. 65–69.
29. *Kang S.S., Yoon D.N.* Metall. Trans. A. 1982. Vol. 13. P. 1405–1411.
30. *Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А.* Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев: Наукова думка. 1968. 122 стр.
31. *Kaysser W.A., Takajo S., Petzov G.* Acta metall. 1984. Vol. 32. P. 115–122.
32. *Kingery W.D., Narasimhan M.D.* J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30. P. 307–310.
33. *Magee B.E., Lind J.* Zt. Metallkd. 1976. Vol. 67. P. 596–602.
34. *Скорород В.В., Уварова И.В., Ландау Т.Е.* Порош. металл. 1983. № 3. С. 32–36.
35. *Clarke D.R.* J. Am. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70. P. 15–22.
36. *Stemmer S., Roebben G., van der Biest O.* Acta Mater. 1998. Vol. 46. P. 5599–5606.
37. *French R.H., Müllejjans H., Jones D.J., Duscher G., Cannon R.M., Rühle M.* Acta mater. 1998. Vol. 46. P. 2271–2287.

38. *Clarke D.R.* Ultramicroscopy. 1979. Vol. 4. P. 33–44.
39. *Makovec D., Trontelj M.* J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1202–1208.
40. *Callahan D.L., Thomas G.* J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. P. 2167–2170.
41. *Ye. H., Pujar V.V., Padture N.P.* Acta Mater. 1999. Vol. 47. P. 481–487.
42. *Warren R.* J. Mat. Sci. 1972. Vol. 7. P. 1434–1442.
43. *Shaw Th.M., Duncombe P.R.* J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 2495–2505.
44. *Fujimoto M., Kingery W.D.* J. Am. Ceram. Soc. 1985. Vol. 68. P. 169–173.
45. *Chiang Y.-M., Silverman L.A., French R.H., Cannon R.M.* J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1143–1152.
46. *Iwasaki H., Mori T., Mabuchi M., Higashi K.* Acta mater. 1998. Vol. 46. P. 6351–6360
47. *Apelian D., Flemings M. C., Mehrabian R.* Metall. Trans. 1974. Vol. 5. P. 2533–2537.
48. *Kumar P., Martin C. L., Brown S.* Acta metall. mater. 1994. Vol. 42. P. 3595–3602.
49. *Kattamis T. Z., Piccone T. J.* Mater. Sci. & Eng. A. 1991. Vol. 131. P. 265–272.
50. *Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А.* Порошк. металл. 1962. № 4(10). С. 72–82.
51. *Spencer D.B., Mehrabian R., Flemings M.C.* Metall. Trans. 1972. Vol. 3. P. 1925–1932.
52. *Laxmanan V., Flemings M.C.* Metall. Trans. 1980. Vol. 11A. P. 1927–1937.
53. *Flemings M.C.* Metall. Trans. 1991. Vol. 22A. P. 957–981.
54. *Lehuy H., Masounave J., Blain J.* J. Mater. Sci. 1985. Vol. 20. P. 105–113.
55. *Vaandrager B.L., Pharr G.M.* Acta metall. 1989. Vol. 37. P. 1057–1066.
56. *Sheikh G.H.R., Pharr G. M.* Acta metall. 1985. Vol. 33. P. 231–238.
57. *Pharr G.M., Ashby M.F.* Acta metall. 1983. Vol. 31. P. 129–138.
58. *Mabuchi M., Iwasaki H., Higashi K.* Acta mater. 1998. Vol. 46. P. 5335–5343.
59. *Tsai R.L., Raj R.* Acta metall., 1982. Vol. 30. P. 1043–1058.
60. *Ogata N., Yasuda M., Ktaoka T.* Cold Reg. Sci. Technol. 1983. Vol. 8. P. 139–153.
61. *Tzimas E., Zavaliangos A.* Acta mater. 1999. Vol. 47. P. 517–528.
62. *Sannes S., Arnberg L., Flemings M.C.* in: Light Metals 1996. Ed. *Hale W.* Warrendale PA: TMS. 1996. P. 795–804.
63. *Roth M.C., Weatherly G.C., Miller W.A.* Acta metall. 1980. Vol. 28. P. 841–853.
64. *Baudelet B., Dang M.C., Bordeaux F.* Scripta Metall. Mater. 1995. Vol. 32. P. 707–712.
65. *Chen C.P., Tsao C.-Y.A.* Acta mater. 1997. Vol. 45. P. 1955–1968.
66. *Pharr G.M., Godavarti P.S., Vaandrager B.L.* J. Mater. Sci. 1989. Vol. 24. P. 784–792.
67. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука. 1984. 311 с.
68. *Bouvard D., Lange F.F.* Acta metall. mater. 1991. Vol. 39. P. 3083–3090.
69. *Паничкина В.В., Сиротюк М.М., Скороход В.В.* Порош. металл. 1982. № 6. С. 21–31.
70. *Скороход В.В., Паничкина В.В., Прокушев Н.К.* Порош. металл. 1986. № 8. С. 14–19.
71. *Скороход В.В., Солонин Ю.М., Филиппов Н.И., Роцин А.Н.* Порош. металл. 1983. № 9. С. 9–12.
72. *Huppmann W.J., Riegger H.* Acta metall. 1975. Vol. 23. P. 965–971.
73. *Lee J.S., Kim T.H.* Solid State Phenom. 1992. Vols. 25–26. P. 143–150.
74. *Kim J.-C., Moon I.-H.* Nanostruc. Mater. 1998. Vol. 10. P. 283–290.
75. *Iribarren M.J., Agüero O.E., Dymont F.* Def. Diff. Forum. 2001. Vols. 194–199. P. 1211–1216.
76. *Loiseau A., Leroux C., Broddin D., van Tendeloo G.* Colloque Phys. 1990. Vol. 51-C1. P. 233–238.
77. *Leroux C., Loiseau A., Cadeville M.C., Broddin D., van Tendeloo G.* J. Phys. Condens. Mat. 1990. Vol. 2. P. 3479–3495.
78. *Ricolleau C., Loiseau A., Ducastelle F., Caudron R.* Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3591–3591.
79. *Rongen P.H., Schapink F.W., Tichelaar F.D.* Phil. Mag. Lett. 1995. Vol. 71. P. 263–268.

80. Yu J.H., Kim T.H., Lee J.S. Nanostruc. Mater. 1997. Vol. 9. P. 229–232.
81. Yoon D.N., Huppmann W.J. Acta Metall. 1979. Vol. 27. P. 973–979.
82. Tichelaar F.D., Schapink F.W., Li X. Phil. Mag. A. 1992. Vol. 65. P. 913–929.
83. Tichelaar F.D., Schapink F.W. Phil. Mag. A. 1986. Vol. 54. № 2. L55.
84. Zovas P.E., German R.M., Hwang K.S., Li C.J. J. Met. 1983. Vol. 35. P. 28–33.
85. Agte C., Vacek J. Wolfram und Molibdän. Berlin: Akademie Verlag. 1959. p. 143.
86. Ha T.K., Chang Y.W. 1999. Vol. 41. P. 103–108.
87. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Порошк. металл. 1962. № 4(10). С. 72–82.
88. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия. 1977. 648 с.
89. Naziri H., Pearce R., Henderson-Brown M., Hale K.F. J. Microsc. 1973. Vol. 97. P. 229–238.
90. Naziri H., Pearce R., Henderson-Brown M., Hale K.F. Acta Metall. 1975. Vol. 23. P. 489–496.
91. Rabkin E.I., Semenov V.N., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Def. Diff. Forum. 1990. Vols. 66–69. P. 819–829.
92. Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. C. Physique. 1990. Vol. 51-C1. P. 599–603.
93. Geise J., Herzig C. Z. Metallk. 1985. Vol. 76. P. 622–629.
94. Shvindlerman L.S., Lojkowski W., Rabkin E.I., Straumal B.B. C. Physique. 1990. Vol. 51-C1. P. 629–634.
95. Shvindlerman L.S., Rabkin E.I., Straumal B.B., Siegert L., Voigtmann R. C. Physique. 1990. Vol. 51-C1. P. 635–640.
96. Rabkin E.I., Semenov V.N., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Acta metall. mater. 1991. Vol. 39. P. 627–639.
97. Straumal B., Rabkin E., Shvindlerman L., Gust W. Mater. Sci. Forum 1993. Vols. 126–128. P. 391–394.
98. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. 183 с.
99. Rabkin E., Straumal B., Sursaeva V., Shvindlerman L., Fournelle R.A., Gust W. Mater. Sci. Forum 1993. Vols. 126–128. P. 321–324.
100. Hampe W. Z. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen. 1874. Vol. 22. P. 93–104.
101. Voce E., Hallows A.R.C. J. Inst. Met. 1947. Vol. 73. P. 323–331.
102. Samuels L.E. J. Inst. Met. 1949. Vol. 76. P. 91–99.
103. Spencer C.W., Rummel R.A., Rhines F.N. Trans. AIME 1957. Vol. 209. P. 793–794.
104. Habachi M., Azou P., Bastein P. Mém. Etud. Sci. Rev. Mét. 1964. Vol. 61. P. 399–403.
105. Joshi A., Stein D.F. J. Inst. Metals. 1971. Vol. 99. P. 178–185.
106. Powell B.D., Mykura H. metall. 1973. Vol. 21. P. 1151–1156.
107. Powell B.D., Woodruff D.P. Phil. Mag. 1976. Vol. 34. P. 169–176.
108. Fraczkiewicz A., Biscondi M. J. Physique 1985. Vol. 46. P. C4-497–C4-503.
109. Joshi A. In: Interfacial Segregation, Johnson W.C., Blakely J.M. (eds.) Metals Park, Ohio: ASM. 1979. P. 39–112.
110. Menyhard M., Blum B., McMahon Jr. C.J. Acta metall. 1989. Vol. 37. P. 549–557.
111. Luzzi D.E., Yan M., Sob M., Vitek V. Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 1894–1897.
112. Bruley J., Keast V.J., Williams D.B. J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 1730–1739.
113. Chang L.-S., Straumal B.B., Rabkin E., Gust W., Sommer F. J. Phase Equilib. 1997. Vol. 18. P. 128–135.
114. Michael J.R., Williams D.B. Metall. Trans. A. 1984. Vol. 15. P. 99–105.
115. Udler D., Seidman D.N. Acta metall. 1994. Vol. 42. P. 1959–1972.
116. Sutton A.P., Vitek V. Acta metall. 1982. Vol. 30. P. 2011–2033.
117. Vitek V., Ackland G.J., Menyhard M., Yan M. In: Ranganathan S., Pande C.S., Rath B.B.,

- Smith D.A.* (eds.) *Interfaces: Structure and Properties*. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications. 1993. P. 3–37.
118. *Rabkin E.* *Mater. Lett.* 1995. Vol. 25. P. 199–204.
 119. *Chang L.-S., Rabkin E., Straumal B.B., Baretzky B., Gust W.* *Mater. Sci. Forum* 1999. Vols. 294-296. P. 585–588.
 120. *Chang L.-S., Rabkin E., Straumal B.B., Baretzky B., Gust W.* *Acta mater.* 1999. Vol. 47. P. 4041–4046.
 121. *Lee Y.W., Aaronson H.I.* *Acta metall.* 1980. Vol. 28. P. 539–548.
 122. *Chang L.-S., Rabkin E., Straumal B., Lejcek P., Hofmann S., Gust W.* *Scripta mater.* 1997. Vol. 37. P. 729–735.
 123. *Joseph B., Barbier F., Aucouturier M.* *Mater. Sci. Forum.* 1999. Vol. 294. P. 735–738.
 124. *Joseph B., Barbier F., Dagoury G., Aucouturier M.* *Scripta Mater.* 1998. Vol. 39. P. 775–781.
 125. *Apykhtina I., Bokstein B., Khusnutdinova A., Peteline A., Rakov S.* *Def. Diff. Forum* 2001. Vols. 194–199. P. 1331–1336.
 126. *Глейтер Г., Чалмерс Б.* *Большеугловые границы зерен*. М.: Мир, 1975. 376 с.
 127. *Мак Лин Д.* *Границы зерен в металлах*. Пер. с англ. Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.
 128. *Straumal B., Risser S., Sursaeva V., Chenal B., Gust W.* *J. Physique IV.* 1995. Vol. 5-C7. No. 11. P. 233–241.
 129. *Molodov D.A., Czubayko U., Gottstein G., Shvindlerman L.S., Straumal B.B., Gust W.* *Phil. Mag. Lett.* 1995. Vol. 72. P. 361–368.
 130. *Cahn J.W.* *J. de Physique.* 1982. Vol. 43, Suppl. No 12. P. C6-199–C6-213.
 131. *Higashi K., Mukai T., Kaizu K., Tsuchida S., Tanimura S.* *J. Phys. III.* 1991. Vol. 1-C3. P. 341–346.
 132. *Imai T., Mabuchi M., Tozawa Y., Yamada M.* *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. Vol. 2. P. 255–257.
 133. *Mabuchi M., Imai T.* *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. Vol. 9. P. 761–762.
 134. *Nieh T.G., Henshall C.A., Wadsworth J.* *Scripta Metall.* 1984. Vol. 18. P. 1405–1408.
 135. *Mabuchi M., Higashi K., Imai T., Kubo K.* *Scripta Metall.* 1991. Vol. 25. P. 1675–1680.
 136. *Nieh T.G., Gilman P.S., Wadsworth J.* *Scripta Metall.* 1985. Vol. 19. P. 1375–1378.
 137. *Bieler T.R., Nieh T.G., Wadsworth J., Mukherjee A.K.* *Scripta Metall.* 1988. Vol. 22. P. 81–86.
 138. *Higashi K., Okada Y., Mukai T., Tanimura S.* *Scripta Metall.* 1991. Vol. 25. P. 2053–2057.
 139. *Takayama Y., Tozawa T., Kato H.* *Acta mater.* 1999. Vol. 47. P. 1263–1270.
 140. *Higashi K., Nieh T. G., Mabuchi M., Wadsworth J.* *Scripta metall. mater.* 1995. Vol. 32. P. 1079–1084.
 141. *Fisher J.C.* *J. Appl. Phys.* 1951. Vol. 22. P. 74–77.
 142. *Havlin S. Benavraham D.* *Adv. Phys.* 1987. Vol. 36. P. 695–798.
 143. *Guiraldenq P., Lacombe P.* *Acta Metall.* 1965. Vol. 13. P. 51–53.
 144. *Agte C.* *Hutnické listy.* 1953. Vol. 8. P. 227–234.
 145. *Amato J.* *Mater. Sci. Engn.* 1972. Vol. 10. P. 15–22.
 146. *Brophy J.H., Hayden H.W., Wulff J.* *Trans. AIME.* 1961. Vol. 221. P. 797–803.
 147. *Brophy J.H., Hayden H.W., Wulff J.* *Trans. AIME.* 1961. Vol. 221. P. 1225–1235.
 148. *Brophy J.H., Kreider K.G., Wulff J.* *Trans. AIME.* 1963. Vol. 227. P. 598–603.
 149. *German R.M.* *Sci. Sint.* 1983. Vol. 15. P. 27–42.
 150. *Lee J.S., Klockgeter K., Herzig Chr.* *Colloque Phys.* 1990. Vol. 51-C1. P. 569–574.
 151. *Baik Y.-J., Yoon D.N.* *Acta metall.* 1985. Vol. 33. P. 1911–1917.
 152. *Baik Y.-J., Yoon D.N.* *Acta metall.* 1986. Vol. 34. P. 2039–2044.
 153. *Hoffmann-Amterbrink M., Kaysser W.A., Petzov G.* *Zt. Metallkd.* 1982. Vol. 73. P. 305–310.

154. *Kaysser W.A., Hofmann-Amterbrink M., Petzov G.* Powder Metall. 1985. Vol. 28. P. 199–206.
155. *Edmonds D.V.* Refract. Met. & Hard Mater. 1991. Vol. 10. P. 15–26.
156. *Hofmann H., Hofmann S.* Scripta metall. 1984. Vol. 18. P. 77–80.
157. *Hoffmann-Amtenbrink M., Ulrich H.-J., Kaysser W.A., Rolle S., Schatt W., Petzov G.* Zt. Metallkd. 1986. Vol. 77. P. 368–376.
158. *Kaur I., Gust W., Kozma L.* Handbook of grain and interphase boundary diffusion data. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. 380 p.
159. *Грабский М.В.* Структурная сверхпластичность металлов. М.: Metallургия, 1975. 270 с.
160. *Кайбышев О.А.* Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Metallургия, 1975. 280 с.
161. *Тихонов А.С.* Эффект сверхпластичности металлов и сплавов. М.: Наука, 1978. 141 с.
162. *Горелик С.С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Metallургия, 1978. 568 с.
163. *Новиков И.И., Портной В.К.* Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Metallургия, 1981. 167 с.
164. *Морохов И.Д., Трусов Л.Д., Лаповок В.И.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Наука, 1984. 472 с.
165. *Кайбышев О.А.* Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Metallургия, 1984. 264 с.
166. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Metallургия, 1986. 279 с.