

Реверсивное “смачивание” границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In

Б. Б. Страумал^{abc1)}, О. А. Когтенкова^a, К. И. Колесникова^{ab}, А. Б. Страумал^{ab}, М. Ф. Булатов^d,
А. Н. Некрасов^e

^aИнститут физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

^cМосковский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

^dГосударственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, 119017 Москва, Россия

^eИнститут экспериментальной минералогии РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 27 августа 2014 г.

Наблюдалось реверсивное смачивание границ зерен (ГЗ) второй твердой фазой в системе медь–индий. При повышении температуры контактный угол θ между ГЗ (Cu)/(Cu) в твердом растворе на основе меди и частицами δ -фазы (Cu₇₀In₃₀) постепенно уменьшается. Выше $T_W = 370^\circ\text{C}$ в поликристаллах Cu–In появляются первые ГЗ (Cu)/(Cu), полностью “смоченные” δ -фазой. Иными словами, δ -фаза образует непрерывные прослойки по ГЗ, а $\theta = 0$. При 440°C доля полностью смоченных границ зерен достигает максимума (93%), а средний контактный угол – минимума ($\theta = 2^\circ$). При дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных границ падает и вновь достигает нуля при $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$. Это явление можно объяснить аномальной формой кривой предела растворимости индия в твердом растворе (Cu).

DOI: 10.7868/S0370274X14200119

Смачивание внутренних границ раздела представляет большой интерес не только с точки зрения многочисленных практических приложений, но и с фундаментальной точки зрения [1, 2]. Еще в 1970-х годах было показано, что переход от неполного смачивания к полному представляет собой истинный фазовый переход [3, 4]. В таком термодинамическом рассмотрении свободная энергия, приходящаяся на единицу площади границы раздела, играет ту же роль, что и свободная энергия, приходящаяся на единицу объема, в теории обычных объемных фазовых превращений. Если проанализировать температурные зависимости свободных энергий двух границ раздела твердой и жидкой фаз, с одной стороны, и границы зерен (кристаллитов), с другой, то окажется, что эти две зависимости в принципе могут пересекаться при некоторой температуре (см. схему на рис. 1а). Эта температура T_W называется температурой фазового перехода смачивания. Суть последнего состоит в том, что ниже T_W свободная энергия двух границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$ вы-

ше, чем энергия границы зерен σ_{GB} . В данном случае жидкая фаза представляет собой линзовидные капли на границе зерен с ненулевым контактным углом θ (неполное смачивание). Если же (выше температуры T_W) энергия границы зерен σ_{GB} превышает энергию двух границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$, то существование границы зерен в контакте с жидкостью становится термодинамически невыгодным. В этом случае граница зерен должна замениться прослойкой жидкой фазы. Такая ситуация называется полным смачиванием. Свободная энергия любой границы раздела понижается с ростом температуры из-за энтропийного вклада $-T\Delta S$. Очевидно, что энергия границы раздела твердой и жидкой фаз будет понижаться с ростом температуры быстрее, чем энергия границы раздела двух твердых кристаллитов (поскольку энтропия жидкой фазы всегда выше энтропии кристалла). Фазовые переходы смачивания ГЗ расплавом были подробно изучены как в поликристаллах [5–9], так и на специально выращенных [10] бикристаллах с индивидуальными границами зерен [11, 12].

¹⁾e-mail: straumal@issp.ac.ru

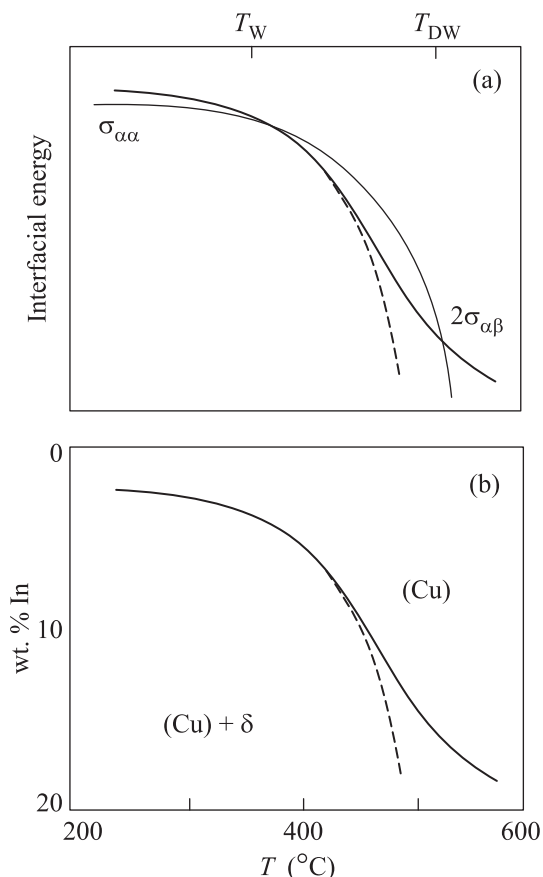


Рис. 1. (а) – Схема температурных зависимостей энергий ГЗ (Cu)/(Cu) (кривая $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$, тонкая линия) и межфазных границ (Cu)/ δ (кривая $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$, толстая линия). Пунктир – обычная форма зависимости $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$. Между температурами $T_W = 370^\circ\text{C}$ и $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$ в поликристаллах наблюдаются ГЗ (Cu)/(Cu), полностью смоченные фазой δ . (б) – Температурная зависимость предела растворимости индия в твердом растворе (Cu), взятая с фазовой диаграммы Cu–In (рис. 2) (сплошная линия). Пунктирной линией показана обычная форма роста предела растворимости второго компонента в твердом растворе [25]

В принципе вторая, смачивающая фаза может быть и твердой. В этом случае слово “смачивающая” не должно затенять термодинамического смысла фазового превращения. Он остается прежним: если энергия $\sigma_{\alpha\alpha}$ границы зерен α/α в фазе α меньше, чем энергия $2\sigma_{\alpha\beta}$ двух границ раздела фаз α и β , то граница зерен α/α может существовать в равновесном контакте с фазой β . Если же энергия $2\sigma_{\alpha\beta}$ меньше, чем $\sigma_{\alpha\alpha}$, то граница зерен α/α должна замещаться прослойкой второй твердой фазы β . Термодинамически этот переход не отличается от смачивания жидкой фазой. Просто по кинетическим причинам он реализуется намного медленнее жидкофаз-

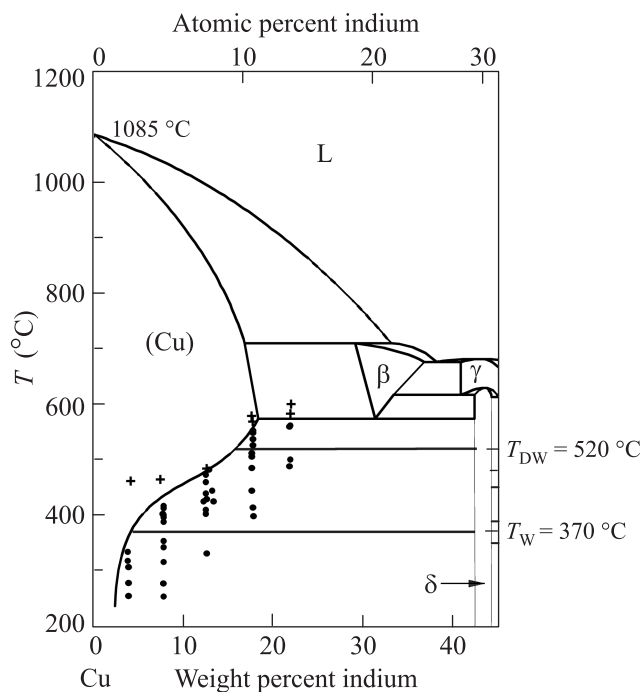


Рис. 2. Часть фазовой диаграммы Cu–In [25]. Точками показаны температуры и концентрации, при которых проводились отжиги в двухфазной области (Cu)+ δ . Крестики обозначают условия отжигов за пределами двухфазной области (Cu)+ δ . Между конодами при $T_W = 370^\circ\text{C}$ и $T_{DW} = 520^\circ\text{C}$ в поликристаллах Cu–In наблюдаются границы зерен (Cu)/(Cu), полностью смоченные непрерывными прослойками фазы δ

ного смачивания. Однако здесь имеется одно важное отличие. Оно связано с тем, что если обе фазы твердые, то уже неочевидно, что свободная энергия границы раздела фаз должна понижаться с температурой быстрее, чем свободная энергия границы зерен. Это означает, что кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ могут располагаться иначе. Так, при низкой температуре может реализоваться полное смачивание, которое при повышении температуры сменяется неполным. Более того, кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ могут пересекаться дважды (см. схему на рис. 1а). В этом случае, например, неполное смачивание будет сменяться полным при T_W (“W” – wetting), а затем снова исчезать и переходить в неполное при T_{DW} (“DW” – dewetting). “Смачивание” границы зерен второй твердой фазой подробно теоретически анализировалось в работах [13–17], а также было изучено экспериментально в работах [18, 19]. Так, в системе алюминий–магний наблюдался “обычный” порядок превращения: неполное смачивание границ в алюминии фазой Al_3Mg_2 при низких температурах и полное при высоких [19]. В системе алюминий–цинк наблюдал-

ся противоположный эффект: переход от неполного смачивания границ в алюминии прослойками твердого цинка к полному происходил не при повышении, а при понижении температуры [20, 21]. Если в объеме одной из фаз происходит фазовое превращение второго рода (например, переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное [22] или из неупорядоченного в упорядоченное [23]), то это обстоятельство дополнительно влияет на соотношение энергий границ зерен и межфазной энергии границ раздела. В ферромагнитном состоянии появляется дополнительное притяжение между зернами магнитной фазы, разделенными прослойкой немагнитной. Это влияет на долю полностью смоченных границ при переходе через температуру Кюри [20, 24]. Может ли наблюдаться двойной переход от неполного смачивания границ к полному, а затем обратно к неполному без такого дополнительного влияния магнитных превращений? Для ответа на этот вопрос мы исследовали “смачивание” границ зерен в меди в системе медь–индий. Данная система интересна тем, что растворимость индия в меди достаточно высока. Она достигает 18 масс. % [25]. Более того, кривая предельной растворимости индия в твердой меди имеет достаточно сложную форму (рис. 2 [25]). Это обстоятельство позволяет ожидать немонотонного превращения смачивания.

В нашей работе изучались сплавы меди с концентрацией индия 4, 7.9, 12.5, 13.5, 17.5 и 22 масс. %. Они были изготовлены с помощью вакуумной индукционной плавки из особо чистых компонентов (99.9995 масс. % Cu 99.9993 масс. % In). Полученные слитки диаметром 10 мм разрезались на диски толщиной 2 мм, которые после химической полировки запаивались в вакуумированные (остаточное давление $4 \cdot 10^{-4}$ Па) кварцевые ампулы. Затем ампулы отжигались в муфельной печи при температурах от 250 до 590 °C в течение 455–2120 ч. После отжига образцы закачивались в воду, шлифовались, полировались и исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Vega NS5130MM. Типичные микрофотографии приведены на рис. 3. На них медь выглядит темной, а фаза δ – светлой. Фаза δ (Cu₇₀In₃₀) присутствует как в объеме медных зерен в виде тонких пластинок, так и на границах зерен меди. Границы зерен в меди считались полностью смоченными, если тонкий слой фазы δ полностью отделял зерна меди друг от друга на всем протяжении границы от одного тройного стыка до другого (на рис. 3b три такие границы обозначены символом “А”). В противоположном случае граница зерен считалась неполностью смоченной фазой δ . Определялись также контактные углы в точках

контакта границ зерен меди и частиц фазы δ . Если граница была полностью смоченной, то контактный угол принимался равным нулю. На фазовой диаграмме медь–индий (рис. 2) приведены экспериментальные точки, показывающие изученные температуры и концентрации. Эксперимент планировался таким образом, чтобы изучить область вблизи предела растворимости индия в меди, где объемная доля смачивающей фазы невелика. Это связано с тем, что при повышении объемной доли смачивающей фазы возникает так называемое кажущееся смачивание, когда вторая фаза разделяет зерна первой просто из-за того, что ее много, а не потому, что контактный угол равен нулю [26].

На рис. 3 приведены три микрофотографии, полученные после отжигов при температурах 360, 450 и 520 °C. Хорошо видно, что в первом случае (рис. 3a) фаза δ образует на границах зерен в меди цепочки отдельных частиц. Иными словами, границы зерен в меди неполностью смочены фазой δ . На рис. 3b приведена микрофотография, на которой практически все границы зерен в меди полностью смочены фазой δ . Сплошные прослойки этой фазы полностью отделяют зерна меди друг от друга. Таким образом, при повышении температуры происходит переход от неполного смачивания границ зерен в меди фазой δ к полному. При дальнейшем повышении температуры границы зерен в меди, полностью смоченные фазой δ , вновь исчезают (рис. 3c). На фазовой диаграмме медь–индий, приведенной на рис. 2, появляются две новые линии при температурах $T_W = 370$ °C и $T_{DW} = 520$ °C. Ниже первой из этих температур полностью смоченных границ зерен нет (см. также рис. 4, на котором приведены зависимости доли полностью смоченных границ и среднего контактного угла от температуры). Выше $T_W = 370$ °C в образцах появляются полностью смоченные границы в меди. С температурой их доля растет и достигает 93 % (рис. 4). Одновременно средний контактный угол падает от 27° до 2°. При 440 °C доля смоченных границ зерен достигает максимума (93 %), а средний контактный угол – минимума (2°). При дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных границ начинает падать, а контактный угол – расти. При $T_{DW} = 520$ °C доля смоченных границ вновь достигает нуля. Выше этой температуры полностью смоченных границ в меди не наблюдается, а контактный угол продолжает возрастать и достигает 37° при 570 °C.

На рис. 1b сплошной линией показана температурная зависимость предела растворимости индия в твердом растворе (Cu), взятая с фазовой диаграм-

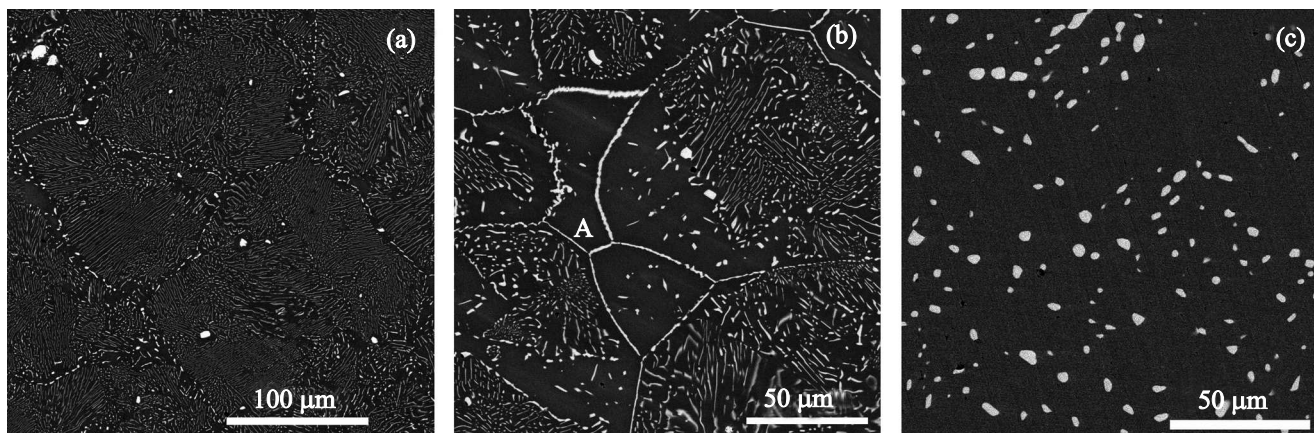


Рис. 3. Микрофотографии сплавов медь–олово после длительных отжигов при разных температурах: Cu – 8 масс. % In, 360 °C (a), Cu – 12 масс. % In, 450 °C (b), Cu – 17.5 масс. % In, 520 °C (c)

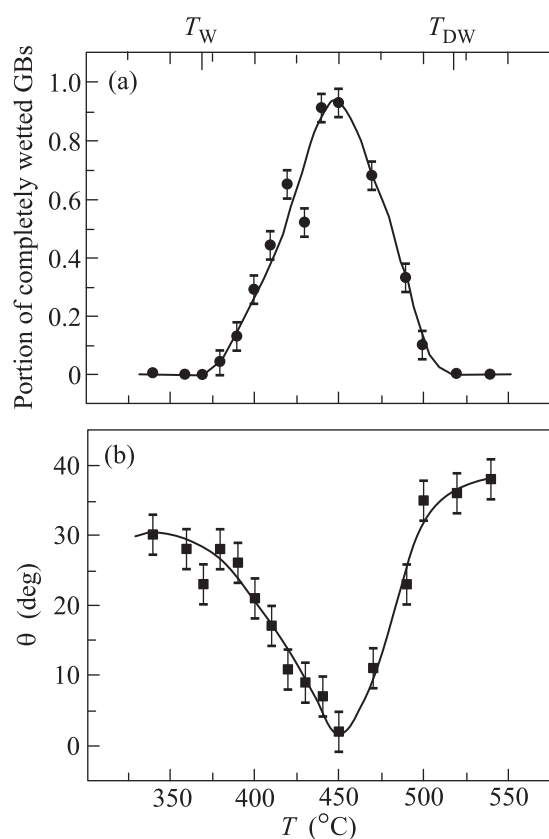


Рис. 4. Температурные зависимости доли границ зерен (Cu)/(Cu), полностью смоченных непрерывными прослойками фазы δ (a), и среднего контактного угла θ (b). На рисунке отмечены температуры $T_W = 370$ °C и $T_{DW} = 520$ °C

мы Cu–In (рис. 2). Пунктирной линией изображена обычная форма роста предела растворимости второго компонента в твердом растворе так, как она выглядит на огромном большинстве фазовых диаграмм

[25]. Выше температуры около 400 °C рост предельной растворимости индия в меди заметно замедляется, а на линии предела растворимости появляется характерное “плечо”. На рис. 1a приведена схема температурных зависимостей энергий ГЗ (Cu)/(Cu) и межфазных границ (Cu)/ δ . Если бы линия предела растворимости индия в меди имела обычную форму, кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ пересекались бы лишь однажды в точке $T_W = 370$ °C. Однако температурная зависимость $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ отклоняется от обычного поведения (пунктир), и в точке $T_{DW} = 520$ °C появляется второе пересечение кривых $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$.

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

Авторы благодарят за финансовое содействие Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 14-08-00972).

1. B. Straumal and W. Gust, Mater. Sci. Forum **207**, 59 (1996).
2. B. Straumal and B. Baretzky, Interf. Sci. **12**, 147 (2004).
3. J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
4. C. Ebner and W. F. Saam, Phys. Rev. Lett. **38**, 1486 (1977).

5. E. I. Rabkin, L. S. Shvindlerman, and B. B. Straumal, *Int. J. Mod. Phys. B* **5**, 2989 (1991).
6. K. K. Ikeuye and C. S. Smith, *Trans. Am. Inst. Met. Engrs.* **185**, 762 (1949).
7. J. H. Rogerson and J. C. Borland, *Trans. Am. Inst. Met. Engrs.* **227**, 2 (1963).
8. W. A. Miller and W. M. Williams, *Canad. Metall. Quart.* **2**, 157 (1963).
9. A. Passerone, R. Sangiorgi, and N. Eustathopoulos, *Scripta Metall.* **16**, 547 (1982).
10. V. N. Semenov, B. B. Straumal, V. G. Glebovsky, and W. Gust, *J. Crystal Growth* **151**, 180 (1995).
11. B. B. Straumal, W. Gust, and T. Watanabe, *Mater. Sci. Forum* **294**, 411 (1999).
12. B. B. Straumal, W. Gust, and D. A. Molodov, *Interf. Sci.* **9**, 127 (1995).
13. P. Wynblatt and D. Chatain, *Mater. Sci. Eng. A* **495**, 119 (2008).
14. P. Wynblatt, D. Chatain, and Y. Pang, *J. Mater. Sci.* **41**, 7760 (2006).
15. D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739 (2009).
16. W. D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, and W. Craig Carter, *J. Mater. Sci.* **48**, 5681 (2013).
17. P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer, and M. P. Harmer, *Acta Mater.* **62**, 1 (2014).
18. G. A. Lopez, E. J. Mittemeijer, and B. B. Straumal, *Acta Mater.* **52**, 4537 (2004).
19. B. B. Straumal, B. Baretzky, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, and A. S. Sidorenko, *J. Mater. Sci.* **45**, 2057 (2010).
20. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, Yu. O. Kucheyev, and B. Baretzky, *J. Mater. Sci.* **45**, 4271 (2010).
21. S. G. Protasova, O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, P. Zięba, and B. Baretzky, *J. Mater. Sci.* **46**, 4349 (2011).
22. B. B. Straumal, O. I. Noskovich, V. N. Semenov, L. S. Shvindlerman, W. Gust, and B. Predel, *Acta Metall. Mater.* **40**, 795 (1992).
23. O. I. Noskovich, E. I. Rabkin, V. N. Semenov, B. B. Straumal, and L. S. Shvindlerman, *Acta Metall. Mater.* **39**, 3091 (1991).
24. B. B. Straumal, Y. O. Kucheev, L. I. Efron, A. L. Petelin, J. Dutta Majumdar, and I. Manna, *J. Mater. Eng. Performance* **21**, 667 (2012).
25. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalski et al., Materials Park: ASM International (1993).
26. A. B. Straumal, B. S. Bokstein, A. L. Petelin, B. B. Straumal, B. Baretzky, A. O. Rodin, and A. N. Nekrasov, *J. Mater. Sci.* **47**, 8336 (2012).