

11,07

## Фазовые переходы смачивания границ зерен в перитектических сплавах медь—кобальт

© О.А. Когтенкова<sup>1</sup>, А.Б. Страумал<sup>1,2</sup>, Н.С. Афоникова<sup>1</sup>, А.А. Мазилкин<sup>1</sup>,  
К.И. Колесникова<sup>1</sup>, Б.Б. Страумал<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

E-mail: koololga@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 23 июля 2015 г.)

Изучен переход от неполного смачивания границ зерен к полному в сплавах меди с 2.2 и 4.9 wt.% Co. Эти сплавы с перитектической фазовой диаграммой отличаются от изученных ранее систем с эвтектическим превращением тем, что слой расплава, отделяющий зерна друг от друга, не обогащен, а обеднен вторым компонентом (в данном случае кобальтом). Доля полностью смоченных границ зерен растет с повышением температуры, как и в эвтектических системах, от нуля при температуре 1098°C до примерно 80% при 1096°C. Для симметричных двойниковых границ построена температурная зависимость контактного угла с каплями расплава. Как и в эвтектических системах, контактный угол падает с ростом температуры (хотя и не до нуля — из-за крайне низкой энергии симметричных двойниковых границ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-08-00972).

### 1. Введение

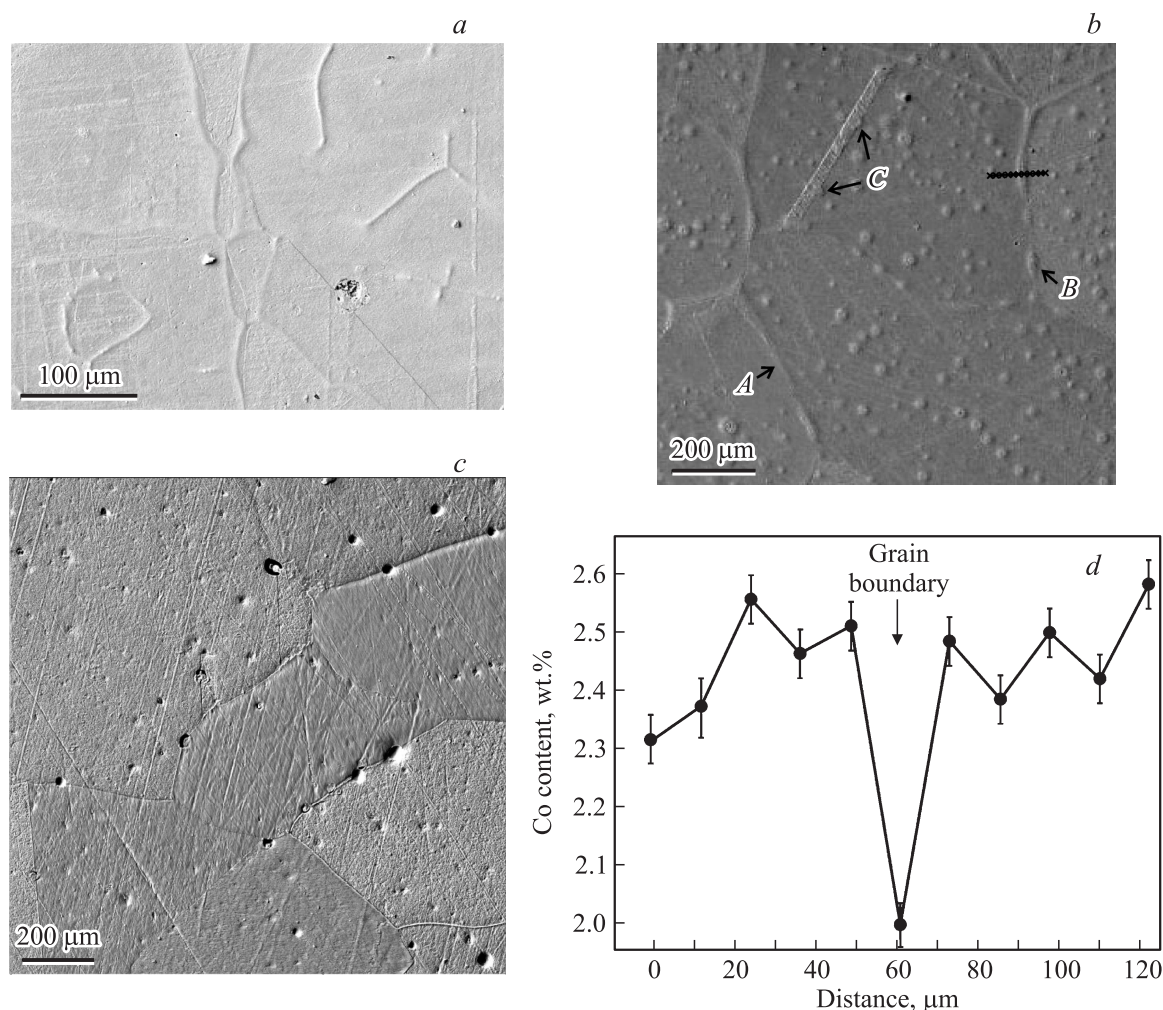
Сплавы перитектической системы Cu—Co [1,2] привлекают к себе интерес исследователей из-за своих магнитных свойств (гигантское магнитосопротивление [3]), возможности их применения в качестве катализаторов при синтезе высших спиртов [4] и необычных механических свойств [5]. Поэтому фазовая диаграмма Cu—Co в последнее время широко изучается и уточняется [[6,7], а также ссылки в этих работах]. Высокая положительная энтальпия смешения меди и кобальта приводит к некоторым интересным явлениям, например, к существованию метастабильной границы растворимости в области переохлажденного расплава [[8,9], а также ссылки в этих работах]. Здесь наблюдаются так называемые зернограничные (ЗГ) фазовые превращения; и в частности — фазовые переходы смачивания на границах зерен (ГЗ) [10–12]. Такие явления наблюдались в последнее время и в сплавах на основе кобальта [13]. Тем не менее ЗГ-переходы смачивания никогда не были изучены ранее в перитектических системах. С этой точки зрения сплавы Cu—Co в области концентрации с высоким содержанием меди являются очень привлекательными и перспективными.

ЗГ-фазовые превращения могут существенно изменять свойства поликристаллов [10,14]. Наиболее важным ЗГ-фазовым превращением является переход от неполного смачивания границ зерен второй фазой к полному [10]. Смачивающая фаза может быть либо жидкой, либо твердой [12,15]. В случае неполного смачивания контактный угол между второй фазой и ГЗ не равен нулю,  $\theta > 0^\circ$ , и смачивающая фаза образует линзовидные

частицы, разделенные „сухими“ ЗГ участками. Это происходит потому, что энтальпия ГЗ на единицу площади  $\sigma_{GB}$  ниже, чем энтальпия двух межфазных границ  $\sigma_{IV}$  ( $\sigma_{GB} < 2\sigma_{IV}$ ). В случае полного смачивания  $\sigma_{GB} > 2\sigma_{IV}$ ,  $\theta = 0^\circ$ , и слой смачивающей фазы полностью заменяет ГЗ. Переход от неполного смачивания ГЗ к полному смачиванию жидкой фазой (расплавом) при определенной температуре  $T_w$  описывается горизонтальной конодой в двухфазной области „твердый раствор+жидкость“ объемной фазовой диаграммы [11,12]. Такая конода соединяет точки на линиях солидуса и ликвидуса при температуре  $T_w$ . Эти явления зернограничного смачивания были изучены для широкого круга систем как на поликристаллах [11,12,16], так и на одиночных ГЗ в специально выращенных бикристаллах [11,15].

Поведение ползучести поликристаллических твердых растворов кобальта в меди и их поверхностное натяжение были недавно изучены под линией солидуса фазовой диаграммы Cu—Co [17,18]. Энтальпия активации ползучести чистой меди была близка к энтальпии активации объемной самодиффузии меди. Энтальпия активации ползучести твердых растворов Cu—Co была во всех случаях ниже, чем у чистой меди. Кроме того, экспериментальные точки для вязкости твердых растворов Cu—Co в координатах Аррениуса могут быть аппроксимированы двумя прямыми линиями с разрывом при определенной температуре. Такое поведение ползучести твердых растворов Cu—Co объясняется изменением свойств ГЗ в изучаемых крупнозернистых поликристаллах [17,18].

Цель настоящей работы — исследование структуры и свойств границ зерен, образующихся в результате фазовых переходов смачивания в поликристаллах в системе Cu—Co.



**Рис. 1.** Выполненные методом СЭМ-микрофотографии сплава Cu с 2.2 wt.% Co, отожженного при (a) 1096°C, (b) 1092°C и (c) 1086°C. (d) Концентрационный профиль распределения Co в направлении, перпендикулярном границе зерен (отрезок прямой с экспериментальными точками на рис. 1, b).

## 2. Методика эксперимента

Сплавы меди с 2.2 и 4.9 wt.% Co были изготовлены в виде цилиндрических слитков диаметром 10 mm с помощью вакуумной индукционной плавки из особо чистых компонентов (5N Cu, 5N Co). Для дальнейших исследований от слитков отрезались диски толщиной 0.4 mm с помощью электроискровой резки. После химического травления эти диски запаивались в кварцевые ампулы с остаточным давлением  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa для последующих отжига в температурном интервале от 1084 до 1096°C (точность поддержания температуры отжига составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ ). После отжига производилась закалка в воде.

Для металлографических исследований образцы шлифовались на наждачной бумаге, полировались на алмазной пасте зернистостью 6, 3 и 1 μm и травились в течение 5–10 s в растворе  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$  с соотношением объемных концентраций 1 : 1. Исследование методом оптической микроскопии было выполнено на

микроскопе Neophot-32. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было проведено на сканирующем микроскопе Philips XL30, оснащенный энергодисперсионным спектрометром LINK ISIS Oxford Instruments.

## 3. Результаты и обсуждение

В перитектической системе Cu–Co впервые наблюдалось полное и неполное зернограничное смачивание, когда смачивающий слой на ГЗ обеднен второй компонентой, а не обогащен, как в случае сплавов с эвтектическими превращениями [10–12,16]. На рис. 1 показано, как зернограничный фазовый переход смачивания влияет на микроструктуру поликристаллов, находящихся в двухфазной области  $L + (\alpha\text{Cu})$  в сплаве Cu с 2.2 wt.% Co. Микроструктура всех отожженных образцов представляет собой зерна твердого раствора (Cu); преимущественно по краям образцов располагаются симметричные двойниковые границы (некоторые

из них фасетированы [19]); в объеме, на границах зерен (Cu)/(Cu) и на симметричных двойниковых границах в меди имеются выделения второй фазы — твердого раствора меди в кобальте (Co). Выделения второй фазы (Co) располагаются равномерно по объему зерен (там они имеют сферическую форму) и на ГЗ. При температуре объемного солидуса  $T = 1097^\circ\text{C}$  [20] их размер составляет  $20\text{--}30\ \mu\text{m}$ , при температуре объемного сольвуса  $T = 1091^\circ\text{C}$  [20] их размер уменьшается примерно в два раза.

Как можно видеть, при температуре отжига  $1096^\circ\text{C}$  почти все границы зерен (около 80%) в сплаве покрыты тонким слоем расплава (рис. 1, *a*). При температуре  $1094^\circ\text{C}$  (рис. 1, *b*) количество полностью смоченных границ значительно ниже, в то время как при температуре  $1086^\circ\text{C}$  полностью смоченных границ не наблюдается (рис. 1, *c*). На рис. 1, *b* представлены полностью смоченные (отмечены символом *A*) и частично смоченные (отмечены символом *B*) ГЗ, а также симметричная двойниковая граница (отмечена символом *C*) с выделениями второй фазы по границе. На рис. 1, *d* приведен концентрационный профиль распределения кобальта перпендикулярно границе зерен (отрезок прямой с экспериментальными точками на рис. 1, *b*). На этом участке положению границы зерен (Cu)/(Cu) соответствует минимальная концентрация кобальта. Это, как уже отмечалось, связано с перитектическим превращением в этой области диаграммы, и смачивающая фаза (расплав) содержит меньше кобальта, чем твердый раствор на основе меди.

Температурная зависимость доли полностью смоченных границ приведена на рис. 2. Увеличение доли полностью смоченных границ (от 0 до 80%) наблюдается в температурном интервале от  $1086$  до  $1096^\circ\text{C}$ . Таким образом, фазовый переход смачивания в системе Cu–Co происходит в температурном интервале от  $1086$  до  $1096^\circ\text{C}$ . Различия в температурах перехода от неполного смачивания к полному связаны с различиями в величинах энергии границ зерен  $\sigma_{\text{ГВ}}$  и

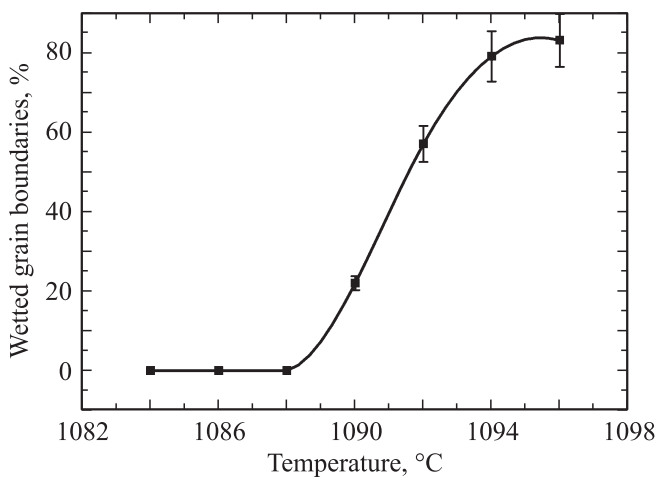


Рис. 2. Температурная зависимость доли полностью смоченных границ зерен в сплаве Cu с 2.2 wt.% Co.

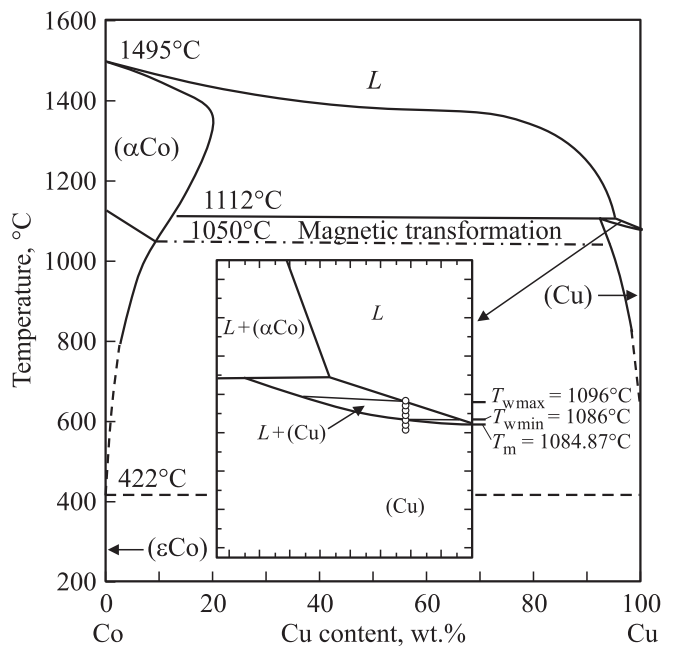
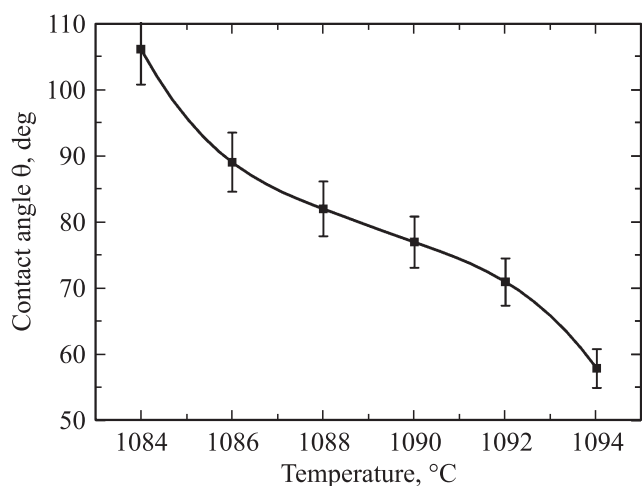


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Cu–Co с линиями объемных фазовых переходов [20], конодами фазового перехода смачивания при  $T_{w\text{max}} = 1096^\circ\text{C}$  и  $T_{w\text{min}} = 1086^\circ\text{C}$ . На вставке кружками обозначены экспериментальные точки,  $T_m$  — температура плавления меди.

межфазных границ  $\sigma_{\text{ГВ}}$ , которые определяются углом разориентации [10,22]. По полученным данным были построены коноды фазового перехода смачивания при  $T_{w\text{max}} = 1096^\circ\text{C}$  и  $T_{w\text{min}} = 1086^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии в области  $L + (\text{Cu})$ ) на объемной фазовой диаграмме Cu–Co (рис. 3).

В настоящей работе мы показали, что в полученных структурах частицы второй фазы образуются не только в объеме и по ГЗ, но и на симметричных двойниковых границах (на рис. 1, *b* они отмечены символом *C*). Изучаемые образцы являются поликристаллами, в которых зерна ориентированы случайным образом. Поэтому ГЗ в материале обладают различными энергиями [22]. Об этом свидетельствует и разница в температурах перехода от неполного смачивания к полному (рис. 2, 3) [10]. Двойниковые границы обладают тем преимуществом, что их можно легко идентифицировать без использования локального анализа ориентации с помощью дифракции обратно-рассеянных электронов. Дело в том, что симметричные двойниковые границы образуют характерные пары — т.н. двойниковые пластины (см. рис. 1, *b*, указаны символом *C*) [19]. На конце таких пластин расположена фасетка асимметричной двойниковой границы (так называемая фасетка  $9R$  [19]). Симметричные двойниковые границы можно легко найти во всех отожженных нами образцах. Это позволило провести на поликристаллах измерения, для которых обычно нужно выращивать бикристаллы с одиночными границами [10,16]. На рис. 4 представлена температурная зависимость контактного угла  $\theta$  между частицами (Co)



**Рис. 4.** Температурная зависимость контактного угла между частицами (Co) и симметричными двойниковыми границами.

и симметричными двойниковыми границами. С ростом температуры контактный угол  $\theta$  уменьшается от 106 до 58°. Иными словами, на симметричных двойниковых границах контактный угол хотя и падает с повышением температуры, однако не достигает нуля. Это объясняется тем обстоятельством, что симметричные двойниковые границы обладают исключительно низкой энергией  $\sigma_{GB}$  [19].

Ранее было обнаружено, что если вторая фаза, смачивающая границы зерен, — твердая, а не жидкая, то доля смоченных границ может повышаться не с ростом, а с понижением температуры [21,23]. Соответственно и контактный угол понижается не с ростом, а с понижением температуры. Это связано с тем, что энергия межфазных границ (если вторая фаза — твердая) может падать с ростом температуры медленнее, чем энергия границы зерен. Априори было непонятно, будет ли наблюдаться похожее явление и в том, случае, когда мы имеем дело с жидкой смачивающей фазой, которая не обогащена, а обеднена вторым компонентом. Мы увидели, что, по крайней мере в случае сплавов медь–кобальт, этого не наблюдается, и доля полностью смоченных границ, а также контактный угол, ведут себя так же, как и для расплава, обогащенного вторым компонентом.

#### 4. Заключение

В работе впервые изучен переход от неполного смачивания границ зерен к полному в сплавах с перитектической фазовой диаграммой на примере системы медь–кобальт. Эти сплавы отличаются от изученных ранее систем с эвтектическим превращением тем, что слой расплава, отделяющий зерна друг от друга, не обогащен, а обеднен вторым компонентом (в данном случае кобальтом). Доля полностью смоченных границ растет с повышением температуры, как и в эвтектических системах, от нуля при температуре 1086°С до примерно

80% при 1096°С. В число 20% границ, оставшихся неполностью смоченными, входят как симметричные двойниковые границы так и другие ГЗ с низкой энергией, по всей видимости — малоугловые. Поскольку во всех изученных образцах присутствовали симметричные двойниковые границы, нам удалось построить для них температурную зависимость контактного угла с каплями расплава. Как и в эвтектических системах, контактный угол падает с ростом температуры (хотя и не до нуля — из-за крайне низкой энергии симметричных двойниковых границ).

#### Список литературы

- [1] T. Nishizawa, K. Ishida. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. **5**, 161 (1984).
- [2] Y. Nakagawa. *Acta Met.* **6**, 704 (1958).
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn. *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [4] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann. *Catalysis Rev.* **35**, 1 (1993).
- [5] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, R.Z. Valiev. *Mater. Trans.* **53**, 63 (2012).
- [6] M.A. Turchanin, P.G. Agraval. *Powder Metall. Ceram.* **46**, 77 (2007).
- [7] M. Palumbo, S. Curiotto, L. Battezzati. *Calphad*. **30**, 171 (2006).
- [8] B. Schwarz, N. Mattern, O. Shuleshova, J. Eckert. *Intermetallics* **32**, 250 (2013).
- [9] S. Curiotto, R. Greco, N.H. Pryds, E. Johnson, L. Battezzati. *Fluid Phase Equil.* **256**, 132 (2007).
- [10] B.B. Straumal, W. Gust, D.A. Molodov. *Interface Sci.* **3**, 127 (1995).
- [11] B. Straumal, W. Gust. *Mater. Sci. Forum* **207**, 59 (1996).
- [12] B. Straumal, W. Gust, T. Watanabe. *Mater. Sci. Forum* **294**, 411 (1999).
- [13] S. Curiotto, D. Chatain. *Scripta Mater.* **60**, 40 (2009).
- [14] T.R. Bieler, R. Barabash, D. Spearot, J. Luo, S. Dillon. *Met. Mater. Trans A* **43**, 3515 (2012).
- [15] V.N. Semenov, B.B. Straumal, V.G. Glebovsky, W. Gust. *J. Crystal Growth* **151**, 180 (1995).
- [16] B.B. Straumal, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, A.S. Sidorenko. *J. Mater. Sci.* **45**, 2057 (2010).
- [17] S.N. Zhevnenko, E.I. Gershman. *J. Alloys Comp.* **536**, S554 (2012).
- [18] S.N. Zhevnenko. *Met. Mater. Trans. A* **44**, 2533 (2013).
- [19] B.B. Straumal, S.A. Polyakov, E.J. Mittemeijer. *Acta Mater.* **54**, 167 (2006).
- [20] *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. T.B. Massalski 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH (1990). 760 p.
- [21] B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna. *Acta Mater.* **56**, 6123 (2008).
- [22] B.B. Straumal, L.M. Klinger, L.S. Shvindlerman. *Acta Met.* **32**, 1355 (1984).
- [23] B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, Yu.O. Kucheyev, B. Baretzky. *J. Mater. Sci.* **45**, 4271 (2010).