

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СМАЧИВАНИЯ НА ГРАНИЦАХ ЗЁРЕН

Б.Б.СТРАУМАЛ, д-р физ.-мат. наук

Институт физики твёрдого тела РАН

GRAIN BOUNDARY WETTING PHASE TRANSITIONS  
B.B.Straumal

*Institute of Solid State Physics RAS*

One of the important recent technological trends in the advanced materials is the application of micro- and nanocrystalline materials. The properties of such materials depend crucially on the behavior and parameters of interphase and intercrystalline (grain) boundaries. In the last decade the grain boundary phase transformations were discovered and their investigation began. In this paper the grain boundary wetting phase transitions and their technological applications are described.

С тех пор как Д.К.Чернов в 1868 г. обнаружил фазовые превращения в железе и объяснил их влияние на свойства сталей, фазовые диаграммы заняли центральное место в металловедении 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 зёрен. Это связано в первую очередь со:

- стремительным уменьшением размеров элементов в электронной технике;
- широким применением ионно-имплантированных слоёв и специальных покрытий, имеющих нанокристаллические размеры зёрен, для создания принципиально новых конструкционных материалов, сочетающих высокие механические свойства недорогого материала матрицы с уникальными свойствами поверхностных слоёв, как, например: высокая коррозионная стойкость, твёрдость, 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 зёрен) 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 зёрен ( $\Gamma$ З) и начато их подробное исследование. Было, в частности, впервые показано, что фазовые переходы на  $\Gamma$ З (смачивания, предплавления и предсмачивания)

приводят к резкому изменению таких характеристик  $\Gamma$ З, как: диффузионная проницаемость; поверхностная энергия; удельное электросопротивление; прочность; подвижность; зернограницкая адсорбция; склонность к недиффузионному проникновению второй фазы.

Таким образом, фазовые переходы на внутренних границах раздела резко изменяют свойства поликристаллов, в особенности в области размеров зёрен от 1 до 1000 нм. В результате фазовых переходов на традиционных объёмных фазовых диаграммах появляются новые линии, описывающие свойства поликристаллов с границами раздела. При описании свойств нанокристаллических материалов такие зернограницевые линии нельзя более игнорировать. Так, например, в литературе часто можно встретить утверждения, что из-за сильной неравновесности для наноматериалов не годятся традиционные фазовые диаграммы. Как оказалось, дело подчас связано с существованием именно **равновесных** линий зернограницых фазовых переходов, которые несущественно влияют на крупнокристаллические материалы, но критически важны для нанокристаллических. Зная, где расположены линии зернограницых фазовых переходов на объёмных фазовых диаграммах, можно разрабатывать режимы термической обработки материалов с микро- и нанокристаллическим размером зёрен, целенаправленно изменения и задавая их свойства.

## Фазовые переходы смачивания

Лишь сравнительно недавно стало ясно, что переход от неполного (контактный угол  $\theta > 0$ ) к полному ( $\theta = 0$ ) смачиванию твёрдой подложки жидкостью представляет собой обычный фазовый переход (фазовый переход смачивания). После того как Кан теоретически предсказал возможность фазовых переходов смачивания [1], их изучение (главным образом это относится к твёрдым подложкам и смесям жидкостей) привлекало пристальное внимание как теоретиков, так и экспериментаторов [2–4]. Для жидкостей на поверхностях твёрдого тела был обнаружен, в частности, гистерезис, свойственный фазовым переходам I рода, и измерены значения скачка производной поверхностной энергии [5, 6]. Экспериментальных данных о явлениях смачивания на внутренних границах раздела в твёрдых телах ( $\Gamma$ З и фаз) значительно меньше [7]. Существенное отличие состоит в том, что при смачи-

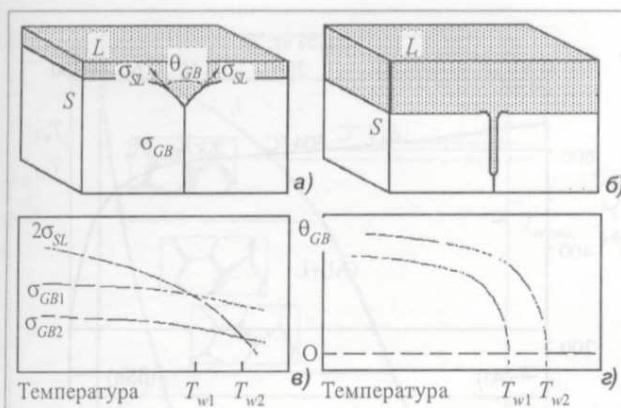


Рис. 1. а – бикристалл в контакте с жидкой фазой при  $T_c < T_w$  (граница зёрен смочена неполностью; контактный угол  $\theta > 0$ ); б – граница зёрен смочена полностью:  $T_c > T_w$ ,  $\theta = 0$ ; в – схема температурных зависимостей  $2\sigma_{SL}(T)$ ,  $\sigma_{GB1}(T)$  и  $\sigma_{GB2}(T)$  (пересекаются между собой при температурах  $T_{w1}$  и  $T_{w2}$  зернограничного фазового перехода смачивания); г – схема температурных зависимостей контактного угла  $\theta$  (соответствуют кривым на рис. 1, в)

вании внешней поверхности в равновесии находятся три фазы: твёрдая, жидккая и газообразная, или твёрдая и две жидких. При смачивании ГЗ в контакте между собой находятся только две фазы: жидккая и твёрдая, содержащая ГЗ (рис. 1). Поэтому контактный угол  $\theta_{GB}$  в месте выхода ГЗ на поверхность раздела твёрдой и жидкой фаз определяется тоже только двумя значениями поверхностных энергий (энергией границы зёрен  $\sigma_{GB}$  и энергией межфазной границы раздела твёрдой и жидкой фаз  $\sigma_{SL}$ ), а не тремя, как в обычных экспериментах (рис. 1, а):  $\sigma_{GB} = 2\sigma_{SL} \cos(\theta_{GB}/2)$ .

Что же представляет собой зернограничный фазовый переход смачивания (ЗФПС)? Рассмотрим контакт между бикристаллом и жидкой фазой  $L$  (см. рис. 1). Если энергия  $\sigma_{GB}$  границы зёрен меньше энергии двух межфазных границ раздела твёрдой и жидкой фаз  $2\sigma_{SL}$ , то ГЗ не полностью смочена жидкой фазой, и контактный угол  $\theta_{GB} > 0$  (рис. 1, а). Если энергия ГЗ больше  $2\sigma_{SL}$ , то ГЗ полностью смочена жидкой фазой, и контактный угол  $\theta$  равен нулю (рис. 1, б). В этом случае ГЗ не может существовать в равновесии с жидкой фазой и должна исчезнуть путём замены на прослойку жидкой фазы.

В ряде систем переход от неполного смачивания ГЗ жидкой фазой к полному может происходить при изменении температуры. Рассмотрим показанную на рис. 1, в схему зависимостей энергий  $\sigma_{GB}$  и  $\sigma_{SL}$  от температуры. Если температурные зависимости  $2\sigma_{SL}(T)$  и  $\sigma_{GB}(T)$  пересекаются, то при температуре их

пересечения  $T_w$  происходит ЗФПС. В этом случае контактный угол  $\theta_{GB}$  в месте выхода ГЗ на поверхность раздела твёрдой и жидкой фаз постепенно уменьшается по мере повышения температуры и становится равным нулю при температуре фазового перехода смачивания  $T_w$  (рис. 1, г). При температурах выше  $T_w$  контактный угол остаётся равным нулю. На объёмной фазовой диаграмме при этом появляется ещё одна линия, но не обычная линия объёмного фазового перехода, а «зернограничная». Это – горизонтальная линия (конода) ЗФПС при температуре  $T_w$  в двухфазной области  $S+L$  на диаграмме, в которой находятся в равновесии твёрдая и жидкая фазы. Смысл этой линии состоит в том, что выше неё ГЗ не может существовать в равновесии с жидкой фазой и должна исчезнуть. Такое «исчезновение» ГЗ при температуре  $T_w$  и есть ЗФПС. Жидкая фаза выше  $T_w$  должна образовать слой, разделяющий отдельные твёрдые кристаллиты друг от друга. Уменьшение контактного угла при температуре до нуля впервые наблюдалось на двухфазных поликристаллах, например, в системах Zn–Sn [8] и Al–Sn [8–10].

Однако данные, полученные на поликристаллах, нельзя использовать для корректного описания ЗФПС. Это связано с тем, что, во-первых, ГЗ в поликристаллических образцах направлены под разными углами к поверхности шлифа, что не позволяет точно измерить контактный угол  $\theta_{GB}$ . Во-вторых, в таких экспериментах можно получить лишь значения  $\theta_{GB}$ , усреднённые по множеству границ в поликристалле. Однако при усреднении  $\theta_{GB}$  по многим границам важные особенности ЗФПС «смазываются», поскольку свойства ГЗ очень сильно зависят от их кристаллографических параметров. Следовательно,  $\theta$  необходимо измерять на индивидуальных границах в бикристаллах. Только в этом случае ГЗ будет расположена перпендикулярно плоскости шлифа, а кристаллографические параметры границы могут быть намеренно заданы при выращивании бикристалла.

Если две ГЗ имеют разные энергии, то фазовый переход смачивания будет наступать при разных температурах: чем выше энергия границы  $\sigma_{GB}$ , тем при более низкой температуре  $T_w$  будет лежать точка пересечения температурных зависимостей  $2\sigma_{SL}(T)$  и  $\sigma_{GB}(T)$  (см. рис. 1, в). На рис. 1, г схематически показаны температурные зависимости контактного угла для двух ГЗ с разной энергией. Таким образом, в двухфазной области  $S+L$  на объёмной фазовой диаграмме должно существовать целое семейство линий ЗФПС для ГЗ с разной энергией. Следовательно, измерять  $T_w$  в поликристаллах некорректно. Для построения конод ЗФПС на объёмных фазовых диаграммах необходимо использовать бикристаллы с ГЗ, имеющими разную энергию  $\sigma_{GB}$ .

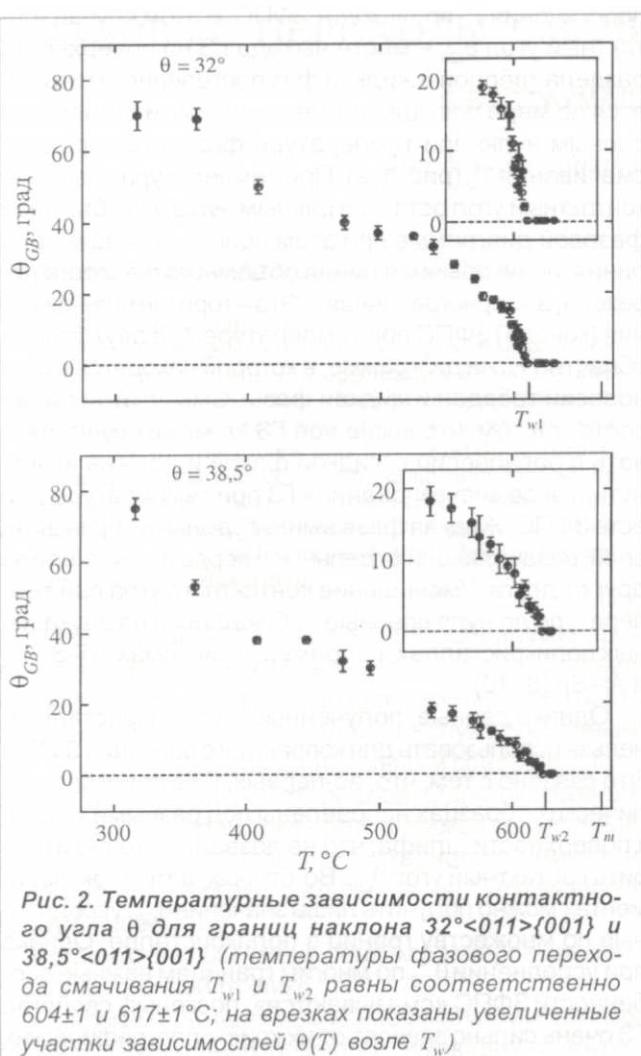


Рис. 2. Температурные зависимости контактного угла  $\theta$  для границ наклона  $32^\circ <011>\{001\}$  и  $38,5^\circ <011>\{001\}$  (температуры фазового перехода смачивания  $T_{w1}$  и  $T_{w2}$  равны соответственно  $604 \pm 1$  и  $617 \pm 1^\circ\text{C}$ ; на врезках показаны увеличенные участки зависимостей  $\theta(T)$  возле  $T_w$ )

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

Зернограничные фазовые переходы смачивания исследовались нами на бикристаллах алюминия, цинка и меди в системах Al–Sn, Zn–Sn и Cu–In [11–14]. Эти системы были избраны, во-первых, поскольку мы располагали возможностью выращивать бикристаллы алюминия и меди с заданными параметрами индиви-

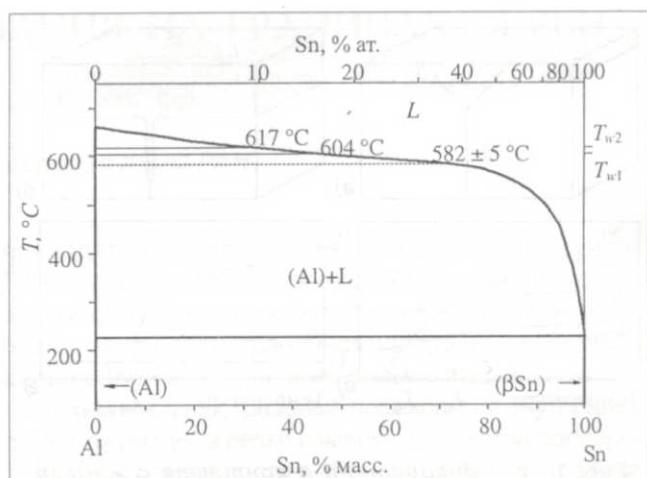
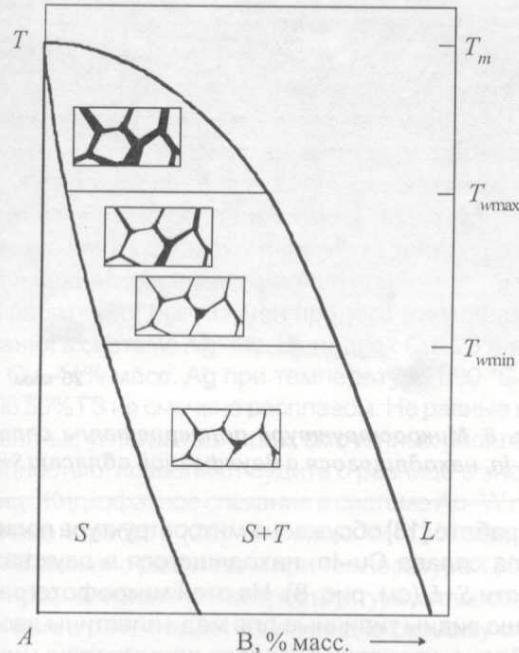


Рис. 3. Фазовая диаграмма Al–Sn с линиями объёмных фазовых переходов (жирные линии) и двумя конодами фазового перехода смачивания при  $604$  и  $617^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии); конода при минимально возможной температуре перехода смачивания  $T_{w\min} = 582 \pm 5^\circ\text{C}$  (тонкая пунктирная линия)

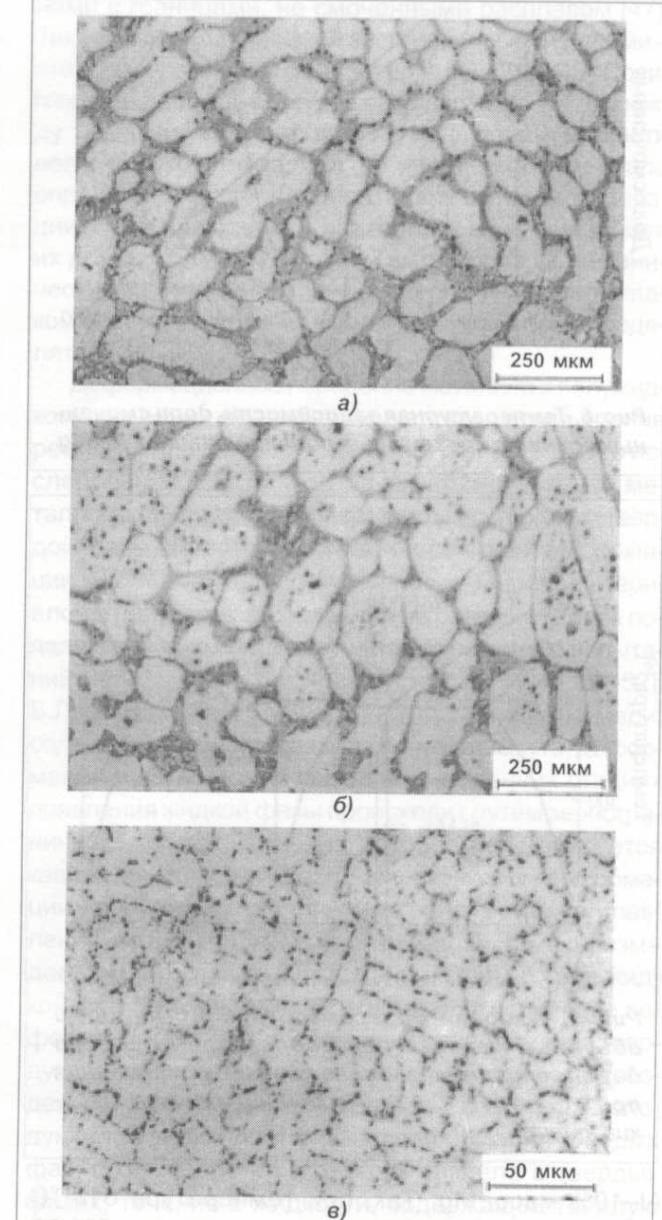
дуальных ГЭ, и, во-вторых, поскольку существовали экспериментальные свидетельства возможности ЗФПС в этих системах. Для последующих измерений были выбраны две симметричные границы наклона  $<011>\{001\}$ : одна с низкой энергией и углом разориентации  $\theta = 38,5^\circ$ , близким к разориентации совпадения  $\Sigma 9$ , а другая – с высокой энергией и углом разориентации  $\theta = 32^\circ$ . Энергии этих границ отличаются друг от друга примерно на 30% [15]. В интервале от  $\sigma_{GB1}$  до  $\sigma_{GB2}$  по данным [15] лежат энергии большинства ГЭ. На рис. 2 приведены температурные зависимости контактного угла  $\theta_{GB}$  для обеих изученных границ. Обе кривые  $\theta_{GB}(T)$  – выпуклые 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  $T_{w2} = 617 \pm 1^\circ\text{C}$  для границы  $\theta = 38,5^\circ$  с более низкой энергией. На рис. 3 приведена объёмная фазовая диаграмма Al–Sn. Объёмные фазовые переходы обозначены на ней жирными линиями. В двухфазной области, где находятся в равновесии твёрдый Al и расплав Sn(Al), проведены две коноды фазового перехода смачивания для двух изученных нами границ при  $604$  и  $617^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии). Кроме того, тонкой пунктирной линией показана конода при минимально возможной температуре перехода смачивания  $T_{w\min} = 582 \pm 5^\circ\text{C}$ . Эта температура получается, если воспользоваться данными по энергии ГЭ в алюминии [15] для изученных нами границ и предположить, что  $T_w$  линейно падает с ростом энергии ГЭ.



**Рис. 4.** Схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных фазовых переходов и зернограничных переходов смачивания, а также микроструктуры двухфазных  $S+L$  поликристаллов

#### Влияние фазового перехода смачивания на микроструктуру поликристаллов

На рис. 4 приведена схематическая фазовая диаграмма с линиями объемных и зернограничных фазовых переходов. Утолщёнными линиями на ней показаны границы однофазных областей, где в равновесии существует только твёрдая  $S$  или только жидккая  $L$  фаза, а также двухфазная область  $S+L$ , где обе объемные фазы могут существовать. Тонкими линиями в области  $S+L$  изображены коноды при минимально возможной  $T_{w\min}$  и условно-максимальной  $T_{w\max}$  температурах перехода смачивания для высокоугловых ГЗ. Они разбивают область  $S+L$  на три части. На врезках схематически показана микроструктура двухфазных  $S+L$  поликристаллов в трёх областях. Ниже температуры  $T_{w\min}$  жидкая фаза в поликристалле локализована в виде включений, контактные углы на всех ГЗ больше нуля и в поликристалле нет ГЗ, смоченных расплавом. Выше температуры  $T_{w\min}$  появляются ГЗ, полностью смоченные расплавом. При дальнейшем повышении температуры доля таких границ растёт (см. схему микроструктур между  $T_{w\min}$  и  $T_{w\max}$ ). Выше условно-максимальной температуры фазового перехода смачивания  $T_{w\max}$  все высокоугловые ГЗ в поликристалле смочены расплавом. Это означает, что выше  $T_{w\max}$  границы зёрен не могут существовать в равновесии с расплавом и должны исчезнуть. Они заменяются слоем жидкой фазы, изолированные зёरна плавают в «море» расплава и не могут контактировать друг с другом. Конечно, если энергия ГЗ достаточно мала (малоугловые границы с малым  $\theta$ ), то полное смачивание не наступит для них и выше  $T_{w\max}$ .



**Рис. 5.** Микроструктура поликристаллов сплавов Al-10% масс. Mg, находящихся в двухфазной области  $S+L$ : а – 610 °C, все границы зёрен смочены расплавом; б – 581 °C, часть границ зёрен смочена, часть – не смочена; в – 490 °C, в поликристалле нет смоченных границ

На рис. 5 показано для системы Al-Mg, как влияет ЗФПС на микроструктуру поликристаллов, находящихся в двухфазной области  $S+L$ , на примере сплавов

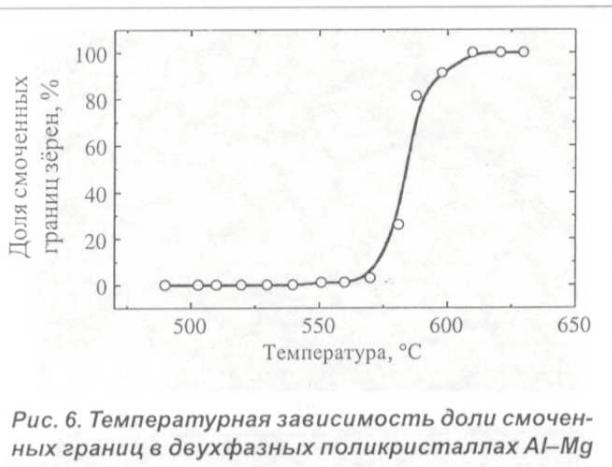


Рис. 6. Температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al–Mg



Рис. 7. Фазовая диаграмма Al–Mg с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии) и двумя конодами фазового перехода смачивания при  $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$  и  $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии)

Al–10% масс. Mg. Так, при температуре  $610^\circ\text{C}$  (рис. 5, а) все ГЗ смочены расплавом, при  $581^\circ\text{C}$  (рис. 5, б) часть ГЗ смочена, часть – не смочена, а при  $490^\circ\text{C}$  (рис. 5, в) в поликристалле нет смоченных границ. На рис. 6 показана температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al–10% масс. Mg. Из этой температурной зависимости видно, что ниже  $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$  в поликристаллах совсем нет ГЗ, смоченных расплавом. В интервале между  $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$  и  $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$  доля смоченных ГЗ постепенно растёт с увеличением температуры, а выше  $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$  все границы смочены. Это позволило построить на объемной фазовой диаграмме Al–Mg (рис. 7) коноды фазового перехода смачивания при  $T_{w\max} = 610^\circ\text{C}$  и  $T_{w\min} = 540^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии).

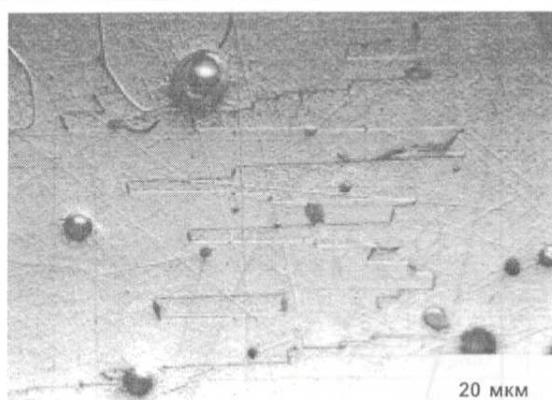


Рис. 8. Микроструктура поликристалла сплава Cu–In, находящегося в двухфазной области  $S+L$

В работе [13] обсуждена микроструктура поликристалла сплава Cu–In, находящегося в двухфазной области  $S+L$  (см. рис. 8). На этой микрофотографии хорошо видны типичные для меди пластины двойников. Видно, что капли расплава локализованы на концах двойниковых пластин, смачивая несимметричные границы двойника. Они имеют большую энергию по сравнению с симметричными двойниковыми границами. Симметричные двойниковые границы в микроструктуре (см. рисунок) расплавом не смочены. Таким образом, поликристалл находится в двухфазной области  $S+L$  между линиями  $T_{w\min}$  и  $T_{w\max}$  ЗФПС.

#### Жидкофазное спекание металлических сплавов

Технология жидкофазного спекания чрезвычайно широко распространена в порошковой металлургии [16–31]. Присутствие небольшого количества жидкой фазы позволяет существенно ускорить процесс спекания и понизить его температуру. Важно отметить, что морфология твёрдофазного скелета и распределение жидкой фазы существенно влияют как на процесс жидкофазного спекания, так и на получающуюся микроструктуру, а значит, и на свойства спечённых материалов. Опираясь на изложенные соображения о ЗФПС, можно утверждать, что наилучших результатов при жидкофазном спекании можно добиться, если все высокоглавые ГЗ смочены расплавом. И наоборот, анализ многочисленных публикаций по жидкофазному спеканию позволяет построить линии ЗФПС на многих объемных фазовых диаграммах.

Система W–Ni является одной из важнейших систем, где применяется жидкофазное спекание [16–18, 32]. Однако, кроме ЗФПС в двухфазной области фазовой диаграммы  $S+L$ , в этой системе наблюдаются и другие зернограничные фазовые переходы, поэтому

она более подробно обсуждается в монографии [33]. Там же приведена и полная фазовая диаграмма W–Ni со всеми зернограницыми фазовыми переходами. То же относится и к системам W–Cu и Mo–Ni, где наряду с жидкокристаллическим спеканием («управляемым» ЗФПС) используется и так называемое активированное спекание. Оно происходит без участия жидкой фазы, и для его объяснения необходимо иметь представления о зернограниценных фазовых переходах твёрдофазного «смачивания» и предсмачивания [33].

В работе [25] был изучен процесс жидкокристаллического спекания в системе Ag–Cu. В сплавах Cu–23% масс. Ag и Cu–44% масс. Ag при температуре 800 °C примерно 50% ГЗ не смочено расплавом. Не равные нулю контактные углы на границах, смоченных расплавом неполностью, позволяют судить о разнице в энергии границ. Жидкокристаллическое спекание в системе Au–W представлено в работе [26]. В сплаве W–13% масс. Au 90% ГЗ смочено расплавом при температуре 1352 °C. Если проанализировать микроструктуры сплавов, приведённые в работах [27, 28] по жидкокристаллическому спеканию в системе Co–Cu, то видно, что уже при 1200 °C количество границ зерён Co/Co, смоченных расплавом, достигает 95–100%. Жидкокристаллическому спеканию в системе Fe–Cu посвящены работы [17, 28–31]. Анализ микроструктур сплавов показывает, что температура  $T_{wmax}$ , выше которой смочены все ГЗ, лежит в системе Fe–Cu между 1250 и 1300 °C. В системе Mo–Cu температура  $T_{wmax}$ , определённая по данным о жидкокристаллическом спекании [17], совпадает с температурой плавления меди: выше все ГЗ смочены расплавом.

#### Влияние фазового перехода смачивания на деформационное поведение металлов в полужидком состоянии

Механическая обработка металлических сплавов в полужидком состоянии широко используется в технике [34–53], например, сплавов на основе алюминия [34–37, 48], олова [38, 39], цинка [40], меди [41]. Она нашла применение для деформации ионных кристаллов [42, 43], керамики [44] и даже для описания поведения частично оттаявших мерзлых грунтов [45, 46]. Сплавы с равноосными зёренами обладают в полужидком состоянии значительно меньшим сопротивлением пластическому течению, чем сплавы с дендритной микроструктурой [37, 39]. Основой технологии обработки металлических сплавов в полужидком состоянии является их двойственное (тиксотропное) поведение: они одновременно обладают свойствами как твёрдых, так и жидких (в особенности при сдвиговой деформации) материалов. В настоящее время считается общепринятым, что за «твердые» свойства таких сплавов отвечает жёсткий скелет, образованный зёр-

нами с границами, не смоченными расплавом [47]. Такие ГЗ обладают низкой энергией (иными словами – это малоугловые или специальные границы) [49]. Сдвиговая деформация должна разрушать эти связи между зёренами, что приводит к уменьшению вязкости полужидкого сплава. Общее поведение материала определяется конкуренцией процессов дезагломерации зёрен при сдвиге и повторного «приваривания» их друг к другу [35, 37, 39]. Таким образом, механические свойства металлических сплавов в полужидком состоянии должны в значительной мере определяться ЗФПС.

Деформационное поведение металлов в полужидком состоянии подробно изучалось с точки зрения реологии пластического течения [36, 39, 50]. Эти исследования показали, что вязкость полужидких металлов зависит от объёмной доли и морфологии твёрдой 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 [34, 41, 51, 52]. Б.Л. Вандрагер и Г.М. Фарр [41] показали, что в меди, содержащей жидкую fazу на основе висмута, деформация в полужидком состоянии на ранних стадиях появления жидкой фазы происходит путём зернограницевого 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 твёрдую и жидкую фазы. Их деформацию можно подразделить (с феноменологической точки зрения) на следующие этапы: пластическая деформация твёрдых фаз; скольжение по границам раздела в твёрдых фазах; течение в жидкости, содержащей твёрдую fazу; жидкое течение [50].

При испытании на сжатие материала, содержащего одновременно твёрдую и жидкую fazы, жидкость очень быстро выдавливается из него [41]. Поэтому деформационное поведение, связанное с течением жидкости, очень трудно изучать в экспериментах в условиях сжатия. В работе [34] были проведены испытания на сдвиг в широком интервале температур от 480 до 620 °C (включая температуры выше и ниже температуры солидуса для сплавов), чтобы изучить деформационное поведение в полужидком состоянии на ранних стадиях плавления двухфазного материала. Г.М. Фарр с сотрудниками [53] показали, что жидкость фаза существенно влияет на ползучесть сплавов, если существенная доля ГЗ (выше 70%) смочена

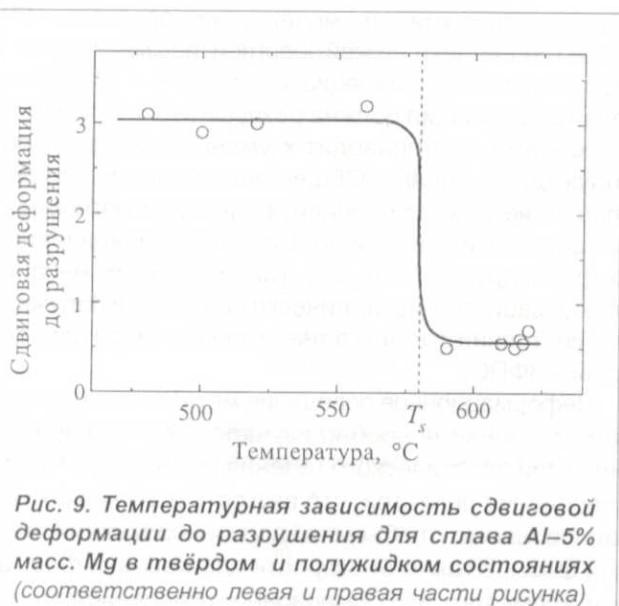


Рис. 9. Температурная зависимость сдвиговой деформации до разрушения для сплава Al-5% масс. Mg в твёрдом и полужидком состояниях (соответственно левая и правая части рисунка)

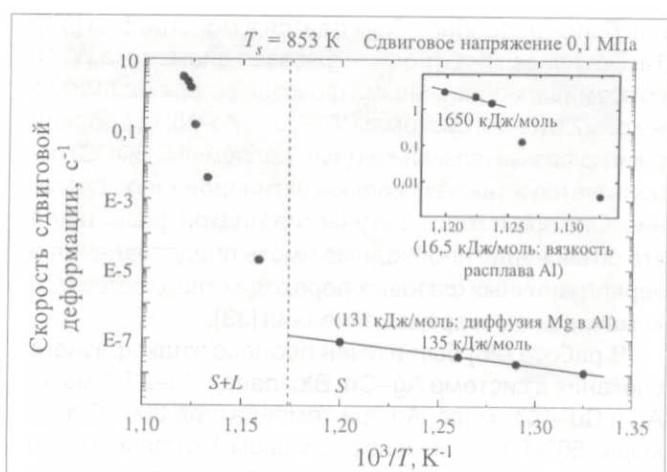


Рис. 10. Температурная зависимость скорости сдвиговой деформации до разрушения для сплава Al-5% масс. Mg в твёрдом и полужидком состояниях (соответственно правая и левая части рисунка)

жидкой фазой. Это означает, что объёмная доля жидкой фазы является важным фактором в деформационном поведении материалов, находящихся в полужидком состоянии. Аналогичная тенденция наблюдалась в сплавах, содержащих твёрдую и жидкую фазы, при затвердевании [41]. Однако деформация материалов в полужидком состоянии очень сложна, и её нельзя описать только с помощью объёмной доли жидкой фазы. В работе [34] изучался чистый сдвиг в сплавах Al-5% масс. Mg. Этот метод позволяет избежать выдавливания жидкой фазы из образца. Сдвиговая деформация до разрушения резко падает при температуре солидуса (рис. 9). Величина сдвиговой деформации до разрушения в смеси твёрдой и жидкой фаз примерно в 6 раз ниже, чем в твёрдом растворе.

Используя микрофотографии структур поликристаллов в полужидком состоянии [34] в дополнение к собственным экспериментам (рис. 6), мы построили температурную зависимость доли ГЗ, смоченных расплавом. Анализ этой зависимости показывает, что в сплаве Al-5% масс. Mg происходит ЗФПС. Доля полностью смоченных границ увеличивается с ростом температуры, а выше  $T_{w\max} = 619$  °C все большеугловые ГЗ в поликристалле полностью смочены. Постепенное изменение доли смоченных ГЗ с изменением температуры сильно влияет на механизм деформации. На рис. 10 показана температурная зависимость скорости сдвиговой деформации (ССД), рассчитанная по данным [34]. В твёрдом растворе ССД увеличивается с ростом температуры не слишком сильно. Энергия активации этого процесса (135 кДж/моль) очень близка к энергии активации диффузии магния в алюминии

(131 кДж/моль). При переходе в двухфазную область и появлении жидкой фазы ССД резко возрастает. Вблизи температуры  $T_{w\max}$  расчётное значение энергии активации составляет 1650 кДж/моль. Иными словами, она в 10 раз выше энергии активации вязкого течения расплавленного алюминия. Это означает, что в двухфазной области, в которой в материале присутствуют твёрдая и жидкая фазы, одновременно работают несколько термоактивированных механизмов деформации. Поскольку с повышением температуры увеличивается доля смоченных ГЗ, структура твёрдого скелета в двухфазном материале постоянно изменяется, он становится более разорванным с повышением температуры. Это означает, что при увеличении температуры сдвиговая деформация облегчается из-за роста доли смоченных границ. Этот процесс облегчает сдвиговую деформацию, вызванную термической активацией. Поэтому кажущаяся энергия активации процесса сдвиговой деформации так высока.

Таким образом, свойства многих металлических сплавов в полужидком состоянии в значительной мере определяются ЗФПС. Следовательно, знание линий фазовых переходов смачивания на объёмных фазовых диаграммах серьёзно облегчит разработку новых материалов для использования в полужидком состоянии (сварка, пайка, спекание, механическая обработка, тиксотропия и т.д.).

Автор благодарен РФФИ (проект 04-03-32800), НАТО (проект PST.CLG.979375), INTAS (проект 03-51-3779), Миннауки и образования РФ (проект RUS 04/014) за поддержку данных исследований.

**Литература**

1. Cahn J.W. Wetting transitions on surface // *J.Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. P. 3667–3679.
2. 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.
3. Де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика // УФН. 1987. Т. 151. № 4. 619–681.
4. Jasnov D. Phase transitions on surfaces // *Rep. Prog. Phys.* 1984. Vol. 47. № 8. P. 1059–1070.
5. Kellay H., Bonn D., Meunier J. Prewetting in a binary liquid mixture // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 71. № 16. P. 2607–2610.
6. Schmidt J.W., Moldover M.R. First-order wetting transition at a liquid-vapor interface // *J.Chem. Phys.* 1983. Vol. 79. № 1. P. 379–387.
7. Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Grain boundaries: Phase transitions and critical phenomena // *Int. J.Mod. Phys. B*. 1991. Vol. 5. № 19. P. 2989–3028.
8. Ikeuye K.K., Smith C.S. Studies of interface energies in some aluminium and copper alloys // *Trans. Am. Inst. Met. Engrs.* 1949. Vol. 185. № 10. P. 762–768.
9. Rogerson J.H., Borland J.C. Effect of the shapes of intergranular liquid on the hot cracking of welds and castings // *Trans. Am. Inst. Met. Engrs.* 1963. Vol. 227. № 1. P. 2–7.
10. Miller W.A., Williams W.M. Anisotropy of interfacial free energy in solid-fluid and solid-solid systems // *Canad. Metall. Quart.* 1963. Vol. 2. P. 157–163.
11. Straumal B., Molodov D., Gust W. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Al-Sn system // *J.Phase Equilibria*. 1994. Vol. 15. P. 386–391.
12. Straumal B., Gust W., Molodov D. Wetting transition on the grain boundaries in Al contacting with Sn-rich melt // *Interface Sci.* 1995. Vol. 3. P. 127–132.
13. Straumal B., Muschik T., Gust W., Predel B. The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the Cu(In) system // *Acta metall. Mater.* 1992. Vol. 40. № 5. P. 939–945.
14. Straumal B.B., Gust W., Watanabe T. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Zn-rich part of the Zn-Sn phase diagram // *Mater. Sci. Forum.* 1999. Vol. 294–296. P. 411–414.
15. Hasson G., Goux C. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination // *Scripta metall.* 1971. Vol. 5. № 10. P. 889–894.
16. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.; Второе изд. М.: Наука, 1984. 311 с.
17. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев: Наукова думка, 1968. 122 с.
18. Yoon D.N., Huppmann W.J. Grain growth and densification during liquid phase sintering of W-Ni // *Acta metall.* 1979. Vol. 27. P. 693–698.
19. Гегузин Я.Е., Клинчук Ю.И., Парицкая Л.Н. О влиянии твердофазного покрытия никеля на кинетику при спекания вольфрамовых проволок // *Порошк. металл.* 1973. № 5(125). С. 30–34.
20. Agte C. Slinovatelnost práškových kovu, zvláště wolframu // *Hutnické listy*. 1953. Vol. 8. P. 227–234.
21. Паничкина В.В., Сиротюк М.М., Скорогод В.В. Жидкофазное спекание высокодисперсных смесей вольфрам–медь // *Порошк. металл.* 1982. № 6. С. 21–31.
22. Скорогод В.В., Паничкина В.В., Прокушев Н.К. Структурная неоднородность и локализация уплотнения при жидкофазном спекании вольфрам–медь порошковых смесей // *Порошк. металл.* 1986. № 8. С. 14–19.
23. Скорогод В.В., Солонин Ю.М., Филиппов Н.И., Рошин А.Н. Спекание вольфрам–медь композиций различного происхождения // *Порошк. металл.* 1983. № 9. С. 9–12.
24. Колобов Ю.Р., Марвин Б.Б. Активизация зернограничной диффузии потоком примеси // *ФММ*. 1989. Т. 67. № 6. С. 1204–1208.
25. Kaysser W.A., Takajo S., Petzov G. Low energy grain boundaries in liquid phase sintered Cu–Ag // *Zt. Metallkd.* 1982. Vol. 73. P. 579–580.
26. Zukas E.G., Rogers S.Z., Rogers R.S. Spheroid growth by coalescence during liquid-phase sintering // *Zt. Metallkd.* 1976. Vol. 67. P. 591–595.
27. Kang S.S., Yoon D.N. Coarsening of cobalt grains dispersed in liquid copper matrix // *Metall. Trans. A*. 1981. Vol. 12. P. 65–69.
28. Kang S.S., Yoon D.N. Kinetics of grain coarsening during sintering of Co–Cu and Fe–Cu alloys with low liquid contents // *Metall. Trans. A*. 1982. Vol. 13. P. 1405–1411.
29. Kaysser W.A., Takajo S., Petzov G. Particle growth by coalescence during liquid phase sintering of Fe–Cu // *Acta metall.* 1984. Vol. 32. P. 115–122.
30. Kingery W.D., Narasimhan M.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. II. Experimental // *J. Appl. Phys.* 1959. Vol. 30. P. 307–310.
31. Magee B.E., Lind J. Mechanisms of liquid-phase sintering in iron-copper powder compacts // *Zt. Metallkd.* 1976. Vol. 67. P. 596–602.
32. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
33. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Москва: Наука, 2003. 327 с.
34. Iwasaki H., Mori T., Mabuchi M., Higashi K. Shear deformation behavior of Al–5% Mg in a semi-solid state // *Acta mater.* 1998. Vol. 46. P. 6351–6360.
35. Apelian D., Flemings M.C., Mehrabian R. Specific permeability of partially solidified dendritic networks to Al–Si alloys // *Metall. Trans.* 1974. Vol. 5. P. 2533–2537.
36. Kumar P., Martin C.L., Brown S. Constitutive modeling and characterization of the flow behavior of semi-solid metal alloy slurries – I. The flow response // *Acta metall. mater.* 1994. Vol. 42. P. 3595–3602.
37. Kattamis T.Z., Piccone T.J. Rheology of semisolid Al–4,5% Cu–1,5% Mg alloy // *Mater. Sci. & Eng. A*. 1991. Vol. 131. P. 265–272.
38. Spencer D.B., Mehrabian R., Flemings M.C. Rheological behavior of Sn-15 pct Pb in the crystallization range // *Metall. Trans.* 1972. Vol. 3. P. 1925–1932.
39. Flemings M.C. Behavior of metal alloys in the semisolid state // *Metall. Trans.* 1991. Vol. 22A. P. 957–981.
40. Lehuy H., Masounave J., Blain J. Rheological behaviour and microstructure of stir-casting zinc–aluminium alloys // *J.Mater. Sci.* 1985. Vol. 20. P. 105–113.
41. Vaandrager B.L., Pharr G.M. Compressive creep of copper containing a liquid bismuth intergranular phase // *Acta metall.* 1989. Vol. 37. P. 1057–1066.
42. Sheikh G.H.R., Pharr G.M. Further observations on creep enhanced by a liquid phase in porous potassium chloride // *Acta metall.* 1985. Vol. 33. P. 231–238.
43. Pharr G.M., Ashby M.F. On creep enhanced by a liquid phase // *Acta metall.* 1983. Vol. 31. P. 129–138.
44. Tsai R.L., Raj R. Creep fracture in ceramics containing small amounts of a liquid phase // *Acta metall.* 1982. Vol. 30. P. 1043–1058.
45. Ogata N., Yasuda M., Kitaoka T. Effects of salt concentration on strength and creep behavior of artificial frozen salts // *Cold Reg. Sci. Technol.* 1983. Vol. 8. P. 139–153.
46. Pharr G.M., Mervin J.E. Effects of brine content on the strength of frozen Ottawa sand // *Cold Reg. Sci. Technol.* 1985. Vol. 11. P. 205–212.
47. Tzimas E., Zavalangos A. Mechanical behavior of alloys with equiaxed microstructure in the semisolid state at high solid content // *Acta mater.* 1999. Vol. 47. P. 517–528.
48. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Изучение процессов уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы // *Порошк. металл.* 1962. № 4(10). С. 72–82.
49. Sannes S., Arnborg L., Flemings M.C. in: *Light Metals 1996*. Ed. Hale W. Warrendale PA: TMS. 1996. P. 795–804.
50. Chen C.P., Tsao C.-Y.A. Semi-solid deformation of non-dendritic structures. 1. Phenomenological behavior // *Acta mater.* 1997. Vol. 45. P. 1955–1968.
51. Roth M.C., Weatherly G.C., Miller W.A. The temperature dependence of the mechanical properties of aluminum alloys containing low-melting-point inclusions // *Acta metall.* 1980. Vol. 28. P. 841–853.
52. Baudoulet B., Dang M.C., Bordeaux F. Mechanical behaviour of an aluminium alloy with fusible grain boundaries // *Scripta Metall. Mater.* 1995. Vol. 32. P. 707–712.
53. Pharr G.M., Godavarti P.S., Vaandrager B.L. Effects of wetting on the compression creep-behavior of metals containing low melting intergranular phases // *J.Mater. Sci.* 1989. Vol. 24. P. 784–792.