

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМАХ Al–Mg И Al–Zn НА ВЫСОКОСКОРОСТНУЮ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ

© 2005 г. О. А. Когтенкова¹, С. Г. Протасова¹, Б. Б. Страумал¹, Г. Лопес²

Зернограничные фазовые переходы смачивания изучались на поликристаллических образцах в сплавах Al–Mg и Al–Zn и на одиночных границах в системе Al–Zn. Обнаружено, что выше определенной температуры T_{wmax} все границы зерен в твердой фазе смочены жидкой фазой. Ниже некоторой температуры T_{wmin} смоченных границ в образцах не наблюдали. Полученные данные позволили сформулировать гипотезу о том, что зернограничные фазовые переходы предсмачивания или предплавления могут объяснить необычное явление высокоскоростной сверхпластичности, наблюдаемое в сплавах Al–Mg–Zn в узком температурном интервале непосредственно под линией объемного солидуса.

ВВЕДЕНИЕ

Зернограничные явления в системах Al–Zn и Al–Mg, а также в многокомпонентных сплавах на основе алюминия привлекают к себе внимание исследователей уже много лет [1–3]. В частности, именно поведение границ зерен – ключ к пониманию таких явлений, как обычная и высокоскоростная сверхпластичность [1, 3]. В последние годы, с одной стороны, происходит бурное развитие нанокристаллических материалов, в которых размер зерен может достигать 10 нм [4, 5]. В таких материалах роль зернограничных процессов уже не просто нельзя игнорировать – эти процессы начинают преобладать, почти полностью определяя свойства материалов. С другой стороны, быстрое развитие экспериментальных методов позволяет все более точно и адекватно исследовать структуру и свойства границ зерен. И наконец, совсем недавно были разработаны термодинамические методы, в частности исследования зернограничных фазовых переходов и построения зернограничных фазовых диаграмм. Они являются фундаментальной основой для объяснения структуры и свойств границ зерен (ГЗ) и создания нанокристаллических материалов [6].

Что же представляет собой зернограничный фазовый переход смачивания? Рассмотрим контакт между бикристаллом и жидкой фазой L (рис. 1). Если энергия σ_{GB} границы зерен ниже, чем энергия двух межфазных границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой, и контактный угол $\theta > 0^\circ$ (рис. 1а). Если энергия границы зерен больше, чем

$2\sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой и контактный угол $\theta = 0^\circ$ (рис. 1б). В этом случае граница зерен не может существовать в равновесии с жидкой фазой, и должна исчезнуть, ее заменяет прослойка жидкой фазы.

В ряде систем переход от неполного смачивания границы зерен жидкой фазой к полному имеет место при изменении температуры. Рассмотрим схему зависимостей энергий σ_{GB} и σ_{SL} от температуры (рис. 1в). 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 в месте выхода границ 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 . При температурах выше T_w контактный угол остается равным нулю.

В последние годы было обнаружено и интенсивно исследуется явление сверхпластичности в сплавах алюминия с нанокристаллической структурой [3, 7–13]. Обычно сверхпластичность наблюдается при относительно низких скоростях деформаций (от 10^{-4} до 10^{-3} с⁻¹). Однако иногда это явление наблюдается и при достаточно высоких скоростях деформации (до 10^2 с⁻¹) [3, 7–11]. Тогда говорят о высокоскоростной сверхпластичности. Это явление наблюдается при малом размере зерна (1 мкм) при температурах, близких к температуре объемного солидуса [12, 13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов были приготовлены сплавы Al с различным содержанием второго компонента: Mg с содержанием 5, 10, 15 и

¹ Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка.

² Институт металловедения общества им. Макса Планка, Штутгарт, Германия.

20 вес.% и Zn с содержанием 10, 20, 30, 40, 60, 75 и 85 вес.%. Затем из сплава каждого состава были вырезаны цилиндрические образцы диаметром 7 и высотой 2 мм. Отжиги проводили в кварцевых ампулах, остаточное давление в которых составляло $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Образцы сплавов Al–Mg отжигали в температурном интервале 390–630°C с шагом по температуре 10°C в течение 72 ч. Образцы сплава Al–Zn отжигались в температурном интервале 490–630°C с шагом по температуре 20°C в течение 3 сут. Температуру поддерживали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. После отжига образцы шлифовали и полировали. Структуру образцов изучали с помощью оптической микроскопии.

Количественный анализ фазового перехода смачивания происходил с учетом следующего критерия: граница зерна считалась смоченной, если она была полностью покрыта тонким слоем жидкой фазы. Если слой жидкой фазы прерывался на границе, то граница считалась несмоченной. Для каждой температуры отжига исследовали более ста границ зерен.

Бикристаллы Al (99.999 вес.%) выращивались методом направленной кристаллизации. Были выращены бикристаллы с границами наклона $\langle 110 \rangle$ и тремя различными углами разориентации соседних зерен: 1) малоугловая ГЗ с максимальной (для малоугловых границ) энергией и углом разориентации $\phi = 15 \pm 1^\circ$; 2) высокоугловая ГЗ с максимальной (для высокоугловых границ) энергией и углом разориентации $\phi = 35 \pm 1^\circ$ и 3) высокоугловая двойниковая граница с минимальной (для высокоугловых границ) энергией и углом разориентации $\phi = 70.5 \pm 1^\circ$ [14]. Для экспериментов по смачиванию образцы покрывали слоем цинка, а затем отжигали в атмосфере аргона в течение 30 мин и закачивали в воду. После этого образцы шлифовали и полировали таким образом, чтобы плоскость шлифа была параллельна плоскости бикристалла (110) и перпендикулярна границе зерен. Величину контактного угла измеряли с помощью оптической микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано, как влияет зернограничный фазовый переход смачивания на микроструктуру поликристаллов, находящихся в двухфазной области (S + L), на примере сплавов Al–10 вес.% Mg и Al–15 вес.% Mg. Зерна фазы (Al), оставшиеся твердыми при температуре отжига, выглядят на шлифе светлыми. Участки образцов, бывшие расплавленными при температуре отжига, испытывали при закалке эвтектическое превращение $L > (Al) + (Zn)$ и выглядят на шлифе серыми. Так, при 610°C (рис. 2а) все границы полностью смочены расплавом. При 581°C (рис. 2б) часть границ зерен полностью смочена (около 26%), часть смочена неполностью, а при 490°C (рис. 2в) в поликристал-

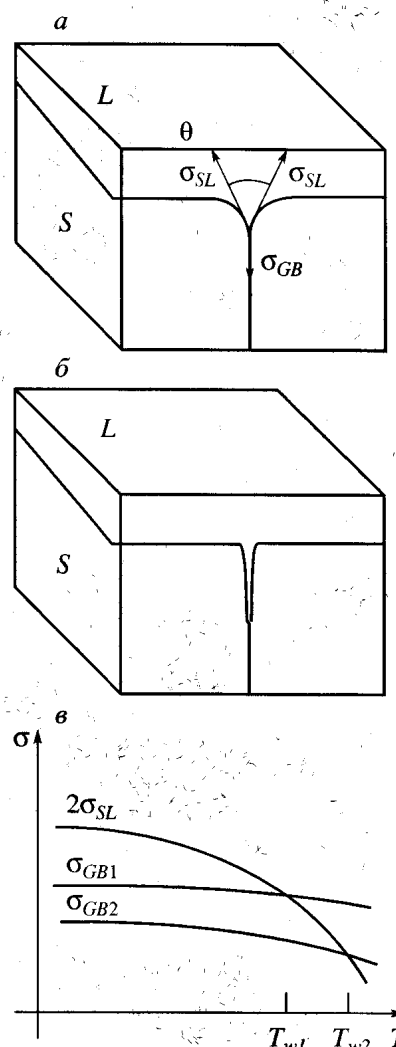


Рис. 1. а – бикристалл в контакте с жидкой фазой при $T_c < T_w$; граница зерен смочена неполностью; контактный угол $\theta > 0$; б – граница зерен смочена полностью. $T_c > T_w$; $\theta = 0$; в – схема температурных зависимостей $2\sigma_{SL}(T)$, $\sigma_{GB1}(T)$ и $\sigma_{GB2}(T)$. Они пересекаются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

ле нет полностью смоченных границ. На рис. 3 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, полностью смоченных расплавом. В интервале между $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ и $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ доля полностью смоченных границ зерен постепенно растет с увеличением температуры от 0 до 100%, а выше $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ все границы смочены. Эти данные позволили построить на объемной фазовой диаграмме Al–Mg (рис. 4) коноды фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ и $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

Очевидно, что присутствие жидкой фазы на границах зерен может сильно влиять на деформа-

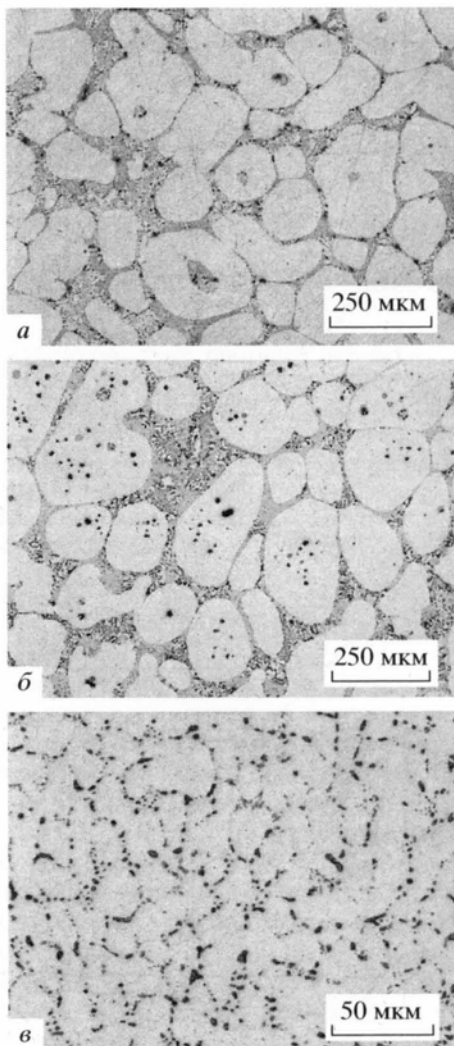


Рис. 2. Микроструктура поликристаллов сплавов Al-Mg, находящихся в двухфазной области ($S + L$). *a* – Al – 10 вес.% Mg, 610°C, все границы зерен полностью смочены расплавом; *б* – Al – 10 вес.% Mg, 581°C, часть границ зерен полностью смочена, часть – смочена не полностью; *в* – Al – 15 вес.% Mg, 490°C, в поликристалле нет полностью смоченных границ.

ционные характеристики сплава. Исследования сдвиговой деформации на сплаве Al-5 вес.% Mg [16] показали, что сдвиговая деформация, при которой наступает разрушение образца, резко падает при температуре солидуса T_S (когда в образце появляются первые порции жидкой фазы). Выше температуры солидуса в двухфазной области ($S + L$) сдвиговая деформация, при которой наступает разрушение, в ~6 раз ниже, чем в чистом твердом растворе.

Аналогичное явление наблюдается и в системе Al-Zn. Температурная зависимость доли смоченных границ приведена на рис. 5. Увеличение количества смоченных границ (от 0 до 100%) наблюдается в температурном интервале от 440 до 620°C. Таким образом, фазовый переход смачивания в

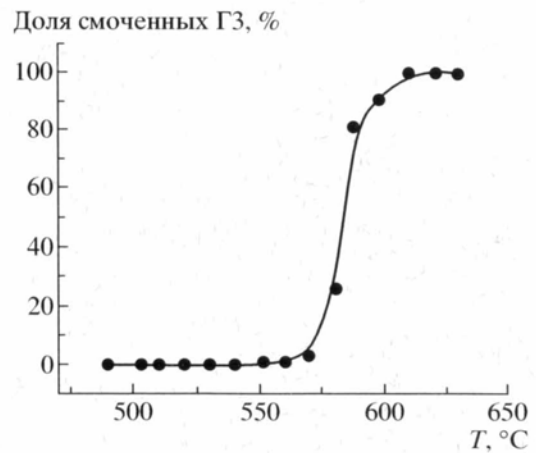


Рис. 3. Температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al-Mg.

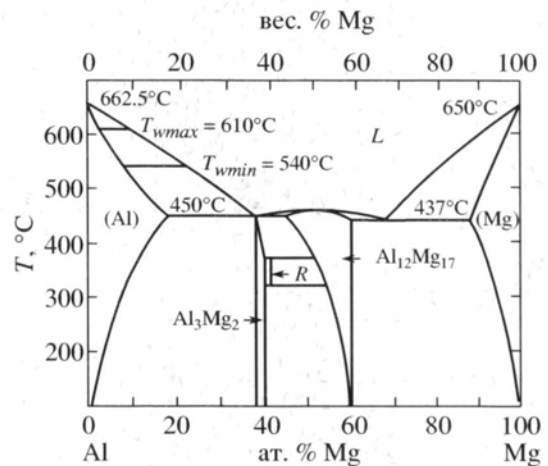


Рис. 4. Фазовая диаграмма Al-Mg с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [15]) и двумя конодами фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$ и $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии).

системе Al-Zn происходит в температурном интервале от 440 до 620°. По этим данным были построены коноды фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 620^\circ\text{C}$ и $T_{wmin} = 440^\circ\text{C}$ (сплошные тонкие линии) на объемной фазовой диаграмме Al-Zn (рис. 6).

Параллельно с исследованиями фазовых переходов смачивания на поликристаллах (Al) + (Zn) были проведены эксперименты по изучению этого явления на бикристаллах Al. Было обнаружено, что на всех трех изученных границах величина контактного угла θ падает с ростом температуры и достигает нуля при некоторой температуре T_w . Для границ зерен с разориентацией $\theta = 70.5^\circ$ температура фазового перехода смачивания была наибольшей и составила 570°C. Для границ зерен с разориентациями $\varphi = 15^\circ$ и $\varphi = 35^\circ$ температуры фа-

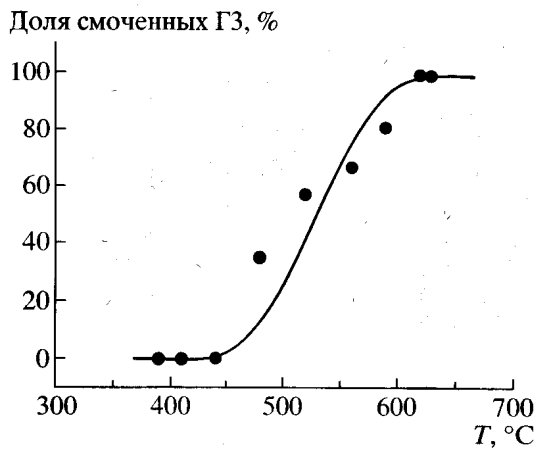


Рис. 5. Температурная зависимость доли смоченных границ в двухфазных поликристаллах Al-Zn.

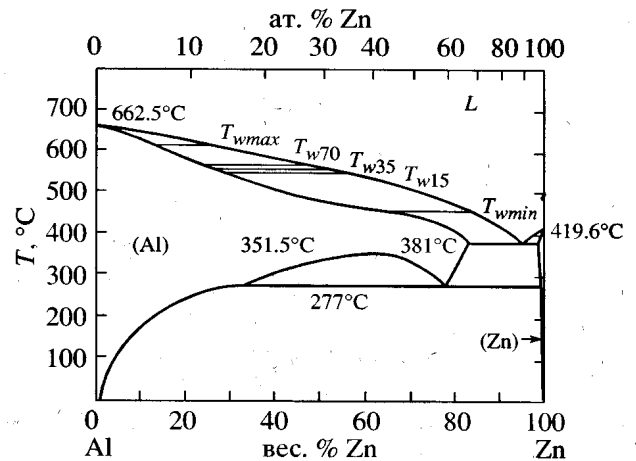


Рис. 6. Фазовая диаграмма Al-Zn с линиями объемных фазовых переходов [15], конодами фазового перехода смачивания при $T_{wmax} = 620^\circ\text{C}$ и $T_{wmin} = 440^\circ\text{C}$ (получены на поликристаллах), а также конодами фазового перехода смачивания при $T_{w15} = 550^\circ\text{C}$ и $T_{w35} = 560^\circ\text{C}$, $T_{w70} = 570^\circ\text{C}$, $T_{wmax} = 620^\circ\text{C}$ (получены на бикристаллах).

зового перехода смачивания составили 550 и 560°C. Соответствующие коноды приведены на рис. 6. Данные исследования показали, что, обладая различной энергией, границы зерен в поликристалле “вступают” в процесс смачивания на разных температурных стадиях.

Таким образом, проведенные исследования наглядно демонстрируют возможность протекания фазовых переходов смачивания в сплавах на основе Al. На рис. 7 приведена фазовая диаграмма сплавов Al-Mg-Zn серии 7xxx. Анализируя литературные данные [10–13, 16, 17], мы обнаружили, что в этих сплавах, демонстрирующих высокоскоростную пластичность, тоже происходит фазовый переход смачивания, протекающий подобно фазовым переходам смачивания в двухкомпонентных системах. По этим данным на диаграмму нанесены линии, указывающие долю смоченных границ в исследуемом сплаве. Выше температуры $T_{wmax} = 535^\circ\text{C}$ все большеугловые границы зерен в поликристалле были полностью смочены. Выше $T_{w50\%}$ примерно 50% всех большеугловых границ зерен в поликристалле полностью смочены. На рис. 7 дополнительно показаны данные механических испытаний (светлые и черные треугольники) из [10–13, 16, 17]. Черные треугольники обозначают максимальную величину удлинения до разрушения, полученную в опытах, проведенных при различных температурах [10–13, 16, 17]. Черные треугольники лежат или ниже линии солидуса для объема или совпадают с ней. Температурный диапазон 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 пере-

хода 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. В этом случае между линиями объемного и зернограничного солидуса на границе зерен существует слой жидкоподобной фазы [18, 19]. Такой тип фазовых переходов наблюдался в различных системах [18–26]. Существование такого жидкоподобного слоя на границе зерен приводит к ускоренной зерногра-

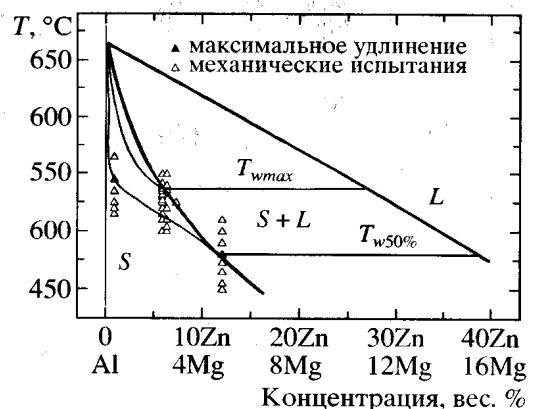


Рис. 7. Фазовая диаграмма Al-Zn-Mg (квазибинарный разрез) для сплавов серии 7xxx (построена по данным [10–13, 16, 17]) с гипотетическими линиями зернограничных фазовых переходов в однофазной области, объясняющими повышение пластичности вблизи линии солидуса.

ничной диффузионной проницаемости, повышенной подвижности границ зерен и высокой адсорбции второго компонента [6, 18–26]. Такие линии зернограничного солидуса показаны также и на рис. 7 (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 сверхпластичности, лежат между линиями зернограничного и объемного солидусов. Таким образом, повышенную 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 и 6, можно построить, используя опубликованные данные по высокоскоростной сверхпластичности, дифференциальному термическому анализу и микроскопии, также и для сплавов серии 2xxx (Al–Zn–Mg), 5xxx (Al–Mg) и 6xxx (Al–Si–Mg) [6]. 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 линии объемного солидуса.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали возможность протекания фазовых переходов смачивания в сплавах на основе Al. По экспериментальным данным были определены максимальная и минимальная температуры смачивания в системах Al–Mg и Al–Zn. Данные об образовании равновесных слоев второй фазы на границах зерен и о зернограничных фазах в системах Al–Zn и Al–Mg, а также построение соответствующих зернограничных линий на традиционных фазовых диаграммах создают фундаментальную основу для работ по развитию нанокристаллических алюминиевых сплавов. Полученные данные позволяют сформулировать гипотезу о том, что зернограничные фазовые переходы предсмачивания или предплавления могут объяснить необычное явление высокоскоростной сверхпластичности, наблюдаемое в системах Al–Mg–Zn в узком температурном интервале непосредственно под линией объемного солидуса.

Авторы благодарят РФФИ (гранты № 04-03-32800, 04-03-34982 и 05-02-16528), INTAS (грант

03-51-3779), Миннауки и образования ФРГ (проект RUS 04/014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
2. *Колобов Ю.П., Валиев Р.З.* Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
3. *Higashi K., Tanimura S., Ito T.* // *MRS Proc.* 1990. V. 196. P. 385.
4. *Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 1993. V. 168. P. 141.
5. *Valiev R.Z.* // *Ann. Chim. Fr.* 1996. V. 21. P. 369.
6. *Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
7. *Mabuchi M., Imai T.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. V. 9. P. 763.
8. *Nieh T.G., Henshall C.A., Wadsworth J.* // *Scripta Metall.* 1984. V. 18. P. 1405.
9. *Mabuchi M., Higashi K., Okada Y. et al.* // *Scripta Metall.* 1991. V. 25. P. 2003.
10. *Nieh T.G., Gilman P.S., Wadsworth J.* // *Scripta Metall.* 1985. V. 19. P. 1375.
11. *Higashi K., Okada Y., Mukai T., Tanimura S.* // *Scripta Metall.* 1991. V. 25. P. 2053.
12. *Higashi K., Nieh T.G., Mabuchi M., Wadsworth J.* // *Scripta Metall. Mater.* 1995. V. 32. P. 1079.
13. *Takayama Y., Tozawa T., Kato H.* // *Acta Mater.* 1999. V. 47. P. 1263.
14. *Hasson G., Goux C.* // *Scripta Metall.* 1971. V. 5. № 10. P. 889.
15. *Лякушев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
16. *Iwasaki H., Mori T., Mabuchi M., Higashi K.* // *Acta Mater.* 1998. V. 46. P. 6351.
17. *Bieler T.R., Nieh T.G., Wadsworth J., Mukherjee A.K.* // *Scripta Metall.* 1988. V. 22. P. 81.
18. *Chang L.-S., Rabkin E., Straumal B.B. et al.* // *Def. Dif. Forum.* 1998. V. 156. P. 135.
19. *Cahn J.W.* // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 3667.
20. *Rabkin E.I., Semenov V.N., Shvindlerman L.S., Straumal B.B.* // *Acta Metall. Mater.* 1991. V. 39. P. 627.
21. *Noskovich O.I., Rabkin E.I., Semenov V.N., Straumal B.B. et al.* // *Acta Metall. Mater.* 1991. V. 39. P. 3091.
22. *Straumal B.B., Noskovich O.I., Semenov V.N. et al.* // *Acta Metall. Mater.* 1992. V. 40. P. 795.
23. *Straumal B., Rabkin E., Lojowski W. et al.* // *Acta Mater.* 1997. V. 45. P. 1931.
24. *Chang L.-S., Rabkin E., Straumal B.B. et al.* // *Acta Mater.* 1999. V. 47. P. 4041.
25. *Schölhammer J., Baretzky B., Gust W. et al.* // *Interf. Sci.* 2001. V. 9. P. 43.
26. *Molodov D.A., Czubyko U., Gottstein G. et al.* // *Philos. Mag. Lett.* 1995. V. 72. P. 361.