

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛЯХ

Выпуск 6

УДК 669.01

Главный редактор
Урцев Владимир Николаевич

Заместители главного редактора:
Горностырев Юрий Николаевич
Платов Сергей Иосифович

Члены редколлегии:
Дегтярев В.Н., Корнилов В.Л., Мокшин Е.Д.,
Смирнов М.А., Хабибулин Д.М., Шмаков А.В.
Шмакова Н.К., Яковлева И.Л.

Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр., вып. 6 / Под ред. В.Н. Урцева – Магнитогорск, 2010. – 423 с.

В сборнике приведены материалы докладов ведущих металлургов России, сотрудников академических научных центров, университетов, металлургических предприятий – участников шестой школы-семинара «Фазовые и структурные превращения в сталях», традиционно проходящего в городе Магнитогорске.

This digest contains the reports of the Russian leading specialists in physical metallurgy, the staff of academic scientific centers, universities and steelworks – the participant of the 6th school-seminar «Phase and structural transformation in steels», which is traditionally hosted by the City of Magnitogorsk.

ISBN 978-5-9967-0160-5

© ИТЦ «Аусферр», 2010

Оглавление

Г.М. Русаков, Л.Д. Сон Структурный фазовый переход жидкость – жидкость в бинарном растворе	7
А.А. Мирзоев, Б.Р. Гельчинский Современные методы моделирования расплавов	18
В.В. Попов Ядерная гамма-резонансная спектроскопия границ зерен в металлах	46
Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, Б. Барецки, А.М. Гусак Смещение линий на фазовых диаграммах в нанокристал- лических материалах	88
Р.З. Валиев, И.В. Александров, Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин, И.П. Семенова Границы зерен и свойства наноструктурных металлов и сплавов	104
И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, А.Е. Ермаков, Р.З. Валиев Сегрегации легирующих элементов на неравновесных границах зерен. Теория и эксперимент	120
В.Г. Вакс, А.Ю. Строев, F. Soisson, К.Ю. Хромов Стохастическая статистическая теория зарождения и эволюции наноразмерных преципитатов в сплавах с применением к системе железо – медь	139
О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев, П.А. Коржавый, А.В. Рубан Влияние Ni и Mn на образование выделений меди в α -Fe	198
Г.М. Русаков Структура и энергия антифазной границы в модели фазового перехода первого рода со скалярным парамет- ром порядка	213

СМЕЩЕНИЕ ЛИНИЙ НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, Б. Барецки, А.М. Гусак

Аннотация

Данная статья посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния размера зерен в нанокристаллических материалах на положение линий фазовых превращений на объемных фазовых диаграммах. Границы зерен (или внешние поверхности) неодинаково адсорбируют компоненты сплава. При этом, если границ раздела много, то объемное соотношение фаз будет меняться с уменьшением размера зерен, и линии на фазовых диаграммах будут смещаться при переходе от моно- или крупнокристаллических к нанокристаллическим материалам. Это явление обсуждается на примере (А) смещения линий солидуса в сплавах медь – висмут; (Б) смещения предела растворимости в сплавах железо – углерод и оксиде цинка, легированном кобальтом и марганцем. Полученные данные позволяют предсказать смещение линий на фазовых диаграммах других систем.

Введение

В объемных нанокристаллических материалах, в отличие от нанокристаллических материалов, полученных из нанопорошков, нет развитой поверхности “твердое тело – газ”. Она ограничивается внешней поверхностью образца (изделия) в целом, как и в случае крупнокристаллических материалов. Зато в объемных нанокристаллических материалах огромна удельная площадь внутренних границ раздела (границ зерен и межфазных границ) и удельная длина тройных стыков внутренних границ раздела. Доля атомов, находящихся на этих границах и стыках может достигать десятков процентов. Если объемный нанокристаллический материал состоит из двух и более компонентов, то есть ряд простых причин, по которым фазовые диаграммы для таких материалов будут отличаться от фазовых диаграмм для крупнокристаллических поликристаллов.

Если добавлять атомы компонента В в крупнокристаллический поликристалл, состоящий из атомов А, то при низких концентрациях атомы компонента В будут растворяться в кристаллической решетке А и образовывать твердый раствор α . При некоторой концентрации C_c будет достигнут предел растворимости для объема, и атомы ком-

понента В не смогут больше растворяться в кристаллической решетке α . Таким образом, будет достигнут предел растворимости компонента В в объеме α : линия солидуса при температуре T_2 и линия сольвуса при температуре T_1 (рис. 1 а). Если и далее добавлять компонент В в крупнокристаллический поликристалл α , то концентрация C_c будет превышена, и в образце появится жидкая фаза L (при температуре T_2), или вторая твердая фаза β (при температуре T_1). Если наш образец – микрокристаллический, и в нем много границ зерен и тройных стыков, то часть компонента В будет адсорбироваться на границах и стыках. Как правило, на границах зерен и в стыках из-за наличия свободного объема растворяется большее количество примеси, чем в объеме [1, 2]. Это означает, что при добавлении компонента В в кристаллическую решетку А примесь будет равномерно распределяться между объемом и границами зерен. В результате нам придется добавить больше атомов В (которые преимущественно поглощаются на границах), чтобы в объеме была достигнута предельная концентрация C_k . В результате, хотя в объеме предел растворимости по-прежнему остается равным C_k , нам потребуется добавить в материал количество атомов В, равное концентрации C_m . Только в этом случае будет достигнут предел растворимости, и только при концентрации выше C_m в микрокристаллическом материале появятся частицы второй фазы: жидкой фазы L при температуре T_2 или твердой фазы β при температуре T_1 (рис. 1 а). В результате, если следить за появлением второй фазы в поликристаллическом материале при добавлении второго компонента, то линия предела растворимости сместится из положения C_c в положение C_m при переходе от крупнокристаллических к микрокристаллическим образцам. Если рассматривать нанокристаллические образцы, в которых размер зерен еще на три порядка меньше, то предел растворимости сместится еще дальше вправо, в положение C_n . Только выше этой концентрации в нанокристаллических образцах появятся частицы второй фазы β при температуре T_1 и частицы или капли жидкой фазы L при температуре T_2 (рис. 1 а). Подобного явления следует ожидать и в системах с куполом распада твердого раствора (см. схематическую фазовую диаграмму на рис. 1 б).

Эти простые соображения показывают, что фазовые диаграммы в микро- и нанокристаллических материалах могут иметь другой вид по сравнению с традиционными фазовыми диаграммами, полученными для крупнокристаллических материалов. Особо заметными сдвиги линий на объемных фазовых диаграммах будут в тех слу-

чаях, когда на границах зерен возможна не однослойная адсорбция, а образование тонких равновесных прослоек зернограничных фаз с большой адсорбционной емкостью. Это возможно в системах, где наблюдаются так называемые зернограничные фазовые переходы смачивания [2].

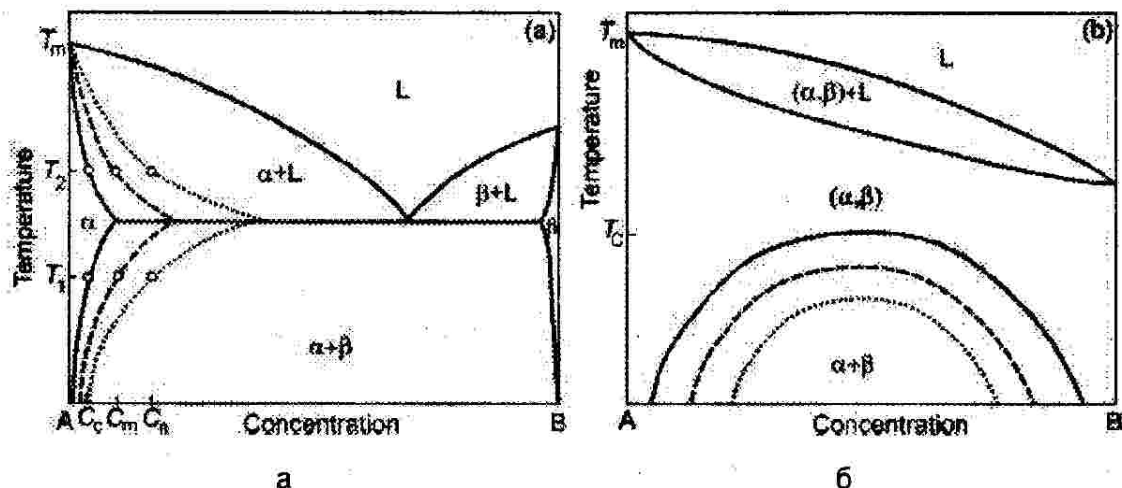


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма с эвтектическим превращением (а) и куполом распада твердого раствора (б). Сплошными линиями показаны фазовые превращения в крупнокристаллических поликристаллах, штриховыми – в микрокристаллических, а пунктирными – в нанокристаллических.

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 [3] их изучение (главным образом это относится к твердым подложкам и смесям жидкостей) привлекало пристальное внимание как теоретиков, так и экспериментаторов [4 – 6]. Для жидкостей на поверхностях твердого тела был обнаружен, в частности, гистерезис, свойственный фазовым переходам I рода и измерены значения скачка производной поверхностной энергии [7, 8]. Экспериментальных данных о явлениях смачивания на внутренних границах раздела в твердых телах (границах зерен и фаз) значительно меньше [9]. 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. Поэтому величина контактного угла θ_{GB} в месте выхода границы зерен на поверхность раздела твердой и жидкой фаз оп-

ределяется 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:

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

Что же представляет собой зернограничный фазовый переход смачивания? Рассмотрим контакт между бикристаллом и жидкой фазой L. 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 $\theta_{GB} > 0$. Если энергия границы зерен больше, чем $2\sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой и контактный угол θ равен нулю. В этом случае граница зерен не может существовать в равновесии с жидкой фазой, и должна исчезнуть, будучи заменена прослойкой жидкой фазы.

В ряде систем переход от неполного смачивания границы зерен жидкой фазой к полному может происходить при изменении температуры. Рассмотрим зависимости энергий σ_{GB} и σ_{SL} от температуры. Обе величины понижаются с ростом температуры. Если 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 . При температурах выше T_w контактный угол остается равным нулю. На объемной фазовой диаграмме при этом появляется еще одна линия, но не обычная линия объемного фазового перехода, а "зернограничная" (см. рис. 2). 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 (в точке 2 на рис. 2) 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. Коноды зернограничных фазовых переходов смачивания были экспериментально построены (по данным экспериментов на поликристаллах и одиночных грани-

цах в бикристаллах) в системах Al – Sn, Zn – Sn, Cu – In, Al – Sn – Pb, W – Ni, Al – Ga, Al – Sn – Ga [10 – 16].

Таким образом, 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, отделяя их друг от друга. 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 $\sigma_{GB}(T)$. Таким образом, в двухфазной области S+L на объемной фазовой диаграмме должно существовать целое семейство линий зернограничного фазового перехода смачивания для границ зерен с разной энергией. Появляются минимальная T_{wmin} и максимальная T_{wmax} температуры фазового перехода смачивания.

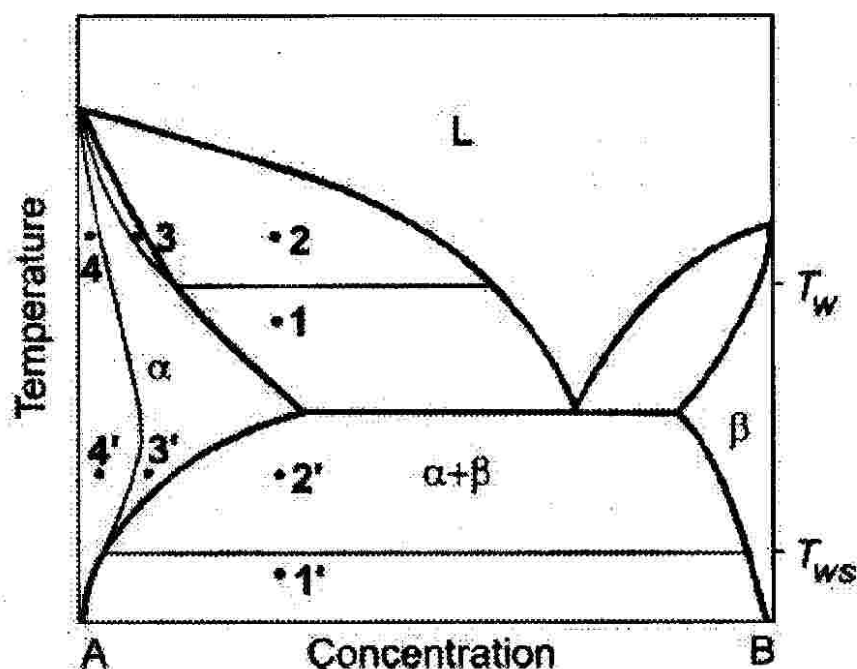


Рис. 2. Схематическая фазовая диаграмма с линиями зернограничных фазовых превращений. T_w – температура зернограничного фазового перехода смачивания (происходит между точками 1 и 2) T_{ws} – температура зернограничного фазового перехода смачивания твердой фазой (происходит между точками 1' и 2'). Между точками 3 и 4 происходит зернограничный фазовый переход предплавления. Между точками 3' и 4' происходит зернограничный фазовый переход предсмачивания. В точках 3 и 3' и граница зерен покрыта слоем равновесной квазижидкой или β -подобной фазы, которая устойчива на границе, но неустойчива в объеме.

Такое же условие может выполняться и для двух твердых фаз (точка 2'). 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 $\sigma_{\alpha\alpha} - 2\sigma_{\alpha\beta}$. 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.

Энергетический выигрыш от замены границы зерен на две межфазные границы выше температуры фазового перехода смачивания (неважно – жидкой или твердой фазой) сохраняется при изотермическом переходе из двухфазной области в однофазную область твердого раствора. Только в однофазной области появление слоя второй фазы на границе зерен связано с энергетическими потерями. Его толщина будет определяться равенством (а) выигрыша энергии от замены границы зерен на слой второй фазы и (б) проигрыша из-за метастабильности такой фазы (точка 3 на рис. 2). Таким образом, эта толщина будет функцией температуры и концентрации. По мере удаления от «объемного» солидуса проигрыш энергии растет, и при некоторой концентрации c_0 (зернограничный солидус или сольвус) слой зернограничной фазы исчезнет (точка 3' на рис. 2). Переход от «обычной» границы зерен к границе зерен со слоем зернограничной фазы можно наблюдать с помощью Оже-спектроскопии, он напоминает переход от однослойной к многослойной адсорбции, но отличается очень слабой зависимостью зернограничной концентрации в прослойке фазы от температуры и концентрации [17 – 20]. Как

показали эксперименты, наличие прослойки зернограничной фазы в однофазной области повышает зернограничную диффузионную проницаемость, подвижность границ, их энергию, влияет на механические свойства [17 – 28]. Так, в системе Fe – Si – Zn удалось по данным измерений диффузионной проницаемости границ построить линии зернограничного солидуса [21 – 29]. В сплавах алюминий-цинк с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии удалось наблюдать, что образование жидкоподобной фазы на границах зерен наступает раньше, чем появление расплава в объеме [29, 30].

В бинарной системе медь – висмут наблюдается фазовый переход смачивания границ зерен в двухфазной области “твердый раствор на основе меди – расплав”, а в области твердого раствора на границах зерен наблюдается переход от однослойной к многослойной адсорбции (фазовый переход предплавления) с образованием квазижидких прослоек на границах зерен [13, 18, 20, 31 – 34]. Эти явления изучались с помощью измерения концентрации висмута на границах зерен с помощью Оже-спектроскопии и измерений зернограничной диффузии висмута с помощью радиоактивных изотопов. Оказалось, что при некоторой концентрации, ниже концентрации солидуса, на границах зерен в меди образуется квазижидкая прослойка, в которой коэффициент диффузии висмута на 2 – 3 порядка выше, чем в границах зерен без этой прослойки. Таким образом, уже при концентрации ниже предела растворимости происходит скачок коэффициента диффузии и концентрации висмута на границах зерен (рис. 3) [33]. Эти результаты получены на поликристаллах медь – висмут с содержанием висмута 0, 20, 35, 60, 65, 70, 80, 100, 130 и 160×10^{-4} ат. %. При этом при концентрации объемного солидуса (около 120×10^{-4} ат. % Вi, рис. 3 [33]) диффузионная проницаемость границ никак не меняется, а появление истинной жидкой фазы на границах зерен не наблюдается методами структурных исследований. Иными словами, происходит смещение линии предельной растворимости (солидуса) в сторону больших концентраций висмута.

Следует ожидать, что при дальнейшем повышении концентрации, когда в системе должны появиться капли истинной второй фазы – расплава, произойдет второй скачок диффузионной проницаемости. Однако когда концентрация висмута лишь немного превышает концентрацию солидуса, такого скачка не происходит. Это показывает, что линия солидуса в этих материалах смещается вправо. В

наших предыдущих экспериментах мы пока не достигли линии объемного солидуса в изученных поликристаллах. Предварительные данные, полученные при 450×10^{-4} ат. % Вi (см. рис. 2), показывают, что второе повышение диффузионной проницаемости возможно.

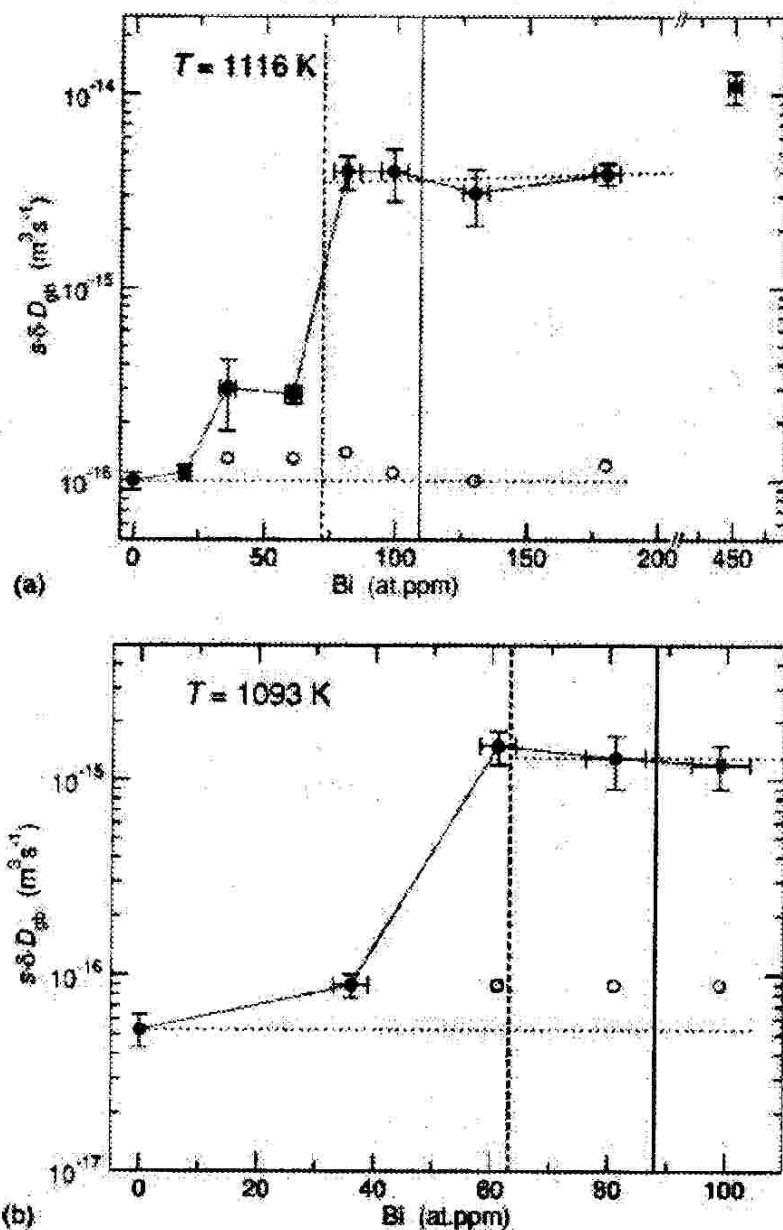


Рис. 3. Зависимость диффузионной проницаемости P_{Bi} границ зерен в сплавах при температурах $T=1116$ К и 1093 К от суммарной концентрации висмута в сплаве [33]. Залитые и пустые символы соответствуют значениям быстрой и медленной диффузии P_{fast} and P_{slow} . Сплошные вертикальные линии обозначают концентрацию солидуса в объеме материала [33]. Штриховые вертикальные линии обозначают концентрацию солидуса на границах зерен [33]. Пунктирные горизонтальные линии обозначают диффузионную проницаемость границ зерен в чистой меди (нижняя линия) и двухфазных сплавах $Cu - Bi$.

Нами были изготовлены сплавы железо – углерод с разным содержанием углерода (9 концентраций от 0.05 до 1.7 масс. %) и разным размером зерен, а именно – в литом состоянии с размером зерен около 500 мкм, после длительного отжига при 725°C с размером зерен около 1000 нм и после интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением (КВД) с размером зерен около 100 нм [8 – 15].

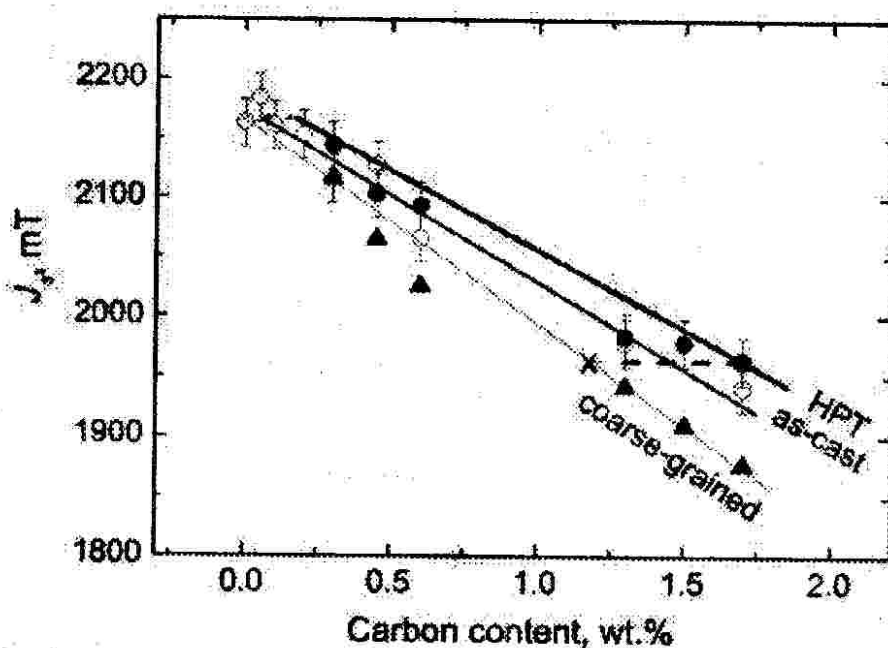


Рис. 4. Зависимости намагниченности насыщения сплавов Fe – C от концентрации углерода после длительного отжига при 725°C (с размером зерен около 1000 нм) в литом состоянии (с размером зерен около 500 мкм), и после интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением (с размером зерен около 100 нм [35, 36]. При фиксированной концентрации углерода доля фазы с низкой намагниченностью насыщения (цементита) падает с уменьшением размера зерен по сравнению с долей феррита (высокая намагниченность насыщения). Наибольшая разница наблюдается в сплаве с 1.7 масс. % C. В нем после интенсивной пластической деформации остается столько цементита, сколько его было в крупнозеренном сплаве при 1.3 масс. % C (см. горизонтальную штриховую линию). Горизонтальная пунктирная линия в верхней части рисунка показывает, как увеличивается растворимость углерода (концентрация сольвуса) при уменьшении размера зерен.

Была изучена микроструктура бинарных сплавов Fe – C с различным содержанием углерода (от 0.05 до 1.7 масс. %) в литом состоянии, после длительного отжига при 725°C и после интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением (КВД). Микроструктура изучалась с помощью оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. После

КВД размер зерен в поликристаллах уменьшается до десятков нанометров. После КВД в изученных сплавах Fe – C присутствуют только цементит (Fe_3C) и феррит ($\alpha\text{-Fe}$).

Метастабильный карбид Хэгга (Fe_5C_2) и остаточный аустенит ($\gamma\text{-Fe}$), присутствующие в литых сплавах, исчезают в результате интенсивной пластической деформации. Таким образом, фазовый состав образцов приближается к равновесному при температуре и давлении КВД (30°C , 5 ГПа). Магнитные измерения показывают, что объемная доля цементита в изученных сплавах уменьшается в результате КВД (рис. 4). На рис. 2 приведены зависимости намагниченности насыщения от концентрации углерода. Поскольку обе фазы (феррит и цементит) являются ферромагнитными, но обладают разной намагниченностью насыщения, то с увеличением концентрации углерода линейно растет доля цементита и падает доля феррита (по правилу рычага для двухфазных областей фазовой диаграммы), а соответственно – линейно падает общая намагниченность насыщения. Однако, на рис. 4 наблюдаются три прямых. Чем размер зерен ниже, тем выше лежит прямая. Это означает, что – при фиксированной концентрации углерода – доля фазы с низкой намагниченностью насыщения (цементита) по сравнению с долей феррита (высокая намагниченность насыщения) падает с уменьшением размера зерен. Наибольшая разница наблюдается в сплаве с 1.7 масс. % C. В нем после интенсивной пластической деформации остается столько цементита, сколько его было в крупнозеренном сплаве при 1.3 масс. % C (см. горизонтальную штриховую линию на рис. 4). Это значит, что после КВД примерно 0.4 масс. % C – то есть четверть – углерода «исчезает» из цементита [35, 36].

Ожэ-спектроскопия показывает, что границы зерен обогащены углеродом по сравнению с объемом, и концентрация углерода в границах зерен достигает 30 масс. %. Таким образом, наблюдавшееся другими авторами (частичное) исчезновение цементита в сталях как объемной фазы после интенсивной пластической деформации может объясняться увеличением удельной плотности границ зерен в единице объема и, соответственно, «расходованием» углерода на сегрегацию по границам зерен. Это означает, что измельчение зерен в результате КВД ведет к увеличению доли углерода, потребного для сегрегации по границам зерен, и уменьшению в результате этого объемной доли цементита [35, 36].

Из сказанного логически следует, что и предельная растворимость углерода в феррите – то есть концентрация, при которой в

образце появляется вторая объемная фаза – цементит, должна возрасти в образцах после КВД по сравнению с крупнозерненными образцами. Экстраполяция линейных зависимостей намагниченности насыщения к низким концентрациям углерода позволяет (в рамках точности экспериментальных измерений намагниченности) оценить, насколько смещается предел растворимости углерода в феррите. По литературным данным объемный предел растворимости углерода в феррите лежит ниже 0,01 масс. % [37]. Из рис. 4 видно, что в образцах после КВД вторая фаза (цементит) появляется примерно при $0,2 \pm 0,1$ масс. % С [35, 36]. Горизонтальная пунктирная линия в верхней части рисунка показывает, как увеличивается растворимость углерода (концентрация сольвуса) при уменьшении размера зерен.

Мы обнаружили также, что этот эффект – а именно повышение кажущейся растворимости второго компонента с уменьшением размера зерен – еще ярче выражен в случае оксида цинка, легированного кобальтом и/или марганцем. Этот эффект можно объяснить многослойной сегрегацией на границах (или образованием зернограничных фаз) [38, 39].

Было показано, что зернограничные фазовые переходы (такие как смачивание, предсмачивание, псевдосмачивание) происходят не только в металлических сплавах, но и, например, в оксидах [38 – 40]. Нанокристаллические проводящие оксиды являются весьма перспективными материалами для таких применений, как варисторы (легированный оксид цинка), электролиты для топливных элементов на твердых оксидах (оксиды церия, циркония, иттрия), полупроницаемые мембраны и сенсоры (оксиды с перовскитной структурой). Зернограничные фазы существенно влияют на свойства нанокристаллических оксидов. Зернограничные фазовые превращения можно использовать для управления свойствами нанокристаллических проводящих оксидов, в частности используя принципиально новый метод синтеза – так называемый метод жидкой керамики [38 – 40].

На примере оксидных систем показано, что образование равновесных прослоек зернограничных фаз может приводить к смещению линий фазового равновесия на объемных фазовых диаграммах (рис. 5, 6). Это смещение тем больше, чем меньше размер зерен в поликристаллах, оно особенно резко проявляется в нанокристаллических материалах [38, 39]. Так, например, в оксиде цинка вблизи предела растворимости толщина слоя, обогащенного кобальтом или

образце появляется вторая объемная фаза – цементит, должна возрасти в образцах после КВД по сравнению с крупнозерненными образцами. Экстраполяция линейных зависимостей намагниченности насыщения к низким концентрациям углерода позволяет (в рамках точности экспериментальных измерений намагниченности) оценить, насколько смещается предел растворимости углерода в феррите. По литературным данным объемный предел растворимости углерода в феррите лежит ниже 0,01 масс. % [37]. Из рис. 4 видно, что в образцах после КВД вторая фаза (цементит) появляется примерно при $0,2 \pm 0,1$ масс. % С [35, 36]. Горизонтальная пунктирная линия в верхней части рисунка показывает, как увеличивается растворимость углерода (концентрация сольвуса) при уменьшении размера зерен.

Мы обнаружили также, что этот эффект – а именно повышение кажущейся растворимости второго компонента с уменьшением размера зерен – еще ярче выражен в случае оксида цинка, легированного кобальтом и/или марганцем. Этот эффект можно объяснить многослойной сегрегацией на границах (или образованием зернограничных фаз) [38, 39].

Было показано, что зернограничные фазовые переходы (такие как смачивание, предсмачивание, псевдосмачивание) происходят не только в металлических сплавах, но и, например, в оксидах [38 – 40]. Нанокристаллические проводящие оксиды являются весьма перспективными материалами для таких применений, как варисторы (легированный оксид цинка), электролиты для топливных элементов на твердых оксидах (оксиды церия, циркония, иттрия), полупроницаемые мембраны и сенсоры (оксиды с перовскитной структурой). Зернограничные фазы существенно влияют на свойства нанокристаллических оксидов. Зернограничные фазовые превращения можно использовать для управления свойствами нанокристаллических проводящих оксидов, в частности используя принципиально новый метод синтеза – так называемый метод жидкой керамики [38 – 40].

На примере оксидных систем показано, что образование равновесных прослоек зернограничных фаз может приводить к смещению линий фазового равновесия на объемных фазовых диаграммах (рис. 5, 6). Это смещение тем больше, чем меньше размер зерен в поликристаллах, оно особенно резко проявляется в нанокристаллических материалах [38, 39]. Так, например, в оксиде цинка вблизи предела растворимости толщина слоя, обогащенного кобальтом или

расти с увеличением концентрации легирующего элемента при 33 ат. % Со и при 30 ат. % Мп (рис. 7). Дифракционные пики второй фазы (Co_2O_3 или Mn_3O_4) становятся заметны при 40 ат. % Со и 30 ат. % Мп. В крупнокристаллическом оксиде цинка эти пики появляются уже при 2 ат. % Со и 12 ат. % Мп [41]. МакЛин уже 50 лет назад предсказал [42], что зернограничная сегрегация может приводить к повышению полной растворимости примеси в мелкокристаллических поликристаллах.

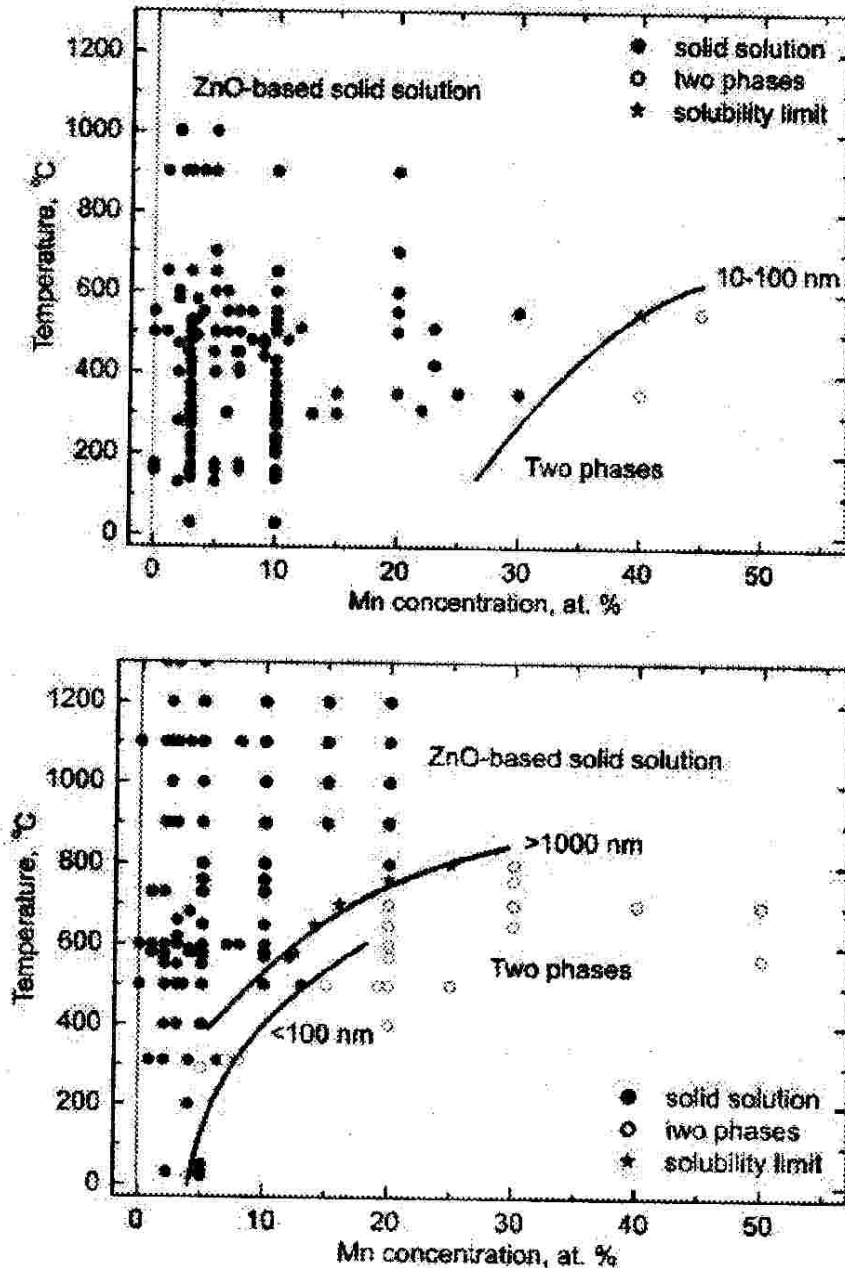


Рис. 6. Предел растворимости марганца в решетке оксида цинка при размере зерен в поликристаллах 10 – 100 нм (слева) и при разных размерах монокристаллических частиц в порошках [38].

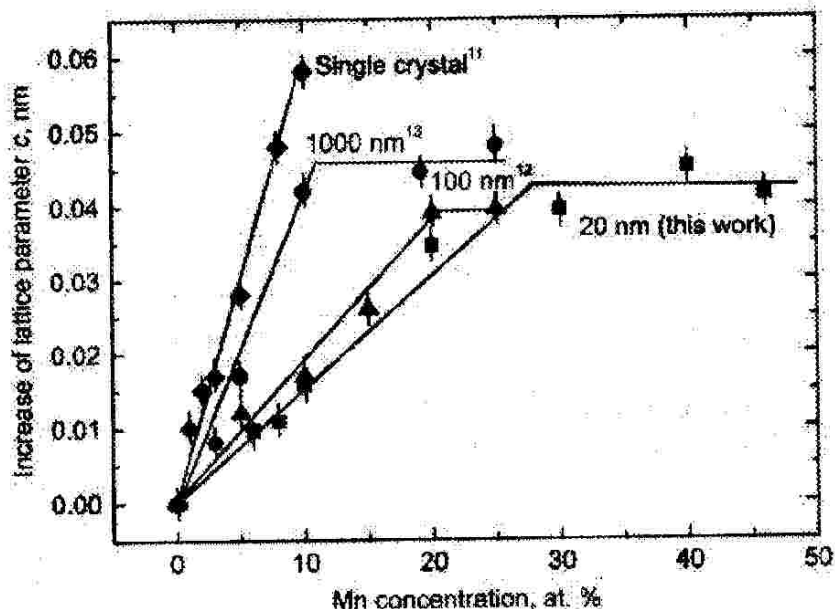
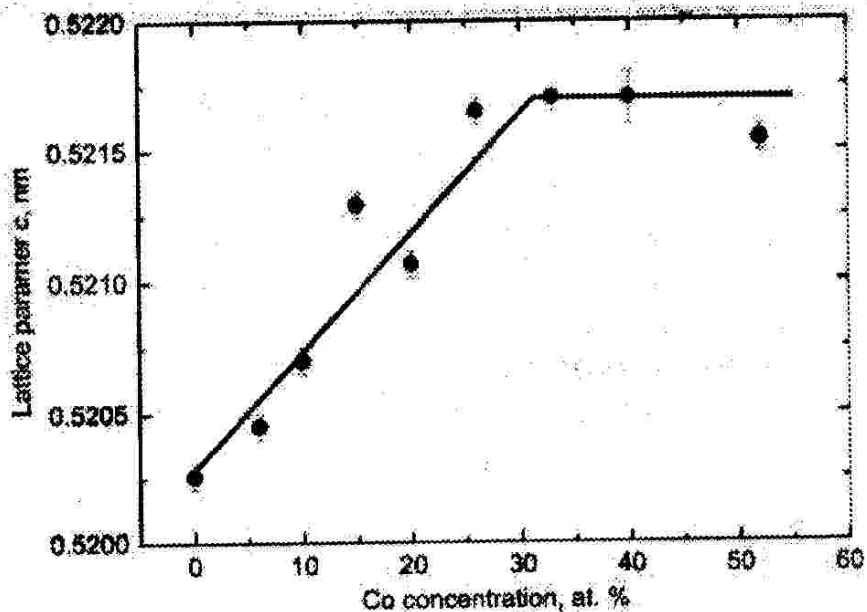


Рис. 7. Зависимости периода решетки вюрцитной фазы оксида цинка от концентрации легирующего элемента – кобальта (слева) и марганца (справа). Чем меньше размер зерен, тем дальше в сторону больших концентраций смещен предел растворимости.

Несколько лет назад было теоретически предсказано, что оксид цинка может стать ферромагнитным при легировании кобальтом, марганцем и другими переходными металлами. По этому поводу было опубликовано огромное количество экспериментальных работ. Эти данные по структуре и магнитным свойствам оксида цинка, легированного кобальтом и марганцем позволило нам построить зависимость растворимости кобальта и марганца в оксиде цинка от

размера зерен в поликристаллах и от размера частиц в порошках. Полная растворимость кобальта и марганца в оксиде цинка растет с уменьшением размера зерен в поликристаллах. В отсутствие границ зерен (слабо спеченные порошки) этот сдвиг выражен меньше. Количественные оценки позволили установить, что толщина слоя, обогащенного кобальтом и марганцем, составляет на границах зерен 5 – 10 монослоев, а на внешних поверхностях – по крайней мере, два монослоя.

Таким образом, размер зерен в нанокристаллических материалах существенно влияет на положение линий фазовых превращений на объемных фазовых диаграммах. Это происходит из-за того, что границы зерен (или внешние поверхности) неодинаково адсорбируют компоненты сплава. При этом, если границ раздела много, то объемное соотношение фаз будет меняться с уменьшением размера зерен, и линии на фазовых диаграммах будут смещаться при переходе от моно- или крупнокристаллических к нанокристаллическим материалам. Это явление наблюдалось нами в сплавах медь – висмут, железо – углерод, а также в оксиде цинка, легированном кобальтом и марганцем.

Авторы благодарят за финансовую поддержку работы Российский фонд фундаментальных исследований (проекты 09-08-90406, 09-03-00784 и 09-03-92481) и Государственный фонд фундаментальных исследований Украины (проект X28.7049).

Литература

1. A.P.Sutton, R.W. Balluffi. Interfaces in crystalline materials. Oxford: Clarendon press, 1995. 807 p.
2. Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. Москва, Наука, 2003, 327 с.
3. J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66 (1977) 3667.
4. Dietrich S. in.: "Phase Transitions and Critical Phenomena", edited by C. Domb and J. H. Lebowitz. London: Academic Press, 1988. 12, 1 – 218.
5. P.G. De Gennes. Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 827. [Есть перевод: П. Ж. де Жен. УФН 151 (1987) 619].
6. D. Jasnov. Rep. Prog. Phys. 47 (1984) 1059.
7. H. Kellay, D. Bonn, J. Meunier. Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2607.
8. J.W. Schmidt, M.R. Moldover. J. Chem. Phys. 79 (1983) 379.
9. E.I. Rabkin, L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal. Int. J. Mod. Phys. B. 5 (1991) 2989.
10. B. Straumal, D. Molodov, W. Gust. J. Phase Equilibria. 15 (1994) 386.
11. B. Straumal, W. Gust, D. Molodov. Interface Sci. 3 (1995) 127.
12. B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel. Acta metall. Mater. 40 (1992) 939.
13. B.B. Straumal, W. Gust, T. Watanabe. Mater. Sci. Forum 294 – 296 (1999) 411.
14. B. Straumal, D. Molodov, W. Gust. Mater. Sci. Forum 207–209 (1996) 437.
15. V.G. Glebovsky, B.B. Straumal, V.N. Semenov, V.G. Sursaeva, W. Gust. High Temp. Mater. & Processes 13 (1994) 67.
16. B. Straumal, S. Risser, V. Sursaeva, B. Chenal, W. Gust. J. Physique IV 5, C7 (1995) 233.
17. J. Schölhammer, B. Baretzky, W. Gust, E. Mittemeijer, B. Straumal, Interface Sci. 9 (2001) 43.

18. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, P. Lejcek, S. Hofmann, W. Gust. *Scripta mater.* 37 (1997) 729.
19. B. Straumal, N.E. Sluchanko, W. Gust. *Def. Diff. Forum* 188 – 190 (2001) 185.
20. B. Straumal, S. I. Prokofjev, L.-S. Chang, N. E. Sluchanko, B. Baretzky, W. Gust, E. Mittemeijer. *Def. Diff. Forum* 194 – 199 (2001) 1343.
21. B. Straumal, E. Rabkin, W. Lojkowski, W. Gust, L.S. Shvindlerman. *Acta mater.* 45 (1997) 1931.
22. E.I. Rabkin, V.N. Semenov, L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal. *Acta metall. mater.* 39 (1991) 627.
23. О.И. Носкович, Е.И. Рабкин, В.Н. Семенов, Б.Б. Страумал, Л.С. Швиндлерман. *ФММ № 5* (1991) 106.
24. O.I. Noskovich, E.I. Rabkin, V.N. Semenov, B.B. Straumal. *Scripta metall.* 25 (1991) 1441.
25. O.I. Noskovich, E.I. Rabkin, V.N. Semenov, B.B. Straumal, L.S. Shvindlerman. *Acta metall. mater.* 39 (1991) 3091.
26. E.I. Rabkin, L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal. *Int. J. Mod. Phys. B* 5 (1991) 2989.
27. B.B. Straumal, O.I. Noskovich, V.N. Semenov, L.S. Shvindlerman, W. Gust, B. Predel. *Acta metall. mater.* 40 (1992) 795.
28. D.A. Molodov, U. Czubyko, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal, W. Gust. *Phil. Mag. Lett.* 72 (1995) 361.
29. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, B. Baretzky. *Phil. Mag. Lett.* 87 (2007) 423.
30. B. Straumal, O. Kogtenkova, S. Protasova, A. Mazilkin, P. Zieba, T. Czeppe, J. Wojewoda-Budka, M. Faryna. *Mater. Sci. Eng. A* 495 (2007) 126.
31. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, S.Hoffmann, B. Baretzky, W.Gust. *Defect Diff. Forum* 156 (1998) 135.
32. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, B. Baretzky, W.Gust. *Acta mater.* 47 (1999) 4041.
33. S.V. Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig, B. Straumal, B. Baretzky, W. Gust. *Phys. Rev. B* 71 (2005) 104104.
34. L.-S. Chang, W. Lojkowski, B. Straumal, E. Rabkin, W. Gust. *Acta Mater.* 55 (2007) 335.
35. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, P.B. Straumal, A.M. Gusak, B. Baretzky. Shift of lines in phase diagrams for nanograined materials. In: " *New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials: – Novel Principles and Techniques* " Eds. Andreas Öechsner and Ali Shokuhfar. Springer Verlag, Series NanoScience, Berlin etc. 2010. (в печати)
36. B.B. Straumal, S.V. Dobatkin, A.O. Rodin, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, D. Goll, B. Baretzky. Structure and properties of nanograined Fe–C alloys after severe plastic deformation. *Adv. Eng. Mater.* (2010) (в печати)
37. Massalski TB (ed) (1990) *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH.
38. B.B. Straumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, A.A. Myatiev, P.B. Straumal. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1963.
39. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, B. Baretzky. *Acta Mater.* 56 (2008) 6246.
40. B. Straumal, A. Mazilkin, P. Straumal, A. Myatiev. *Int. J. Nanomanufacturing* 2 (2008) 253.
241. C.H. Bates, W.B. White, R. Roy. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 397.
42. McLean D. *Grain boundaries in metals*. Oxford: Clarendon Press, 1957, p. 120.