

На правах рукописи



Страумал Александр Борисович

**Полное, неполное и псевдонеполное смачивание границ
зерен твердыми и жидкими фазами**

Специальность 01.04.07

Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

МОСКВА – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:

Родин Алексей Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической химии НИТУ «МИСиС».

Официальные оппоненты:

Орлова Татьяна Сергеевна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН.

Белоусов Валерий Васильевич, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией функциональной керамики ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Ведущая организация: ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина»

Защита состоится 21 декабря 2017г. в 17:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и на сайте www.misis.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.132.08,

профессор, доктор физико-математических наук  С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современном мире для развития науки и техники постоянно требуются материалы с принципиально новыми свойствами. Классические материалы, такие как металлические сплавы, дерево, стёкла и сравнительно недавно появившиеся пластики, уже не всегда отвечают заявленным требованиям. Возможные пределы усовершенствования макро и микроструктурных материалов почти достигнуты.

Поэтому особенно актуальными стали несколько направлений развития науки о создании новых материалов. Первое – исследование и разработка наноматериалов. В наноматериалах важнейшую роль в формировании итоговых свойств играют свойства границ раздела, таких как границы зерен (ГЗ) и межфазные границы. Эти границы часто обладают свойствами, существенно отличающимися от объемных свойств, а количество их в наноматериалах делает их свойства определяющими для свойств материалов в целом.

Второе – «дизайн границ зерен» (“Grain boundary design”), который в свое время постулировал профессор Тадао Ватанабе. Суть данного направления заключается в том, что разрабатывать новые материалы необходимо, зная заранее свойства границ раздела и создавая нужные концентрации и конфигурации тех или иных границ раздела для достижения заданных свойств материала.

Для развития «дизайна границ зерен» необходимо обладать знаниями о свойствах того или другого типа границ раздела и о способах влияния на концентрацию и конфигурацию границ раздела для того, чтобы уже непосредственно влиять на разрабатываемый материал. Исследование такого поверхностного эффекта как зернограничный фазовый переход смачивания способствует выполнению обеих задач. Смачивание тесно связано с поверхностями раздела, их конфигурациями и их энергиями. Суть фазового перехода смачивания заключается в смещении равновесия между поверхностями раздела, сходящимися в тройном стыке, в результате повышения или понижения температуры и, следовательно, изменения значения энергий поверхностного натяжения у поверхностей раздела. Так как свойства границ раздела зависят от структуры этих границ, а значит и энергии, то эффект зернограничного фазового перехода смачивания дает прямую связь между свойствами границ раздела и величиной температуры смачивания данной границы раздела, которая легко измерима.

Жидкофазное смачивание на границах зерен исследовалось как на индивидуальных границах, так и в поликристаллических образцах. Смачивание границ зерен протекает при высоких температурах в двухфазных областях твердое/жидкое. Оно зависит от значения поверхностных энергий границ зерен и значения поверхностной энергии межфазной границы. Энергии границ зерен, в свою очередь, зависят от их кристаллической структуры, состава фазы, формирующей зерна, температуры и давления.

Морфология структур смачивания позволяет выделить несколько различных ситуаций при смачивании. Полное смачивание, при котором между двумя частицами второй фазы в тройных стыках находится сплошная толстая прослойка второй фазы. Неполное смачивание – граница зерна между тройными стыками частично заполнена второй фазой и есть два близких к нулю контактных угла. Полное несмачивание – частицы второй фазы в тройных стыках имеют большие ненулевые контактные углы на данной границе зерна. Еще один из реализуемых морфологических типов является псевдонеполное смачивание – существуют очень тонкие прослойки т.н. «фазочки», покрывающие поверхность, которые находятся в контакте с большими частицами второй фазы с ненулевыми углами смачивания. Существование такой морфологии впервые наблюдали на стыке капель алканов на поверхности воды и на каплях олова и висмута на поверхности меди, однако на ГЗ исследований пока не проводили. Можно предположить, что такой эффект может наблюдаться, в частности, в системах Fe–Nd–B и WC–Co, физические свойства которых имеют особенности, указывающие на возможность жидкофазного псевдонеполного смачивания.

Твердофазное смачивание (т.е. смачивание границ раздела в одной твёрдой фазе второй твёрдой фазой) исследовалось сравнительно мало и только на поликристаллических образцах. На индивидуальных границах твердофазное смачивание не исследовалось из-за сложностей в организации эксперимента. В частности, во время эксперимента система может развернуть плоскость индивидуальной границы и это уже будет другая граница зерен. Твердофазное смачивание происходит при низких температурах, однако, сама по себе температура не является причиной наличия или отсутствия превращения смачивания. Оно зависит от значения поверхностных энергий границ зерен и значения поверхностной энергии межфазной границы. В данном случае значение энергий межфазных границ также сильно зависит от кристаллической структуры межфазной границы.

В этом случае смачивание может наступить только через существенное время, которое потребуется для того, чтобы перестроить структуру частиц второй фазы и область вокруг и на месте границы зерна. В частности возможен так же вариант, когда межфазная граница в итоге будет иметь не прямой, а зигзагообразный вид. Фасетки между углами зигзага будут иметь подходящую ориентировку для понижения энергии системы, а понижение энергии при смачивании компенсирует повышение энергии от углов между фасетками. Поэтому вероятность встретить твердофазное смачивание в двухфазных твердых системах ниже, чем в системах твердое/жидкое. Пока что чаще всего твердофазное смачивания в двухфазных системах ищется по принципу: если в системе наблюдалось жидкофазное смачивание, то возможно существует и твердофазное. По этому принципу для дальнейшего исследования твердофазного смачивания можно предложить следующие системы с большой вероятностью нахождения твердофазного смачивания: Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.

Твердофазное смачивание было исследовано в очень малом количестве систем. Псевдонеполное смачивание границ зерен, как при твердофазном так и при жидкофазном смачивании, не исследовалось.

Для понимания того как протекает процесс смачивания границ зерен жидкой, а тем более твердой фазой необходимо знать особенности кристаллографии границ зерен и межфазных границ встречающихся в системе при всех температурах и стадиях протекания смачивания. Данное исследование можно провести новым методом доступным в сканирующей электронной микроскопии – дифракцией обратно отраженных электронов (EBSD или ДОРЭ). Данный метод позволяет делать картирование кристаллографических ориентировок на большой площади поликристаллического образца, что в свою очередь позволяет получить информацию о кристаллографии границ зерен. Для отработки данного метода на эффекте смачивания лучше всего будет сначала исследовать систему, где уже известно присутствие данного эффекта, например, жидкофазное смачивание в системе Cu–In. Получив результаты о спектре встречающихся в данном сплаве границ зерен и их температурах смачивания, можно будет сравнить их с результатами о твердофазном смачивании в этой же системе.

Основываясь на всем вышеописанном, были сформулированы задачи и цели работы.

Цель работы – экспериментально показать существование фазового перехода псевдонеполного смачивания на границах зерен в случаях жидкофазного и твердофазного смачивания, изучить твердофазное смачивание в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In и установить сходство/различие (явлений жидкофазного и твердофазного смачивания и их корреляции с кристаллографическими характеристиками ГЗ) структур жидкофазного и твердофазного смачивания по кристаллографическим характеристикам границ зерен.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Развить методы для исследования разных морфологических типов смачивания, включая псевдонеполное смачивание на границах зерен в системах твердое/жидкое и твердое/твердое.
2. Исследовать смачивание границ зёрен второй твёрдой фазой в системах,предрасположенных к существованию твердофазного смачивания: Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.
3. Выбрать системы, где реализуется псевдонеполное смачивание на ГЗ и провести исследования морфологии смачивающих фаз,.
4. Провести количественное сравнение спектра температур смачивания ГЗ и спектра кристаллографических ориентаций ГЗ с системе Cu–In.

Научная новизна:

1. Впервые экспериментально подтверждено существование псевдонеполного смачивания на границах зерен при их смачивании жидкой (Nd–Fe–B, WC–Co) и второй твёрдой (Al–Zn) фазами.

2. Установлены температурные интервалы зернограничного фазового перехода смачивания второй твердой фазой в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. В системе Al–Mg смачивание начинается при температуре $T_{wsmin} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, а выше $T_{wsmax} = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ все ГЗ Al/Al полностью смочены. В системе Zr–Nb полное смачивание ГЗ не наступает. В сплавах Cu–In наблюдается двойной (реверсивный) фазовый переход смачивания с температурами начала прямого и обратного смачивания $T_w = 370^{\circ}\text{C}$ и $T_{dw} = 520^{\circ}\text{C}$.

3. Экспериментально установлена корреляция между температурами смачивания отдельных типов границ зерен и энергетическим спектром границ зерен в поликристалле на примере системы Cu–In. Спектр встречающихся границ очень схож при всех изученных температурах (при условии достижения стационарного состояния при заданной температуре).

Практическая значимость: Экспериментальные данные о протекании зернограничного фазового перехода смачивания позволяет анализировать характер формирования структуры материалов и предсказывать в дальнейшем свойства двухфазных структур. Зная механические и физические свойства той или иной структуры в зависимости от доли смоченных границ, можно управлять формированием заданных свойств материалов, подбирая различные последовательности термо- и/или механической обработки.

Особую важность имеет исследование твердофазного смачивания, так как оно протекает в температурных интервалах, которые соответствуют рабочим температурам многих деталей и механизмов. Знание процессов, протекающих в двухфазных поликристаллах с разной долей смоченных границ и разной топологией ансамбля зернограничных прослоек второй фазы, а также характера изменения механических свойств, позволяет своевременно производить замену деталей еще до их разрушения или улучшить их прочностные свойства и долговечность с помощью легирования.

Исследование псевдонеполного смачивания имеет особую важность для практического применения. До недавних пор это явление оставалось неизвестным из-за трудности его наблюдения. Наличие данного зернограничного фазового перехода объясняет множество непонятных ранее явлений и процессов. В частности, стали понятны причины высокой пластичности ультрамелкозернистых сплавов Al–Zn при комнатной температуре, высокие прочность и пластичность твердых сплавов WC–Co при кажущемся неполном смачивании твердых зерен карбида вольфрама мягкой кобальтовой матрицей, а также уникальные магнитные свойства сплавов Nd–Fe–B для постоянных магнитов, которые обеспечиваются прослойками неодима толщиной в несколько нанометров между зернами фазы Nd₂Fe₁₄B.

Объяснение взаимной связи энергетического спектра встречающихся в поликристаллических образцах границ зерен и температур их смачивания – очередной важный шаг в развитии одного из передовых способов формирования новых материалов под названием «дизайн границ зерен» (Grain Boundary Design), предложенного в 1990-х гг. Уже тогда было впервые отмечено, что многие новые материалы принципиально не отличаются по составу от старых, давно используемых материалов, а все отличия в революционных новых свойствах определяются параметрами внутренних поверхностей раздела (в частности – границ зерен). Это означает, что, зная свойства границ зерен,

причины появления тех или иных границ в интересующей системе и умея нужным образом влиять на структуру ансамблей границ, можно заранее спроектировать новый материал с необходимыми свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Наличие эффекта псевдонеполного смачивания на границах зерен в системах Nd–Fe–B, WC–Co и Al–Zn и его связь с полным и неполным смачиванием ГЗ.
2. Фазовый переход твердофазного смачивания в системах: Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.
3. Данные о спектре энергий границ, встречающихся в модельной системе Cu–In, и корреляции энергий с кристаллографическими параметрами и температурами смачивания. Корреляция результатов по жидкофазному смачиванию с данными о твердофазном смачивании в этой же системе.

Результаты диссертационной работы были получены в ходе выполнения работ поддержанных грантами № 08-08-90105, № 15-03-01127 и № 15-53-06008 Российского фонда фундаментальных исследований, а также стипендией по программе Erasmus Mundus Action 2 Европейского Союза и программой развития НИТУ «МИСиС».

Вклад автора. Соискатель лично занимался постановкой и реализацией экспериментов: выполнены отжиги при всех перечисленных температурах, последующая металлографическая подготовка образцов перед измерениями, а так же исследования с помощью электронного микроскопа. Соискатель лично проводил обработку и анализ полученных данных и участвовал в обсуждении и формировании итоговых выводов по результатам работы. Он также лично подготавливал научные публикации и представлял результаты работы на научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: III International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics ICCPCM'08 (2008, Москва), 48 и 49 Международные конференции «Актуальные проблемы прочности» (2009, Тольятти и 2010, Киев, Украина), International conference on Grain Boundary Diffusion, Stresses and Segregation DSS-2010 (2010, Москва), VII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» MPFP – 2013 (2013, Тамбов), European Congress on Advanced Materials and Processes EUROMAT 2013 (2013, Sevilla, Spain), XXI Петербургских чтениях по проблемам прочности (2014, Санкт-Петербург),

XIV and XV International Conferences on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (2013, Sithonia, Chalkidiki, Greece, 2016, Moscow), V, VII и IX Международные конферен-ции "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (2008, 2012, 2016, Черногловка), 8th and 10th International Conferences on Diffusion in Materials (2011, Dijon, Bourgogne, France, 2017 Haifa, Israel), 7th International conference "Diffusion fundamentals" (2017, Moscow).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 публикаций в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 186 наименования, изложена на 114 страницах и содержит 61 рисунок и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ показана актуальность темы выбранной для исследования, сформированы цели и задачи, описана научная новизна и практическая ценность диссертационной работы, перечислены основные положения, вынесенные на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА содержит обзор литературных источников по поверхностному фазовому превращению смачивания. Описана история открытия данного эффекта, основания причислить данный эффект к фазовым превращениям, области, в которых встречается данный эффект и важность его исследования. Рассмотрены схемы взаимодействия поверхностей раздела при классическом смачивании сидящей каплей на поверхности. Перечислены возможные состояния смачивания и как они различаются. Разобраны основные параметры, которыми можно описывать смачивание, такие как контактный угол, работа адгезии, поверхностные энергии и температуры смачивания. Описан эффект фасетирования связанный с эффектом жидко- и твердометаллического смачивания. Рассмотрен вариант протекания фазового перехода смачивания на границах зерен и его отличия от протекания на поверхности образца. Объяснена причина существования спектра температур смачивания и приведены примеры построения конод смачивания на фазовых диаграммах. Описан эффект смыкания ненулевых контактных углов и влияние этого эффекта на формирование структуры и измерение истинного Кановского смачивания. Описано твердофазное и жидкофазное смачивание в поликристалле и приведены литературные данные о системах, в которых данные случаи смачивания известны и исследовались. Рассмотрен эффект псевдонеполного смачивания,

встречавшийся ранее только в системе сидящих капель на поверхности. Перечислены системы, в которых предполагается найти псевдонеполное смачивание на границах зерен (Nd–Fe–B, WC–Co, Al–Zn), их характеристики история возникновения и область применения. Рассмотренные литературные данные показывают необходимость диссертационного исследования и ведут к формулированию цели и задач.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ описаны материалы, построение эксперимента и методы исследования, использованные в работе. В работе использовались сплавы систем Al–Mg, Zr–Nb, Cu–In, Al–Zn, Nd–Fe–B и WC–Co.

При исследовании твердофазного смачивания были использованы системы Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. Были выплавлены сплавы: Al – 10 масс.% Mg, Al – 15 масс.% Mg, Al – 18 масс.% Mg, Al – 25 масс.% Mg, Zr – 1 масс.% Nb, Zr – 2,5 масс.% Nb, Zr – 4 масс.% Nb, Zr – 8 масс.% Nb, Cu – 4 масс.% In, Cu – 7 масс.% In, Cu – 9 масс.% In, Cu – 12,5 масс.% In, Cu – 13,5 масс.% In, Cu – 17,5 масс.% In и Cu – 22 масс.% In. Сплавы систем Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In были получены из высокочистых компонентов (99,999 масс. % Al, 99,995 масс. % Mg, 99,99 масс. % Zr, 99,95 масс. % Nb, 99,9995 масс. % Cu и 99,9993 масс. % In) методом вакуумной индукционной плавки в виде цилиндрических слитков диаметром 10 и 20 мм. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 2 мм при помощи электроискровой резки для минимизации механических напряжений в образце. Затем поликристаллические образцы запаивали в кварцевые ампулы (остаточное давление $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па) и отжигали в двухфазной области соответствующих объемных фазовых диаграмм Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. Образцы отжигали при температурах от 210 до 440°C, в течение длительного времени (между 4000 ч при 210°C и 600 ч при 440°C), а затем закаливали в воде. Отжики сплавов Zr–Nb проводили в интервале температур от 660 до 840°C в течение 720 ч. Сплавы Cu–In отжигали при температурах от 250°C до 590°C в течение 455–2120 ч. Точность поддержания температуры отжига составила $\pm 2^\circ\text{C}$. После отжигов образцы закаливали в воду.

Для исследования особенностей псевдонеполного смачивания на границах зерен были использованы образцы систем Al–Zn, Nd–Fe–B и WC–Co. Были выплавлены сплавы Al – 10 масс.% Zn, WC – 10 мас.% Co. Сплав Nd–Fe–B, полученный с помощью жидкофазного спекания, был приобретен у компании Vacuumschmelze GmbH (Германия): он содержал 66,5 мас. % Fe, 22,1 мас. % Nd, 9,4 мас. % Dy, 1,0 мас. % Co, 0,8 мас. % B, 0,2 мас. % Cu. Сплав Al – 10 масс.% Zn был приготовлен из высокочистых компонентов

(99,999 % Al и 99,9995 Zn) методом индукционной плавки в вакууме. Затем его отливали в вакууме в водоохлаждаемые медные тигли с внутренним диаметром 10 мм. После этого образцы были деформированы при комнатной температуре методом кручения под высоким давлением (КВД). В сплаве Nd-Fe-B для исследования зернограничного смачивания были вырезаны образцы размером 2×4×6 мм, а для магнитных измерений вырезаны образцы размером 3×3×3 мм. Резку производили при помощи электроискрового станка для минимизации механических напряжений в образце. Образцы были запаяны в вакуумированные кварцевые ампулы с остаточным давлением 4×10^{-4} Па. Они отжигались при 900 °C в течение 2 час, а затем закалены в воде. Образцы твердого сплава WC-Co были получены в соответствии со стандартной процедурой спекания подобных составов. Порошок WC (MAS 3000-5000, HC Starck) измельчали с 10 мас.% Co в растирающей мельнице в течение 1 ч. в гексане с 2 мас.% парафина. Образцы прессовали и спекали при 1380°C в течение 75 мин (45 мин в вакууме + 30 мин HIP) в присутствии жидкой фазы. После этого образцы закаливались.

При исследовании жидкофазного смачивания методом дифракции обратно отраженных электронов использовали образцы системы Cu-In. Данная система была выбрана для последующей корреляции данных по спектру границ зерен при жидкофазном смачивании с данными по твердофазному смачиванию. Использовали сплавы Cu – 4 масс.% In, Cu – 7 масс.% In, Cu – 9 масс.% In, Cu – 12,5 масс.% In, Cu – 13,5 масс.% In. Сплавы Cu-In отжигали при температурах от 712°C до 992°C в течение 2 ч. Точность поддержания температуры отжига составила $\pm 2^\circ\text{C}$. В интервале температур от 712°C до 732°C были проведены дополнительные отжижки с шагом температуры 2°C и точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

После отжигов все образцы проходили металлографическую подготовку перед дальнейшим исследованием. Образцы фиксировались в металлографическом пластике. Использовали различные пластики в зависимости от цели и метода исследования: для оптической микроскопии использовали прозрачный химически твердеющий пластик; при необходимости исследования образцов в таком пластике на СЭМ поверхность дополнительно покрывали проводящей замазкой содержащей серебро для обеспечения стока заряда; для исследований с помощью СЭМ использовали электропроводящий пластик с графитовым наполнителем (пластик спекали при нагреве до 180°C под давлением в 5 МПа). В дальнейшем образцы шлифовали на шлифовальной бумаге с

зернистостью 200, 500, 1000, 1800 и 2000 и полировали при помощи полировальных паст с размером абразивных частиц 5μм, 3μм и 1μм. Для исследования методом дифракции обратно отраженных электронов образцы дополнительно полировали на виброполировочном станке с полировальными пастами с размером абразивных частиц 0,05μм и 0,02μм. Для исследования методом ПЭМ подготавливали специальные образцы, которые вырезали из образцов, подготовленных для СЭМ фокусированным ионным пучком. После этого образцы закрепляли на специальных держателях для установки в ПЭМ.

Для ускорения процессов, приводящих к установлению равновесных углов смачивания и распада пересыщенных твердых растворов, в системе Al-Zn использовали кручение под высоким давлением (КВД) литых сплавов Al-Zn. После КВД наблюдали зерна практически чистого Al и Zn. Краевой контактный угол между зернами Zn и границами зерен Al/Al, видимый на обычных микрофотографиях на просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составил около 60° и, следовательно, был далек от нуля.

Деформацию сплава Al – 10мас.% Zn проводили при комнатной температуре по методике кручения под высоким давлением (КВД). Данная методика основана на идее наковальни Бриджмена. Отливки нарезали на диски толщиной около 0,7 мм и диаметром 10 мм. Каждый диск помещался между двумя стальными бойками. К дискам прикладывалось давление в 6 ГПа. После приложения давления нижняя наковальня начинала вращаться со скоростью деформации – 1 об/мин. При этом силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться по типу сдвига. Из-за геометрии образца деформация происходит в условиях квазигидростатического сжатия и образец не будет разрушаться при любой степени деформации. Деформация определялась количеством поворотов бойка $N = 5$.

Далее приведены особенности методик исследования полученных образцов.

Световой микроскопией фиксировали структуру после травления образцов на сплаве Zr – Nb. Использовался микроскоп Neophot-32, оснащенного 10 Мрiх цифровой камерой Canon Rebel XT. Во всех остальных случаях, кроме случаев снимков высокого разрешения и увеличения, использовалась сканирующая электронная микроскопия. Микроснимки снимались на микроскопах Tescan Vega TS5130 M и LEO 1530 VP. Съемка дифракции обратно отраженных электронов для исследования разориентировок границ зерен и корреляции их с температурами смачивания проводилась на микроскопе LEO 1530

VP с детектором для дифракции обратно отраженных электронов фирмы TSL. Анализ данных производился на программном обеспечении TSL OIM Analysis 6 и в специализированном пакете функционала для программы MATLAB Mtex. Подробности классификации границ зерен описаны в главе 5.

При анализе структуры исследовали морфологию смачивания. Различались разные степени смоченности границ зерен: полностью смоченные, частично смоченные, не смоченные и псевдонеполностью смоченные. Также есть два случая смачивания: смачивание жидкой фазой и смачивание твердой фазой. Существует несколько подходов к описанию степени завершенности фазового перехода смачивание.

При исследовании микроструктуры, снятой на микроскопе, границы зерен в матрице считались полностью смоченными второй фазой, если ее слой полностью разделял зерна матрицы друг от друга на всем протяжении границы от одного тройного стыка до другого. В противоположном случае граница зерен считалась не полностью смоченной второй фазой. Определялись также контактные углы в точках контакта между границами зерен матрицы и частицами второй фазы. Если граница полностью смочена, то контактный угол принимается равным нулю.

Псевдонеполное смачивание исследовалось при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе фирмы Теснаі. Как правило, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) и ПЭМ использовалась для нахождения частиц второй фазы на границах зерен для дальнейшего их исследования. Далее прослойки и границы зерен, контактирующие с частицами второй фазы в тройном стыке, исследовались при помощи сканирования сигнала характеристического рентгеновского излучения поперек прослойки или границы зерна. Если сканирование давало скачок в интенсивности элементов, то значит на границе зерна присутствовала прослойка фазы, даже если в СПЭМ контрасте её не видно. Измерением ширины скачка можно получить толщину находящейся на границе зерна прослойки. Визуально тонкие прослойки на границах зерен можно наблюдать методом высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (ВПЭМ) и высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (БУКТП СПЭМ) (HAADF STEM). Проводя сканирование интенсивности сигнала HAADF STEM можно также как и при измерении профиля рентгеновского излучения получить профиль интенсивности. Про

ширине скачков профиля интенсивности можно также получить ширину прослоек на границах зерен.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ приведены результаты исследования твердофазного смачивания в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.

Установлено, что в системе Al–Mg протекает фазовый переход твердофазное смачивание. Первые границы зерен смачиваются полностью при температуре $T_{wsmin} = 220^{\circ}\text{C}$, а последние при $T_{wsmax} = 410^{\circ}\text{C}$. Все границы зерен смачиваются второй твердой фазой, что означает, что наступает полное смачивание системы.

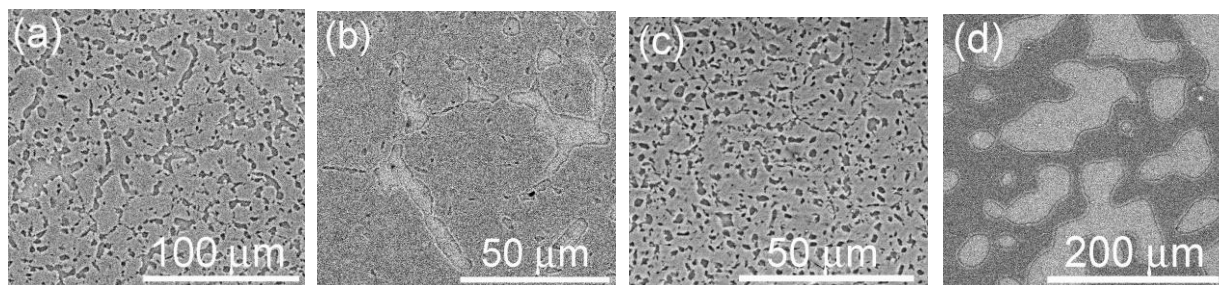


Рисунок 1 –СЭМ микрофотографии сплавов Al–Mg (а) сплав Al–10 масс.% Mg после отжига при 210°C , 4000 ч, (б) сплав Al–10 масс.% Mg после отжига при 225°C , 3600 ч, (в) сплав Al–10 масс.% Mg после отжига при 335°C , 2180 ч, (г) сплав Al–18 масс.% Mg после отжига при 420°C , 600 ч. Зерна твердого раствора на основе алюминия выглядят светло-серыми, частицы и прослойки фазы Al_3Mg_2 выглядят темно-серыми на всех снимках.

В системе Zr–Nb наблюдается зернограничный переход смачивания второй твердой фазой; 100 % смачивания границ зерен в исследованных сплавах не происходит; и с увеличением доли второй твердой фазы температура T_{wsmin} смещается в область более низких температур

В системе Cu – In наблюдался фазовый переход твердофазное смачивание. Границы зерен матрицы из твердого раствора на основе меди (Cu) смачиваются второй твердой фазой δ ($\text{Cu}_{70}\text{In}_{30}$). Смачивание начиналось при $T_{wsmin} = 370^{\circ}\text{C}$, ниже которой смоченных границ зерен не наблюдалось. Однако, полного твердофазного смачивания в данной системе не наступает. При температуре $T_{DW} = 440^{\circ}\text{C}$ смочены только 93% границ зерен. Затем, при дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных границ начинает падать, а контактный угол – расти. Доля смоченных границ вновь достигает нуля при $T_{DW} = 520^{\circ}\text{C}$.

Наличие в системе медь–индий двойного (реверсивного) фазового перехода смачивания границ зерен второй твердой фазой связано с необычным изгибом предела растворимости индия в меди. Температура начала обратимого смачивания и плечо на линии предела растворимости на фазовой диаграмме совпадают.

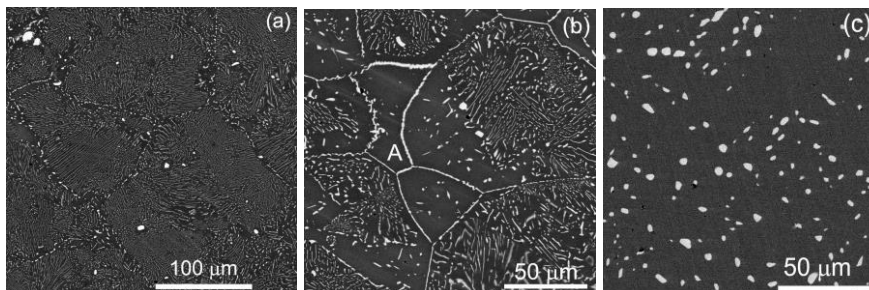


Рисунок 2 –Микрофотографии сплавов медь–индий после длительных отжигов при разных температурах. (a) Cu – 8 масс. % In, 360°C, (b) Cu – 12 масс. % In, 450°C, (c) Cu – 17,5 масс. % In, 520°C.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ приведены результаты исследования псевдонеполного смачивания в системах Al–Zn, Nd–Fe–B и WC–Co.

В системе Nd–Fe–B проводился поиск псевдонеполного смачивания. Свойства постоянных магнитов Nd–Fe–B обусловлены их структурой. Частицы магнито жесткой фазы разделяются прослойками богатыми неодимом. В недавних исследованиях было показано, что полного смачивания в данной системе после спекания порошка не происходит и количество смоченных границ зерен не достаточно для обеспечения хороших свойств постоянного магнита. Таким образом, логично предположить, что часть границ зерен псевдонеполностью смочены, то есть, покрыты прослойкой фазы богатой неодимом, которая не видна без очень большого увеличения.

Тройной стык, показанный на Рис. 3, заполнен фазой, богатой неодимом, которая была расплавленной при жидкофазном спекании и последующем отжиге при 900°C. На Рис. 4d, e и f приведены концентрационные профили железа и неодима всех трех границ зерен Nd₂Fe₁₄B/Nd₂Fe₁₄B вдоль линий C, B и A (Рис. 3), соответственно.

Профиль концентрации на Рис. 4f показывает, что ГЗ А обогащена неодимом и обеднена железом по сравнению с зернами фазы Nd₂Fe₁₄B. Ширина максимума концентрации неодима и минимума концентрации железа составляет около 5 нм. Равномерно тонкий светло-серый слой фазы, богатой неодимом, на ГЗ А хорошо виден также на Рис. 3.

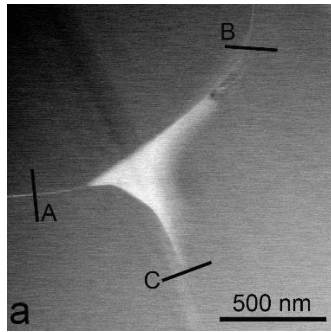


Рисунок 3 – (а) СПЭМ микрофотография тройного стыка между тремя зернами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, заполненного фазой, богатой неодимом. Положения концентрационных профилей показаны буквами А, В и С.

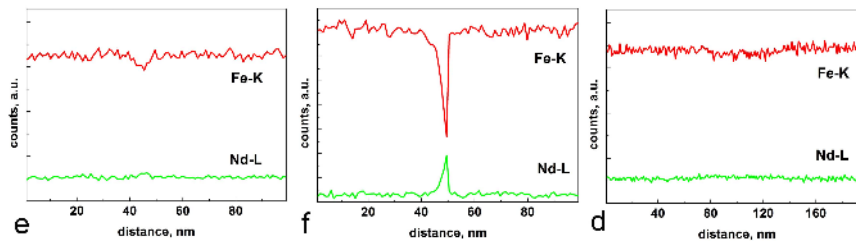


Рисунок 4 – (f, e, d) Fe и Nd профили концентрации железа и неодима в местах А, В и С, соответственно.

Рис. 5 показывает ПЭМ микрофотографию этой ГЗ с тонким слоем фазы, богатой неодимом. Микрофотография свидетельствует о том, что ГЗ слой фазы, богатой неодимом равномерно тонкий и имеет толщину около 5 нм. Граница зерен А, аналогично ГЗ С и В, также образует ненулевой контактный угол с фазой, богатой неодимом, в тройном стыке ГЗ.

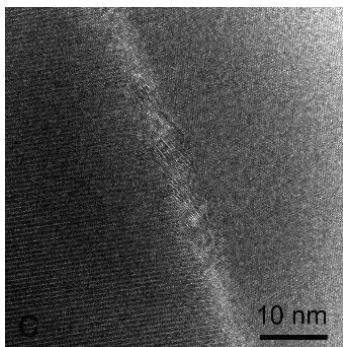


Рисунок 5 – ПЭМ микрофотография высокого разрешения ГЗ А с тонким слоем фазы, богатой неодимом.

Таким образом, было впервые показано, что границы между зернами магнито жесткой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в постоянных магнитах могут быть псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смочены расплавом, богатым неодимом.

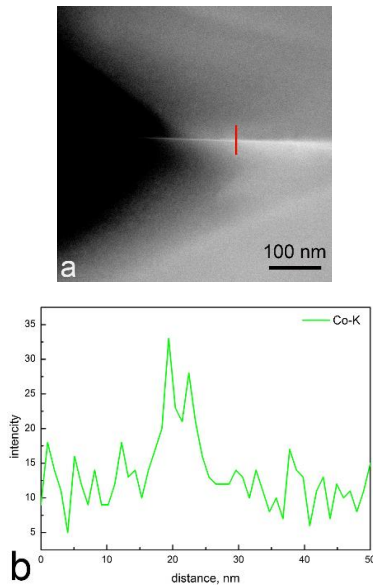


Рисунок 6 – (а) СПЭМ ВУТПИ изображение области контакта между двумя зернами WC (светлые) и зерна кобальтовой связки (темная область, зерно кобальта удалено при подготовке образца для ПЭМ). Граница зерен WC/WC содержит тонкий слой кобальтовой фазы (белый) толщиной 5-7 нм. (б) EDS профиль концентрации кобальта поперек границы WC/WC. Положение соответствующего профиля представлено на Рис. ба

В сплавах на основе WC-Co также предполагается наличие псевдонеполного смачивания. Зерна WC при спекании с Co не меняют своей формы. Получается, что, во-первых, контактные углы на границах зерен далеки от нуля, а во-вторых, сплав проявляет слишком большую пластичность при таком уровне смачивания. К тому же внешняя поверхность WC всегда полностью смачивается кобальтом.

Рис. ба показывает изображение в режиме Z-контраста, полученное с помощью СПЭМ ВУТПИ, зоны контакта двух зерен WC (светлые) и зерна кобальтовой связки (темное, удалено во время подготовки образца для ПЭМ).

Профиль концентрации кобальта через границу зерен WC/WC на Рис. бб показывает, что это на границе зерен имеется тонкий слой около 5 до 7 нм (белая линия на Рис. ба) фазы на основе кобальта.

Таким образом, именно явление псевдонеполного смачивания объясняет особенности микроструктуры твёрдых сплавов на основе WC-Co и кажущееся противоречие между полным смачиванием внешней поверхности карбида вольфрама расплавленным кобальтом и малой долей полностью смоченных границ зёрен WC/WC.

В ультрамелкозернистом сплаве Al-30мас.%Zn системы Al-Zn наблюдали необычно высокую пластичность после кручения под высоким давлением (КВД). В других работах показывалось, что краевой угол между зернами Zn и границами зерен Al/Al, видимый на обычных ПЭМ-микрофотографиях после КВД, составил около 60° и, следовательно, был далек от нуля. Можно предположить, что богатые цинком прослойки

по границам будут, как своего рода смазочный материал, способствовать взаимному скольжению вдоль ГЗ Al/Al, то есть они должны быть псевдонеполностью смочены.

На светлопольном СПЭМ-изображении (Рис. 7а) наблюдаются зерно цинка (темное) и две псевдонеполно смоченные границы зерен Al/Al (направлены от середины вверх влево и вправо). Два соответствующих ВУТПИ, полученные в режиме Z-контраста, приведены на Рис. 7 б и в. Углы контакта между Zn-частицей и ГЗ Al/Al составляют около 110° (левая ГЗ) и 60° (правая ГЗ). Эти границы четко видны на изображении как яркие линии, что указывает на локальное обогащение цинком. Профили интенсивности ВУТПИ-сигнала на левой и правой ГЗ Al/Al на Рис. 7 г и д содержат высокие, но узкие максимумы. Эти профили показывают обогащенные цинком слои на ГЗ с толщиной 1–2 нм.

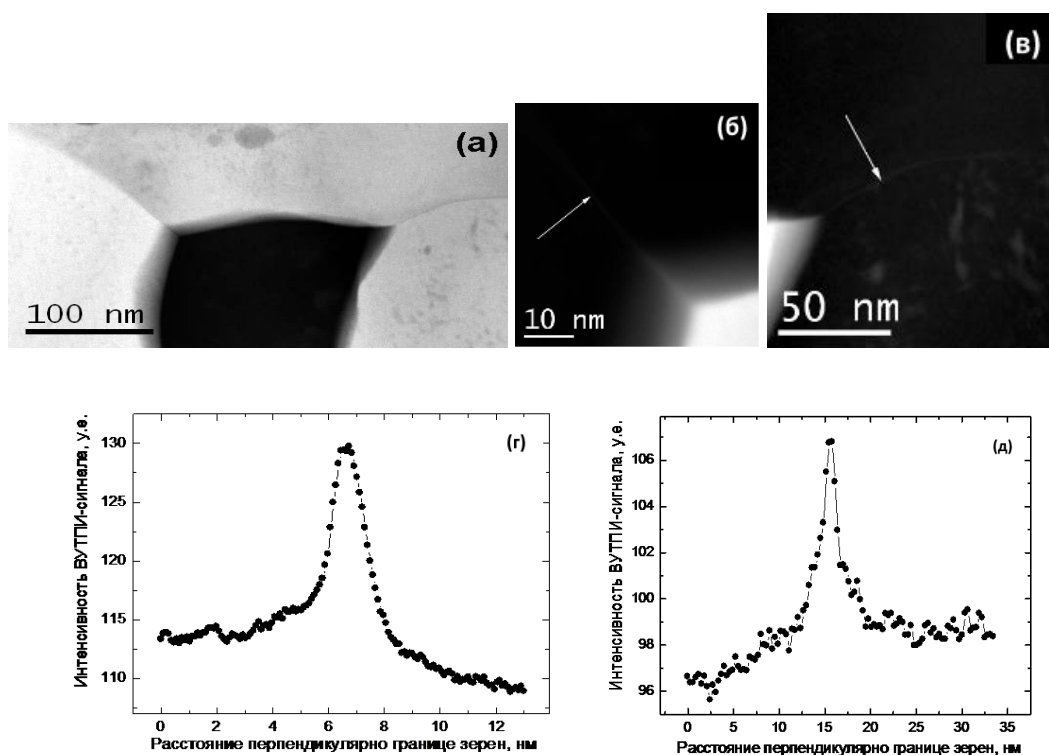


Рисунок 7 – Псевдонеполное смачивание границ зерен Al/Al. *а* – светлопольное изображение в режиме СПЭМ; *б, в* – изображения, полученные с помощью ВУТПИ СПЭМ в режиме Z-контраста для левой и правой ГЗ Al/Al соответственно (стрелки указывают расположение профилей ВУТПИ); *г, д* – профили интенсивности сигнала ВУТПИ от левой и правой ГЗ Al/Al соответственно.

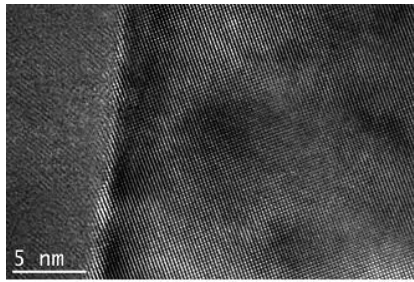


Рисунок 8 – Микрофотография одной из псевдонеполно смоченных ГЗ Al/Al, полученная с помощью электронной микроскопии высокого разрешения на приборе ARM200F

На Рис. 8 представлена ПЭМ-микрофотография высокого разрешения одной из псевдонеполно смоченных ГЗ Al/Al. Оба зерна Al остаются кристаллическими, аморфных слоев на ГЗ нет. Таких ПНС-границ в образце наблюдалось примерно 20–30 %.

После ИПД в материале измельчаются зерна и образуются фазы, которые также могут сформироваться после длительного отжига при некоторой температуре T_{eff} с последующей закалкой

Таким образом, было подтверждено наличие псевдонеполного смачивания на границах зерен Al/Al. Так как фаза на границах зерен не аморфная, то это состояние является твердофазным псевдонеполным смачиванием границ зерен.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ приведены результаты исследования жидкофазного смачивания в системе Cu–In и измерения кристаллографии границ зерен встречающихся при всех исследованных температурах в поликристаллических образцах исследуемых сплавов. Составлен спектр встречающихся границ, установлены температурные интервалы смачивания отдельных типов границ из этого спектра. Проведена корреляция с данными по твердофазному смачиванию в системе Cu–In, которое исследовалось в третьей главе данной работы.

Для определения морфологии смачивания снимали микрофотографии исследуемой области в контрасте обратно отраженных электронов на СЭМ с высоким разрешением. Такой метод съемки даёт очень отчетливый элементный контраст между областями богатыми медью и областями богатыми индием. На Рис. 9а и 9б приведены примеры картирования микроструктуры по данным сканирования дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) и микрофотография той же структуры в контрасте обратно отраженных электронов.

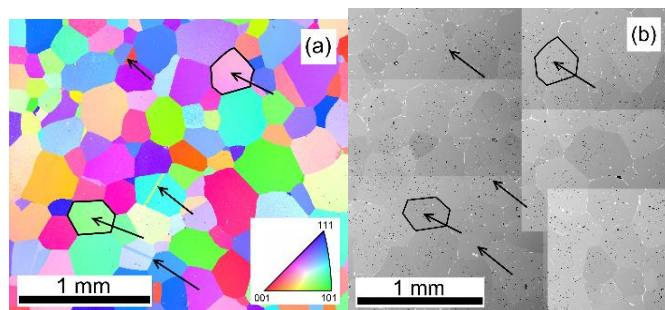


Рисунок 9 – (а) Картирование микроструктуры по данным сканирования EBSD и (б) микрофотография структуры в контрасте обратно отраженных электронов

Для каждого образца исследовалось не менее 1000 границ зерен. После создания баз данных все границы разделялись по классам на основе модели решеток совпадающих узлов (PCY) и критерия Брендона. В соответствии с используемой классификацией границ зерен была построена таблица с распределением всех зарегистрированных границ зерен по данным классам.

Класс границы зерна	Частота	Т _{конь} [°C]
$\Sigma 3$	8.56%	не достигнута
$\Sigma 5$	1.17%	819
$\Sigma 7$	0.98%	811
$\Sigma 9$	0.90%	805
$\Sigma 11$	0.80%	947
$\Sigma 13$	0.75%	836
$\Sigma 15$	0.85%	803
$\Sigma 17$	0.48%	нет данных
$\Sigma 19$	0.56%	805
$\Sigma 21$	0.74%	811
$\Sigma 23$	0.49%	нет данных
$\Sigma 25$	0.43%	нет данных
$\Sigma 27$	0.47%	нет данных
$\Sigma 29-49$	4.16%	нет данных
Низкоугловые случайные границы зерен	5.94%	не достигнута
Высокоугловые случайные границы зерен	72.72%	825
Среднее количество границ зерен на образец		1820

Как видно из таблицы основную массу встречаемых границ зерен составляют случайные границы зерен с большими углами разориентировки – 72,7%. Двойниковые границы совпадающих узлов $\Sigma 3$ составляют 8,6%, малоугловые случайный границы зерен – 5,9% и границы совпадающих узлов $\Sigma 5$ – 1,2%. Границы зерен с другими значениями Σ от 7 до 49 имеют меньше 1%.

На Рис. 10 изображены температурные зависимости доли смоченных границ зерен для «всех границ зерен» (график показывает суммарное смачивание всех границ зерен в

образце), «случайных большеугловых границ зерен», «случайных малоугловых границ зерен» и двойниковых границ совпадающих узлов $\Sigma 3$.

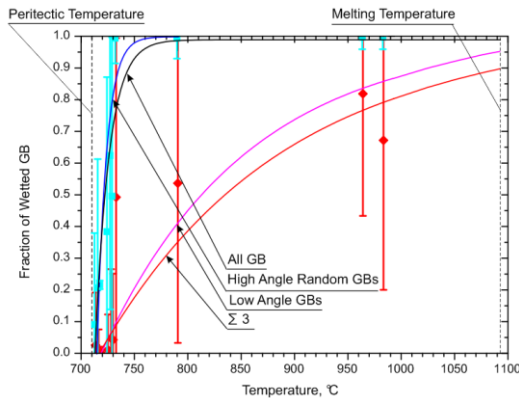


Рисунок 10 – Температурные зависимости доли смоченных границ зерен для основных, часто встречающихся, классов

Случайные большеугловые границы зерен полностью смочены при температуре в 825 °C. В отличие от них случайные малоугловые границы зерен и двойниковые ГСУ $\Sigma 3$ вообще не достигают смачивания в представленном температурном интервале двухфазной области фазовой диаграммы. Только при температуре близкой к температуре плавления системы линия для случайных малоугловых границ зерен приближается к значению «1». Если просуммировать все имеющиеся границы зерен результирующая линия для «всех границ зерен» не будет достигать значения «1» в результате вклада не смоченных и не полностью смоченных границ зерен (в основном случайных малоугловых границ зерен и двойниковых ГСУ $\Sigma 3$).

Цветовая кодировка, использованная на Рис. 11 для схематического обозначения количества смачиваемых границ зерен при различных температурах, явно показывает, что 80% границ зерен смочено уже в пределах 50 °C над температурой перитектического превращения и в пределах 35 °C над температурой начала смачивания. Это соответствует всего 13,4% и 9,4% от всего 373 °C температурного интервала двухфазной области фазовой диаграммы.

На первый взгляд, если коррелировать между данными в главе 3 и данными в главе 5, никаких схожих тенденций проследиваться не будет. На низких температурах доля смоченных границ достигает всего 93%. Однако, надо учитывать, что твердофазное смачивание исследовалось методом обычной СЭМ, а не методом дифракции обратно отраженных электронов.

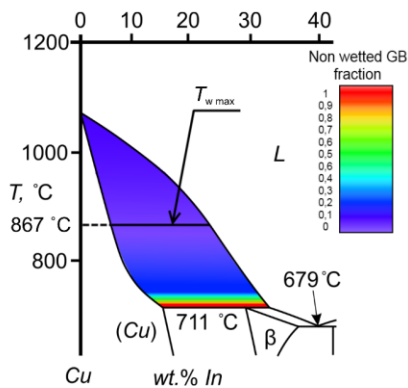


Рисунок 11 – Схематическое отображение с помощью цветовой кодировки количества смачиваемых границ зерен в разных областях двухфазной области фазовой диаграммы

В данном случае, если ГСУ $\Sigma 3$ и малоугловые границ зерен не будут никак выделены особенностями структуры, они не будут зарегистрированы, так как на них отсутствует контраст. Особенностью структуры, которая обычно дает возможность видеть границы зерен в этом случае являются сами частицы второй фазы на этих границах или контактные углы, вытягивающиеся в сторону данных границ. С ГСУ $\Sigma 3$ и малоугловыми границами зерен в этом случае возникает проблема, так как они обладают настолько низкой энергией, что на них не образуется частиц и контактные углы близки к 180° . В случае же твердофазного смачивания в системе Cu – In в большей части температур наблюдается структура эвтектоидного превращения. Если посмотреть на Рис. 2b видны двойники $\Sigma 3$, пересекающие эвтектоидные зерна поперек. Это значит, что ГСУ $\Sigma 3$ были учтены в общем подсчете как не смоченные. Однако, малоугловые границы зерен невозможно визуализировать через эвтектоидную структуру, если в ГСУ $\Sigma 3$ угол разориентировки 60° и поворот решетки зерна сильно меняет направление прослойки δ -фазы, то в малоугловых границах зерен углы разориентировки варьируются от 1° до 10° , что сравнимо с естественным разбросом поворотов прослоек в эвтектоиде.

Итого, при учете ошибки эксперимента, если не учитывать невидимых малоугловых границ зерен в жидкофазном смачивании будут смочены только 91% границ зерен, что коррелирует с 93% при твердофазном смачивании. Таким образом, существует вероятность, что в обоих случаях, если дать системе стабилизироваться, будет образовываться одинаковый спектр границ зерен, как при жидкофазном смачивании.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Разработана методика изучения явления псевдонеполного смачивания внутренних поверхностях раздела в системах разной природы, на примере сплавов Nd–Fe–B, W–C–Co, Al–Zn.

2. Впервые экспериментально показано существование псевдонеполного смачивания границ зерен при их смачивании жидкой или второй твердой фазами.

– показано, что происходит псевдонеполное смачивание границ зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазой, богатой неодимом, в сплавах Nd–Fe–B для постоянных магнитов.

– показано, что в сплавах W–C–Co происходит псевдонеполное смачивание кобальтом границ зерен WC/WC, причём доля таких границ достигает 90%. Показано, что почти все границы WC/WC содержат тонкий слой фазы, богатый кобальтом, толщиной 5–7 нм. При этом лишь около 6% границ имеют нулевой контактный угол с кобальтовой связкой (т.е. смочены полностью), а на остальных ГЗ наблюдали высокий контактный угол.

– показано, что после интенсивной пластической деформации сплавов Al–Zn кручением под высоким давлением наблюдается псевдонеполное смачивание границ Al/Al твердой фазой, богатой цинком. При этом контактный угол между частицами твердой фазы, богатой цинком, и границей превышает 60° и наблюдаются тонкие слои фазы, богатой цинком, с постоянной толщиной 2–4 нм и кристаллической структурой.

3. Исследован зернограничный фазовый переход смачивания твердой фазой в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In.

– В системе Al–Mg протекает фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. Смачивание начинается при температуре $T_{\text{wsmin}} = 220^\circ\text{C}$, а выше $T_{\text{wsmax}} = 410^\circ\text{C}$ все ГЗ Al/Al полностью смочены.

– В системе Zr–Nb наблюдается зернограничный переход смачивания второй твердой фазой; при этом не все границы зерен в исследованных сплавах смачиваются; и с увеличением доли второй твердой фазы температура T_{wsmin} смещается в область более низких температур.

– В сплавах системы Cu–In показано наличие двойного (реверсивного) фазового перехода смачивания границ зерен второй твердой фазой. При повышении температуры неполное смачивание сменяется полным, а затем вновь неполным.

4. Путем сравнения спектра смачивания границ зерен и данных EBSD установлена количественная корреляция между энергией границ и температурой смачивания: при доле большеугловых границ со случайной разориентировкой в 73%, 80 % границ смачивается в очень узком (35°C) интервале температур после начала смачивания.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В НАУЧНЫХ
ЖУРНАЛАХ, ВХОДЯЩИХ В ПЕРЕЧЕНЬ ВАК:**

1. **Straumal, A. B.** Observation of pseudopartial grain boundary wetting in the NdFeB-based alloy // B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, G. Schütz, A.B. Straumal, B. Baretzky // *J. Mater. Eng. Perform.* **25** (2016) 3303–3309.
2. **Straumal, A. B.** Pseudopartial wetting of WC/WC grain boundaries in cemented carbides // B.B. Straumal, I. Konyashin, B. Ries, A.B. Straumal, A.A. Mazilkin, K.I. Kolesnikova, A.M. Gusak, B. Baretzky // *Mater. Lett.* **147** (2015) 105–108.
3. **Straumal, A. B.** Influence of the grain boundary character on the temperature of transition to complete wetting in Cu–In system // A.B. Straumal, V.A. Yardley, B.B. Straumal, A.O. Rodin // *J. Mater. Sci.* **50** (2015) 4762–4771.
4. **Страумал А.Б.** Псевдонеполное смачивание границ зерен в сильно деформированных сплавах Al–Zn // Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, Г. Соваж, Р.З. Валиев, А.Б. Страумал, А.М. Гусак // *Изв. вузов. Цвет. металл.* **55** (2014) 44–50.
5. **Страумал А.Б.** Реверсивное «смачивание» границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In // Б.Б. Страумал, О.А. Когтенкова, К.И. Колесникова, А.Б. Страумал, М.Ф. Булатов, А.Н. Некрасов. // *Письма в ЖЭТФ* **100** (2014) 596–600.
6. **Straumal, A. B.** Grain boundary phenomena in NdFeB-based hard magnetic alloys // B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, A.M. Gusak, M.F. Bulatov, A.B. Straumal, B. Baretzky. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **38** (2014) 17–28.
7. **Straumal, A. B.** Pseudopartial grain boundary wetting: key to the thin intergranular layers // B.B. Straumal, A.O. Rodin, A.E. Shotanov, A.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, B. Baretzky // *Def. Diff. Forum* **333** (2013) 175–192.
8. **Страумал А.Б.** Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zr–Nb // А.С. Горнакова, Б.Б. Страумал, А.Л. Петелин, А.Б. Страумал // *Известия РАН (сер. физ.)* **76** (2012) 114–117.
9. **Straumal, A. B.** Wetting of grain boundaries in Al by the solid Al₃Mg₂ phase // B.B. Straumal, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, A.S. Sidorenko // *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 2057–2061.