Письма в ЖЭТФ, том 96, вып. 6, с. 419 – 423 © 2012 г. 25 сентября

Влияние смачивания границ зерен на процесс образования твердого раствора в системе Al–Zn

О. А. Когтенкова[+1)], *Б. Б. Страумал*[+*1)], *С. Г. Протасова*[+1)], *А. С. Горнакова*[+1)], *П. Земба*[×], *Т. Чеппе*[×]

[+]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Московский институт стали и сплавов, 119049 Москва, Россия*

[×]*Институт металлургии и материаловедения ПАН, 30-059 Краков, Польша*

Поступила в редакцию 3 августа 2012 г.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии изучены фазовые превращения в объеме и на границах зерен в сплаве Al – 20 масс. % Zn. Поликристаллы с большой удельной плотностью границ зерен получены с помощью интенсивной пластической деформации (кручения под высоким давлением). Показано, что твердая фаза на основе цинка полностью смачивает границы зерен в алюминии при температуре 200 °С. Определено положение линии зернограничного сольвуса (предела растворимости), которая проходит на 40–45 К выше объемного.

Смачивание границ зерен (ГЗ) жидкой фазой (расплавом) контролирует важные процессы жидкофазного спекания, сварки, пайки, литья под давлением и т.д. [1, 2]. Еще в 1970-е годы прошлого века Дж. Кан [3] и, почти одновременно с ним, Эбнер и Саам [4] показали, что переход от неполного смачивания внешних и внутренних поверхностей раздела к полному смачиванию относится к классу фазовых превращений в системах пониженной размерности. Затем фазовые переходы смачивания ГЗ расплавом были подробно изучены как в поликристаллах (см. [5] и ссылки в этой работе), так и на специально выращенных [6] бикристаллах с индивидуальными границами зерен [7, 8]. В принципе вторая, смачивающая фаза может быть не только жидкой, но и твердой. Недавно было экспериментально показано, что твердый раствор цинка в алюминии (Al) может образовывать на границах зерен цинка Zn/Zn либо цепочку частиц с ненулевым контактным углом $\theta > 0^\circ$ (неполное смачивание), либо сплошную прослойку (нулевой контактный угол $\theta = 0^\circ$, полное смачивание) [9]. Частицы Al сливаются в сплошные прослойки при температуре выше некоторого T_w. При понижении температуры ниже T_w сплошные прослойки, наоборот, разбиваются на цепочки частиц. Похожий переход при повышении температуры от неполного смачивания ГЗ в Al твердой фазой Al_3Mg_2 к полному наблюдался и в системе Al–Mg [10].

Если смачивающая фаза – жидкая, то переход от неполного смачивания ГЗ к полному происходит только при повышении температуры, поскольку энтропия расплава всегда выше, чем у твердой фазы. Это означает, что удельная избыточная свободная энергия границы твердой и жидкой фаз σ_{SL} всегда падает с температурой быстрее, чем энергия σ_{GB} у границы двух твердых фаз. Если смачивающая фаза – твердая, то переход от неполного смачивания ГЗ к полному может происходить как при повышении [9, 10], так и при понижении температуры [11]. Так, в сплавах Al–Zn, богатых алюминием, тоже наблюдалось, что контактный угол, образуемый частицами цинка на ГЗ в алюминии, падает с понижением температуры, а ниже $T_{w0\%} = 205\,^\circ$C появляются первые ГЗ Al/Al, полностью покрытые ("смоченные") прослойками твердого цинка [12]. Эти опыты были проведены на поликристаллах Al–Zn с размером зерен более 500 мкм. Ниже 200 °С кинетика изменения морфологии частиц второй фазы на ГЗ, которая контролируется объемной и зернограничной диффузией цинка, замедляется настолько, что даже многомесячные отжиги поликристаллов не приводят к заметному изменению морфологии частиц [12].

Целью данной работы было изучение морфологии частиц цинка на ГЗ в алюминии в образцах с размером зерен, на 2–3 порядка меньшим, чем в работе [12]. Достижение равновесной формы частиц цинка на ГЗ в таких образцах облегчается не только более короткими путями диффузии, но и миграцией ГЗ при росте зерен. Ранее уже наблюдалось, как медленная миграция границ зерен облегчает приобретение ими равновесной формы при переходах огранение–потеря огранки [13, 14]. Кроме того, недавно было показано, что тепловой эффект перехода к полному смачиванию ГЗ расплавом можно наблюдать с помо-

1)e-mail: koololga@issp.ac.ru

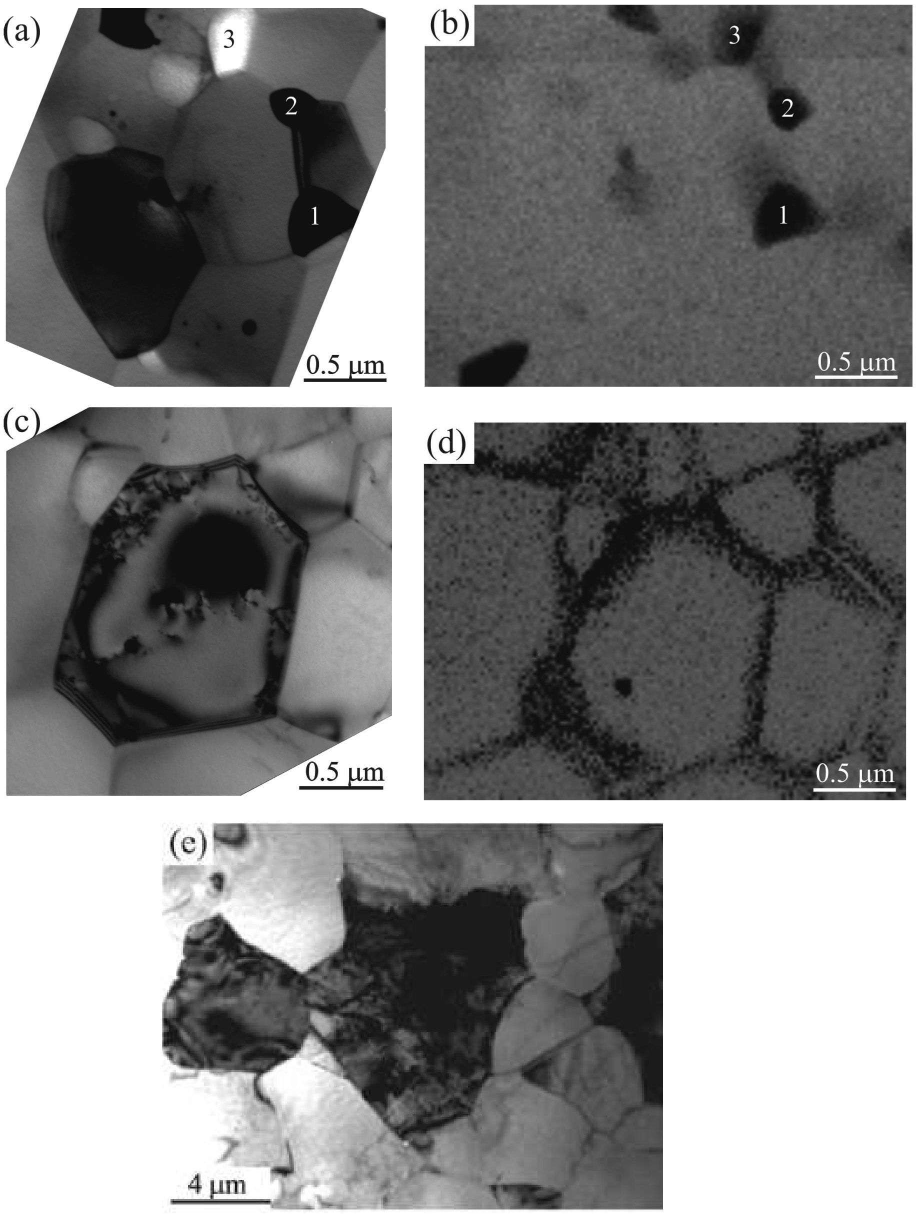

Рис. 1. Микроструктура деформированного сплава Al–20 масс.% Zn (a, c, e) и карта распределения цинка, полученная в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (b, d). (a, b) – Исходный образец. (c, d) – После нагрева до 200 °C и быстрого охлаждения. (e) – После нагрева до 300 °C и быстрого охлаждения

щью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при условии, что размер зерен достаточно невелик [15].

Исследуемый сплав Al–20 масс.% Zn выплавлялся из высокочистых компонентов (99.9995 ат.% Al и 99.999 ат.% Zn) в вакуумной индукционной печи и отливался в виде цилиндра ∅10 мм. Для экспериментов от слитка отрезались диски толщиной 0.7 мм. После химического травления диски были подвергнуты интенсивной пластической деформации (ИПД) методом кручения под высоким давлением (КВД) в наковальнях Бриджмена [16] при комнатной температуре под давлением 5 ГПа (5 оборотов, 1 об.мин). Для проведения структурных исследований и калориметрических измерений вырезались образцы диаметром 3 мм с центром в середине радиуса деформированных КВД-дисков. Деформированные образцы нагревались в дифференциальном сканирующем калориметре (TA Instruments 910 или 1600) от комнатной температуры до 350 °C со скоростью 10 и 20 К/мин. Часть образцов нагревалась только до 200 °C. После нагрева образцы охлаждались в калориметре до комнатной температуры со скоростью примерно 10 К/с. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была проведена на микроскопе Philips CM 20 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на сканирующем микроскопе Philips XL30, оснащенном энергодисперсионным спектрометром LINK ISIS Oxford Instruments.

На рис. 1 приведены ПЭМ-микрофотографии образцов после КВД (рис. 1a, b), после нагрева до 200 °С и охлаждения до комнатной температуры (рис. 1c, d) и после нагрева до 300 °С и охлаждения до комнатной температуры (рис. 1e). В состоянии после ИПД микроструктура образца состоит из зерен практически чистого алюминия (<0.5 масс.% Zn) размером ~ 800 нм и чистого цинка размером ~ 200 нм (рис. 1a, b). В конце нагрева в ДСК (при 300 °С), образец состоит из зерен твердого раствора цинка в алюминии (Al) с концентрацией 20 масс.% Zn и размером 20–30 мкм. Таким образом, широкий минимум на кривых ДСК (рис. 2) соответствует экзотермичес-

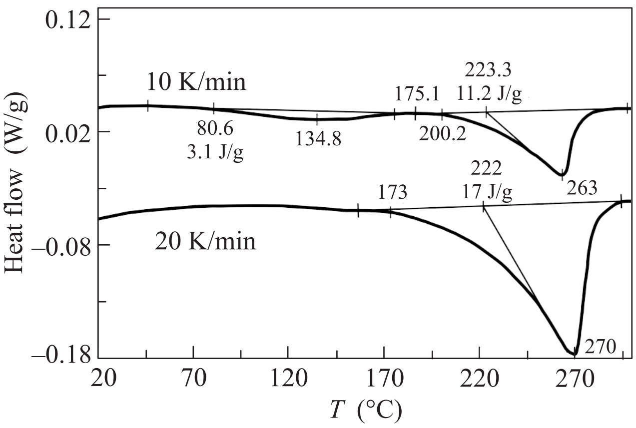

Рис. 2. ДСК-кривые сплава Al–20 масс.% Zn после КВД при 10 и 20 К/мин

кой реакции полного растворения цинка в алюминии, Zn + Al $\to$ (Al). Из фазовой диаграммы Al–Zn (рис. 3 [17]) хорошо видно, что фазовый состав образцов после КВД и образцов после нагрева в ДСК до 300 °С вполне соответствует равновесию. Рассмотрим подробнее отдельные стадии реакции Zn + Al $\to$ (Al) на кривых ДСК (рис. 2).

Согласно стандартным методам интерпретации ДСК-кривых [18] на кривых рис. 2 можно выделить три точки. Минимум при 263.0 °С (10 К/мин) или 269.6 °С (20 К/мин) соответствует завершению экзотермической реакции (ромбы на рис. 3). Температура начала экзотермической реакции получается, если провести из точки минимума в сторону низких температур касательную к ДСК-кривой до ее пересечения с базовой линией [18]. Это пересечение наблюдается при 223.3 °С (10 К/мин) или 221.7 °С

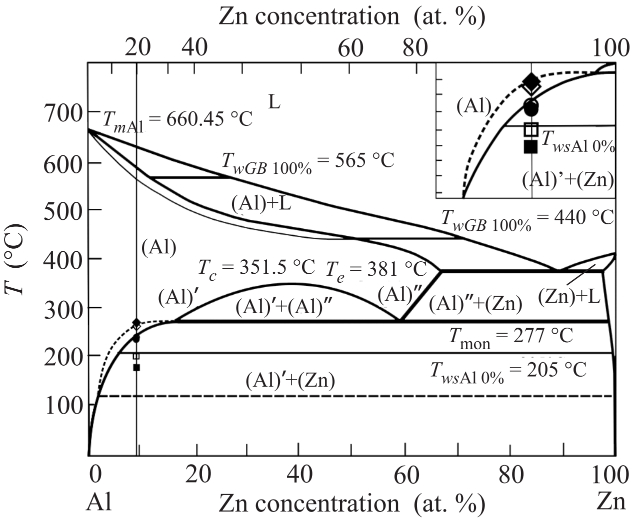

Рис. 3. Фазовая диаграмма Al–Zn с конодами фазовых переходов смачивания. Толстыми линиями показаны фазовые превращения в объеме. Тонкие линии – зернограничные фазовые превращения. Вертикальная тонкая линия при 20 масс.% Zn отмечает изученный состав. На врезке в увеличенном масштабе показана изученная в работе область температур и концентраций. Открытые символы соответствуют скорости ДСК 10 К/мин, сплошные – 20 К/мин

(20 К/мин). Эти значения не только очень близки друг к другу, но и хорошо совпадают с точкой на линии предела растворимости (сольвусе) для изученного сплава Al–20 масс.% Zn (отмечены кружками на фазовой диаграмме на рис. 3). При одностадийной экзотермической реакции точка пересечения касательной с базовой линией практически совпадает с температурой, при которой кривая тепловыделения начинает уходить от базовой линии вниз [18]. В нашем случае этот процесс начинается намного раньше, а именно при 202.2 °С (10 К/мин) и 173.0 °С (20 К/мин; квадраты на рис. 3). Это означает, что наблюдаемая экзотермическая реакция состоит как минимум из двух стадий. Более того, при нагреве со скоростью 10 К/мин наблюдается еще один мелкий и широкий минимум на кривой тепловыделения между 80.6 °С и 175.1 °С. Его не видно на кривой, снятой со скоростью 20 К/мин. По всей видимости, он сливается с "главным" минимумом, который начинается тут намного раньше (173.0 °С), чем при нагреве со скоростью 10 К/мин (202.2 °С).

Чтобы понять, из каких стадий состоит реакция Zn + Al $\to$ (Al) в наших образцах, мы прервали нагрев в ДСК при 200 °С и быстро охладили образец. Его микроструктура приведена на рис. 1c, d. Видно, что размер зерен вырос (по сравнению с состоянием после КВД) незначительно (примерно втрое). Однако при этом произошло полное перераспределение цинка. Теперь цинк не сосредоточен в мелких зернах на тройных стыках зерен алюминия, а более или менее равномерно распределен в виде прослоек по границам зерен алюминия. Хорошо видно, что эти прослойки служат источниками для диффузии цинка в объем зерен (достаточно сравнить четкие края зерен цинка на рис. 1a, b и диффузные, "размазанные" – у зернограничных прослоек на рис. 1c, d). В целом содержание цинка в объеме зерен (Al) выросло примерно до 3 масс.%.

Перераспределение цинка, локализованного после КВД в тройных стыках зерен (Al), в прослойки по границам зерен (Al)/(Al) вызвано склонностью этих ГЗ к полному смачиванию прослойками цинка. В экспериментах [12] зерна были велики (до полумиллиметра) и границы не двигались при отжиге. Соответственно, перераспределение цинка по границам зерен алюминия требовало диффузии на большие расстояния и огромных времен отжига. В данной работе при субмикронном размере зерен они еще и росли при отжиге. Короткие диффузионные пути и миграция границ при росте зерен облегчили формирование равновесных смачивающих прослоек цинка на границах зерен в алюминии (подобно тому как умеренная миграция ГЗ облегчает формирование их равновесной огранки [13, 14]).

Таким образом, процессы, прослеживаемые на кривых ДСК ниже 200 °C, сводятся к перераспределению частиц цинка в смачивающие прослойки по границам зерен и к частичному растворению цинка в объеме зерен алюминия. При дальнейшем нагреве выше 200 °C реакция Zn + Al $\rightarrow$ (Al) продолжается. Она должна была бы закончиться при температуре сольвуса ($\sim$223 °C; кружки на рис. 3). Почему же этого не происходит и реакция продолжается и заканчивается только лишь при 263–270 °C (ромбы на рис. 3)?

Еще Кан показал [3], что если в двухфазной области фазовой диаграммы при некоторой температуре T_w происходит переход от неполного смачивания границ раздела к полному, то конода смачивания при T_w должна продолжаться в однофазную область твердого раствора в виде линии так называемого перехода предсмачивания. Поскольку выше T_w в двухфазной области энергия двух межфазных границ $2\sigma_{\rm SL}$ ниже энергии границы зерен $\sigma_{\rm GB}$ (условие полного смачивания), замена границы зерен на смачивающую прослойку приводит к энергетическому выигрышу для системы, равному

$$\Delta = \sigma_{\rm GB} - 2\sigma_{\rm SL}. \quad (1)$$

Этот выигрыш позволяет в однофазной области фазовой диаграммы (где в объеме в равновесии существует только твердый раствор) образовать на границе зерен прослойку метастабильной смачивающей фазы толщиной δ. Образование фазы, метастабильной в объеме, связано с затратой энергии $g = g(c - c_s)$. При этом $g = 0$ когда концентрация в образце равна пределу растворимости, $c = c_s$ (на линии объемного солидуса или сольвуса), и растет по мере роста $c - c_s$. Толщину прослойки предсмачивания ? можно определить из уравнения

$$\sigma_{\rm GB} - 2\sigma_{\rm SL} = g\delta. \quad (2)$$

Когда δ при некотором c_b падает ниже межатомного расстояния, прослойка предсмачивания исчезает. Таким образом, она существует в некотором интервале концентраций $c_b - c_s$. Линию $c_b(T)$ называют зернограничным солидусом или сольвусом. Прослойки предсмачивания для случая, когда смачивающая фаза – жидкая (т.е. между линиями объемного и зернограничного солидуса), не раз наблюдались в металлах [19–23] и керамиках, полученных методом жидкофазного спекания [24–40]. В системе Al–Zn расплав, содержащий цинк, смачивает границы зерен в алюминии (см. рис. 3). Этот процесс начинается при $T_{w0\%} = 440$ °C для ГЗ с самой высокой энергией и заканчивается при $T_{w100\%} = 565$ °C для ГЗ с самой низкой энергией [41]. Коноды жидкофазного смачивания имеют продолжение в однофазной области твердого раствора (Al). Точки на линии зернограничного солидуса были экспериментально получены с помощью ПЭМ [42] и ДСК [15]. Подобным же методом (по расщеплению минимума на кривой ДСК) мы определили положение зернограничного сольвуса (когда смачивающая фаза – твердая) в данной работе (пунктирная линия на рис. 3).

Таким образом, в данной работе на образцах с зернами субмикронного размера показано, что твердая фаза на основе цинка полностью смачивает границы зерен в алюминии при температуре 200 °C. С помощью ДСК удалось впервые определить положение линии зернограничного сольвуса для сплава Al–20 масс% Zn.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект # 11-03-01198), Программу двустороннего сотрудничества между Российской и Польской академиями наук, грант Президента РФ для молодых ученых (# МК-3748.2011.8) и Польский национальный научный центр (Narodowe Centrum Nauki; грант # UMO-2011/01/M/ST8/07822) за финансовую поддержку работы.

1. B. Straumal and W. Gust, Mater. Sci. Forum **207**, 59 (1996).
2. B. Straumal and B. Baretzky, Interf. Sci. **12**, 147 (2004).
3. J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
4. C. Ebner and W. F. Saam, Phys. Rev. Lett. **38**, 1486 (1977).
5. N. Eustathopoulos, Int. Met. Rev. **28**, 189 (1983).
6. V. N. Semenov, B. B. Straumal, V. G. Glebovsky et al., J. Crystal Growth **151**, 180 (1995).
7. B. B. Straumal, W. Gust, and T. Watanabe, Mater. Sci. Forum **294**, 411 (1999).
8. B. B. Straumal, W. Gust, and D.A. Molodov, Interf. Sci. **9**, 127 (1995).
9. G. A. Lopez, E. J. Mittemeijer, and B. B. Straumal, Acta Mater. **52**, 4537 (2004).
10. B. B. Straumal, B. Baretzky, O. A. Kogtenkova et al., J. Mater. Sci. **45**, 2057 (2010).
11. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal et al., J. Mater. Sci. **45**, 4271 (2010).
12. S. G. Protasova, O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal et al., J. Mater. Sci. **46**, 4349 (2011).
13. B. B. Straumal, S. A. Polyakov, E. Bischoff et al., Interf. Sci. **9**, 287 (1995).
14. B. B. Straumal, B. Baretzky, O. A. Kogtenkova et al., J. Mater. Sci. **47**, 1641 (2012).
15. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, S. G. Protasova et al., J. Mater. Sci. **46**, 4243 (2012).
16. R. Z. Valiev and T. G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
17. *Binary Alloy Phase Diagrams* (ed. By T. B. Massalski), Materials Park: ASM International, 1993.
18. J. A. Dean, *The analytical chemistry handbook* McGraw Hill, N.Y., 1995 (Standards ASTM D 3417, ASTM D 3418, ASTM E 1356, ISO 11357).
19. B. B. Straumal, O. I. Noskovich, V. N. Semenov et al., Acta Metall. Mater. **40**, 795 (1992).
20. J. Scholhammer, B. Baretzky, W. Gust et al., Interf. Sci. **9**, 43 (2001).
21. L. S. Chang, E. Rabkin, B. B. Straumal et al., Def. Diff. Forum **156**, 135 (1997).
22. V. K. Gupta, D. H. Yoon, H. M. Meyer et al., Acta Mater. **55**, 3131 (2007).
23. J. Luo, V. K. Gupta, D. H. Yoon et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 231902 (2005).
24. J. Luo J. Dillon, and M. P. Harmer, Microsc. Today **17**, 22 (2009).
25. J. Cho, C. M. Wang, H. M. Chan et al., J. Mater. Sci. **37**, 59 (2002).
26. S. J. Dillon, M. Tang, W. C. Carter et al., Acta Mater. **55**, 6208 (2007).
27. S. J. Dillon and M. P. Harmer, Acta Mater. **55**, 5247 (2007).
28. S. J. Dillon and M. P. HarmerJ, Eur. Ceram. Soc. **28**, 1485 (2008).
29. G. Pezzotti, A. Nakahira, and M. Tajika, J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 1319 (2000).
30. Y. Furukawa, O. Sakurai, K. Shinozaki et al., J. Ceram. Soc. Japan **104**, 900 (1996).
31. M. Elfwing, R. Osterlund, and E. Olsson, J. Amer. Ceram. Soc. **83**, 2311 (2000).
32. H. Wang and Y.-M. Chiang, J. Amer. Ceram. Soc. **81**, 89 (1998).
33. I. Tanaka, H. J. Kleebe, M. K. Cinibuluk et al., J. Amer. Ceram. Soc. **77**, 911 (1998).
34. M. Baram and W. D. Kaplan, J. Mater. Sci. **41**, 7775 (2006).
35. M. Baram, D. Chatain, and W. D. Kaplan, Science **332**, 206 (2011).
36. C. Scheu, G. Dehm, and W. D. Kaplan, J. Amer. Ceram. Soc. **84**, 623 (2001).
37. A. Avishai and W. D. Kaplan, Acta Mater. **53**, 1571 (2005).
38. A. Avishai, C. Scheu, and W. D. Kaplan, Acta Mater. **53**, 1559 (2005).
39. A. Avishai and W. D. Kaplan, Zt. Metallkde **95**, 266 (2004).
40. M. Baram, S. H. Garofalini, and W. D. Kaplan, Acta Mater. **59**, 5710 (2011).
41. B. B. Straumal, A. S. Gornakova, O. A. Kogtenkova et al., Phys. Rev. B **78**, 054202 (2008).
42. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova et al., Phil. Mag. Lett. **87**, 423 (2007).