Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 8, с. 596 – 600

Реверсивное “смачивание” границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In

Б. Б. Страумал[abc1)], *О. А. Когтенкова*[a], *К. И. Колесникова*[ab], *А. Б. Страумал*[ab], *М. Ф. Булатов*[d], *А. Н. Некрасов*[e]

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

[b] *Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия*

[c] *Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[d] *Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, 119017 Москва, Россия*

[e] *Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 27 августа 2014 г.

Наблюдалось реверсивное смачивание границ зерен (ГЗ) второй твердой фазой в системе медь–индий. При повышении температуры контактный угол θ между ГЗ (Cu)/(Cu) в твердом растворе на основе меди и частицами δ-фазы ($Cu_{70}In_{30}$) постепенно уменьшается. Выше $T_W = 370\,^\circ$C в поликристаллах Cu–In появляются первые ГЗ (Cu)/(Cu), полностью “смоченные” δ-фазой. Иными словами, δ-фаза образует непрерывные прослойки по ГЗ, а $\theta = 0$. При 440 °C доля полностью смоченных границ зерен достигает максимума (93 %), а средний контактный угол – минимума ($\theta = 2^\circ$). При дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных границ падает и вновь достигает нуля при $T_{DW} = 520\,^\circ$C. Это явление можно объяснить аномальной формой кривой предела растворимости индия в твердом растворе (Cu).

DOI: 10.7868/S0370274X14200119

Смачивание внутренних границ раздела представляет большой интерес не только с точки зрения многочисленных практических приложений, но и с фундаментальной точки зрения [1, 2]. Еще в 1970-х годах было показано, что переход от неполного смачивания к полному представляет собой истинный фазовый переход [3, 4]. В таком термодинамическом рассмотрении свободная энергия, приходящаяся на единицу площади границы раздела, играет ту же роль, что и свободная энергия, приходящаяся на единицу объема, в теории обычных объемных фазовых превращений. Если проанализировать температурные зависимости свободных энергий двух границ раздела твердой и жидкой фаз, с одной стороны, и границы зерен (кристаллитов), с другой, то окажется, что эти две зависимости в принципе могут пересекаться при некоторой температуре (см. схему на рис. 1a). Эта температура T_W называется температурой фазового перехода смачивания. Суть последнего состоит в том, что ниже T_W свободная энергия двух границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$ выше, чем энергия границы зерен σ_{GB}. В данном случае жидкая фаза представляет собой линзовидные капли на границе зерен с ненулевым контактным углом θ (неполное смачивание). Если же (выше температуры T_W) энергия границы зерен σ_{GB} превышает энергию двух границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$, то существование границы зерен в контакте с жидкостью становится термодинамически невыгодным. В этом случае граница зерен должна замениться прослойкой жидкой фазы. Такая ситуация называется полным смачиванием. Свободная энергия любой границы раздела понижается с ростом температуры из-за энтропийного вклада $-T\Delta S$. Очевидно, что энергия границы раздела твердой и жидкой фаз будет понижаться с ростом температуры быстрее, чем энергия границы раздела двух твердых кристаллитов (поскольку энтропия жидкой фазы всегда выше энтропии кристалла). Фазовые переходы смачивания ГЗ расплавом были подробно изучены как в поликристаллах [5–9], так и на специально выращенных [10] бикристаллах с индивидуальными границами зерен [11, 12].

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

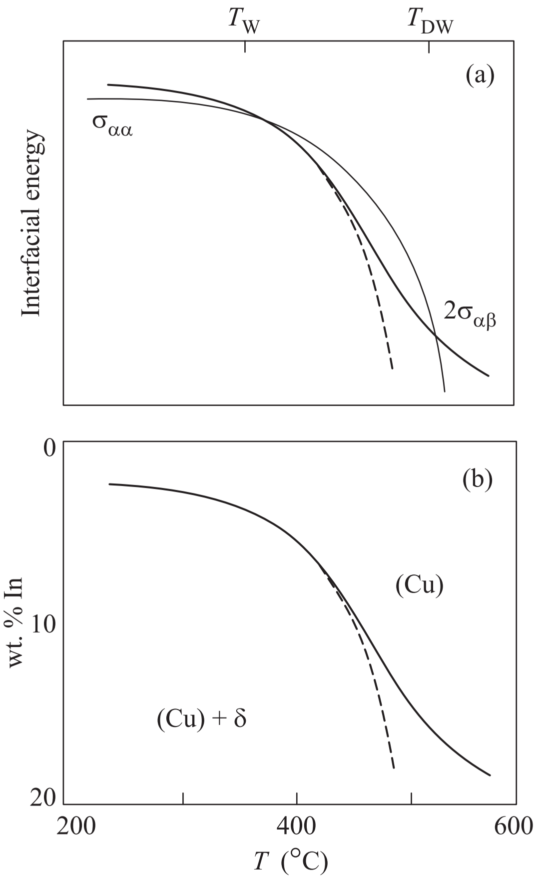

Рис. 1. (a) – Схема температурных зависимостей энергий ГЗ (Cu)/(Cu) (кривая $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$, тонкая линия) и межфазных границ (Cu)/δ (кривая $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$, толстая линия). Пунктир – обычная форма зависимости $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$. Между температурами $T_{\rm W} = 370\,^\circ$C и $T_{\rm DW} = 520\,^\circ$C в поликристаллах наблюдаются ГЗ (Cu)/(Cu), полностью смоченные фазой δ. (b) – Температурная зависимость предела растворимости индия в твердом растворе (Cu), взятая с фазовой диаграммы Cu–In (рис. 2) (сплошная линия). Пунктирной линией показана обычная форма роста предела растворимости второго компонента в твердом растворе [25]

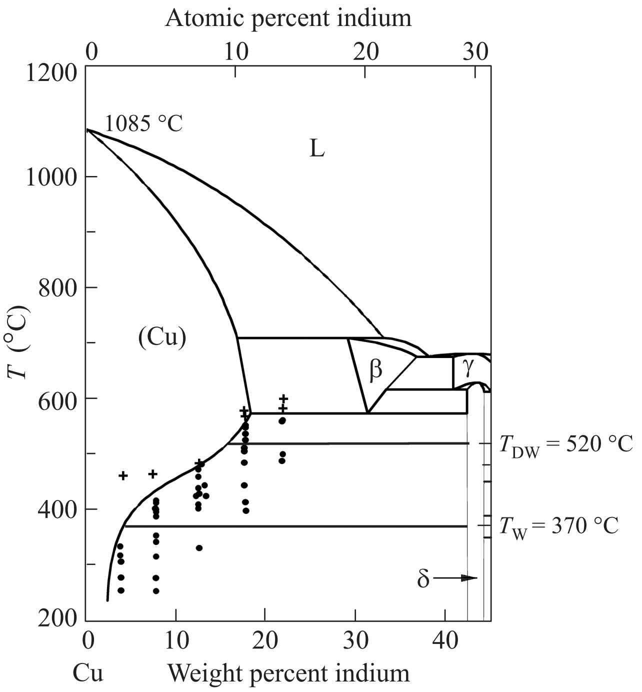

Рис. 2. Часть фазовой диаграммы Cu–In [25]. Точками показаны температуры и концентрации, при которых проводились отжиги в двухфазной области (Cu)+δ. Крестики обозначают условия отжигов за пределами двухфазной области (Cu)+δ. Между конодами при $T_{\rm W} = 370\,^\circ$C и $T_{\rm DW} = 520\,^\circ$C в поликристаллах Cu–In наблюдаются границы зерен (Cu)/(Cu), полностью смоченные непрерывными прослойками фазы δ

В принципе вторая, смачивающая фаза может быть и твердой. В этом случае слово “смачивающая” не должно затенять термодинамического смысла фазового превращения. Он остается прежним: если энергия $\sigma_{\alpha\alpha}$ границы зерен α/α в фазе α меньше, чем энергия $2\sigma_{\alpha\beta}$ двух границ раздела фаз α и β, то граница зерен α/α может существовать в равновесном контакте с фазой β. Если же энергия $2\sigma_{\alpha\beta}$ меньше, чем $\sigma_{\alpha\alpha}$, то граница зерен α/α должна замениться прослойкой второй твердой фазы β. Термодинамически этот переход не отличается от смачивания жидкой фазой. Просто по кинетическим причинам он реализуется намного медленнее жидкофазного смачивания. Однако здесь имеется одно важное отличие. Оно связано с тем, что если обе фазы твердые, то уже неочевидно, что свободная энергия границы раздела фаз должна понижаться с температурой быстрее, чем свободная энергия границы зерен. Это означает, что кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ могут располагаться иначе. Так, при низкой температуре может реализоваться полное смачивание, которое при повышении температуры сменяется неполным. Более того, кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ могут пересекаться дважды (см. схему на рис. 1a). В этом случае, например, неполное смачивание будет сменяться полным при $T_{\rm W}$ (“W” – wetting), а затем снова исчезать и переходить в неполное при $T_{\rm DW}$ (“DW” – dewetting). “Смачивание” границы зерен второй твердой фазой подробно теоретически анализировалось в работах [13–17], а также было изучено экспериментально в работах [18, 19]. Так, в системе алюминий–магний наблюдался “обычный” порядок превращения: неполное смачивание границ в алюминии фазой $\rm Al_3Mg_2$ при низких температурах и полное при высоких [19]. В системе алюминий–цинк наблюдался противоположный эффект: переход от неполного смачивания границ в алюминии прослойками твердого цинка к полному происходил не при повышении, а при понижении температуры [20, 21]. Если в объеме одной из фаз происходит фазовое превращение второго рода (например, переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное [22] или из неупорядоченного в упорядоченное [23]), то это обстоятельство дополнительно влияет на соотношение энергий границ зерен и межфазной энергии границ раздела. В ферромагнитном состоянии появляется дополнительное притяжение между зернами магнитной фазы, разделенными прослойкой немагнитной. Это влияет на долю полностью смоченных границ при переходе через температуру Кюри [20, 24]. Может ли наблюдаться двойной переход от неполного смачивания границ к полному, а затем обратно к неполному без такого дополнительного влияния магнитных превращений? Для ответа на этот вопрос мы исследовали "смачивание" границ зерен в меди в системе медь–индий. Данная система интересна тем, что растворимость индия в меди достаточно высока. Она достигает 18 масс. % [25]. Более того, кривая предельной растворимости индия в твердой меди имеет достаточно сложную форму (рис. 2 [25]). Это обстоятельство позволяет ожидать немонотонного превращения смачивания.

В нашей работе изучались сплавы меди с концентрацией индия 4, 7.9, 12.5, 13.5, 17.5 и 22 масс. %. Они были изготовлены с помощью вакуумной индукционной плавки из особо чистых компонентов (99.9995 масс. % Cu 99.9993 масс. % In). Полученные слитки диаметром 10 мм разрезались на диски толщиной 2 мм, которые после химической полировки запаивались в вакуумированные (остаточное давление $4 \cdot 10^{-4}$ Па) кварцевые ампулы. Затем ампулы отжигались в муфельной печи при температурах от 250 до 590 °C в течение 455–2120 ч. После отжига образцы закаливались в воду, шлифовались, полировались и исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Vega NS5130MM. Типичные микрофотографии приведены на рис. 3. На них медь выглядит темной, а фаза δ – светлой. Фаза δ ($Cu_{70}In_{30}$) присутствует как в объеме медных зерен в виде тонких пластинок, так и на границах зерен меди. Границы зерен в меди считались полностью смоченными, если тонкий слой фазы δ полностью отделял зерна меди друг от друга на всем протяжении границы от одного тройного стыка до другого (на рис. 3b три такие границы обозначены символом "A"). В противоположном случае граница зерен считалась неполностью смоченной фазой δ. Определялись также контактные углы в точках контакта границ зерен меди и частиц фазы δ. Если граница была полностью смоченной, то контактный угол принимался равным нулю. На фазовой диаграмме медь–индий (рис. 2) приведены экспериментальные точки, показывающие изученные температуры и концентрации. Эксперимент планировался таким образом, чтобы изучить область вблизи предела растворимости индия в меди, где объемная доля смачивающей фазы невелика. Это связано с тем, что при повышении объемной доли смачивающей фазы возникает так называемое кажущееся смачивание, когда вторая фаза разделяет зерна первой просто из-за того, что ее много, а не потому, что контактный угол равен нулю [26].

На рис. 3 приведены три микрофотографии, полученные после отжигов при температурах 360, 450 и 520 °C. Хорошо видно, что в первом случае (рис. 3a) фаза δ образует на границах зерен в меди цепочки отдельных частиц. Иными словами, границы зерен в меди неполностью смочены фазой δ. На рис. 3b приведена микрофотография, на которой практически все границы зерен в меди полностью смочены фазой δ. Сплошные прослойки этой фазы полностью отделяют зерна меди друг от друга. Таким образом, при повышении температуры происходит переход от неполного смачивания границ зерен в меди фазой δ к полному. При дальнейшем повышении температуры границы зерен в меди, полностью смоченные фазой δ, вновь исчезают (рис. 3c). На фазовой диаграмме медь–индий, приведенной на рис. 2, появляются две новые линии при температурах $T_{\mathrm{W}} = 370$ °C и $T_{\mathrm{DW}} = 520$ °C. Ниже первой из этих температур полностью смоченных границ зерен нет (см. также рис. 4, на котором приведены зависимости доли полностью смоченных границ и среднего контактного угла от температуры). Выше $T_{\mathrm{W}} = 370$ °C в образцах появляются полностью смоченные границы в меди. С температурой их доля растет и достигает 93 % (рис. 4). Одновременно средний контактный угол падает от 27° до 2°. При 440 °C доля смоченных границ зерен достигает максимума (93 %), а средний контактный угол – минимума (2°). При дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных границ начинает падать, а контактный угол – расти. При $T_{\mathrm{DW}} = 520$ °C доля смоченных границ вновь достигает нуля. Выше этой температуры полностью смоченных границ в меди не наблюдается, а контактный угол продолжает возрастать и достигает 37° при 570 °C.

На рис. 1b сплошной линией показана температурная зависимость предела растворимости индия в твердом растворе (Cu), взятая с фазовой диаграм-

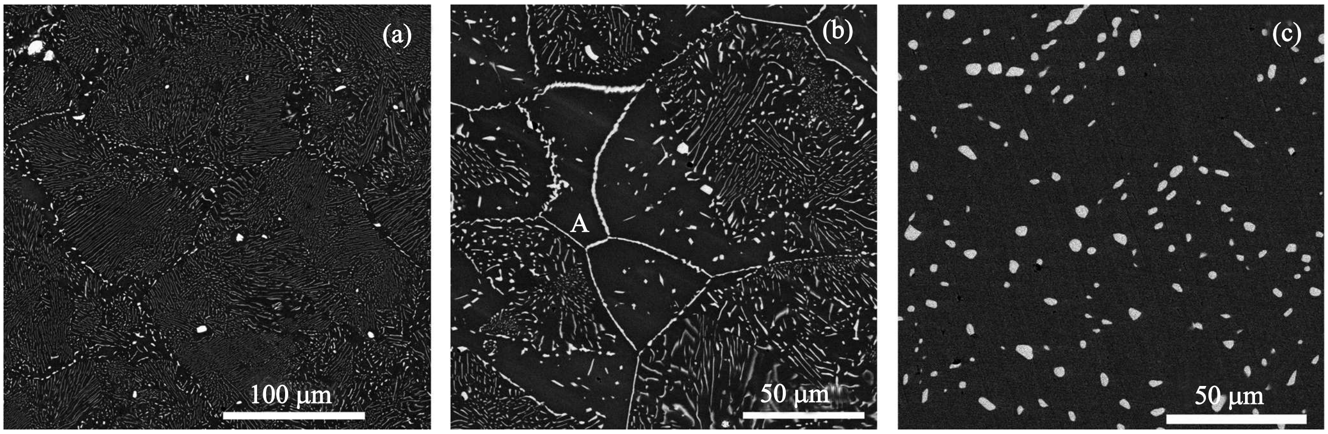

Рис. 3. Микрофотографии сплавов медь–олово после длительных отжигов при разных температурах: Cu – 8 масс. % In, 360 °C (a), Cu – 12 масс. % In, 450 °C (b), Cu – 17.5 масс. % In, 520 °C (c)

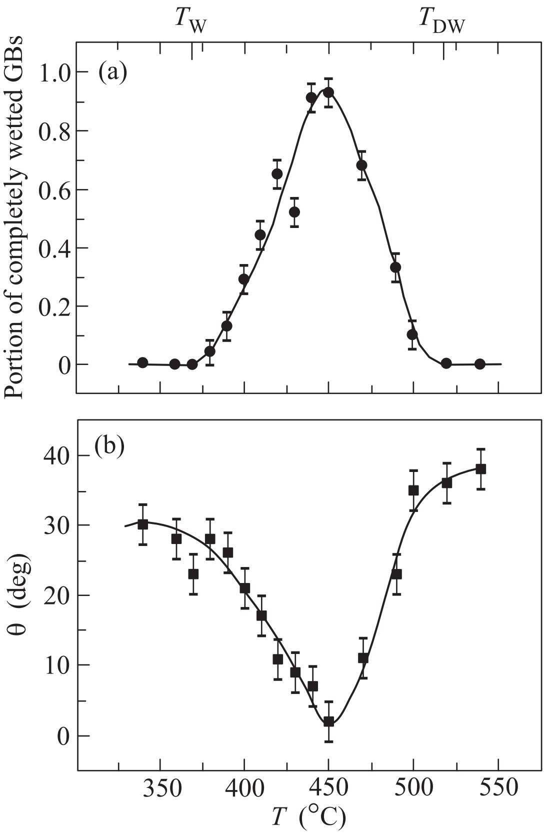

Рис. 4. Температурные зависимости доли границ зерен (Cu)/(Cu), полностью смоченных непрерывными прослойками фазы δ (a), и среднего контактного угла θ (b). На рисунке отмечены температуры $T_{\rm W} = 370\,^\circ$C и $T_{\rm DW} = 520\,^\circ$C

мы Cu–In (рис. 2). Пунктирной линией изображена обычная форма роста предела растворимости второго компонента в твердом растворе так, как она выглядит на огромном большинстве фазовых диаграмм [25]. Выше температуры около 400 °C рост предельной растворимости индия в меди заметно замедляется, а на линии предела растворимости появляется характерное “плечо”. На рис. 1a приведена схема температурных зависимостей энергий ГЗ (Cu)/(Cu) и межфазных границ (Cu)/δ. Если бы линия предела растворимости индия в меди имела обычную форму, кривые $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ пересекались бы лишь однажды в точке $T_{\rm W} = 370\,^\circ$C. Однако температурная зависимость $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ отклоняется от обычного поведения (пунктир), и в точке $T_{\rm DW} = 520\,^\circ$C появляется второе пересечение кривых $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ и $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$.

Таким образом, в сплавах медь–индий действительно наблюдается двойной (реверсивный) фазовый переход смачивания границ зерен второй твердой фазой. При повышении температуры неполное смачивание сменяется полным, а затем вновь неполным. Такое превращение впервые наблюдалось в системе, в которой нет дополнительных фазовых переходов второго рода в объеме, способных повлиять на форму температурных зависимостей свободных энергий границ зерен и межфазных границ. Мы объясняем это явление аномальной формой кривой предела растворимости индия в твердом растворе (Cu).

Авторы благодарят за финансовое содействие Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 14-08-00972).

---

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. E. I. Rabkin, L. S. Shvindlerman, and B. B. Straumal, Int. J. Mod. Phys. B **5**, 2989 (1991).
6. K. K. Ikeuye and C. S. Smith, Trans. Am. Inst. Met. Engrs. **185**, 762 (1949).
7. J. H. Rogerson and J. C. Borland, Trans. Am. Inst. Met. Engrs. **227**, 2 (1963).
8. W. A. Miller and W. M. Williams, Canad. Metall. Quart. **2**, 157 (1963).
9. A. Passerone, R. Sangiorgi, and N. Eustathopuolos, Scripta Metall. **16**, 547 (1982).
10. V. N. Semenov, B. B. Straumal, V. G. Glebovsky, and W. Gust, J. Crystal Growth **151**, 180 (1995).
11. B. B. Straumal, W. Gust, and T. Watanabe, Mater. Sci. Forum **294**, 411 (1999).
12. B. B. Straumal, W. Gust, and D. A. Molodov, Interf. Sci. **9**, 127 (1995).
13. P. Wynblatt and D. Chatain, Mater. Sci. Eng. A **495**, 119 (2008).
14. P. Wynblatt, D. Chatain, and Y. Pang, J. Mater. Sci. **41**, 7760 (2006).
15. D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, Rev. Mod. Phys. **81**, 739 (2009).
16. W. D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, and W. Craig Carter, J. Mater. Sci. **48**, 5681 (2013).
17. P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer, and M. P. Harmer, Acta Mater. **62**, 1 (2014).
18. G. A. Lopez, E. J. Mittemeijer, and B. B. Straumal, Acta Mater. **52**, 4537 (2004).
19. B. B. Straumal, B. Baretzky, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, and A. S. Sidorenko, J. Mater. Sci. **45**, 2057 (2010).
20. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, Yu. O. Kuchyeyev, and B. Baretzky, J. Mater. Sci. **45**, 4271 (2010).
21. S. G. Protasova, O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, P. Zięba, and B. Baretzky, J. Mater. Sci. **46**, 4349 (2011).
22. B. B. Straumal, O. I. Noskovich, V. N. Semenov, L. S. Shvindlerman, W. Gust, and B. Predel, Acta Metall. Mater. **40**, 795 (1992).
23. O. I. Noskovich, E. I. Rabkin, V. N. Semenov, B. B. Straumal, and L. S. Shvindlerman, Acta Metall. Mater. **39**, 3091 (1991).
24. B. B. Straumal, Y. O. Kucheev, L. I. Efron, A. L. Petelin, J. Dutta Majumdar, and I. Manna, J. Mater. Eng. Performance **21**, 667 (2012).
25. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalski et al., Materials Park: ASM International (1993).
26. A. B. Straumal, B. S. Bokstein, A. L. Petelin, B. B. Straumal, B. Baretzky, A. O. Rodin, and A. N. Nekrasov, J. Mater. Sci. **47**, 8336 (2012).