Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 8, с. 514 – 519 © 2020 г. 25 апреля

Сравнение спектров границ зерен, спонтанно сформированных в системах Cu–Ag и Cu–In

А. Б. Страумал[+1)], *К. В. Цой*[+], *И. А. Мазилкин*[+*], *А. О. Родин*[*], *Г. Эггелер*[×2)]

[+]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

[×]*Ruhr-Universitát Bochum, 44801 Bochum, Germany*

Поступила в редакцию 4 марта 2020 г.
После переработки 19 марта 2020 г.
Принята к публикации 19 марта 2020 г.

Статья посвящена исследованию спектров границ зерен, встречающихся в поликристаллической системе медь–серебро (положительная энтальпия смешения), и их сравнению с системой медь–индий (отрицательная энтальпия смешения). Спектры границ зерен сформированы спонтанно при повышении температуры, протекании эвтектических и перитектических реакций и последующей релаксации структур в двухфазной области фазовых диаграмм твердое/жидкое. В статье показано, что от энтальпии смешения зависит скорость роста зерен и соотношение разных типов границ зерен в общем спектре.

DOI: 10.31857/S1234567820080066

Границы зерен (ГЗ) – одни из самых исследуемых объектов в современной науке о материалах. Они обладают отличными от объема зерна свойствами: механическими, электрическими, диффузионными, порой даже химическими. При этом в реальных материалах трудно найти две идеально похожие ГЗ. Помимо их собственной структуры и разнообразия ориентировок на границах могут быть или не быть добавочные точечные дефекты [1], адсорбированные атомы или даже тонкие прослойки сегрегированных элементов, что существенно повышает многообразие факторов, влияющих на итоговые свойства границ зерен в материалах. Сравнительно недавно появился новый неразрушающий метод измерения дифракции обратно отраженных электронов (*electron backscatter diffraction* – EBSD) [2]. Он может давать нам информацию об углах разориентировки ГЗ, т.е. о разориентировке между кристаллическими структурами соседних зерен, о наличии или отсутствии решеток совпадающих углов (РСУ) [3, 4] между двумя соседними зернами и о структуре данных решеток совпадения, т.е. об индексе Σ. С появлением этого метода стало возможным исследовать большие ансамбли ГЗ и связанные с ними свойства после деформации с последующими отжигами [5], после сварки взрывом [6] и в горячем напряженном состоянии [7], а также разнообразные эффекты на ГЗ, такие как смачивание [8–17]. В данной работе было проведено сравнение между спектрами встречающихся ГЗ в образцах для исследования эффекта смачивания ГЗ второй жидкой фазой в системах Cu–Ag и Cu–In [8]. Существенным различием данных систем, по мнению авторов, является то, что в системе Cu–Ag энтальпия смешения положительна [18], а в системе Cu–In она отрицательна [19].

Сплав Cu – 10 мас. % Ag получали из компонентов высокой чистоты (5N8 Cu и 5N6 Ag) вакуумной индукционной плавкой и разливкой в стержни ⌀ 10 мм. Из этих слитков были вырезаны диски толщиной 1 мм и запаяны в вакуумированные кварцевые ампулы с остаточным давлением приблизительно $4 \cdot 10^{-4}$ Па при комнатной температуре. В системе Cu–Ag были выбраны температуры отжига 790 и 975 °C. Образцы отжигали в течение 2 ч, а затем закаливали в воде. Точность температуры отжига оценена в ± 2 °C. Комбинация температуры, состава и времени отжига были выбраны на основе работы [20] так, чтобы равновесная доля жидкости в системе была между 0 и 0.15. После закалки образцы запаивали в электропроводящую смолу. Затем механически шлифовали и полировали, используя на последнем этапе полировки SiO_2-суспензию с зернистостью 0.05 мкм и автоматический вибрационный полировщик. Все ступени металлографической подготовки выполнялись в строгой последовательности и полном

[1)]e-mail: a.str@issp.ac.ru
[2)]G. Eggeler.

соответствии с современными методами подготовки для измерений методом EBSD. В случае нарушения методик подготовки, погрешности металлографии неизбежно выявляются на стадии проведения измерений, так как деформированный при подготовке слой материала рассеивает все узоры диффракции электронов до равномерного свечения на фосфорном экране детектора. Данный факт одновременно подтверждает и то, что металлографическая подготовка никаким образом не может влиять на достоверность итоговых измерений, так как после последнего шага полировки поверхностный наклепанный слой, пропорциональный размеру абразива при полировке, на порядки тоньше, чем реакционная толщина материала [2], дающего измеряемый сигнал.

Полированные образцы исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1530 VP (*scanning electron microscope* – SEM), снабженного системой, измеряющей дифракцию обратно отраженных электронов (EBSD) (фирма TSL). Метод EBSD позволяет нам проводить пространственный кристаллографический анализ поверхности поликристаллического образца, показывая кристаллографическую ориентацию каждого зерна [21].

Для каждого образца было выполнено четыре сканирования EBSD с высоким разрешением, каждое из них охватывало площадь не менее 1 мм^2. Параметры EBSD были выбраны так, чтобы разрешить тонкие двойники в структуре. Для уверенности, что на исследуемую структуру не влияли никакие предыдущие термомеханические события и измеряется случайное распределение границ зерен по ориентировкам, была исследована функция распределения ориентации $\{001\}$ (ODF), полученная по данным EBSD. Результат анализа представляет ориентационный треугольник, на котором нанесены точки ориентировок всех измеренных точек образца. В случае, как сплавов Cu–Ag, так и Cu–In точки равномерно покрывали всю площадь ориентационного треугольника. Это означает, что в образцах не наблюдается никакой текстуры и распределения в исследуемых спектрах границ зерен случайные. После обработки результатов измерения на специализированном программном обеспечении OIM Analysis фирмы TSL были выбраны данные для двух образцов в каждой системе и проанализированы распределения встречающихся в них границ зерен по углу разориентировки и по типу границы зерна. Образцы были выбраны следующим образом. Во-первых, были проанализированы образцы с температурой отжига, наиболее приближенной сверху к температуре солидуса. Во-вторых, было выбрано по одному образцу с существенно более высокой температурой отжига, для исследования того, влияет ли повышение температуры отжига на распределение границ зерен в спектре.

В системе Cu–Ag оба отжига были проведены на образце с концентрацией 10 вес. % Ag, так как при обоих отжигах в образцах примерно одинаковое количество жидкой фазы и даже если граница зерна заполнена этой жидкой фазой, то ориентировка зерен с обеих сторон данной прослойки не меняется. Это позволяет получить точные данные о границе зерен заполненной жидкой фазой. В системе Cu–In однако пришлось использовать данные от двух образцов с разным составом: 4 и 16 вес. % In. В системе Cu–Ag исходная структура представляет собой мелкозернистый эвтектоид из двух фаз. Твердый раствор серебра в меди является матрицей с размером зерен ~ 6 мкм, в которой распределены частицы (~ 1 мкм) твердого раствора меди в серебре. В системе Cu–In исходная структура состоит наполовину из зерен фазы α (твердого раствора на основе меди с размером зерен ~ 30 мкм) и наполовину из областей мелкодисперсного эвтектоида из фазы α и интерметаллида δ (~ 30 ат. % In). При нагреве в системе Cu–Ag [22] происходит эвтектическое превращение (779 °C), а в системе Cu–In сначала происходит эвтектоидное превращение (576 °C), когда эвтектоид превращается в интерметаллид β (~ 20 ат. % In), а затем перитектическое превращение (711 °C), когда фаза β превращается в частицы фазы α и расплав [23]. В обоих случаях после всех преобразований получается структура с большим количеством границ зерен. Такое состояние, безусловно, далеко от равновесия и невыгодно с энергетической точки зрения, и в каждой из структур будут существовать движущие силы для роста зерен и уменьшения суммарной площади границ зерен.

После экспериментальных отжигов и исследования образцов обоих систем методом EBSD в первую очередь были проанализированы структуры сплавов, наиболее близкие по температуре отжига к температурам эвтектического и перитектического превращения в исследуемых системах, когда в структуре только-только появилась жидкая фаза. В сплаве Cu–Ag при 790 °C средний размер зерен равен 6 мкм, а в сплаве Cu–In при 712 °C он составляет 130 мкм.

На рисунке 1а представлены спектры распределения ГЗ по углам разориентировки в сплавах Cu–Ag и Cu–In при 790 и 712 °C соответственно. Видно, что спектры существенно различаются. В сплаве Cu–Ag наблюдается большее количество малоугловых ГЗ, чем в системе Cu–In, а также два четких

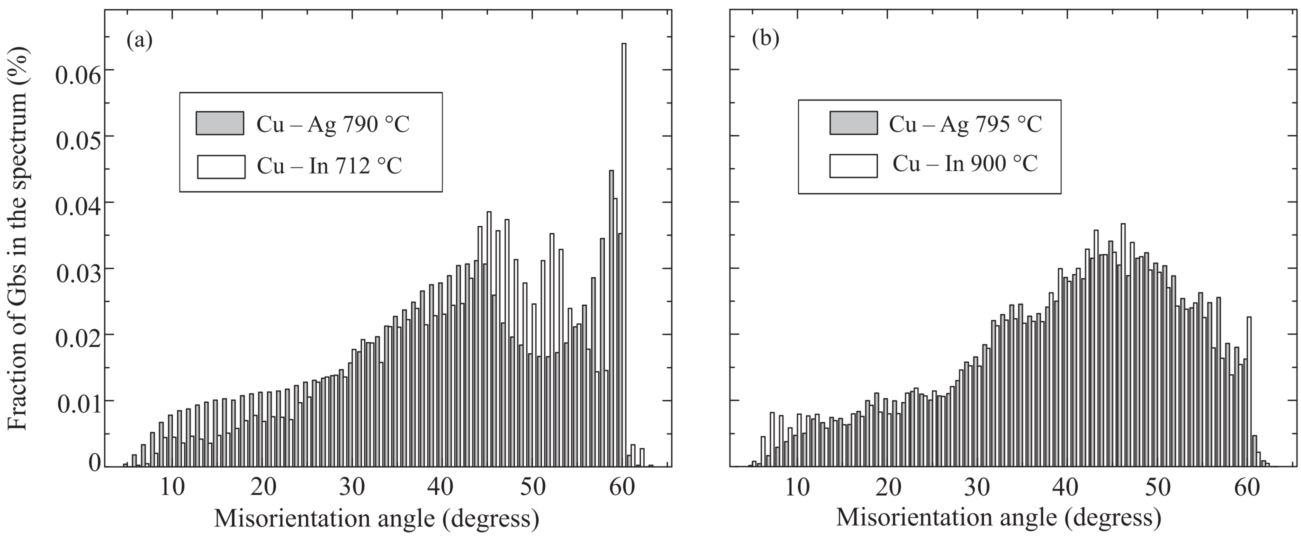

Рис. 1. Сравнение спектров распределения границ зерен по углам разориентировки в системах Cu–Ag и Cu–In при низких (a) и высоких (b) температурах отжига

пика при углах разориентировки в 44 и 59°. В системе Cu–In наблюдаются три пика, существенно более высоких, чем в сплаве Cu–Ag, при разориентировках 45, 52 и 60°.

В спектрах встречающихся ГЗ было проанализировано не только распределение границ по углам разориентировки, но и по типам ГЗ. На рисунке 2a оно представлено для образцов Cu–Ag, отожженных при температурах 790 и 975 °C. Температура второго отжига была выбрана как можно ближе к температуре плавления, для максимизации скорости роста зерен. При этом твердой фазы на основе меди должно быть максимально возможное количество, чтобы можно было с максимальной точностью восстанавливать ориентировки ГЗ в тех местах, где они почти полностью или полностью заменены (смочены) второй фазой. На графике (рис. 2a) распределения спектра ГЗ по типам видно, что максимальную долю в распределении занимают границы общего типа с большими углами разориентировок. При этом при повышении температуры отжига их доля возросла с 58 до 77.4 %. Количество малоугловых ГЗ в данном спектре почти не изменилось (уменьшилось всего на 0.5 %). Самые существенные изменения заметны в доле специальных границ с РСУ Σ3, которая упала с 25 до 4.4 %. У специальных границ с РСУ с индексами Σ от 5 до 11 концентрации изменяются в среднем на 0.5 %: Σ5 – с 1.8 до 0.9 %; Σ7 – с 0.5 до 1.2 %; Σ9 – с 1.4 до 1 %; Σ11 – с 0.5 до 1 %. Количество специальных ГЗ с индексами РСУ Σ от 13 до 49 растет с 7 до 9 %. Данное изменение сложно считать существенным по какому-то отдельному типу границ зерен, так как 2 % разницы распределено по 42 разным типам границ зерен, одних из которых стало больше, а других меньше.

На рисунке 2b представлено распределение по типам ГЗ для образцов системы Cu–In, отожженных при 712 и 900 °C. Способ выбора температуры второго образца аналогичен системе Cu–Ag. На диаграмме видно, что, как и в системе Cu–Ag, в сплавах Cu–In много границ общего типа с большими углами разориентировок – 78 % при 712 °C и 76.5 % при 900 °C. Иными словами, доля данных ГЗ почти не меняется с ростом температуры. При этом доля малоугловых ГЗ меняется существенно: с 3 до 7.2 %. Доля границ Σ3 падает, как и в системе Cu–Ag: с 10 до 3.75 %. Доли специальных ГЗ с РСУ Σ5, Σ7, Σ9 и Σ13−49 поменялись очень несущественно, в среднем всего на 0.1 %. При этом, в отличие от системы Cu–Ag, в сплавах Cu–In изначально было ∼3 % границ зерен Σ11 и при повышении температуры их доля упала до 0.8 %, что очень близко к концентрации таких ГЗ при повышенной температуре в системе с серебром. На рисунке 1b представлены спектры распределения ГЗ по углам разориентировки в системах Cu–Ag и Cu–In при 975 и 900 °C соответственно. Хорошо видно, что форма распределения спектров ГЗ при высоких температурах очень похожа, несмотря на существенные различия в структуре данных образцов, в частности размер зерен у Cu–Ag ∼35 мкм, а у Cu–In ∼60 мкм. Заметные различия есть только в концентрации малоугловых границ зерен и пике при 60° в сплаве Cu–In (соответствует границам Σ3).

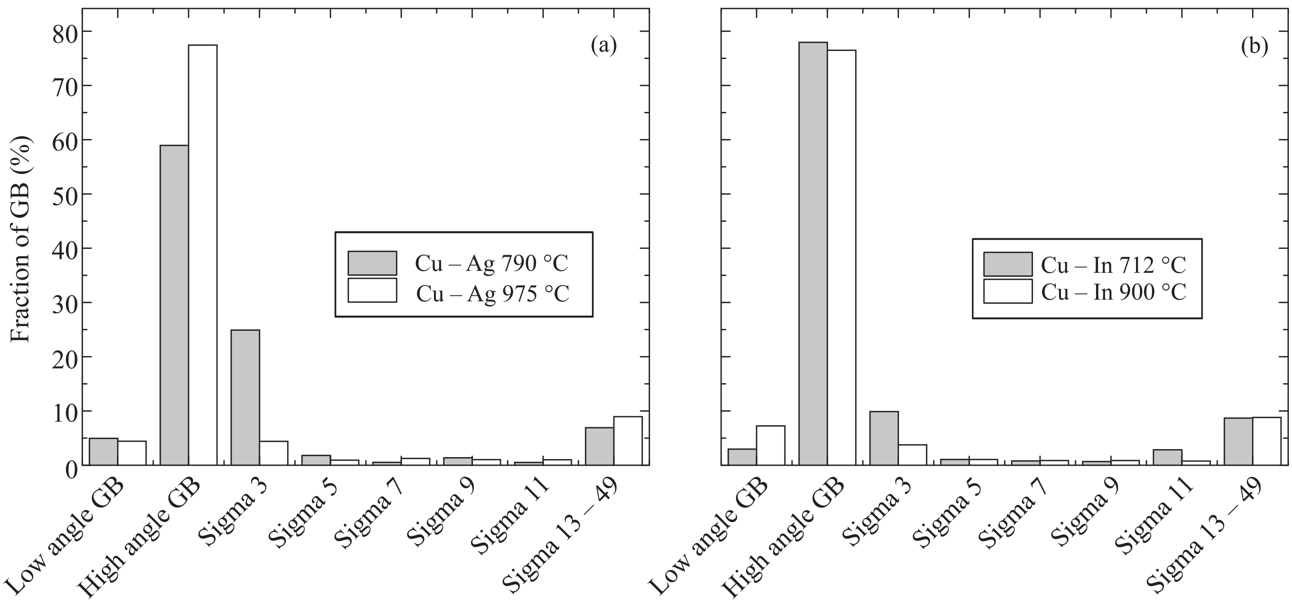

Рис. 2. Сравнение спектров распределения границ зерен по типам в системах Cu–Ag (a) и Cu–In (b) при низких и высоких температурах отжига

Чтобы определить, влияет ли различный знак энтальпии смешения на спектры встречающихся ГЗ в изученных системах, рассмотрим подробно характер изменения структуры сплавов после отжигов и спектры ГЗ в данных образцах. В системе Cu–Ag энтальпия смешения положительна [18], т.е. процесс растворения серебра в меди эндотермический. При этом зависимость энтальпии смешения от состава нелинейна, она имеет максимум, когда элементов в сплаве поровну. Если учитывать данный факт и рассмотреть фазовую диаграмму Cu–Ag в области перехода сплава через линию эвтектического фазового превращения [22], то можно предположить, что это превращение при повышении температуры в данной системе тоже является эндотермической реакцией. Для структуры сплава Cu–Ag это означает, что при протекании эвтектической реакции система будет поглощать тепло, а, следовательно, будут замедляться процессы, которым тепло необходимо, например диффузия и рост зерен.

Данные предположения подтверждаются результатами, полученными на образце Cu–10 вес. % Ag после двухчасового отжига при 790 °C. Это всего на 11 °C выше эвтектической температуры. Размер зерен в данном образце не изменился по сравнению с размером зерен исходного материала. Из этого можно сделать вывод, что спектры границ, полученные на данном образце, соответствуют спектрам на исходном образце. К особенностям данных спектров стоит отнести существенно более низкую концентрацию ГЗ общего типа с большими углами разориентировки и сравнительно большое количество двойниковых границ $\Sigma 3$. Возможно, большую концентрацию границ $\Sigma 3$ можно объяснить тем, что при протекании кристаллизации во всем объеме при эвтектическом превращении на первичные зерна α фазы могли накладываться напряжения, которые компенсировались в материале двойникованием. При повышении температуры отжига 975 °C тепловой энергии хватает, чтобы средний размер зерен вырос до 30 мкм. При этом доля ГЗ общего типа с большими углами разориентировки повышается до 77.4 %, а доля границ $\Sigma 3$ падает до 4 %.

В системе Cu–In энтальпия растворения отрицательная [19] и ее минимум достигается при концентрации индия ~ 25 ат. %. Учитывая особенности фазовых превращений в системе Cu–In [23], при переходе через линию перитектического превращения $\alpha + \beta = L$ выделение жидкой фазы L должно сопровождаться сильной экзотермической реакцией. Данная реакция будет тем сильнее, чем больше будет перегрев при отжиге образцов. Таким образом, структура сплава будет подвергаться не только нагреву снаружи, но нагреву изнутри, что должно привести к ускорению диффузии и роста зерен. Это предположение хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями на образце Cu–16 вес. % In после двухчасового отжига при 712 °C. Несмотря на то, что температура отжига была существенно ниже, чем в систем Cu–Ag, и что объем превращающегося материла примерно одинаков в обоих случаях [22, 23], рост зерен в данном образце очень сильно ускорился. Размер зерен в получившейся структуре более чем в 4 раза больше исходного размера зерен.

При температуре 900 °C в образце Cu–4 вес. % In также наблюдался существенный рост зерен. При этом, в отличие от предыдущего образца, данный образец не претерпевает эвтектоидного и перитектоидного фазового превращения. Начиная с комнатной температуры, образец находился в однофазном состоянии и только при переходе через линию солидуса в нем начинает выделяться жидкая фаза. Основываясь на фазовой диаграмме, можно ожидать, что перегрев в данном образце при переходе через линию солидуса и нагреве до температуры отжига будет невелик. Однако, даже при отсутствии существенного теплового эффекта от перитектического фазового превращения, отрицательная энтальпия смешения делает тепловой эффект от выделения жидкой фазы достаточно существенным, чтобы ускорить рост зерен в данном образце. За время отжига зерна в данном образце выросли более чем в два раза.

Помимо влияния на скорость роста зерен, заметно и некоторое влияние энтальпии смешения на спектры границ зерен. На рисунке 2b видно, что при высокой температуре отжига спектры ГЗ обеих систем почти идентичны. Однако, в системе Cu–In наблюдается больше малоугловых ГЗ и границ зерен с углом разориентировки 60°, куда существенный вклад вносят границы Σ3. При этом в системе Cu–Ag доля этих ГЗ существенно упала, и наибольшую долю занимают границы общего типа с большими углами разориентировки. Возможно, что экзотермический эффект в системе Cu–In достаточно силен, чтобы активировать миграцию малоугловых границ зерен и границ зерен, сосуществующих с границами Σ3. Таким образом, эти границы активно участвовали в процессе роста зерен и заняли существенную долю в итоговом распределении. Напротив, в системе Cu–Ag, тепловой эффект достаточен лишь для того, чтобы активировать движение ГЗ с наименьшей энергией активации, и в процессе роста зерен специальный границы поглощаются при прохождении фронта роста. Для прецизионного определения влияния энтальпии смешения на спектры границ зерен авторами запланирован более точный эксперимент, где будут получены образцы с одинаковым исходным состоянием и распределением границ зерен. Также запланировано и калориметрическое исследование теплового эффекта.

Подытоживая, отметим, что знак энтальпии смешения влияет на скорость роста зерен в исследуемых сплавах. Сильный экзотермический эффект в системе Cu–In с отрицательной энтальпией смешения, помимо ускорения роста зерен, может активировать миграцию части специальных ГЗ, что может увеличивать их долю в итоговых спектрах границ зерен. Слабый, возможно эндотермический, тепловой эффект в системе Cu–Ag препятствует росту зерен при температуре отжига близкой к температуре эвтектического превращения. При более высоких температурах тепловой эффект активирует рост зерен, но в этом процессе участвуют только ГЗ с низкой температурой активации миграции, что приводит к поглощению неподвижных специальных границ и смещению баланса в спектрах ГЗ в сторону границ общего типа с большими углами разориентировки.

Исследование было проведено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 18-33-00473).

1. V. Yu. Lazebnykh and A. S. Mysovsky, JETP Lett. **98**, 76 (2013).
2. N. Brodusch, H. Demers, and R. Gauvin, Journal of Imaging **4**, 88 (2018).
3. M. L. Kronberg and F. H. Wilson, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers **185**, 501 (1949).
4. D. Brandon, Acta Metallurgica **14**, 1479 (1966).
5. G. P. Grabovetskaya, I. P. Mishin, and I. V. Ratochka, Russian Physics Journal **58**, 242 (2015).
6. V. V. Rybina, N. Yu. Zolotorevskiia, and E. A. Ushanovab, Technical Physics **59**, 1819 (2014).
7. V. N. Danilenko, V. Yu. Gertsman, and R. Z. Valiev, Philosophical Magazine Letters **71**, 39 (1995).
8. A. B. Straumal, V. A. Yardley, B. B. Straumal, and A. O. Rodin, J. Mater. Sci. **50**, 4762 (2015).
9. R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, J. Mater. Sci. **44**, 1 (2009).
10. D. Ross, D. Bonn, and J. Meunier, Nature **400**, 737 (1999).
11. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, K. I. Kolesnikova, A. B. Straumal, M. F. Bulatov, and A. N. Nekrasov, JETP Lett. **100**, 535 (2014).
12. B. B. Straumal, B. S. Bokshtein, A. B. Straumal, and A. L. Petelin, JETP Lett. **88**, 537 (2008).
13. B. Straumal, W. Gust, and T. Watanabe, MSF **294**, 411 (1999).
14. B. B. Straumal, S. A. Polyakov, and E. J. Mittemeijer, Acta Mater. **54**, 167 (2006).
15. J. Schölhammer, B. Baretzky, W. Gust, E. Mittemeijer, and B. Straumal, Interface Science **9**, 43 (2001).
16. B. B. Straumal, S. A. Polyakov, E. Bischoff, W. Gust, and E. J. Mittemeijer, Interface Science **9**, 287 (2001).

17. B. B. Straumal, P. V. Protsenko, A. B. Straumal, A. O. Rodin, Yu. O. Kucheev, A. M. Gusak, and V. A. Murashov, JETP Lett. **96**, 582 (2012).
18. K. Fitznera, Q. Guoa, J. Wanga, and O. J. Kleppaa, J. Alloys Compd. **291**, 190 (1999).
19. D. Jendrzejczyk-Handzlik, W. Gierlotka, and K. Fitzner, J. Chem. Thermodyn. **41**, 250 (2009).
20. 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).
21. B. L. Adams, S. I. Wright, and K. Kunze, MTA **24**, 819 (1993).
22. P. R. Subramanian and J. H. Perepezko, JPE **14**, 62 (1993).
23. Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre, and J. Dugué, Thermochimica Acta **401**, 131 (2003).