

## **ПСЕВДОНЕПОЛНОЕ СМАЧИВАНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН**

**Страумал А.Б.<sup>1,2</sup>, Мазилкин А.А.<sup>1</sup>, Протасова С.Г.<sup>1</sup>, Страумал Б.Б.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт Физики Твёрдого Тела РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва, Россия, a.str@issp.ac.ru*

Еще в 1977 году Дж. Кан предсказал возможность существования не только объемных фазовых переходов, но и фазовых переходов на границах раздела (границах зерен и межфазных границах) [1]. Одним из них является фазовый переход смачивания на границах зерен в металлах. Суть данного эффекта на границах зерен (ГЗ) заключается в том, что если в системе есть две фазы (твердая и жидкая или твердая и твердая), то при некоторых условиях энергия границы зерен может оказаться выше, чем удвоенная энергия межфазной границы раздела. Тогда система перераспределяет вторую фазу, находящуюся на границе зерен или в тройном стыке, в сплошную прослойку между зёрнами, полностью заменив, таким образом, данную границу зерен. В таком случае говорят, что произошел поверхностный фазовый переход смачивания. Если энергия границы зерен ниже двойной энергии межфазной границы раздела, то тогда вторая фаза остается в виде частиц или капель на границе зерен или в тройном стыке ГЗ. Такой случай называют неполным смачиванием данной границы зерен. Равновесный контактный угол, который формируется в стыке ГЗ и второй фазы, определяется отношением энергии ГЗ и удвоенной энергии межфазной границы. Чем ближе значения этих энергий друг к другу, тем ближе данный угол к нулю. На данный момент смачивание ГЗ исследовалось в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In, Al–Sn–Pb, W–Ni, Al–Ga, Al–Sn–Ga [2–8]. При этом важно понимать связь смачивания, адсорбции и сегрегации. Термины адсорбция и сегрегация обычно используют в случае, если на границе зерен образовался тонкий, от одного до нескольких атомных слоёв, слой растворенного элемента. При этом не учитывается, заполняет он всю границу зерен или только часть её площади. В случае смачивания на границах зерен рассматриваются толстые прослойки, которые полностью соответствуют критериям объемной фазы, и смоченной считается только граница зерен, полностью замененная на прослойку второй фазы.

Однако, сравнительно недавно была открыта еще одна возможная ситуация смачивания, а именно, так называемое псевдонеполное смачивание. Суть данного явления заключается в одновременном существовании тонкой прослойки легирующего элемента (по сути сегрегации) на границе зерен и объемной частицы расплава или твердой фазы на основе данного легирующего элемента в контакте с прослойкой на ГЗ и с ненулевым контактным углом. При этом данная ситуация равновесна во времени при температуре исследования, толщина прослойки не увеличивается, а контактный угол не уменьшается и может быть очень велик. Псевдонеполным такой случай смачивания называется потому, что большой контактный угол указывает на неполное смачивание, но при этом по всей площади границы зерен наблюдается многослойная сегрегация второго легирующего элемента. Строго говоря, данный объект уже нельзя называть границей зерен. Ранее такие прослойки во всех исследованных системах, перечисленных выше, не наблюдались.

Впервые псевдонеполное смачивание наблюдалось в коллоидной химии на системах алканы–вода. Когда капля алкана садится на поверхность воды, то сразу образуется очень тонкий, порядка нескольких атомных слоёв, слой алкана на поверхности воды. При этом у капли алкана сохраняется ненулевой контактный угол и он не уменьшается во времени. Такую пленку на поверхности принято называть в коллоидной химии «пленкой прекурсора», и в случае сидячей капли она формируется в результате Ван-дер-Вальсовых сил взаимодействия. В случае несмешивающихся жидкостей такие пленки появляются всегда.

В металлических системах такое явление впервые было найдено в системах Cu–Pb и Cu–Bi. На поверхности монокристалла меди создавали слой висмута или свинца. При отжиге чуть выше температуры плавления висмута и свинца слои на поверхности

меди разбиваются и собираются в капли с ненулевым контактным углом. При этом на всей поверхности меди остается тонкий слой висмута и свинца с каплями, сидящими на нем. При стравливании этого слоя с поверхности и повторном отжиге хорошо различимо, как из-под расплавленных капель расплзается опять по всей поверхности такой же тонкий слой второго элемента. При этом важно отметить, что медь и висмут и медь и свинец очень плохо растворимы друг в друге, так же как и алканы в воде.

Логично предположить, что так же как и в ситуации с полным смачиванием, если псевдонеполное смачивание на поверхности существует в металлических системах, то и на границах зерен такой эффект тоже может наблюдаться. Однако ранее этот эффект не наблюдался.

В данной работе впервые экспериментально показано существования псевдонеполного смачивания на границах зерен в двухфазных сплавах систем Al–Zn, Nd–Fe–B и W–C–Co. Все эти системы были выбраны потому, что сплавы этих систем обладали свойствами, необъяснимыми в рамках классической теории о строении двухфазных систем, и которые можно объяснить существованием очень тонких прослоек на границах зерен.

В системе Al–Zn на образцах состава Al–30 вес % Zn после кручения под высоким давлением (КВД) наблюдалась нетипично высокая пластичность, что могло быть объяснено существованием прослоек цинка на границах зерен алюминия. Для подтверждения этого были исследованы образцы состава Al–10 вес % Zn деформированные методом КВД.

Применение метода КВД, одного из методов интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяет достигнуть мелкозернистой структуры образца с составами фаз, соответствующими некоторой эффективной температуре. То есть, если бы данный сплав отжигался при такой температуре, то состав и соотношение фаз было бы таким же, как после КВД.

Таким образом, применение данного метода в эксперименте выполняло сразу две задачи. Во-первых, измельчение структуры позволило увеличить удельное количество границ зерен в поле зрения просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Это увеличивает вероятность найти искомые зернограницные прослойки при меньшем количестве наблюдений в ПЭМ. Во-вторых, так как эффективная температура после КВД, в случае этого эксперимента, составляла примерно 200°C, то при реальном отжиге длительность отжига до достижения стабильной микроструктуры могла быть порядка 8500 часов, и использование КВД значительно ускоряет эксперимент. КВД производилось при давлении в 6 ГПа, скорости вращения бойка 1 об/мин. Было произведено 5 оборотов бойка.

Образцы исследовались на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе (СПЭМ) в режиме высокоуглового кольцевого темного поля (ВКТ). Такой режим дает очень сильный элементный контраст, и можно различать даже очень маленькие скопления примесных атомов. На Рис. 1 приведена микрофотография образца Al – 10 вес % Zn, сделанная в режиме ВКТ СПЭМ. Видно, что на границе зерна присутствует тончайшая прослойка цинка, а контактный угол у частицы цинка не равен нулю и близок к 60°.

При исследовании профиля интенсивности ВКТ СПЭМ сигнала поперек ГЗ Al/Al было определено, что толщина прослоек цинка составляет 1-2 нм. Было также показано, что вторая фаза имеет кристаллическую структуру, что соответствует твердофазному псевдонеполному смачиванию.

В системе Nd–Fe–B также исследовалось псевдонеполное смачивание. Сплавы данной системы обладают высокой намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой, которые нельзя объяснить только существование толстых прослоек парамагнитной фазы на основе неодима, разделяющих магнитные зерна фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. На Рис. 2 показано, что на границах зерен Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B существуют тонкие прослойки парамагнитной фазы Nd, находящиеся одновременно в контакте с объёмной частицей этой фазы с ненулевым контактным углом. Изучение профиля интенсивности сигнала ВКТ СПЭМ показало, что толщина этих прослоек составляет 4-5 нм.

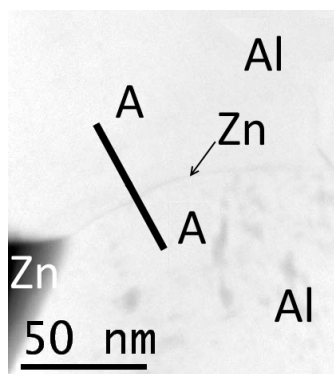


Рисунок 1 – микрофотография в режиме ВКТ СПЭМ, образца Al–10 вес % Zn. Стрелкой указана прослойка цинка. Сверху и снизу зерна алюминия. Линия А-А – место исследования профиля интенсивности сигнала ВУК ТП.

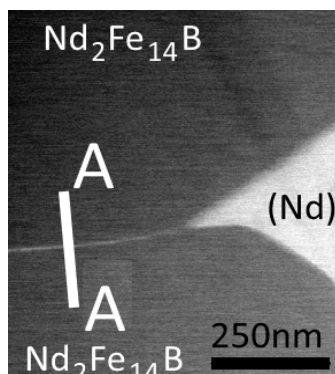


Рисунок 2 – микрофотография в режиме ВКТ СПЭМ образца системы Nd–Fe–В. Линия А-А – место исследования профиля интенсивности сигнала ВУК ТП.

Последней системой, в которой было предположено существование псевдонеполного смачивания, была система WC–Co. Опыты по исследованию смачивания поверхности карбида вольфрама жидким кобальтом показывали полное смачивание, тогда как в объемных материалах средний контактный угол очень далек от нуля. Лишь на 10% границ контактный угол достигает нуля. Эти два факта находятся в противоречии.

Исследуя с виду несмоченные границы зерен WC/WC при помощи ВКТ СПЭМ, мы определили, что на них находятся тонкие прослойки кобальта. Изучение профиля интенсивности сигнала ВКТ СПЭМ показало, что толщина этих прослоек 5-7 нм.

Таким образом, мы доказали экспериментально существование еще одного состояния смачивания – псевдонеполного смачивания.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (грант № 18-03-00284).

#### Литературные источники:

1. J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66 (1977) 3667.
2. B. Straumal, D. Molodov, W. Gust. J. Phase Equilibria. 15 (1994) 386.
3. B. Straumal, W. Gust, D. Molodov. Interface Sci. 3 (1995) 127.
4. B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel. Acta metall. Mater. 40 (1992) 939.
5. B.B. Straumal, W. Gust, T. Watanabe. Mater. Sci. Forum 294–296 (1999) 411.
6. B. Straumal, D. Molodov, W. Gust. Mater. Sci. Forum 207–209 (1996) 437.
7. V.G. Glebovsky, B.B. Straumal, V.N. Semenov, V.G. Sursaeva, W. Gust. High Temp. Mater. & Processes 13 (1994) 67.
8. B. Straumal, S. Risser, V. Sursaeva, B. Chenal, W. Gust. J. Physique IV 5, C7 (1995) 233.
9. Straumal, B., Valiev, R., Kogtenkova, O., et al., Acta Mater., 2008, vol. 56, no. 8, p. 6123.
10. Valiev, R.Z., Murashkin, M.Y., Kilmametov, A., et al., J. Mater. Sci., 2010, vol. 45, no. 17, p. 4718.
11. Straumal, B.B., Kogtenkova, O.A., Protasova, S.G., et al., J. Mater. Sci., 2011, vol. 46, no. 11, p. 4243.