

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Фазовые превращения на границах зёрен и с их участием*

Б.Б. Страумал, О.А. Когтенкова, А.С. Горнакова

На границах зёрен (межкристаллитных границах) в твёрдых телах, как и в объёме, могут происходить разнообразные фазовые превращения. Во-первых, это фазовые превращения ограничения – потери огранки. Они могут быть как первого, так и второго рода (непрерывными). Грани (фасетки) на границах зёрен (ГЗ) параллельны плотноупакованным плоскостям общей для двух зёрен сверхрешётки совпадающих узлов. При понижении температуры появляются равновесные грани со всё большими индексами. При повышении температуры ГЗ могут вовсе потерять огранку. Во-вторых, это фазовые переходы от неполного смачивания ГЗ расплавом или второй твёрдой фазой к полному смачиванию и обратно. Фазовые переходы смачивания на ГЗ тоже могут быть как первого, так и второго рода (непрерывными). При этом смачивающая фаза — это "настоящая" объёмная фаза как угодно большой толщины. И наконец, в-третьих, на ГЗ могут образовываться тонкие прослойки зернограничной фазы, когда решётки двух соседних зёрен всё ещё взаимодействуют сквозь неё друг с другом. Эта фаза (например квазижидкая) устойчива на ГЗ, но неустойчива в объёме и образуется, например, в результате фазовых превращений предсмачивания, предплавления или псевдонеполного смачивания. Фазовые превращения на ГЗ существенно влияют на свойства поликристалла в целом и приводят к появлению новых зернограничных линий на объёмных фазовых диаграммах.

Ключевые слова: границы зёрен, фазовые превращения, ограничение, потеря огранки, смачивание, предсмачивание, предплавление, псевдонеполное смачивание, комплексы, фазовые диаграммы, сегрегация, адсорбция, массоперенос

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.F-, 64.60.Cn, 64.70.K-

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.04.040018>

Содержание

1. Введение (450).
2. Фазовые превращения ограничения – потери огранки (451).
 - 2.1. Ограничение – потеря огранки на внешней поверхности.
 - 2.2. Ограничение – потеря огранки двойниковых ($\Sigma = 3$) границ в меди.
 - 2.3. Ограничение – потеря огранки первого и второго рода.
3. Фазовые переходы смачивания границ зёрен (456).
 - 3.1. Смачивание границ зёрен жидкой и твёрдой фазами.
 - 3.2. Фазовые переходы смачивания границ зёрен первого и второго рода.
4. Образование тонких прослоек зернограничных фаз (463).
 - 4.1. Зернограничный солидус на фазовой диаграмме.
 - 4.2. Сегрегация, электропроводность, ограничение границ между объёмным и зернограничным солидусом.
 - 4.3. Массоперенос по границам между объёмным и зернограничным солидусом.
5. Выводы (470).

Список литературы (471).

Б.Б. Страумал^(а), О.А. Когтенкова^(б), А.С. Горнакова^(с)
 Институт физики твёрдого тела РАН,
 ул. Академика Осипяна 2, 142432 Черноголовка,
 Московская обл., Российская Федерация
 E-mail: ^(а) straumal@issp.ac.ru, ^(б) kogtenkova@issp.ac.ru,
^(с) alenahas@issp.ac.ru

Статья поступила 19 августа 2025 г.

1. Введение

Граница зёрен (ГЗ) представляет собой область контакта между двумя разориентированными кристаллитами одинакового состава. Если угол разориентации двух решёток не превышает $\sim 15^\circ$, то границу называют малоугловой. В этом случае её можно представить в виде набора решёточных дислокаций. Они разделяют участки границы, где решётка одного кристалла плавно переходит в решётку другого кристалла. Таким образом, малоугловая граница зёрен по сути дела представляет собой набор одномерных дефектов. Если же угол разориентации превышает $\sim 15^\circ$, то граница зёрен представляет собой двумерный дефект с толщиной порядка межатомного расстояния. Именно такие границы мы будем рассматривать в данном обзоре.

На границах зёрен, как и в объёме, могут происходить разнообразные фазовые превращения. При анализе фазовых переходов в объёме рассматривают свободную энергию, приходящуюся на единицу объёма. В случае внутренних границ раздела, таких как границы зёрен, аналогичную роль играет избыточная свободная энергия, приходящаяся на единицу площади внутренней границы раздела [1 – 4].

* Статья написана на основе доклада, представленного на Научной сессии Отделения физических наук Российской академии наук, 23 апреля 2025 г. (см. УФН 196 (5) 449 (2026)).

В данном обзоре мы начнём рассмотрение фазовых переходов на внутренних границах раздела с переходов ограничения – потери огранки (раздел 2). Эти превращения могут происходить и в поликристаллах чистых компонентов, состоящих из атомов одного сорта. Если на внешних поверхностях грани параллельны плотноупакованным плоскостям решётки кристалла, то на границах зёрен грани (фасетки) параллельны плотноупакованным плоскостям общей для двух зёрен сверхрешётки совпадающих узлов. При высоких температурах наблюдаются грани с низкими индексами. При понижении температуры появляются равновесные грани со всё большими индексами. Затем мы перейдём к фазовым переходам смачивания грани зёрен (раздел 3). Жидкая фаза или расплав может формировать на границах зёрен как сплошные прослойки, разделяющие соседние кристаллиты (случай полного смачивания), так и цепочки линзовидных частиц с ненулевым контактным углом (случай неполного смачивания). Вторая фаза, которая "смачивает" границу зёрен, может быть не только жидкой но и твёрдой.

Если в двухфазной области фазовой диаграммы вторая фаза полностью смачивает границу, то при замене границы зёрен на прослойку второй фазы система получает энергетический выигрыш. Этот энергетический выигрыш может стабилизировать тонкую прослойку второй фазы на границе и в однофазной области фазовой диаграммы, где в объёме вторая фаза нестабильна (раздел 4). Таким образом, на фазовых диаграммах появляются дополнительные линии, связанные с границами зёрен. Это, во-первых, коноды смачивания в двухфазных областях фазовой диаграммы. Во-вторых, появляются продолжения этих конод в однофазную область, которые можно назвать зернограницными солидусом или сольвусом. Тонкие прослойки зернограницной фазы могут появляться на границах и в случае так называемого псевдонеполного смачивания. Как переходы ограничения – потери огранки, так и превращения, связанные со смачиванием, могут быть как первого рода, так и второго рода (непрерывными). Зернограницные фазовые превращения могут существенно влиять на разнообразные свойства поликристаллов.

2. Фазовые превращения ограничения – потери огранки

2.1. Ограничение – потеря огранки на внешней поверхности

Термодинамика внешних поверхностей и внутренних границ раздела, и в частности — концепция избыточной свободной энергии, приходящейся на единицу площади поверхности, была разработана ещё Гиббсом [1, 2]. Он определил свободную энергию поверхности σ для однокомпонентного материала как работу dW , необходимую для создания нового участка поверхности dA при постоянных температуре и химическом потенциале $\sigma = dW/dA$. Для кристаллических материалов эта работа зависит от атомной структуры поверхности. Это означает, что в случае твёрдых кристаллов величина σ в свою очередь зависит от ориентации поверхности или границы раздела. Таким образом, свободная энергия поверхности определяет и условия для существования двумерных фаз на свободных поверхностях и внутренних поверхностях

раздела также как и соответствующие фазовые превращения между этими 2D-фазами [3, 4]. Фазовые превращения ограничения – потери огранки являются одним из самых интересных превращений такого рода.

Исторически эти фазовые превращения были также одной из первых задач термодинамики поверхности. А именно, первой фундаментальной задачей о свободной поверхностной энергии была попытка найти форму кристалла, полная свободная энергия для которой будет минимальной при условии постоянства объёма кристалла. Это задача была математически сформулирована независимо Гиббсом [1, 2] и Кюри [5] как поверхностный интеграл для зависящей от ориентации свободной энергии поверхности. Решение этой задачи о причинах появления равновесной огранки свободной поверхности кристаллов при их росте или растворении были впервые проанализированы Г.В. Вульфом (в то время профессором Варшавского и позже — Казанского университетов) в самом конце XIX века [6, 7]. Затем, уже в 1950-х годах, Л.Д. Ландау описал роль образования ступеней на плоских гранях кристаллов для равновесной огранки [8]. Бартон и Кабрера, а затем Чернов показали, что при ненулевой температуре образование ступеней на плоской поверхности увеличивает конфигурационную энтропию, а следовательно, уменьшает свободную энергию поверхности [9–11]. С увеличением температуры равновесная концентрация ступеней возрастает, и при определённой температуре она становится бесконечной. В результате плоская грань полностью теряет устойчивость (фазовый переход ограничения – потери огранки, *faceting-roughening* по-английски). Такие фазовые переходы детально анализируются в целом ряде теоретических и экспериментальных исследований [12–15]. Так, например, в работе [16] было показано, что кристаллы NaCl с повышением температуры постепенно теряют привычную нам форму кубиков, на них исчезают рёбра, а затем и плоские грани и они становятся округлыми. В работах [17, 18] на подложку из аморфного углерода напылялись тонкие плёнки, соответственно, золота или свинца. Затем эти образцы подогревались выше температуры плавления металлов, плёнка распадалась на жидкие капли диаметром в несколько микрон, после чего температура опускалась ниже температуры плавления, и образцы некоторое время выдерживали при этой температуре. Мелкие капли золота и свинца приобретали огранку. Их равновесная форма представляла собой сферу с небольшими гранями плоскостей (100) и (111), разделёнными гладкими сферическими поверхностями. При этом на образцах золота при переходе от гладкой фасетки к искривлённой сферической части касательная к поверхности образца испытывает скачок. Это означает, что превращение ограничения – потери огранки на этой поверхности представляет собой фазовый переход первого рода. На образцах свинца касательная к поверхности непрерывно изменяется при переходе от плоской фасетки к искривлённой поверхности. Это означает, что превращение ограничения – потери огранки на поверхности свинца представляет собой фазовый переход второго рода (или непрерывный). Затем в теоретических расчётах с помощью модели *solid-on-solid* было показано, что чем плотнее упаковка атомов на плоскости с данными индексами, тем выше свободная энергия образования единичной ступени на этой плоскости, и тем выше будет температура T_R , при которой эта плоскость теряет огранку [19]. Таким обра-

зом, при понижении температуры равновесная форма кристалла должна становиться всё сложнее, и на ней должны появляться всё новые фасетки. К сожалению, на внешней поверхности металлов это явление не удалось наблюдать, поскольку уже чуть ниже температуры плавления диффузионная подвижность атомов на поверхности становится слишком малой и форма поверхности "замораживается". Усложнение формы внешней поверхности с понижением температуры удалось наблюдать, парадоксальным образом, только на внешней поверхности твёрдого гелия, поскольку в нём присутствует квантовая сверхподвижность атомов [20].

Границы зёрен могут также разбиваться на фасетки. Фасетирование границ является характерным признаком для специальных границ зёрен. Это объясняется тем, что при определённых разориентациях двух кристаллов, образующих ГЗ, часть узлов одной решётки совпадает с узлами другой решётки, они образуют общую сверхрешётку — решётку совпадающих узлов (PCY). Такие разориентации называются разориентациями совпадения. Наиболее ярко выраженные зернограничные фасетки располагаются в плотноупакованных плоскостях PCY [21, 22]. В данном случае плотноупакованные плоскости PCY играют для границ зёрен аналогичную роль, как плотноупакованные плоскости решётки при формировании огранки свободной поверхности кристаллов. Многочисленные интересные фазовые переходы на внешних поверхностях, связанные с появлением и исчезновением огранки кристалла, а также зависимость фазового перехода фасетирования от ориентации внешних поверхностей, должны иметь аналоги и на границах зёрен [23–25]. В частности, в работах Смита и Баллуффи [26, 27] было показано, что фасетки на границах зёрен в алюминии и золоте исчезают при повышении температуры и приближении к температуре плавления. Это означает, что на границах зёрен также может происходить фазовый переход огранения – потери огранки (roughening). Особенности поведения границ наклона в меди вблизи разориентации совпадения $\Sigma 5$ также объяснялись фазовым переходом огранения – потери огранки на границах зёрен [28].

2.2. Огранение – потеря огранки двойниковых ($\Sigma = 3$) границ в меди

В металлах, имеющих гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку с низкой или средней энергией дефекта упаковки, в совокупности специальных границ зёрен, с разориентациями близкими к разориентациям совпадения (PCY) преобладают двойниковые границы зёрен $\Sigma 3$ и связанные с ними границы зёрен $\Sigma 3^2$ ($\Sigma 9$) и $\Sigma 3^3$ ($\Sigma 27$) [29–31]. Так например, когерентные двойники обычно составляют 10–50 % площади границ зёрен в отожжённом ГЦК-поликристалле [32]. В основном это связано с тем, что энергия когерентного двойника в ГЦК-металлах очень низкая. Так, энергия когерентного двойника в никеле составляет всего $0,064 \text{ Дж м}^{-2}$, или $0,058$ от средней энергии границ зёрен для никеля [33]. В ОЦК-металлах энергия когерентных двойников не так низка. Так, для ОЦК-железа энергия когерентного двойника составляет $0,26 \text{ Дж м}^{-2}$, или $0,23$ от средней энергии ГЗ [29]. В результате популяция когерентных двойников в ферритных сталях составляет 3 % от всех ГЗ или даже меньше [34, 35]. Тем не менее, в популяции специальных ГЗ когерентные двойники преобладают и в ОЦК-металлах [29]. Двойники также играют особую роль в металлах

с гексагональной решёткой [36] и полупроводниках [37]. Поэтому мы проиллюстрируем многочисленные явления огранения – потери огранки на примере двойниковых ($\Sigma = 3$) границ зёрен.

С точки зрения образования граней (или фасеток), решётка совпадающих узлов (PCY) играет для границ зёрен такую же роль, как решётка в объёме кристалла для формирования граней на внешних поверхностях. На внешних поверхностях с понижением температуры становятся устойчивыми грани со всё меньшей плотностью упаковки атомами. Так же и на ГЗ при понижении температуры должны появляться всё новые фасетки (границы) с уменьшающейся плотностью совпадающих узлов в PCY [38] подобно тому, как при низкой температуре специальные свойства приобретают ГЗ со всё меньшей плотностью совпадающих узлов (и всё большим параметром совпадения Σ) [39]. Такое явление действительно наблюдалось в работе [40]. В ней огранка границы зёрен с $\Sigma = 3$ PCY была исследована в интервале температур от $0,5$ до $0,95$ от температуры плавления меди T_m ($T_m = 1356 \text{ К}$). Для этого были выращены цилиндрические бикристаллы с двумя коаксиальными зёрнами. ГЗ имеет в них трубчатую форму [40]. В случае замкнутой цилиндрической границы в бикристалле капиллярная движущая сила при отжиге заставляет границу перемещаться к оси образца, уменьшая её площадь. Ещё Вульфом было показано, что медленно растущие или растворяющиеся кристаллы приобретают форму, очень близкую к равновесной [41, 42]. Более того, разница энергий граней разной ориентации обычно очень мала и, следовательно, не может в одиночку кинетически обеспечить приближение формы ГЗ к равновесной. В этом случае медленная миграция ГЗ под действием капиллярной движущей силы позволяет ей достичь равновесной формы. Аналогичный метод был использован и для изучения зернограничных превращений от специальной границы к границе общего типа для ГЗ $\Sigma 17$ в олове [43].

В изученном в работе [40] бикристалле внешнее и внутреннее зёрна образовывали решётку совпадающих узлов, в которой совпадает каждый третий узел, т.е. $\Sigma = 3$. Величина $\Sigma = 3$ — это наименьшее возможное значение параметра Σ для решёток совпадающих узлов между двумя ГЦК-кристаллами. Было обнаружено, что во всём изученном интервале температур фасетки (или грани) ГЗ $\Sigma = 3$ пересекают друг друга, границы полностью состоят из плоских граней и скруглённые углы между фасетками не наблюдаются.

На рисунке 1 приведена серия микрофотографий, на которых показаны фасетки $\Sigma 3$ с различными индексами, т.е. идущими вдоль разных плоскостей PCY. Они пересекают фасетку $(100)_{\text{CSL}}$ с наибольшей плотностью совпадающих узлов (симметричная граница двойника). Эти микрофотографии сняты на образцах, отожжённых при разных температурах и закалённых в воду. Слева от каждой микрофотографии приведено сечение решётки совпадающих узлов $\Sigma 3$, на котором показано положение этих фасеток. Выше температуры $0,8T_m$ в образцах наблюдается только два типа разных зернограничных фасеток, а именно — наиболее плотно упакованная фасетка $(100)_{\text{CSL}}$ и так называемая не-PCY фасетка 9R. Фасетка $(100)_{\text{CSL}}$ называется также симметричной двойниковой границей. Она образована параллельными наиболее плотно упакованными плоскостями $\{111\}_1$ и $\{111\}_2$ обоих ГЦК-зёрен. При высоких температурах двойниковые

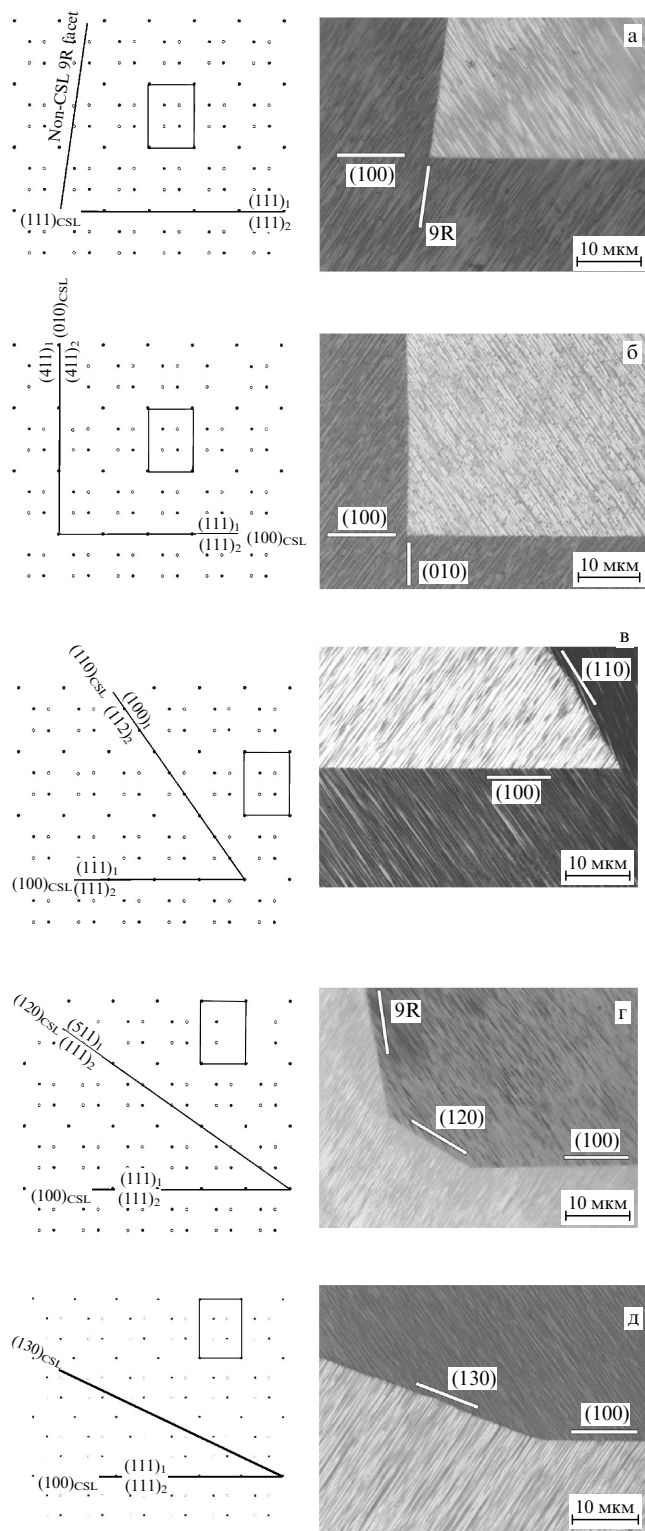


Рис. 1. Сечения решётки совпадающих узлов $\Sigma 3$, перпендикулярные оси разворота $\{110\}$ решёток двух зёрен и положение разных фасеток (слева), а также микрофотографии пересечений фасетки $(100)_{CSL}$ с другими фасетками (справа) в бикристаллах, отожжённых при разных температурах. (а) Фасетки $(100)_{CSL}$ и $9R$, 1293 К; (б) Фасетки $(100)_{CSL}$ и $(010)_{CSL}$, 673 К; (в) Фасетки $(100)_{CSL}$ и $(110)_{CSL}$. Прямоугольниками (слева) показана элементарная ячейка решётки РСУ; (г) Фасетки $(100)_{CSL}$ и $(120)_{CSL}$, 973 К; (д) $(100)_{CSL}$ и $(130)_{CSL}$, 673 К. (Рисунок перепечатан из работы [40] с разрешения издательства Эльзевир © 2006.)

пластины в меди не выглядят прямоугольными, в отличие, например, от двойников в золоте [49]. Фасетки на конце каждой двойниковой пластины образуют угол $\varphi = 82^\circ$ с плоскостью $(100)_{CSL}$ (рис. 1а). φ — это угол ориентации между плоскостью данной границы зёрен и ориентацией границы с наиболее низкой энергией при $\varphi = 0^\circ$ (в нашем случае это симметричная граница двойника). Фасетка с углом $\varphi = 82^\circ$ не соответствует никакой плоскости РСУ с низкими индексами. Минимум зернограничной энергии $\sigma_{GB}(\varphi)$ при $\varphi = 82^\circ$ связан с существованием тонкого зернограничного слоя с так называемой структурой $9R$, которая образует пластинку с ОЦК-структурой зернограничной фазы в ГЦК-матрице [50–53]. В теоретических работах были предсказаны и другие не-РСУ фасетки [54]. Фасетки $(100)_{CSL}/82^\circ 9R$ на конце двойниковой пластины образуют между собой острое, не скруглённое ребро.

При понижении температуры в равновесной форме ГЗ $\Sigma 3$ появляются всё новые грани. При этом грани, появившиеся при высоких температурах, никуда не исчезают. Результаты представлены на рис. 2 в виде зернограничных фазовых диаграмм. Этими дополнительными гранями являются $(010)_{CSL}$, $(110)_{CSL}$, $(120)_{CSL}$ и $(130)_{CSL}$. Все они менее плотно упакованы в решётке РСУ, чем грань $(100)_{CSL}$. При $T = 673 \text{ К} = 0,5T_m$ на ГЗ $\Sigma 3$ одновременно существует шесть кристаллографически различных граней. Все наблюдаемые рёбра между гранями являются острыми (они не скруглены). Следовательно, новые грани появляются не на закругленных участках границы зёрен $\Sigma 3$, как это наблюдается для поверхностных граней в серебре, золоте или гелии [17, 55–57], а на острых рёбрах между существующими гранями. Это означает, что температура T_{Rf} , при которой в равновесной форме ГЗ действительно появляется менее плотно упакованная в РСУ грань, ниже, чем истинная температура появления или потери огранки T_R для этой грани. Эта особенность схематично проиллюстрирована на рис. 3 для фасеток $(010)_{CSL}$, $(110)_{CSL}$, $(120)_{CSL}$ и $(130)_{CSL}$. При температуре T_R на кривой $\sigma(\mathbf{m})$ появляется минимум (например, для грани $(hkl)_{CSL}$), но он слишком мелок, чтобы вносить вклад в равновесную форму ГЗ, и грань $(hkl)_{CSL}$ является метастабильной. Только при дальнейшем понижении температуры минимум становится достаточно глубоким, чтобы конкурировать с уже существующими фасетками, а метастабильная грань становится стабильной и проявляется при T_{Rf} в равновесной форме ГЗ. В точке T_{Rf} плоскость, перпендикулярная радиус-вектору в соответствующей точке пересечения в $\sigma(\mathbf{m})$ для грани $(hkl)_{CSL}$, касается кривой $z(\mathbf{h})$, и грань $(hkl)_{CSL}$ появляется в равновесной форме ГЗ. Если мы предположим, что $\sigma_{hkl}/\sigma_{(100)}$ остаётся неизменным при низких температурах, то из конструкции, показанной на рис. 3, мы можем оценить значения $\sigma_{hkl}/\sigma_{(100)}$ для менее плотно упакованных граней $(hkl)_{CSL}$.

Согласно теории [58, 59], переход к потере огранки происходит по механизму Березинского – Костерлица – Таулеса [60–62] и должен происходить при температуре T_R , заданной как

$$kT_R = 2\gamma_R \frac{d^2}{\pi}, \tag{1}$$

где k — постоянная Больцмана, γ_R — жёсткость поверхности раздела при T_R , а d — межплоскостное расстояние, т.е. расстояние между ближайшими кристаллическими

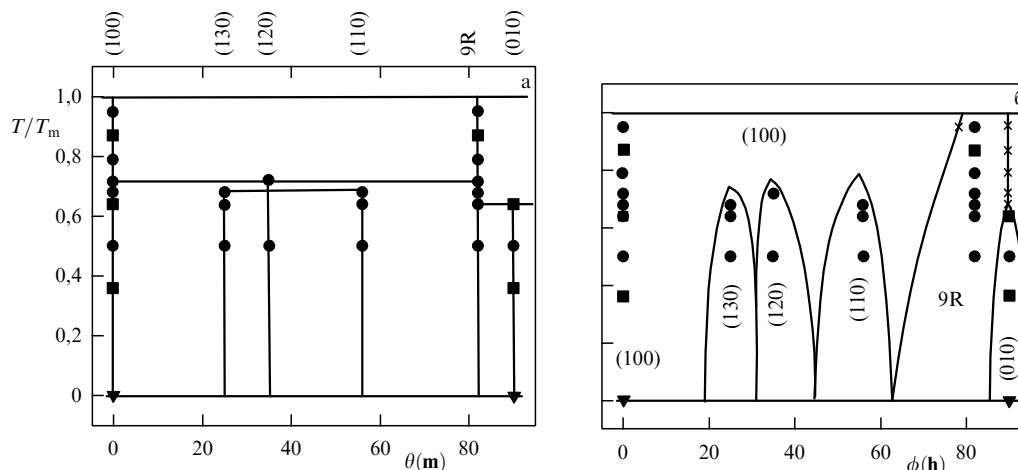


Рис. 2. (а) (T, θ) и (б) (T, ϕ) фазовые диаграммы для границ наклона $\Sigma 3 \{110\}$ в меди. θ и ϕ — угловые переменные, выраженные в градусах, которые соответствуют ориентации поверхности раздела (\mathbf{m}) и форме кристалла (\mathbf{h}) в экваториальном сечении, перпендикулярном оси наклона $\{110\}$ трёхмерной фазовой диаграммы. Фазовая диаграмма (T, θ) (а) показывает положение минимумов на графике Вульфа при $T < T_{Rf}$. Фазовая диаграмма (T, ϕ) (б) отображает угловые области для огранённых областей ГЗ. Кружки \bullet и крестики \times — экспериментальные данные, полученные в работе [40], \blacksquare — экспериментальные данные из [23, 24, 44–47], \blacktriangledown — результаты моделирования [48]. (Рисунок перепечатан из работы [40] с разрешения издательства Эльзевир © 2006.)

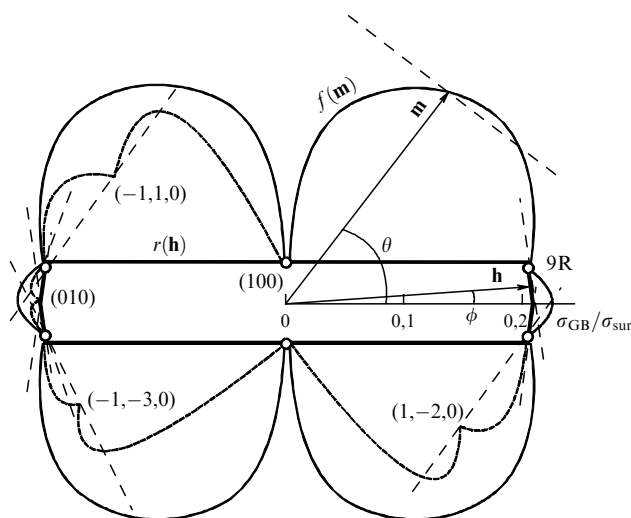


Рис. 3. Диаграмма Вульфа–Херринга для энергии границы зёрен $f(\mathbf{m})$ (тонкая сплошная линия) и результирующая равновесная форма ГЗ $r(\mathbf{h})$ (толстая сплошная линия) в плоском сечении, перпендикулярном оси наклона $\{110\}$, для границы наклона $\Sigma 3$ в меди при 1293 К. Открытые кружки обозначают энергию σ_{GB} ГЗ для граней $(100)_{CSL}$ и $9R$, измеренную по значениям углов при вершине канавки термического травления с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). θ и ϕ — угловые переменные, выраженные в градусах, которые характеризуют ориентацию поверхности раздела (\mathbf{m}) и форму кристалла (\mathbf{h}) , соответственно. Также показаны минимумы на $f(\mathbf{m})$ (тонкие пунктирные кривые) для граней $(010)_{CSL}$, $(110)_{CSL}$, $(120)_{CSL}$ и $(130)_{CSL}$ с перпендикулярными плоскостями, касающимися $r(\mathbf{h})$. (Рисунок перепечатан из работы [40] с разрешения издательства Эльзевир © 2006.)

плоскостями, измеренное в направлении, нормальном к поверхности. Пренебрегая анизотропией межфазного натяжения [58, 59], можно заменить жёсткость поверхности γ_R на σ_{GB} . В случае границы зёрен необходимо использовать полную решётку наложений [63] и решётку зернограничных сдвигов границ зёрен [64], чтобы определить расстояние d , являющееся высотой элементарной ступени для каждой грани РСУ. Если использовать для $\sigma_{(100)}$ значение энергии дефекта упаковки в меди

($7,8 \times 10^4$ Дж m^{-2} [65] или $5,5 \times 10^4$ Дж m^{-2} [66]), то получим $T_R = 1,4$ до $1,9T_m$ для грани $(100)_{CSL}$ в меди. Используя измеренное значение $\sigma_{9R}/\sigma_{(100)} = 6$ (см. рис. 3) получаем из уравнения (1) $T_R = 0,9$ до $1,3T_m$ для граней $9R$. Это хорошо отражает тот факт, что грани $(100)_{CSL}$ и $9R$ остаются в огранке ГЗ $\Sigma = 3$ в меди вплоть до температуры плавления T_m . Другими словами, уравнение (1), полученное для описания потери огранки внешней поверхности на основе теории типа Березинского–Костерлица–Таулеса [6–58], применимо также для огранки границ зёрен. Следовательно, используя температуру фактического появления каждой грани T_{Rf} вместо T_R в уравнении (1), можно снова оценить значения $\sigma_{hkl}/\sigma_{(100)}$ для менее плотно упакованных граней РСУ $(hkl)_{CSL}$. Расхождения с оценками $\sigma_{hkl}/\sigma_{(100)}$, полученными на основе графика Вульфа, могут быть связаны с тем, что T_{Rf} ниже фактического (и неизвестного) T_R .

2.3. Ограничение – потеря огранки первого и второго рода

Согласно Гиббсу и Кану [1–4], свободная энергия поверхности (или внутренней границы раздела) может определять поверхностные двумерные фазы и соответствующие фазовые превращения. Такими двумерными фазами являются неограниченные (скруглённые) участки поверхности или границы раздела или кристаллографически различные грани. Если плоская (ограниченная) и закругленная (неограниченная) части поверхности или границы зёрен сосуществуют, они встречаются на рёбрах, которые могут быть либо заострёнными (две разные касательные), либо гладкими (одна касательная). В первом случае фазовый переход огранения – потери огранки происходит по первому роду. Во втором случае — это фазовый переход второго рода (непрерывный). Плавный переход на закруглённых рёбрах между плоскими гранями и скругленными шероховатыми участками относится к так называемому классу универсальности Покровского–Талапова (РТ) [67] или Андреева [68]. Такие переходы второго рода наблюдались на поверхности кристаллов свинца [56] и гелия [20, 69]. На границах

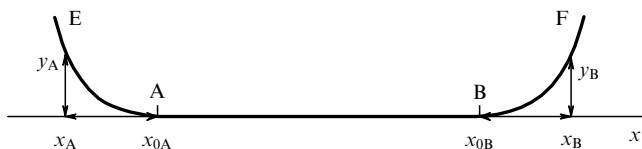


Рис. 4. Схема для количественной оценки изогнутых участков ГЗ, близких к грани $(100)_{\Sigma\text{CSL}}$. (Рисунок перепечатан из работы [73] с разрешения издательства Американского физического общества © 2004.)

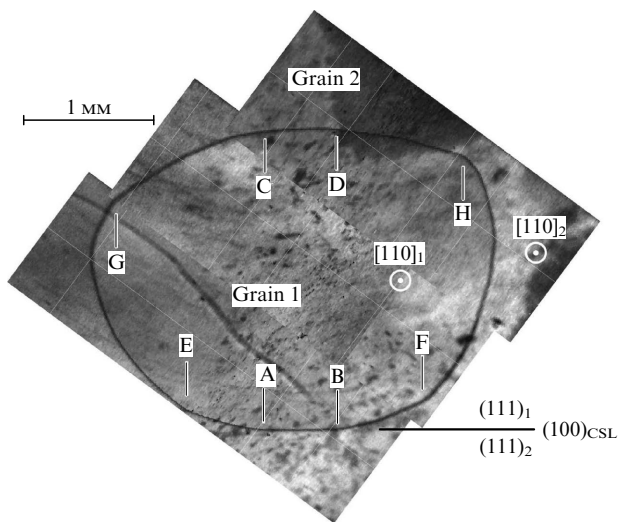


Рис. 5. EBSD-микротография сечения бикристалла молибдена, перпендикулярная общей оси наклона двух зёрен $[110]_1/[110]_2$. Плоские фасетки (грани) $(100)_{\Sigma\text{CSL}}$ расположены между точками A и B, C и D соответственно. Участки ГЗ между точками A и C, а также D и B закруглены. В точках E, F, G и H находятся рёбра первого рода между двумя закругленными участками ГЗ. (Рисунок перепечатан из работы [73] с разрешения издательства Американского физического общества © 2004.)

зёрен при переходе от фасетки к неограниченному участку в большинстве случаев наблюдаются рёбра первого рода [70–72].

В работе [73] был выращен цилиндрический бикристалл молибдена с коаксиальными зёрнами, разориенти-

рованными между собой вокруг оси $\{110\}$ примерно на 72° . Это соответствует двойниковой границе зёрен $\Sigma 3$. Хотя геометрия этих образцов похожа на геометрию бикристаллов, выращенных в работах [70–72], получившаяся форма границы зёрен принципиально иная. На рисунке 5 показана EBSD микротография поперечного сечения этого бикристалла. Двойниковая граница $\Sigma 3$ в основном закруглена и содержит только две параллельные плоские фасетки (грани), а именно $(111)_1 || (111)_2$ симметричные двойниковые границы или $(100)_{\text{CSL}}$. Плоские грани $(100)_{\text{CSL}}$ образуют гладкие края (без разрыва производной) с закругленными шероховатыми участками ГЗ. Такой контакт между гранью и неограниченной границей зёрен аналогичен форме граней на поверхности маленьких свинцовых шариков [56]. Вблизи гладкого края фасетки форма изогнутой поверхности раздела изменяется по степенному закону (см. рис. 4):

$$y = A(x - x_c)^\beta + \text{члены более высокого порядка.} \quad (2)$$

Ребро расположено в точке с координатой x_c . Показатель степени β называется критическим показателем. Неограниченный участок ГЗ отклоняется от плоскости $(100)_{\text{CSL}}$ по закону x^β с $\beta = 1,69 \pm 0,07$ на одной стороне и $\beta = 1,72 \pm 0,07$ на другой стороне грани (рис. 6). В аналогичных коаксиальных бикристаллах ниобия наблюдались значения $\beta = 1,61 \pm 0,09$ и $\beta = 1,46 \pm 0,09$ [74].

Существуют две основные модели, которые предсказывают значения критического показателя β . Подход Андреева к проблеме определения формы кристалла, основанный на среднем поле и пренебрегающий флуктуациями, использует разложение свободной энергии по типу Ландау вблизи перехода потери огранки II рода [68]. Это обеспечивает величину критического показателя $\beta = 2$, что свидетельствует о квадратичном законе эффективного взаимодействия ступеней. Значение $\beta = 2$ никогда не наблюдалось экспериментально. Покровский и Талапов обсуждали структуру монослоя, нанесённого на периодическую подложку, несоизмеримую с периодичностью самого монослоя [67]. Ступени, возникающие на внутренней поверхности раздела, аналогичны границам, разделяющим отдельные соизмеримые области в модели [67]. Эта теория предсказывает величину $\beta = 3/2$.

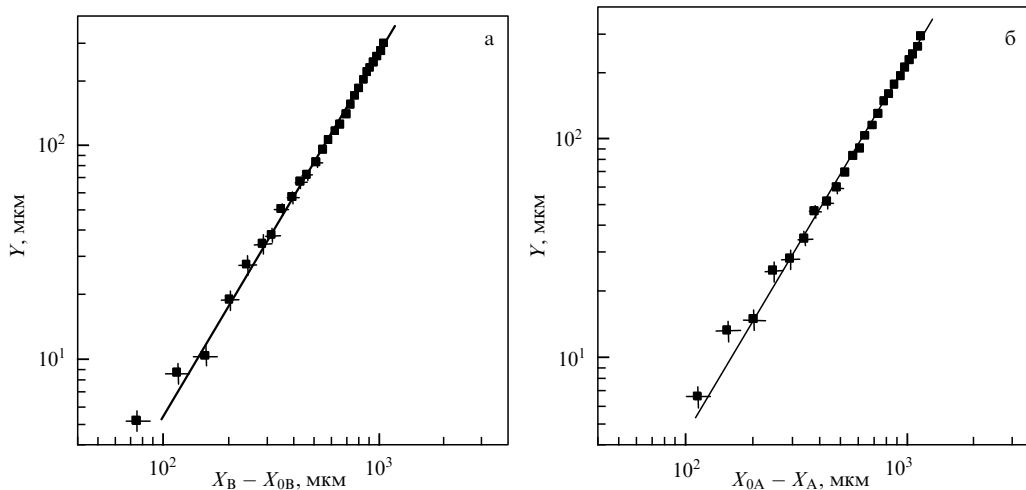


Рис. 6. Форма закругленной части ГЗ, близкой к грани $(100)_{\Sigma\text{CSL}}$ в скейлинговых координатах. (а) Между точками A и E (см. рис. 5); (б) между точками B и F. (Рисунок перепечатан из работы [73] с разрешения издательства Американского физического общества © 2004.)

Таким образом, мы находим для перехода потери огранки II рода на ГЗ в молибдене величины β , которые явно ниже прогноза теории среднего поля и больше согласуются с теорией Покровского–Талапова (РТ). При исследовании равновесной формы поверхности частиц свинца было замечено, что критический показатель β , измеренный вблизи грани (111), не является полностью универсальным и изменяется в зависимости от азимутального угла [56]. Значения β чётко делятся на две группы: первое среднее значение составляет около 1,7 (аналогично нашему значению для двойниковой границы в молибдене), а второе почти равно 3/2. Было показано, что значение β зависит от того, как ступени на внутренней поверхности раздела взаимодействуют между собой. Сканирующая туннельная микроскопия показывает, что на этих ступенях могут быть обнаружены как (100), так и (111) микрофасетки [75]. Более высокие показатели β связаны с изломами на микрофасетках (100). В случае двойниковой границы $\Sigma 3$ в молибдене разница между измеренными и теоретическими значениями β (по модели РТ) может быть обусловлена аналогичными ступенями на границе зёрен.

В работе [73] впервые наблюдалось не только ребро второго порядка при переходе плоской фасетки в неограниченную искривлённую часть границы зёрен, но и так называемые рёбра первого рода между неограниченными участками границы. Так, на EBSD-микротографии рис. 5 в точках А и В, С и D видны характерные изломы. Они выглядят так, как будто в этих местах к основной границе $\Sigma 3$ подходят малоугловые ГЗ и "тянут" её в сторону от центра кривизны. Однако, на рис. 5 приведена не, например, РЭМ микротография, а EBSD-микротография. Это означает, что если бы в точках А и В, С и D к ГЗ $\Sigma 3$ подходили малоугловые границы, то они были бы видны на EBSD-изображении, при значении угла их разориентации больше полутора–двух градусов. Кроме того, точки А и В, С и D кристаллографически эквивалентны, они расположены симметрично между двумя плоскими фасетками $[110]_1/[110]_2$. От малоугловых границ можно было бы ожидать, что они будут подходить к основной границе $\Sigma 3$ в случайных местах. Это означает, что на рис. 5 действительно наблюдаются четыре кристаллографически эквивалентных рёбра первого рода между неограниченными участками границы.

В работе [76] авторы наблюдали, как плоская фасетка на границе наклона в цинке, ограниченная слева и справа двумя рёбрами первого рода с неограниченными участками границы (рис. 7а), постепенно исчезает при повышении температуры, и на её месте остаётся ребро первого рода между двумя неограниченными участками ГЗ (рис. 7б). Это явление наблюдалось при использовании плоского бикристалла цинка $[10\bar{1}0]$, выращенного из цинка чистотой 99,999 мас.% с использованием модифицированной методики Бриджмена. Бикристалл содержал границу наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° . Два плоских участка ГЗ располагались параллельно друг другу, образуя петлю (рис. 7). Как плоские, так и изогнутые части были перпендикулярны поверхности образца. Оси $[10\bar{1}0]$ в обоих зернах также были перпендикулярны поверхности образца. Петля ГЗ медленно перемещалась при отжиге под действием постоянной капиллярной движущей силы, определяемой шириной среднего зерна. Форма мигрирующей петли ГЗ была изучена в температурном диапазоне между 633 и 683 К *in situ* в горячем состоянии в

световом микроскопе с использованием поляризованного света. Температура стабилизировалась с погрешностью $\pm 0,5$ К. Интервал температур между изотермическими отжигами составлял 5 или 10 К. Продолжительность изотермических отжигов составляла 120 или 180 с, и "новая" температура отжига и образца стабилизировалась в течение нескольких секунд. Образцы были защищены от окисления с помощью атмосферы высокочистого азота (99,999 %).

На рисунке 7в схематически показана эволюция формы движущейся ГЗ. При низких температурах контур ГЗ имеет грань (фасетку), разделяющую два ребра первого порядка с неограниченными участками границы. Эта грань параллельна плотноупакованной плоскости решётки узлов близкого совпадения (CCSL) для границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° . Значение c/a является в цинке иррациональным, где a — это период решётки в базисной плоскости (0001), а c — это период решётки в направлении, перпендикулярном плоскости (0001). Таким образом, точная РСУ существует в цинке только для ГЗ наклона с вращением вокруг оси [0001]. Во всех остальных случаях следует использовать так называемые решётки узлов близкого совпадения (CCSL) [77, 78]. Интересно, что касательные к искривлённым участкам ГЗ в точках С и В (рис. 2в, г) также параллельны плотноупакованным участкам CCSL. При повышении температуры фасетка между точками С и В исчезает (рис. 2в), и вместо двух рёбер первого порядка, переходящих к искривлённой границе, образуется ребро первого порядка между неограниченными участками ГЗ. Однако ориентация неограниченных участков ГЗ относительно друг друга не является произвольной. Касательные к неограниченным участкам вдоль рёбра остаются параллельными плотноупакованным плоскостям CCSL.

Ограничение – потеря огранки — это обратимый зернограничный фазовый переход. Первоначально он наблюдался при нагревании и охлаждении *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе границы $\Sigma 11$ в алюминии при температуре, близкой к температуре плавления T_m [79]. Также было обнаружено в опытах *in situ*, что в цинке длина фасетки (границы) постепенно уменьшается с повышением температуры и становится равной нулю при температуре потери огранки [72, 80]. При охлаждении ниже температуры потери огранки грань появляется снова, но с некоторым гистерезисом около 5 К [80]. Грани РСУ, образующие рёбра первого порядка между собой или с неограниченными участками ГЗ, наблюдались не только в металлах, но и в поликремнии [81, 82], нитриде галлия [83], теллуриде свинца [84], карбиде вольфрама [85] и текстурированных горных породах [86].

3. Фазовые переходы смачивания границ зёрен

3.1. Смачивание границ зёрен жидкой и твёрдой фазами

Рассмотрим поликристаллический образец, находящийся в двухфазной области S+L фазовой диаграммы (рис. 8). В таком образце существуют границы зёрен (ГЗ) в твёрдой фазе, а также межфазные границы между расплавом и твёрдой фазой (ЛВ). В этих сплавах ГЗ, соприкасающиеся с жидкой фазой, образуют тройные стыки с межфазными границами. Если энергия двух

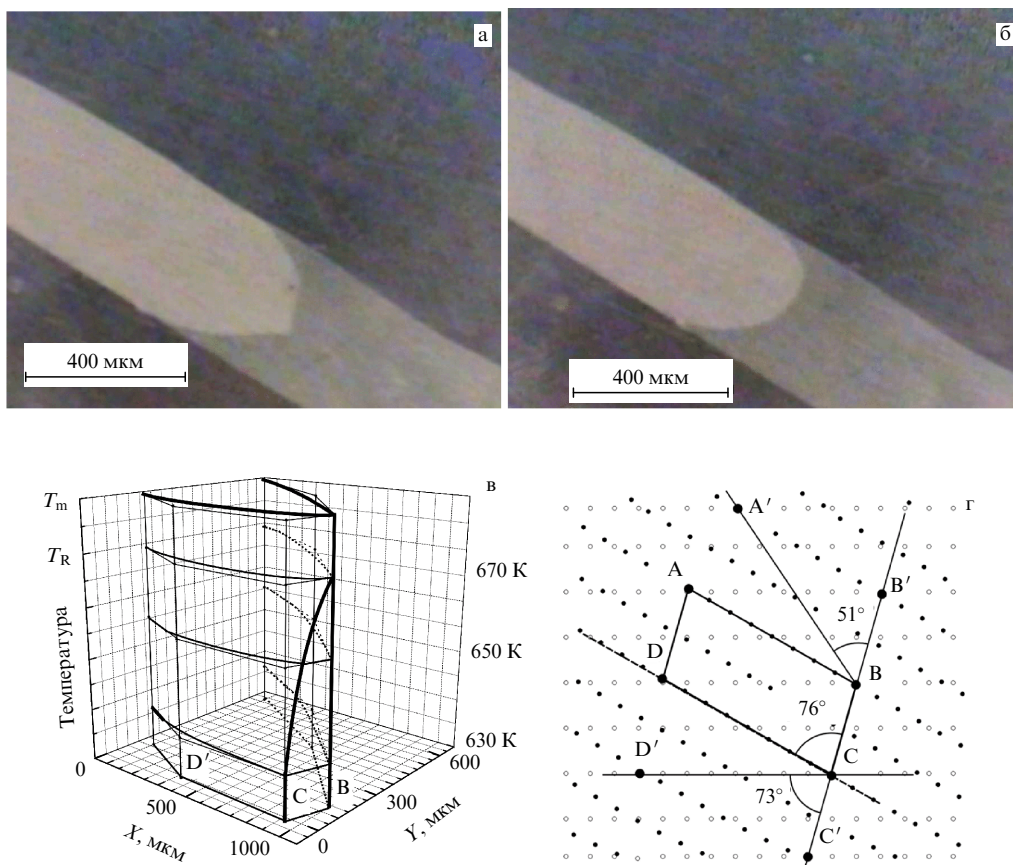


Рис. 7. Оптические микрофотографии ГЗ наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° : (а) Длинная фасетка на ГЗ петле и два ребра первого порядка между фасеткой и округлой, неограниченной ГЗ, $T = 643$ К ниже T_R . (б) Ребро первого порядка между двумя неограниченными участками ГЗ, $T = 678$ К выше T_R . (в) Схема влияния температуры на форму ГЗ петли с фасеткой между двумя рёбрами первого порядка между фасеткой и округлой, неограниченной ГЗ (при температурах ниже T_R) и ребром первого порядка между двумя неограниченными участками ГЗ (при температурах выше T_R). (г) Схема решётки узлов близкого совпадения (CCSL) для ГЗ в цинке перпендикулярно оси наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° . Заполненные и пустые кружки обозначают места расположения узлов двух разориентированных решёток цинка. Большими кружками отмечены узлы CCSL. Обратная плотность совпадающих узлов равна $\Sigma = 15$. Также показаны элементарная ячейка соответствующего CCSL (ABCD), положение базовой плоскости (0001) для зерна 2 (CD, пунктирная линия) и положение плоскости CCSL BC, которая параллельна грани в подвижной части ГЗ. Плоскости CCSL CD' и BA' почти параллельны касательным к нижней и верхней закруглённым частям ГЗ в точках их пересечения с гранью (ниже T_R) или друг с другом (выше T_R). (Рисунок перепечатан из работы [76] с разрешения издательства Эльзевир © 2010.)

межфазных границ твёрдой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$ выше, чем энергия границы зёрен σ_{GB} , то в этом случае образуется ненулевой равновесный контактный угол смачивания $\theta > 0$. Этот случай называется частичным (или неполным) смачиванием границы зёрен расплавом. Если энергия двух межфазных границ твёрдой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$ меньше энергии ГЗ $2\sigma_{SL} < \sigma_{GB}$, то контактный угол должен быть равен нулю $\theta = 0$. В таком случае ГЗ заменится слоем жидкой фазы, а соседние зёрна должны быть полностью отделены друг от друга толстым слоем жидкости. Это и есть полное смачивание ГЗ жидкой фазой. Обычно контактный угол θ между ГЗ и расплавом уменьшается с повышением температуры [87]. Переход от неполного к полному смачиванию вызывает уменьшение угла θ до нулевого значения при определённой температуре T_w . Она называется температурой перехода смачивания на ГЗ. Фазовое превращение при смачивании, аналогичное объёмным фазовым переходам, может быть первого или второго рода [88]. Для фазового перехода первого рода производная $d\theta/dT$ угла смачивания θ по температуре T имеет разрыв при T_w [87, 88]. Она скачком меняется от некоторого конеч-

ного значения до нуля [87, 88]. Для фазового перехода второго рода $d\theta/dT$ уменьшается с повышением температуры непрерывно и становится равной нулю при T_w без скачка [87]. Энергия ГЗ σ_{GB} сильно зависит от угла разориентации φ и угла ориентации ψ границ зёрен [43]. При определённых значениях углов φ и ψ энергия ГЗ σ_{GB} имеет минимумы [89]. Чем выше σ_{GB} , тем меньше контактный угол θ на тройном стыке границы зёрен с расплавом. Интервал изменения σ_{GB} в поликристаллах широк, поэтому при определённой температуре в двухфазном поликристалле существует широкий диапазон значений θ . С повышением температуры углы смачивания для различных границ уменьшаются с разной скоростью. Конечные значения T_w различны для ГЗ с разными значениями σ_{GB} .

В правой части верхней половины рис. 8 в качестве примера показаны микроструктуры двухфазных бинарных поликристаллов Al–Mg. На фазовой диаграмме появляются две коноды смачивания ГЗ. Первая из этих конод при температуре T_{wmin} описывает переход от частичного смачивания к полному для ГЗ с наибольшим значением σ_{GB} . При температуре ниже T_{wmin} в поликри-

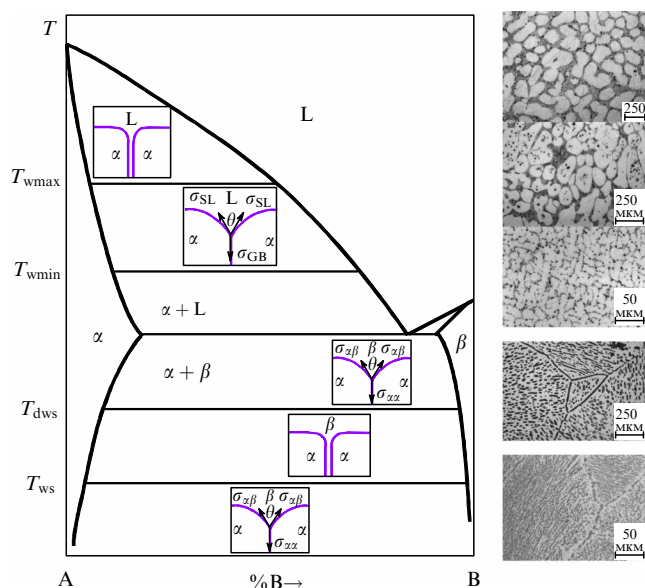


Рис. 8. Схематическая бинарная фазовая диаграмма для компонентов А и В для иллюстрации смачивания границ зёрен. Толстые сплошные линии показывают фазовые превращения в объёме. Тонкие сплошные линии — коноды фазового перехода смачивания границ зёрен расплавом или второй твёрдой фазой. Схемы между линиями солидуса и ликвидуса показывают случаи полного (в верхней части) и частичного (в нижней части) смачивания границ зёрен жидкой фазой. Схемы между линиями сольвуса для α - и β -фаз показывают случаи полного (в средней части) и частичного (в верхней и нижней частях) смачивания границ зёрен в α -фазе второй твёрдой фазой β . Микрофотографии справа на диаграмме показывают микроструктуру образцов Al–Mg, обработанных выше максимальной температуры смачивания границ T_{wmax} (в верхней микрофотографии, все границы полностью смочены), между минимальной и максимальной температурами T_{wmin} и T_{wmax} (в средней микрофотографии, некоторые границы полностью смочены, а другие частично) и ниже минимальной температуры T_{wmin} (нижняя микрофотография, без полностью смоченных границ). Микрофотографии справа на диаграмме также показывают микроструктуру образцов Al–Zn, отожжённых выше температуры T_{ws} смачивания границ зёрен Zn/Zn второй твёрдой фазой (Al) (верхняя микрофотография, все границы зёрен цинка полностью смочены твёрдой фазой на основе алюминия) и отожжённых ниже температуры T_{ws} (нижняя микрофотография, все границы зёрен Zn/Zn частично смочены фазой (Al)). (Рисунок перепечатан из работы [93] с разрешения издательства MDPI (open access) © 2021.)

сталле не может быть полностью смоченных ГЗ. Такой поликристалл содержит только частично смоченные ГЗ с $\theta > 0$. При температуре выше T_{wmin} в поликристалле появляются первые полностью смоченные ГЗ. При дальнейшем повышении температуры доля полностью смоченных ГЗ постепенно растёт, достигая единицы при T_{wmax} , показанной на рисунке в области (S)+(L) в качестве второй коноды. Выше этой линии T_{wmax} все ГЗ полностью смочены. В этой области каждое зерно по сути дела "плавает" в расплаве и не может соприкоснуться с другими твёрдыми кристаллитами. Образование "сухих" границ зёрен выше T_{wmax} термодинамически невыгодно, поэтому выше коноды T_{wmax} все твёрдые зёрна отделены друг от друга довольно толстыми слоями жидкой фазы. Таким образом, в области (S)+(L) появляются новые линии для фазового перехода смачивания на ГЗ, которые обычно не отображаются на традиционных фазовых диаграммах. Следовательно, микроструктура поликристалла после затвердевания будет

различаться в зависимости от того, каким образом происходило затвердевание.

Теперь рассмотрим другую двухфазную область на нижней части фазовой диаграммы, показанной на рис. 8. В этой области в равновесии находятся две твёрдые фазы α и β . Они представляют собой два твёрдых раствора, где α -фаза содержит компонент (B) в компоненте (A), а β -фаза содержит компонент (A) в компоненте (B). В двухфазном поликристалле существуют три типа внутренних границ раздела. Первый тип — это границы зёрен в твёрдом растворе α , второй — ГЗ в твёрдом растворе β , и третий — межфазные границы между α - и β -фазами. Эти три типа интерфейсов могут образовывать четыре типа тройных стыков (ТС). Первые два — это тройные стыки границ зёрен α/α и β/β . Третий и четвёртый — это тройные стыки границ зёрен α/α и межфазных границ α/β , а также ТС ГЗ β/β и межфазных границ α/β .

Если мы проанализируем энергетические соотношения между энергиями границ зёрен $\sigma_{\alpha\alpha}$, $\sigma_{\beta\beta}$ и энергией границы раздела $\sigma_{\alpha\beta}$, то мы также сможем обнаружить явления полного и неполного смачивания. С термодинамической точки зрения они подобны смачиванию ГЗ жидкой фазой (как было упомянуто ранее). Однако, в случае двух твёрдых фаз, смачивающая фаза тоже твёрдая. Рассмотрим контакт ГЗ α/α и межфазной границы α/β . Если энергия границы зёрен $\sigma_{\alpha\alpha}$ меньше энергии двух межфазных границ $2\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\alpha} < 2\sigma_{\alpha\beta}$, то контактный угол в тройном стыке ненулевой $\theta > 0$ (см. диаграмму на нижней части рис. 8). В этом случае происходит неполное смачивание ГЗ α/α второй фазой β . Если энергия двух межфазных границ $2\sigma_{\alpha\beta}$ меньше энергии границы зёрен $\sigma_{\alpha\alpha}$, $\sigma_{\alpha\alpha} > 2\sigma_{\alpha\beta}$, то ГЗ α/α будет заменена прослойкой фазы β , и угол смачивания будет равен нулю, $\theta = 0$. В данном случае происходит полное смачивание ГЗ α/α промежуточным слоем β -фазы.

До этого момента мы не наблюдали больших различий между ситуацией смачивания ГЗ второй твёрдой фазой и жидкой фазой. Однако в жидкой фазе отсутствуют границы зёрен, в то время как во второй фазе β на рассматриваемой фазовой диаграмме они есть. Поэтому возникает симметричная ситуация, если мы рассматриваем границу зёрен в β -фазе, которая находится в равновесном контакте с α -фазой. Если энергия ГЗ $\sigma_{\beta\beta}$ меньше энергии двух межфазных границ $2\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta\beta} < 2\sigma_{\alpha\beta}$, то в их тройном стыке будет ненулевой контактный угол $\theta > 0$ (см. диаграмму в нижней части рис. 8). В этом случае происходит неполное смачивание ГЗ β/β второй твёрдой фазой α . Если же энергия двух межфазных границ $2\sigma_{\alpha\beta}$ меньше энергии границы зёрен $\sigma_{\beta\beta}$, $\sigma_{\beta\beta} > 2\sigma_{\alpha\beta}$, то ГЗ β/β будет заменена прослойкой фазы α , и угол смачивания будет равен нулю, $\theta = 0$. В данном случае мы имеем дело с полным смачиванием ГЗ β/β промежуточным слоем α -фазы.

Более того, если условия полного смачивания одновременно выполняются для границ β/β и для α/α , т.е. $\sigma_{\alpha\alpha} > 2\sigma_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{\beta\beta} > 2\sigma_{\alpha\beta}$, то никакие границы зёрен не могут существовать в термодинамическом равновесии в двухфазном $\alpha + \beta$ поликристалле. В этом случае двумерное сечение этого поликристалла будет топологически напоминать своего рода шахматную доску. В таком поликристалле вообще не будет ГЗ α/α и β/β , а будет существовать только межфазные границы α/β .

Существует ещё одно важное различие между смачиванием ГЗ второй твёрдой фазой и расплавом. В случае

смачивания жидкой фазой свободная энергия единицы площади ГЗ σ_{GB} уменьшается с повышением температуры, причём обычно медленнее, чем энергия границы раздела твёрдой и жидкой фаз σ_{SL} . Это связано с более высокой энтропией жидкой фазы по сравнению с твёрдой фазой. В результате угол смачивания ГЗ расплавом θ всегда уменьшается с повышением температуры, пока не достигнет нулевого значения $\theta = 0$ при температуре перехода. При дальнейшем нагреве угол θ остаётся равным нулю до тех пор, пока образец полностью не расплавится. Такое поведение угла смачивания наблюдалось во многих бинарных системах [87, 88].

В случае смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой нет такой очевидной разницы в зависимости энергии границ зёрен $\sigma_{\alpha\alpha}$, $\sigma_{\beta\beta}$ и межфазных границ $\sigma_{\alpha\beta}$ от температуры. В данном случае угол смачивания θ может как увеличиваться, так и уменьшаться с повышением температуры. Например, в алюминиево-магниевогох и алюминиево-цинковых сплавах наблюдалось изменение угла смачивания, аналогичное смачиванию жидкой фазой. Так, в системе угол контакта между границами зёрен в алюминии (Al)/(Al) и второй твёрдой фазой Al_3Mg уменьшался с повышением температуры, пока не достигал нуля при температуре перехода T_{ws} после чего происходило полное смачивание [90]. В случае системы алюминий – цинк, наоборот, угол контакта между границами зёрен алюминия и твёрдым цинком уменьшался с понижением температуры, пока не достигал нуля при температуре перехода T_{ws} от частичного смачивания границ зёрен к полному [91].

Более того, температурные зависимости энергии границ зёрен $\sigma_{\alpha\alpha}(T)$ и удвоенной энергии межфазных границ $2\sigma_{\alpha\beta}(T)$ могут пересекаться дважды при изменении температуры. В таком случае возможно интересное явление, а именно — уменьшение угла смачивания при повышении температуры до температуры перехода к полному смачиванию T_{ws} . Затем в определённом диапазоне температур все границы зёрен в одной твёрдой фазе будут смачиваться промежуточными слоями второй твёрдой фазы. При дальнейшем повышении температуры происходит второй переход, когда смачивание исчезает при температуре T_{dws} . Выше этой температуры границы зёрен в α -фазе снова не будут полностью смочены второй твёрдой фазой β . Такое явление наблюдалось, например, в системе медь – индий [92].

На схематическом рис. 8 в двухфазной области $\alpha + \beta$ показаны коноды для смачивания при температуре T_{ws} и для "обсыхания" (dewetting) при температуре T_{dws} . Следует отметить, что представленная схема является очень упрощённой. При обсуждении смачивания жидкой фазой мы уже заметили, что все границы зёрен в поликристалле обладают разной энергией σ_{GB} , и для каждого значения этой энергии σ_{GB} существует свое значение температуры фазового перехода смачивания T_w . Это означает, что на самом деле коноды T_{ws} и T_{dws} должны разделяться на спектр линий, и для каждой температуры необходимо проводить не одну линию, а как минимум две линии для максимальных и минимальных значений T_{ws} и T_{dws} соответственно [90].

При смачивании границ зёрен твёрдой фазой возникает дополнительная сложность. Это связано с тем, что межфазные границы двух твёрдых фаз часто обладают более выраженной анизотропией по сравнению с межфазными границами твёрдого тела и расплава. Поэтому

при определении значения контактного угла θ необходимо учитывать не только энергии границ зёрен и межфазных границ, но и их угловые производные (крутящий момент Херринга). Амплитуда этого момента уменьшается по мере увеличения температуры.

До сих пор мы обсуждали термодинамические условия полного и неполного смачивания границ зёрен в одной твёрдой фазе промежуточными слоями другой твёрдой фазы. Однако существует также существенное кинетическое различие со смачиванием границ жидкой фазой. При смачивании жидкой фазой равновесие достигается очень быстро благодаря высокой скорости массопереноса в расплаве. Обычно для достижения термодинамического равновесия и установления равновесных значений угла контакта между границами зёрен и жидкой фазой вполне достаточно получасового отжига. Когда же наблюдается смачивание второй твёрдой фазой, массоперенос происходит значительно медленнее. Поэтому в экспериментах по смачиванию границ зёрен второй твёрдой фазой необходимо использовать гораздо более длительные периоды отжига, которые могут продолжаться многие месяцы для достижения термодинамического равновесия.

3.2. Фазовые переходы смачивания границ зёрен первого и второго рода

При наличии капли жидкости на твёрдой поверхности могут возникнуть две ситуации. Если жидкость может равномерно расплываться по поверхности, это указывает на полное смачивание. В этом случае угол соприкосновения между жидкостью и твёрдым материалом равен нулю. В случае, когда капля жидкости не расплывается, а образует определённый контактный угол с твёрдым материалом, мы имеем дело с частичным (или неполным) смачиванием. Кан [94], а также Эбнер и Саам [95] впервые предложили идею, что переход от частичного к полному смачиванию может произойти при повышении температуры и представляет собой настоящее 2D фазовое превращение на внешней поверхности. Кан также предположил, что в области трёх фаз на фазовой диаграмме, близкой к критической точке T_c , где две фазы α' и α'' становятся неотличимыми, должен происходить фазовый переход смачивания. Это объясняется тем, что если фазы α' и α'' становятся неотличимыми при критической температуре T_c , а β -фаза остаётся неизменной, то всегда найдётся температура T_w , достаточно близкая к критической T_c , выше которой энергия $\sigma_{\alpha\alpha}$ межфазной границы α'/α'' будет ниже энергии $\sigma_{\alpha\beta}$ межфазной границы α'/β (или α''/β). Обзоры работ, посвящённых фазовым переходам при смачивании, можно найти в [96 – 100].

Как мы видели выше, переход от неполного к полному смачиванию и обратно может наблюдаться не только на внешних поверхностях но и на внутренних границах раздела, таких как межкристаллитные границы или границы зёрен (ГЗ). Для этого нужно, чтобы энергия двух межфазных границ раздела между твёрдой и жидкой фазами $2\sigma_{SL}$ стала меньше, чем энергия границы зёрен $2\sigma_{GB}$. Идея Кана [94] стала "движущей силой" экспериментального обнаружения фазовых превращений при смачивании ГЗ, что впервые было сделано в поликристаллах Zn – Sn, Zn – Sn – Pb и Ag – Pb [101, 102]. Позднее многие более ранние экспериментальные данные были пересмотрены с этой точки зрения, и были

обнаружены многочисленные признаки фазовых превращений смачивания ГЗ, в частности, для поликристаллов Zn–Sn, Al–Cd, Al–In, Al–Pb [101–103] и W–Ni, W–Cu, W–Fe, Mo–Ni, Mo–Cu, Mo–Fe [104]. Первые точные измерения температурной зависимости контактного угла ГЗ с расплавом были выполнены с использованием индивидуальных ГЗ в специально выращенных бикристаллах в системах Cu–In [105], Al–Sn [106] и Zn–Sn [107]. Кан также предсказал, что линия (конода) перехода смачивания в двухфазной области продолжается в однофазной области (твёрдый раствор) в виде линии предсмачивания [94].

Между линией предсмачивания и линией предела растворимости твёрдого раствора поверхность содержит тонкий (похожий на жидкость) слой фазы, которая нестабильна в объёме. Экспериментальные доказательства наличия таких слоёв предсмачивания (или предплавления) были также обнаружены на границах зёрен в системах Fe–Si–Zn [108, 109], Cu–Bi [110], Al–Zn [111] и полупроводниках, таких как AlN, легированный оксидом иттрия [112], La–SrTiO₃ [113], ZnO, легированный оксидом висмута [114, 115], Ca Si₃N₄, легированный кальцием [116]. Фазовые превращения при смачивании и предсмачивании (предплавлении) радикально изменяют такие свойства ГЗ, как коэффициент диффузии [107–110], подвижность [117], прочность [110, 118], сегрегация [110, 119–121] и проводимость [112–116, 122]. Явления смачивания ГЗ играют важную роль в жидкофазном спекании металлов и керамики [123, 124], обработке полужидких сплавов [125], тиксотропном литье [126], в эксплуатации труб теплообменников, заполненных жидким металлом, на атомных станциях [127] и т.д.

Все упомянутые фазовые превращения смачивания внешних поверхностей и границ зёрен относятся к первому роду. Это означает, что при определённой температуре T_w происходит разрыв (скачок) первой производной энергии поверхности (или ГЗ) по температуре. Однако возможны также переходы смачивания более высокого порядка, где разрыв испытывают старшие производные энергии поверхности (или ГЗ). Другими словами, первая производная поверхностной энергии (или энергии ГЗ) остаётся при T_w непрерывной, но разрыв испытывают их вторые производные или производные более высокого порядка. Фазовые переходы с непрерывным смачиванием поверхности (смачиванием второго рода) были теоретически предсказаны в работах [128–130] и долгое время оставались темой для очень интенсивных теоретических исследований [131–133], обзор которых см. также в [100]. Экспериментально фазовые переходы непрерывного смачивания наблюдались для алканов, взаимодействующих с метанолом, водой или раствором в системах жидкость/растворитель, что имеет практическое значение для нефтедобычи [134–139]. Непрерывный расходящийся рост толщины слоя алкана на водной или соляной подложке наблюдался как дальнедействующее критическое смачивание, обусловленное дальнедействующими силами ван-дер-Ваальса. Обычно этому предшествует переход первого порядка от тонкого слоя к толстому в адсорбированном алкановом слое, приводящий к появлению мезоскопической плёнки на поверхности воды или раствора. Эти наблюдения позволили лучше понять процессы, происходящие на границах раздела различных жидкостей, что подтверждено как экспериментальными данными, так и теоретическими исследованиями [140–

146]. Данные [134–139, 147, 148], полученные на небольшом количестве схожих жидких систем, долго оставались основным источником для изучения непрерывных превращений смачивания. В выводах обширного обзора [100] относительно этих явлений выражена надежда на обнаружение подобных результатов в различных системах, включая системы с твёрдой подложкой.

Такие фазовые превращения смачивания с участием твёрдой подложки (точнее даже границы зёрен в твёрдом бикристалле) впервые наблюдались в работе [88]. Это исследование было посвящено наблюдению процессов смачивания первого и второго рода на ГЗ в системе Al–Zn с использованием индивидуальных ГЗ в специально выращенных бикристаллах алюминия и цинка. Из объёмной фазовой диаграммы Al–Zn (рис. 9) видно, что эта система относится к "классическим" системам с критической точкой для бинарного твёрдого раствора (так называемое монотектоидное превращение) [111]. Опыты на поликристаллах Al–Zn показали, что в двухфазной области (Al) + L происходят фазовые превращения смачивания ГЗ в алюминии расплавом, содержащим цинк. Так, температура $T_{wGB0\%} = 440^\circ\text{C}$ на диаграмме обозначает температуру смачивания для ГЗ с максимальной энергией $\sigma_{GB\max}$. При температуре ниже $T_{wGB0\%} = 440^\circ\text{C}$ полностью смоченных ГЗ в поликристаллах Al–Zn не существует. При температуре выше $T_{wGB100\%} = 565^\circ\text{C}$ все высокоугловые ГЗ в (Al) смачиваются расплавом (рис. 10) [111, 149]. $T_{wGB100\%}$ — это температура смачивания для ГЗ с минимальной энергией $\sigma_{GB\min}$. Между $T_{wGB0\%}$ и $T_{wGB100\%}$ в области (Al) + L расположены коноды смачивания для ГЗ с промежуточным значением энергии σ_{GB} , т.е. $\sigma_{GB\max} > \sigma_{GB} > \sigma_{GB\min}$. Тройные стыки ГЗ становятся полностью смоченными при температуре $T_{wT100\%} = 555^\circ\text{C}$, что ниже $T_{wGB100\%}$ [149]. В соответствии с обобщённой фазовой диаграммой Кана, коноды фазового перехода смачивания в двухфазной области (Al) + L продолжают в однофазной области (Al) как линии фазового перехода предсмачивания. На рисунке 9

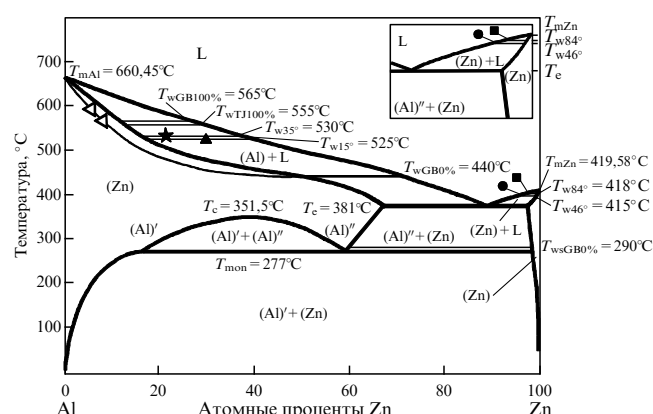


Рис. 9. Фазовая диаграмма Al–Zn, построенная с использованием данных [91, 111, 149–153]. Толстые линии обозначают объёмные фазовые превращения [152]. Тонкие линии обозначают фазовые превращения на границах зёрен [91, 111, 149, 150]. Открытые треугольники обозначают данные ПЭМ и ДСК для линии предсмачивания на ГЗ [150, 151]. Заполненные звёздочки, треугольники, кружки и квадраты обозначают температуры фазового перехода смачивания на ГЗ [88]. На вставке показан угол диаграммы, с большими концентрациями цинка. (Рисунок перепечатан из работы [88] с разрешения издательства Американского физического общества © 2008.)

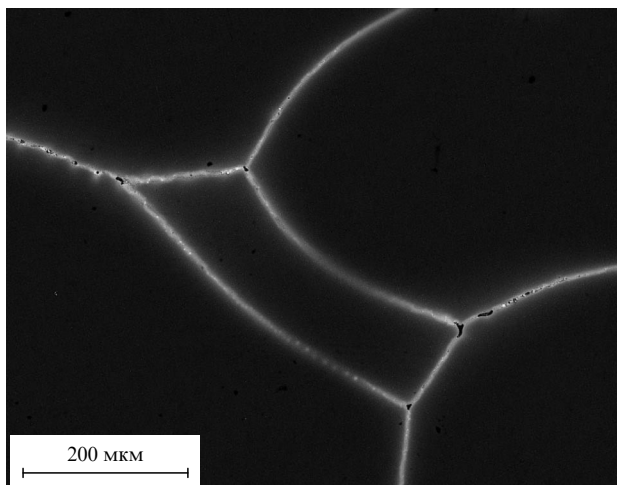


Рис. 10. РЭМ-микрофотография сплава Al—5 ат.% Zn, отожжённого при $T = 620\text{ }^\circ\text{C}$ (т.е. выше $T_{wGB100\%} = 565\text{ }^\circ\text{C}$). (Al) матрица выглядит чёрной, а закалённый расплав, содержащий цинк — белым. (Рисунок перепечатан из работы [88] с разрешения издательства Американского физического общества © 2008.)

показана только одна линия предсказания для $T_{wGB0\%}$. Экспериментальные данные, подтверждающие существование тонкой прослойки квазижидкой фазы на ГЗ между линией предсказания ГЗ и линией объёмного солидуса, были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [150] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [151]. Также было отмечено, что вторая твёрдая фаза (Al) может полностью смачивать ГЗ в поликристаллах (Zn) и наоборот, вторая твёрдая фаза (Zn) может полностью смачивать ГЗ в поликристаллах (Al) [91].

Фаза (Zn) представляет собой твёрдый раствор Zn+Al на основе цинка. Фазы (Al)' и (Al)'' являются изоморфными твёрдыми растворами на основе Al с низким и высоким содержанием цинка, соответственно, ниже критической точки $T_c = 351,5\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре ниже $T_{wGB0\%} = 290\text{ }^\circ\text{C}$ в поликристаллах (Zn)+(Al)'' не существует ГЗ в цинке, полностью смоченных твёрдой фазой (Al)''. При содержании выше температуры $T_{wGB0\%}$, ГЗ в цинке, полностью смоченные твёрдой фазой (Al), образуют поликристаллы (Zn)+(Al). Количество полностью смоченных ГЗ в цинке увеличивается с повышением температуры и достигает примерно 30% при эвтектической температуре $T_e = 381\text{ }^\circ\text{C}$. Большинство ГЗ в цинке остаются не полностью смоченными твёрдой фазой (Al)'' при T_c , поэтому конода $T_{wsGB100\%}$ в двухфазной области (Al)'' + (Zn) фазовой диаграммы Al–Zn отсутствует. Эксперименты показали, что фаза (Al)' с низкой концентрацией цинка не может полностью смочить ГЗ в цинке в двухфазной области (Al)' + (Zn) ниже температуры монотектоидного превращения $T_{\text{мон}} = 277\text{ }^\circ\text{C}$ [91]. То же самое верно и для противоположной стороны двухфазной области (Al)' + (Zn), где твёрдая фаза (Zn) также не способна полностью смочить ГЗ в фазе (Al)' [153].

В работе [88] были выращены плоские бикристаллы алюминия и цинка высокой чистоты. Они содержали две ГЗ наклона (110) с углами разориентации $\varphi = 15^\circ$ и 35° в алюминии и три ГЗ наклона [1120] с углами разориентации $\varphi = 11,5^\circ$, 46° и 84° в цинке. Эти образцы отжигались

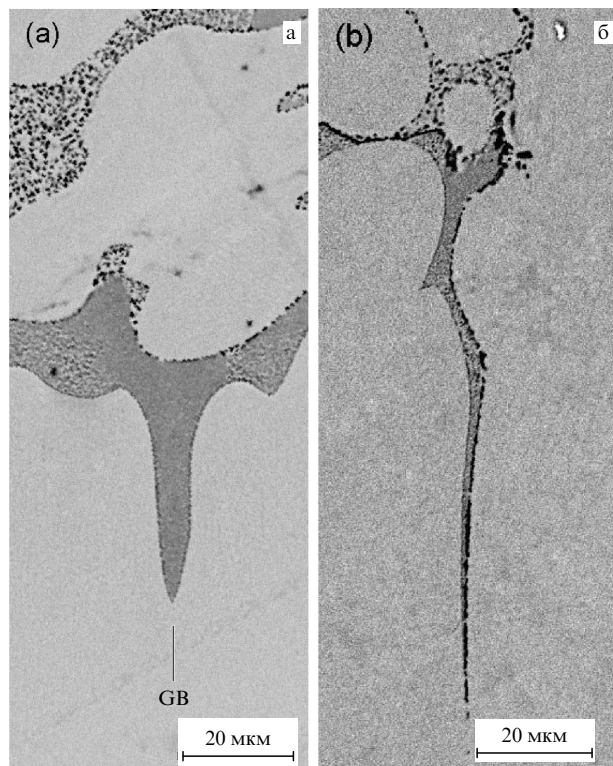


Рис. 11. Контактный угол смачивания между границей наклона $[11\bar{2}0]$ $\theta = 46^\circ$ в бикристалле цинка (нижняя часть РЭМ-микрофотографий, светлого цвета) и расплавом, содержащим алюминий (верхняя часть РЭМ-микрофотографий, серого цвета) при (а) $394\text{ }^\circ\text{C}$ и (б) $408\text{ }^\circ\text{C}$. (Рисунок перепечатан из работы [88] с разрешения издательства Американского физического общества © 2008.)

в вакуумированных кварцевых ампулах при различных температурах. На рисунке 11 в качестве примера показан угол смачивания θ , образованный расплавом, содержащим алюминий, на ГЗ в цинке с углом разориентации $\varphi = 46^\circ$ после отжига при $394\text{ }^\circ\text{C}$ и $408\text{ }^\circ\text{C}$. Контактный угол смачивания θ меняется с изменением температуры в ходе экспериментов. Для бикристаллов алюминия угол контакта начинается приблизительно с $\theta = 80^\circ$, уменьшается с повышением температуры и достигает 0° при определённых значениях $T_{w15^\circ} = 525\text{ }^\circ\text{C}$ для $\varphi = 15^\circ$ и $T_{w35^\circ} = 530\text{ }^\circ\text{C}$ для $\varphi = 35^\circ$. Выше указанных значений T_{w15° и T_{w35° контактный угол остаётся нулевым. Температуры T_{w15° и T_{w35° находятся в определённом диапазоне между температурами $T_{wsGB0\%}$ и $T_{wsGB100\%}$, измеренными в поликристаллах (см. рис. 9). Зависимость контактного угла $\theta(T)$ для обоих типов бикристаллов алюминия является выпуклой. Первая производная зависимости $\theta(T)$ (и, следовательно, энергии ГЗ) испытывает разрыв при значениях T_{w15° и T_{w35° . Предсказанные выпуклая форма и разрыв температурной производной связаны с фазовыми переходами смачивания первого рода. Для бикристаллов цинка контактный угол смачивания начинается приблизительно с $\theta = 80^\circ$ [98], уменьшается с повышением температуры и достигает 0° при значениях $T_{w46^\circ} = T_{w11,5^\circ} = 415\text{ }^\circ\text{C}$ для $\varphi = 46^\circ$ и $\varphi = 11,5^\circ$ и при $T_{w84^\circ} = 418\text{ }^\circ\text{C}$ для $\varphi = 84^\circ$. При температурах выше указанных значений T_{w46° , $T_{w11,5^\circ}$ и T_{w84° контактный угол остаётся нулевым. Зависимость контактного угла $\theta(T)$ для всех трёх типов бикристаллов цинка является вогнутой. Первая температурная производная зависимо-

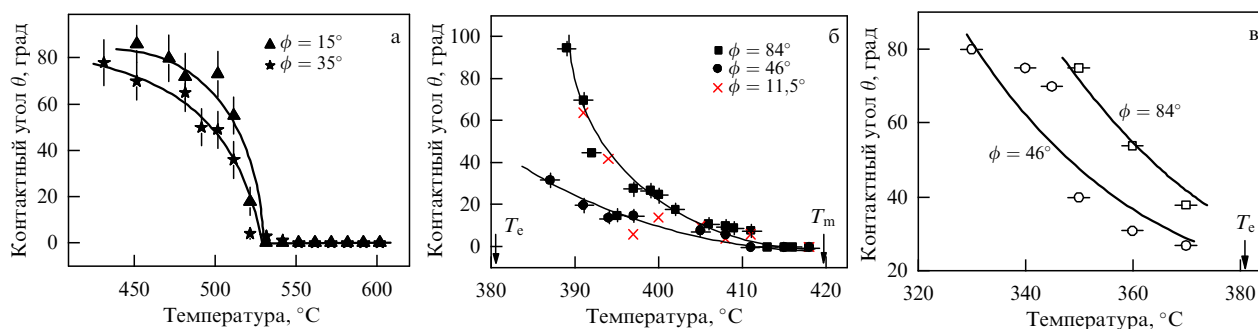


Рис. 12. Температурные зависимости контактного угла смачивания θ для (а) ГЗ алюминия в контакте с расплавом, обогащённым цинком; (б) ГЗ цинка в контакте с расплавом, обогащённым алюминием; (в) ГЗ цинка в контакте с твёрдой фазой (Al)^{II}. (Рисунок перепечатан из работы [88] с разрешения издательства Американского физического общества © 2008.)

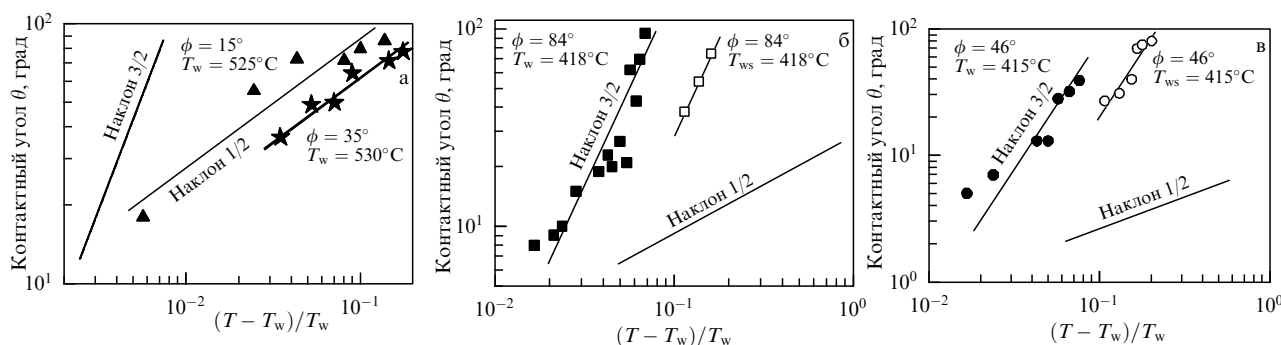


Рис. 13. Температурные зависимости угла смачивания θ (те же символы, что и на рис. 12) в скейлинговых координатах. (Рисунок перепечатан из работы [88] с разрешения издательства Американского физического общества © 2008.)

сти $\theta(T)$ (и, соответственно, энергии ГЗ) остаётся непрерывной при значениях T_{w46° , $T_{w11,5^\circ}$ и T_{w84° . Предсказанная вогнутая форма $\theta(T)$ и непрерывность температурной производной связаны с переходами смачивания второго порядка [98].

В случае твердофазного смачивания границ зёрен цинка угол смачивания начинается примерно с $\theta = 80^\circ$, уменьшается с повышением температуры и достигает $\theta = 37^\circ$ для границ зёрен с $\phi = 46^\circ$ и $\theta = 28^\circ$ для границ зёрен с $\phi = 84^\circ$ при температуре $T = 370^\circ\text{C}$. Другими словами, обе изученные границы зёрен принадлежат к большинству границ зёрен, которые остаются частично смоченными второй твёрдой фазой (алюминий) ниже T_c . Однако зависимость $\theta(T)$ для обеих границ зёрен цинка является вогнутой. Как уже упоминалось, вогнутая форма является признаком переходов смачивания второго рода (непрерывных) [98].

Выпуклая форма и разрыв температурной производной для $\theta(T)$ характерны для фазовых превращений при смачивании ГЗ [86, 101–106]. Однако вогнутая форма и непрерывная температурная производная для $\theta(T)$ наблюдались для смачивания ГЗ в работе [88] впервые. Теория также предсказывает различные критические показатели, а именно 1/2 для переходов первого рода и 3/2 для непрерывных переходов смачивания [98]. Для вычисления критических показателей измеренные зависимости $\theta(T)$ (рис. 12) представлены на рис. 13 в скейлинговых координатах $\log \theta - \log ((T - T_w)/T_w)$. Данные для всех ГЗ хорошо соответствуют наклону 1/2 (рис. 13а). Для сравнения также показана линия с наклоном 3/2. Другими словами, для смачивания ГЗ в алюминии расплавом, обогащённым цинком, выполняется условие

скейлинга для переходов первого рода. Критический показатель, равный 1/2 для перехода смачивания на ГЗ, также наблюдался для аналогичных ГЗ наклона в алюминии, смоченных расплавом, богатым оловом [86]. Температурные зависимости $\theta(T)$ для двух ГЗ с разным углом разориентации были выпуклыми, и также наблюдался разрыв температурной производной для $\theta(T)$ [86].

Данные для границ зёрен в цинке, наоборот, хорошо согласуются с наклоном 3/2 (рис. 13б и в). Это относится как к смачиванию границ зёрен жидкой фазой (залитые символы), так и второй твёрдой фазой (открытые символы). Экстраполированные значения $T_{ws46^\circ} = 415^\circ\text{C}$ и $T_{ws84^\circ} = 410^\circ\text{C}$ были использованы для смачивания границ зёрен в цинке твёрдой фазой (Al)^{II}. Для сравнения также показаны линии с наклоном 1/2. Иными словами, условие скейлинга для непрерывного перехода выполняется при смачивании ГЗ в цинке как расплавом, обогащённым алюминием, так и твёрдой фазой (Al)^{II}.

Эксперименты с поликристаллическими сплавами Zn–5% Al показали, что первые границы зёрен в цинке полностью смачиваются твёрдой фазой (Al)^{II} при температуре $T_{wsGB0\%} = 290^\circ\text{C}$ (см. рис. 9) [91]. Однако при эвтектической температуре $T_c = 381^\circ\text{C}$ смачивается только около 30% всех ГЗ цинка. Эти ГЗ обладают самой высокой энергией среди всех ГЗ в поликристалле цинка. Границы зёрен цинка с низкой энергией (такие как двойниковые ГЗ) оставались при T_c не полностью смоченными. В сплавах с высоким содержанием алюминия все высокоугловые границы зёрен смочены расплавом при температуре выше $T_{wsGB100\%} = 565^\circ\text{C}$ (см. рис. 9) [149]. Минимальная температура фазового перехода при смачивании границ зёрен для алюминия составляет

$T_{wGB0\%} = 440^\circ\text{C}$ (рис. 9) [111]. Температуры фазового перехода смачивания для ГЗ наклона, выращенных в работе [88], равны $T_{w35^\circ} = 530^\circ\text{C}$ и $T_{w15^\circ} = 525^\circ\text{C}$, что близко к максимальной температуре смачивания и далеко от минимальной. Энергетическая разница между границами зёрен с углами разориентации 15° и 35° — наибольшая для границ с наклоном $\langle 110 \rangle$ [154]. Это означает, что все границы зёрен наклона обладают относительно низкой энергией, сопоставимой с обычными границами зёрен в поликристалле. Поэтому неудивительно, что три ГЗ цинка, выращенные в работе [88], остаются при T_c частично смоченными. Это особенно важно, так как границы зёрен с наклоном 84° очень близки к двойниковым границам зёрен, обладающим минимальной энергией среди всех границ зёрен в цинке. Поэтому значения T_{we} для таких границ зёрен были оценены с использованием экстраполяции на температуры выше T_c (рис. 12в, 13б, в).

Если вогнутая форма и непрерывная температурная производная для $\theta(T)$ (рис. 12б и в), несомненно, свидетельствуют о том, что переход к смачиванию ГЗ в образцах, богатых цинком, является непрерывным, то критический показатель, равный $3/2$ (рис. 13б и в) заслуживает более подробного обсуждения. А именно, показатель $3/2$ прогнозируется для критического смачивания в системах, поведение которых при смачивании определяется дальнедействующими силами (более конкретно, не учитываемой силой дисперсии) [98, раздел IV.B]. Однако обычно считается, что смачивание в металлических системах контролируется силами ближнего действия, а не дисперсионной силой, и теория смачивания не предсказывает для таких систем универсальный критический показатель $3/2$ [98, раздел III.B-D]. Таким образом, наблюдаемый показатель $3/2$ может быть либо совпадением, либо действительно свидетельствовать о том, что смачивание ГЗ в цинке расплавом, содержащим алюминий, контролируется действием дальнедействующей силы. Несомненно, вторая возможность была бы более интересной. Это можно проверить экспериментально, а именно, поскольку дисперсионная сила также слаба в металлах, можно ожидать, что ГЗ в цинке будут довольно толстыми (несколько десятков атомных слоёв) чуть ниже точки смачивания, подобно мезомасштабным плёнкам алканов в водных системах [147]. Наличие "толстых" плёнок предсмачивания на ГЗ уже было подтверждено как прямыми, так и косвенными экспериментами в металлических системах, таких как сплавы Al–Zn с высоким содержанием алюминия [150, 151, 153], Cu–Bi [110, 155] или сплавы Fe–Si–Zn [107–109]. Прямое наблюдение "толстых" ГЗ в сплавах Zn–Al с высоким содержанием Zn, расположенных чуть ниже точки смачивания, убедительно доказало бы важность воздействия дальнедействующих сил для смачивания ГЗ в металлах.

Таким образом, в работе [88] в системе Al–Zn экспериментально наблюдался переход от фазового перехода первого рода для смачивания границ зёрен на стороне диаграммы Al–Zn, богатой алюминием, к непрерывному смачиванию границ зёрен на стороне, богатой цинком. В работе [156] был проведен анализ многослойной адсорбции на подложках с притяжением. Сравнивались различные комбинации энергий взаимодействия подложки с жидкостью и взаимодействия между атомами в жидкой фазе. Теоретически было предсказано, что при сильном взаимодействии подложки с жидкостью и сла-

бом взаимодействии жидкость-жидкость смачивание должно быть первого рода. Однако, если взаимодействие подложки с жидкостью ослабевает, переход смачивания может стать непрерывным [156]. Межатомное взаимодействие в металле тесно связано с температурой плавления. Подобно теории [156], алюминий с более высокой температурой плавления ($T_{mAl} = 660,45^\circ\text{C}$) можно рассматривать как более "сильный" субстрат, а цинк ($T_{mZn} = 419,58^\circ\text{C}$) — как более слабый. Переход от границ зёрен в алюминии к границам в цинке приводит к изменению от смачивания первого рода к непрерывному. Как и в случае с критическим показателем $3/2$, в работе [156] рассматриваются только дальнедействующие силы между субстратом и расплавом. Это не всегда применимо к металлическим системам. Поэтому будущие эксперименты по поиску возможных "толстых границ зёрен" чуть ниже точки смачивания в сплавах Zn–Al с высоким содержанием цинка помогут обнаружить доказательства дальнедействующего взаимодействия в металлических границах зёрен.

До работы [88] смачивание границ зёрен исследовалось только в металлах с высокой температурой плавления в контакте с металлами с низкой температурой плавления (т.е. в "большом ухе" эвтектической фазовой диаграммы). В результате обычно наблюдались выпуклые функции $\theta(T)$ и разрывы производной $d\theta/dT$ в точке T_w (переходы первого рода). Первая попытка изучить смачивание границ зёрен в металле с низкой температурой плавления жидкой фазой, содержащей атомы металла с высокой температурой плавления (т.е. в "малом ухе" эвтектической фазовой диаграммы) позволила обнаружить непрерывный переход смачивания границ зёрен (переход второго рода, с вогнутой функцией $\theta(T)$ и без разрыва производной $d\theta/dT$ в точке T_w) [88]. Не исключено, что непрерывные фазовые переходы смачивания границ зёрен скрыты в "маленьких ушках" и других эвтектических фазовых диаграмм.

4. Образование тонких прослоек зернограницных фаз

4.1. Зернограницный солидус на фазовой диаграмме

Если в двухфазной области $\alpha + L$ фазовой диаграммы (см. схемы на рис. 14 [155]) происходит фазовый переход от неполного смачивания границ зёрен (рис. г на фазовой диаграмме рис. 14) расплавом к полному (рис. б), то выше коноды фазового перехода смачивания энергия двух межфазных границ твёрдой и жидкой фаз $2\sigma_{SL}$ будет ниже энергии границы зёрен σ_{GB} , $2\sigma_{SL} < \sigma_{GB}$. Это означает, что если заменить границу зёрен на прослойку жидкой фазы, то система получит энергетический выигрыш, равный $\sigma_{GB} - 2\sigma_{SL}$. Пересечём теперь линию объёмного солидуса и перейдём из двухфазной области (рис. б) фазовой диаграммы в однофазную область (рис. а), где в равновесии существует только твёрдый раствор. Если мы всё ещё находимся достаточно близко (рис. а) от линии солидуса, то энергетический выигрыш $\sigma_{GB} - 2\sigma_{SL}$, полученный от замены границы зёрен расплавом, позволит системе образовать на границе зёрен тонкую прослойку расплава (см. схему на рис. 14а). Этот расплав термодинамически неустойчив в объёме, но может существовать на границе, причём толщина этой прослойки зависит от величины энергетического

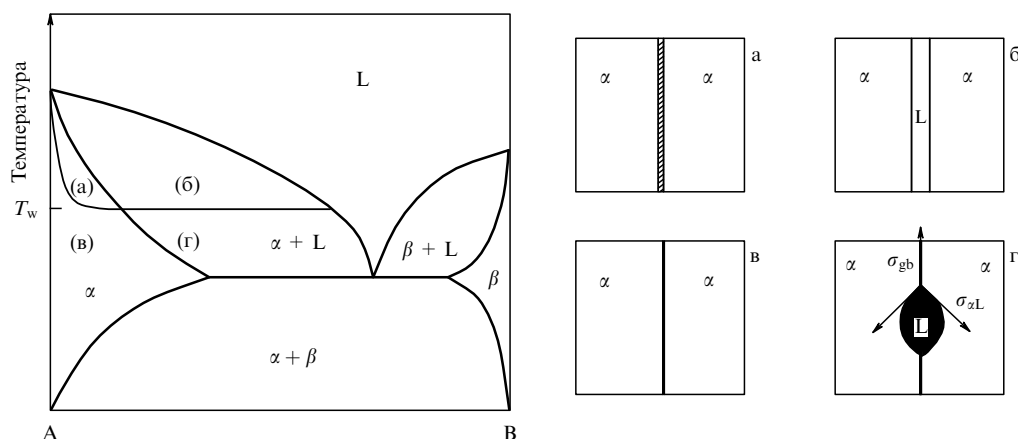


Рис. 14. Схема объёмной фазовой диаграммы с дополнительной конодой фазового перехода смачивания на границах зёрен при T_w и её продолжением в виде линии зернограничного солидуса (линия фазового перехода предсмачивания на ГЗ). Приведённые схемы иллюстрируют поведение растворенного вещества в ГЗ в различных областях фазовой диаграммы: (а) Жидкоподобный слой (многослойный адсорбционный слой) в однофазной области (твёрдый раствор); (б) Жидкая фаза L полностью смачивает ГЗ в твёрдой фазе α в двухфазной области $\alpha + L$; (в) Обычная однослойная сегрегация на ГЗ в однофазной области α ; (г) Жидкая фаза L частично смачивает ГЗ в фазе α в двухфазной области $\alpha + L$. (Рисунок перепечатан из работы [155] с разрешения издательства Американского физического общества © 2005.)

выигрыша $\sigma_{GB} - 2\sigma_{SL}$. Если мы находимся достаточно близко от линии солидуса, то такая прослойка на границе реально может существовать. Чем дальше мы отдалемся от линии объёмного солидуса, тем больше будет энергетический проигрыш от образовании термодинамически нестабильной жидкой фазы. Когда выигрыш сравняется с проигрышем, тонкая прослойка зернограничной фазы исчезнет и мы окажемся в области рис. 14в. В этом месте на объёмной фазовой диаграмме находится линия зернограничного солидуса. Таким образом, между линиями зернограничного и объёмного солидуса на границе может существовать тонкая жидкоподобная прослойка.

4.2. Сегрегация, электропроводность, ограничение границ между объёмным и зернограничным солидусом

Впервые существование таких прослоек было подробно исследовано на системе медь–висмут [155, 157–163]. Уже давно было известно, что уже при небольших добавках висмута в медь медный поликристалл сильно охрупчивается. Его можно буквально сломать в руках, при этом обнажаются границы зёрен совершенно серого цвета. И это при том, что естественный цвет чистой меди, как все мы знаем, красно-жёлтый. Иными словами, весь висмут, а он серого цвета, собирается на границах зёрен и приводит к большой хрупкости медного поликристалла с небольшим содержанием висмута. Поэтому в работах было предпринято подробное изучение зернограничной сегрегации висмута [158–161]. Первым делом была экспериментально определена равновесная растворимость висмута в меди при разных температурах и построена линия солидуса (сплошная линия на рис. 15) [157]. Как мы видим, равновесная растворимость висмута в меди очень мала (она не превышает 200 ppm, т.е. 2×10^4 ат.%), а линия солидуса имеет необычную s-образную форму [157].

Затем из особочистой меди 99,998 ат.% были изготовлены поликристаллы с концентрациями висмута 0, 20, 36, 61, 81, 99, 120, 130 и 180 ppm. Для этого поликристалл чистой меди помещался в вакуумированную кварцевую ампулу, в которой был источник паров висмута и не-

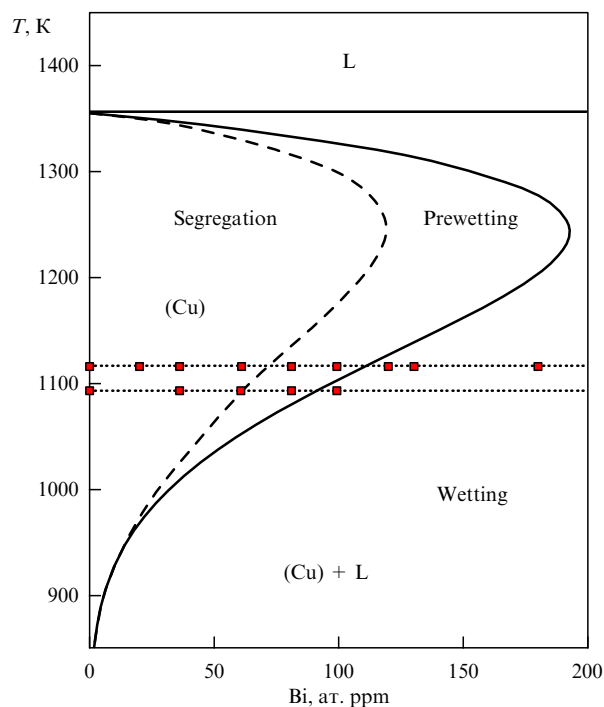


Рис. 15. Часть фазовой диаграммы Cu–Bi со стороны меди. Сплошная кривая представляет собой ретроградную линию объёмного солидуса [157]. Пунктирная кривая представляет собой линию зернограничного солидуса, полученную на поликристаллах Cu–Bi [158–161]. Указаны температуры диффузионных отжигов (1116 K и 1093 K), а также концентрация висмута в образцах (0, 20, 36, 61, 81, 99, 120, 130, и 180 ppm, соответственно). L — жидкая фаза; (Cu) — твёрдый раствор на основе меди. (Рисунок перепечатан из работы [155] с разрешения издательства Американского физического общества © 2005.)

которое время отжигался. Роль источника паров висмута играл сплав меди с 2 ат.% Bi. Висмут диффундировал в медь через газовую фазу. Количество висмута зависело от продолжительности отжига. Затем источник паров висмута удаляли и отжигали каждый из насыщенных висмутом поликристаллов достаточно долго, чтобы вис-

мут равномерно распределился по всему объёму образца. Затем каждый из изготовленных восьми сплавов отжигался при восьми–шестнадцати температурах в интервале от 400 до 1050 °С. После отжига каждый из образцов изучался с помощью Оже-электронной спектроскопии. Для этого образец разламывался в камере подготовки образцов Оже-спектрометра, после чего с полученной поверхности излома снимали концентрационный профиль по глубине. При температуре отжига 400 °С все образцы были хрупкими и испытывали зернограничный излом. На обнажившейся поверхности, которая была границей зёрен, обнаруживался висмут толщиной в два монослоя. При повышении температуры предварительного отжига толщина висмута в два монослоя вначале не менялась, а в какой-то момент скачком падала ниже одного монослоя и уменьшалась при дальнейшем повышении температуры. При концентрации висмута на границах зёрен меньше половины монослоя исчезала зернограничная хрупкость, и образцы не удавалось сломать по границе зёрен. Пунктирная линия на рис. 15 соединяет точки, в которых зернограничная сегрегация скачком падала от двух монослоёв ниже одного монослоя висмута.

Таким образом, прослойка висмута толщиной в несколько монослоёв на границах зёрен наблюдалась не только в двухфазной области (Cu)+L, где расплав L, содержащий висмут, смачивает границы зёрен, но и в однофазной области (Cu), где в равновесии в объёме существует только твёрдый раствор (Cu). Такое явление интерпретировалось авторами работ [158–161] как предсказанное Каном предсмачивание или предплавление на границах. Прослойки в два монослоя висмута на границах зёрен существуют левее линии объёмного солидуса, но правее линии зернограничного солидуса. При этом на линии зернограничного солидуса концентрация висмута на границах скачком падает от многослойной до нормальной монослойной сегрегации.

Позже было показано, что на линии зернограничного солидуса скачком меняются и другие свойства границ в меди. Так например, проводимость поликристалла сильно зависит от того, все ли границы зёрен содержат прослойки висмута [161]. Если да, то медные зёрна с высокой проводимостью окружены прослойками висмута с низкой проводимостью, и общая проводимость такого поликристалла невысока. Если поднимать температуру предварительного отжига, то постепенно доля границ зёрен, содержащих висмут, падает, и в какой-то момент сплошная сетка этих границ разрывается, и тогда электроны находят себе путь по сплошным цепочкам зёрен чистой меди. В результате проводимость такого образца резко возрастает [161].

В работе [164] было изучено фасетирование двойниковых границ в меди в сплавах, содержащих разные количества висмута. Оказалось, что при низких концентрациях висмута, находящиеся левее зернограничного солидуса (рис. 15), огранка и энергия двойниковых границ практически не отличается от огранки и энергии этих границ в чистой меди, изученных ранее [40]. Если же образцы отжигались в области фазовой диаграммы между объёмным и зернограничным солидусом, где на границах присутствует тонкая жидкоподобная прослойка висмута, то скорость образования канавки термического травления и её глубина возрастали на порядок, а спектр равновесных фасеток существенно изменялся [164].

4.3. Массоперенос по границам между объёмным и зернограничным солидусом

Высокая скорость роста канавки термического травления на границах с жидкоподобной прослойкой висмута свидетельствует о высокой диффузионной проницаемости этих границ. В работе [155] диффузионная проницаемость ГЗ в сплавах Cu–Bi была напрямую измерена с помощью зернограничной диффузии радиоактивных изотопов висмута ^{207}Bi и меди ^{64}Cu . Диффузионные отжиги проводились при температурах 1116 К и 1093 К. Положения экспериментальных точек показаны на рис. 15. На рисунке 16 приведены зависимости зернограничной диффузионной проницаемости $P_{\text{Bi}} = s\delta D$ для висмута от концентрации в сплавах Cu–Bi при $T = 1116$ К (а) и 1093 К (б). Символы обозначают коэффициент зернограничной сегрегации s , диффузионную толщину границы δ и коэффициент зернограничной диффузии D . Сплошные и пунктирные вертикальные линии представляют концентрацию объёмного и зернограничного солидуса (см. рис. 15), соответственно [158–161]. Мы видим, что зернограничная диффузия скачком ускоряется при пересечении линии зернограничного солидуса (примерно на полтора порядка) и остаётся на таком высоком уровне в двухфазной области фазовой диаграммы. Интересно, что изученные поликристаллы содержат два семейства границ зёрен. На одних из этих границ диффузионная проницаемость скачком повышается при пересечении линии зернограничного солидуса (залитые символы на рис. 16), а на других — нет (открытые символы). По всей видимости, на границах с низкой энергией условия смачивания не выполняются и прослойки висмута не образуются. В экспериментах по Оже-спектроскопии такие границы не наблюдаются, поскольку по ним не проходит зернограничный излом.

Аналогичным образом ведёт себя и диффузионная проницаемость для атомов радиоактивного изотопа меди ^{64}Cu (рис. 17). Левее зернограничного солидуса при низких концентрациях висмута диффузионная проницаемость меди невысока. На пунктирной линии зернограничного солидуса она увеличивается примерно на два порядка и остаётся высокой между линиями зернограничного и объёмного солидуса, где на границе существует жидкоподобная фаза.

Жидкоподобные тонкие прослойки на границах зёрен в однофазной области, где в объёме в равновесии существует только твёрдый раствор, наблюдались и в системе Ni–Bi, которая по виду фазовой диаграммы очень похожа на систему Cu–Bi (рис. 18) [165]. В отличие от системы Cu–Bi, растворимость висмута в никеле намного выше и достигает 1 ат.% Bi. Поэтому авторам [165] удалось разместить в однофазной области много экспериментальных точек и обнаружить переходы между зернограничными прослойками висмута разной толщины (рис. 19).

В левой колонке на рисунке 19 показаны EBSD-изображения сплавов никеля с разным содержанием висмута: Ni–0,14 ат.% Bi (а), Ni–0,21 ат.% Bi (б), Ni–0,23 ат.% Bi (в) и Ni–0,28 ат.% Bi (г). Из анализа EBSD, показанного в качестве примера в левой колонке на рис. 19, было обнаружено, что все образцы имеют случайную текстуру. Это гарантирует надёжное сравнение диффузионных свойств границ зёрен в образцах с разным содержанием висмута. На рисунке 19а–г представлены примеры микрофотографий в режиме HAADF-STEM, соответствующим

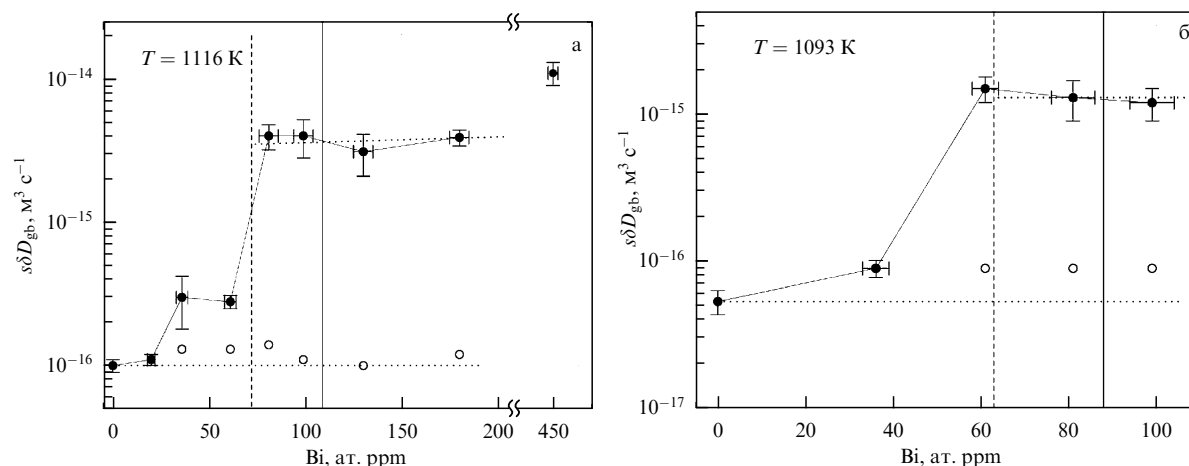


Рис. 16. Зависимость зернограничной диффузионной проницаемости для висмута P_{Bi} от концентрации в сплавах Cu–Bi при $T = 1116 K$ (а) и $1093 K$ (б). Залитые и открытые символы соответствуют значениям P_{fast} и P_{slow} соответственно. Сплошные и пунктирные вертикальные линии представляют концентрацию объёмного и зернограничного солидуса, соответственно [158–161]. Пунктирные горизонтальные линии представляют диффузионную проницаемость для висмута в чистой меди и в двухфазных сплавах Cu–Bi. (Рисунок перепечатан из работы [155] с разрешения издательства Американского физического общества © 2005.)

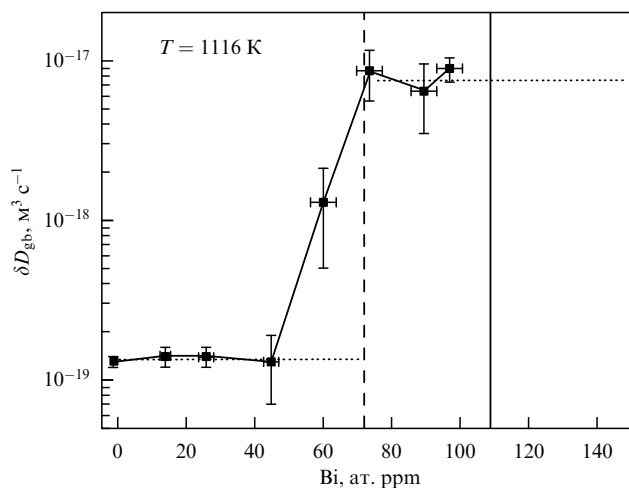


Рис. 17. Зависимость зернограничной диффузионной проницаемости для меди P_{Cu} от концентрации в сплавах Cu–Bi при $T = 1116 K$. Пунктирные линии представляют диффузионной проницаемости для меди в твёрдом растворе и в двухфазных сплавах Cu–Bi. (Рисунок перепечатан из работы [155] с разрешения издательства Американского физического общества © 2005.)

щие концентрационные карты EDS и выбранные результаты линейного сканирования границ зёрен, которые необходимы для анализа результатов диффузии радиоактивных изотопов. Изображения HAADF-STEM подтверждают сегрегацию висмута на ГЗ в сплавах Ni–Bi, отожжённых при $1123 K$ (рис. 18). Хорошо видно, что толщина сегрегационного слоя висмута на границе зёрен растёт по мере увеличения концентрации висмута в сплаве, т.е. с движением в однофазной области в сторону объёмного солидуса.

На рисунке 20 приведены концентрационные зависимости диффузионной проницаемости границ P_{Bi} для диффузии изотопа никеля ^{63}Ni в сплавах Ni–Bi при пяти различных температурах. Синим и жёлтым пунктирами показаны три концентрационные области с разным поведением диффузионной проницаемости. В области I диффузионная проницаемость границ в сплавах никеля с висмутом не отличается от величин для чистого никеля.

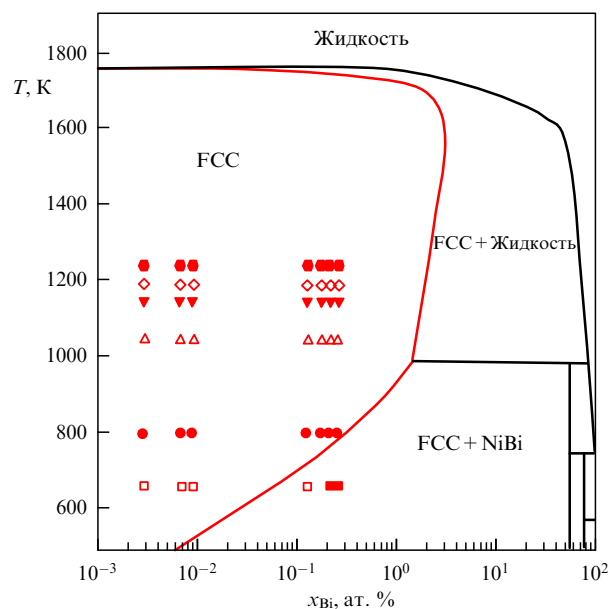


Рис. 18. Фазовая диаграмма Ni–Bi. Символы красного цвета обозначают экспериментальные условия измерения диффузии радиоактивных изотопов. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

При этом измеренные значения диффузионной проницаемости для изотопа никеля по ГЗ в чистом никеле соответствуют вкладу случайных высокоугловых ГЗ общего типа и равны самым высоким скоростям ГЗ диффузии, которые можно наблюдать в хорошо отожжённом поликристаллическом материале [166, 167]. При добавлении висмута к никелю значения диффузионной проницаемости всегда возрастают.

Как видно из электронно-микроскопической картинки, приведённой на врезке, ГЗ в меди в области I не содержат прослоек, богатых висмутом. Обогащение границ висмутом не выходит за пределы обычной однослойной сегрегации. В области II между синим и жёлтым пунктирами диффузионная проницаемость границ резко возрастает примерно на два порядка. Одновременно

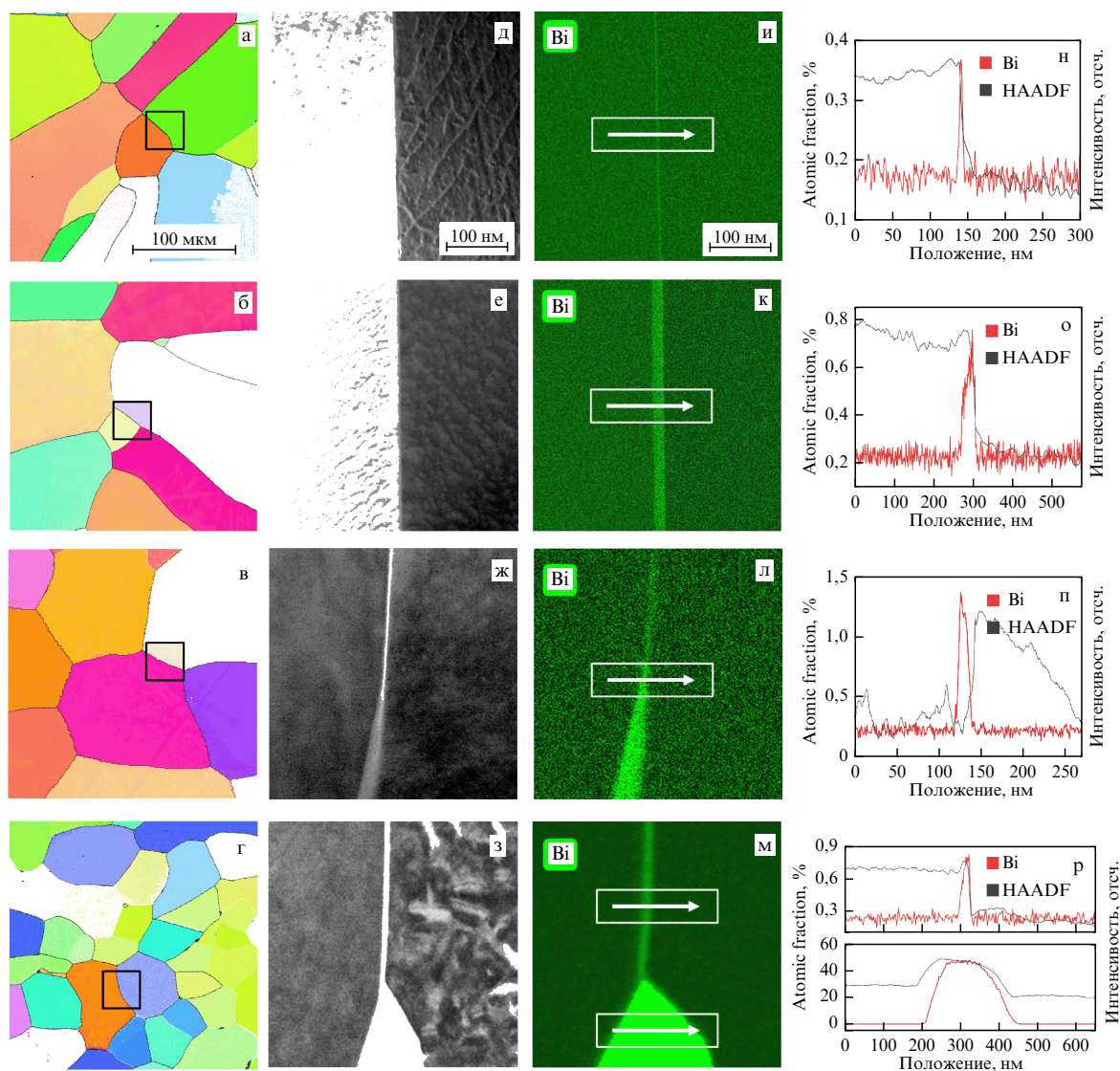


Рис. 19. Электронно-микроскопические изображения сплавов никеля с разным содержанием висмута: (а) Ni–0,14 ат. % Bi, (б) Ni–0,21 ат. % Bi, (в) Ni–0,23 ат. % Bi и (г) Ni–0,28 ат. % Bi с акцентом на границу зёрен. В левой колонке (а, б, в, г) приведены изображения ДОРЭ (EBSD). Во втором столбце (д, е, ж, з) показаны изображения HAADF-STEM. В следующем столбце (и, к, л, м) показаны соответствующие карты EDS для висмута, а в правом столбце (н, о, п, р) отображаются результаты линейного сканирования вдоль линий, показанных на микрофотографиях (и, к, л, м). Шкалы, показанные для сплава никеля с содержанием висмута 0,14 ат. % Bi, также применимы к изображениям (е, ж, з) и (к, л, м) соответственно. Видны границы зёрен, содержащие прослойки висмута разной толщины. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

появляются и прослойки на границах, богатые висмутом (см. врезку). В области III справа от жёлтого пунктира высокая диффузионная проницаемость остаётся практически постоянной, а все границы содержат жидкоподобные прослойки висмута (см. врезку). Постоянство диффузионной проницаемости в области III хорошо видно на рис. 21, где изображена концентрационная зависимость диффузионной проницаемости ГЗ при температуре 650 К. При этой температуре области I и II совсем узкие, и наблюдается практически только (весьма широкая) область III.

Прослойки, богатые висмутом, могут иметь разную толщину на одной и той же границе. Это хорошо видно на EDS карте границы зёрен в сплаве Ni–0,28 ат. % Bi, отожжённом при 650 К (рис. 22б). Линейный скан 1 пересекает её в том месте, где висмута почти совсем не видно (рис. 22в). Линейный скан 2 пересекает ГЗ в том месте,

где толщина прослойки составляет примерно 5–10 нм (рис. 22г). Это означает, что в изученных поликристаллах есть различные типы высокоугловых ГЗ с различными уровнями сегрегации висмута, как "чистые", так и обогащённые висмутом. В свою очередь, это может быть причиной двух различных коэффициентов диффузии (рис. 21).

Неоднородность ГЗ слоёв, богатых висмутом, была подтверждена и исследованиями методом атомно-зондовой томографии (АЗТ). На рисунке 23 представлены результаты АЗТ измерений для сплава Ni–0,28 ат. % Bi. Для пробоподготовки при АЗТ были выбраны области с обогащённой висмутом высокоугловой границей зёрен. ПЭМ-микрофотография и точное изображение реконструкции показаны на рис. 22 (центральная панель). На них видна одна сторона границы зёрен с частицей, обогащённой висмутом. Это подтверждает сильную неодно-

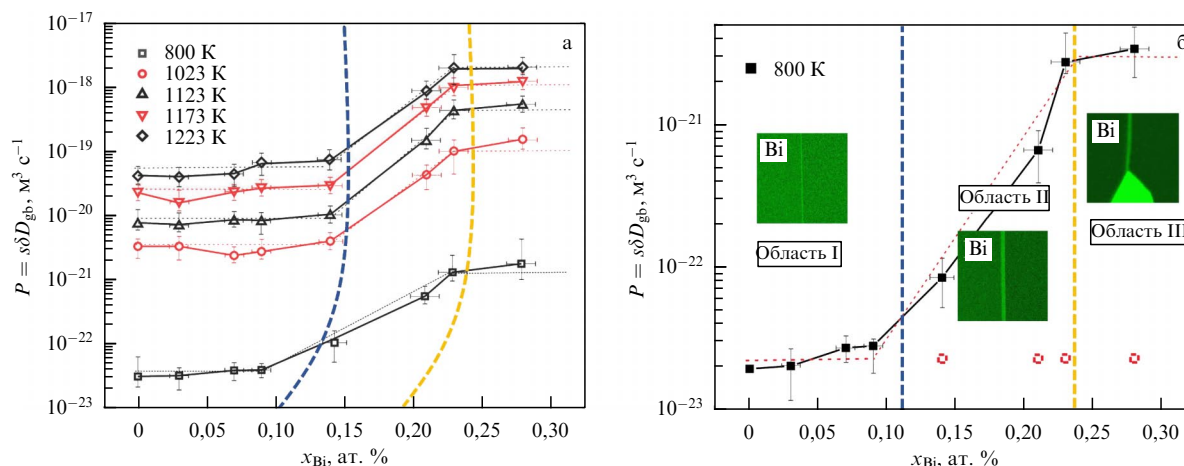


Рис. 20. Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости границ P_{Bi} для диффузии изотопа никеля ^{63}Ni в сплавах Ni–Bi при пяти различных температурах (а). На рисунке б показано увеличенное изображение данных, измеренных при $T = 800$ К, красные открытые кружки представляют коэффициент диффузии для чистого никеля. Показаны три отдельные области с различной концентрационной зависимостью диффузионной проницаемости границ. Изображения на вставке представляют собой соответствующие карты EDS для висмута в трёх различных сплавах Ni–Bi. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

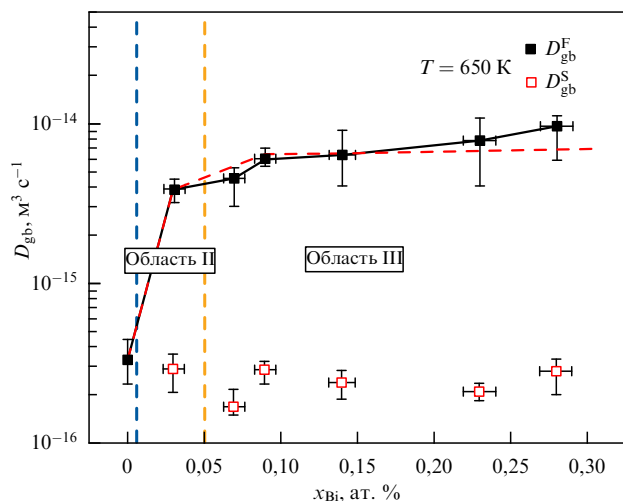


Рис. 21. Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости границ P_{Bi} для диффузии изотопа никеля ^{63}Ni в сплавах Ni–Bi при $T = 650$ К. Сплошные чёрные символы соответствуют быстрой диффузии по ГЗ, а незалитые квадраты соответствуют медленной диффузии по ГЗ. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

родность распределения висмута вдоль изученного образца. Концентрация висмута в частице достигает примерно 90 ат.%, (см. гистограмму на правой панели на рис. 23). Толщина слоя, обогащённого висмутом, составляет в указанной области около 10 нм.

Представленные наборы экспериментальных данных указывают на серию вызванных висмутом зернограничных фазовых переходов в области однофазного твёрдого раствора Ni(Bi) на объёмной фазовой диаграмме. Ситуация принципиально отличается от таковой для сплавов Cu–Bi, где однократное и резкое увеличение скоростей диффузии по ГЗ было связано с зернограничным фазовым переходом предплавления [158–161]. В случае сплавов Ni–Bi коэффициенты диффузии по ГЗ систематически увеличиваются с увеличением содержания висмута. Примечательно, что значения тройного произведения для коэффициентов диффузии никеля по ГЗ, $P = s\delta D_{\text{gb}}$, изме-

ренные в области III при самых высоких температурах, составляют около $10^{-18} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ (см. рис. 7). При условии отсутствия сильной сегрегации s никеля на ГЗ в этих сплавах и толщине ГЗ δ , равной примерно 1 нм, эти значения тройного произведения P дают значения коэффициентов диффузии по ГЗ D_{gb} , равные примерно $10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Это значения, характерные для диффузии в расплавах.

Более того, было обнаружено, что значения тройного произведения, измеренные для составов, относящихся к области III, почти равны в пределах типичных значений ошибки эксперимента, хотя можно было бы ожидать роста коэффициента диффузии. Мы предполагаем, что из-за наличия прослоек смачивания/предсмачивания коэффициент диффузии по ГЗ довольно высок во всех составах, попадающих в область III. Таким образом, полученные данные позволяют сделать выводы о существовании в системе Ni–Bi зернограничного фазового перехода смачивания/предсмачивания (область III) и, следовательно, о существовании жидкоподобного слоя на ГЗ между линиями объёмного и зернограничного солидуса в этой системе (рис. 24).

Хорошо известно, что в процессе "активированного спекания" используется усиление зернограничной диффузии за счёт образования слоёв смачивания/предсмачивания на ГЗ [168, 169]. Классические теории зернограничных фаз признают существование трёх различных типов ГЗ: (1) чистой ГЗ, (2) однослойной сегрегации Ленгмюра–Маклина (L–M) и (3) многослойной ГЗ с плёнкой смачивания/предсмачивания [170]. Если использовать терминологию зернограничных комплексов и переходов между ними, то различают двухслойные и многослойные комплексы [171]. С помощью ПЭМ микрофотографии для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) в сплавах Ni–Bi, отожжённых при 1123 К, обнаружены четыре различные фазы на ГЗ (рис. 25): (а) классическая однослойная L–M адсорбция висмута в сплаве Ni–0,14 ат.% Bi, (б) двухслойная и трёхслойная адсорбция в сплаве Ni–0,21 ат.% Bi, (в) многослойная адсорбция в сплаве Ni–0,23 ат.% Bi, и (г) межкристаллитная плёнка в сплаве Ni–0,28 ат.% Bi.

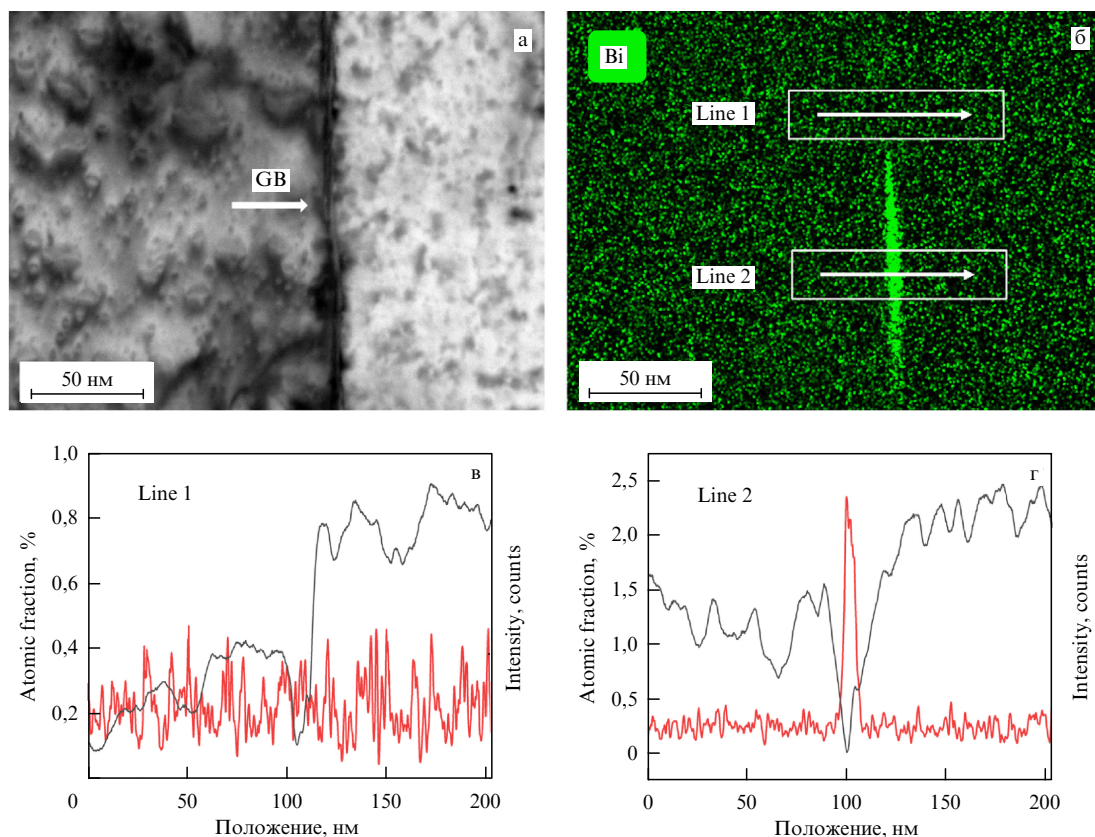


Рис. 22. HAADF-изображение сплава Ni–0,28 ат.% Bi, отожжённого при 650 К (а), с соответствующими EDS картами для висмута (б) и результатами двух выбранных линейных сканирований (в, г). Траектории линейных сканов показаны на рис. б. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

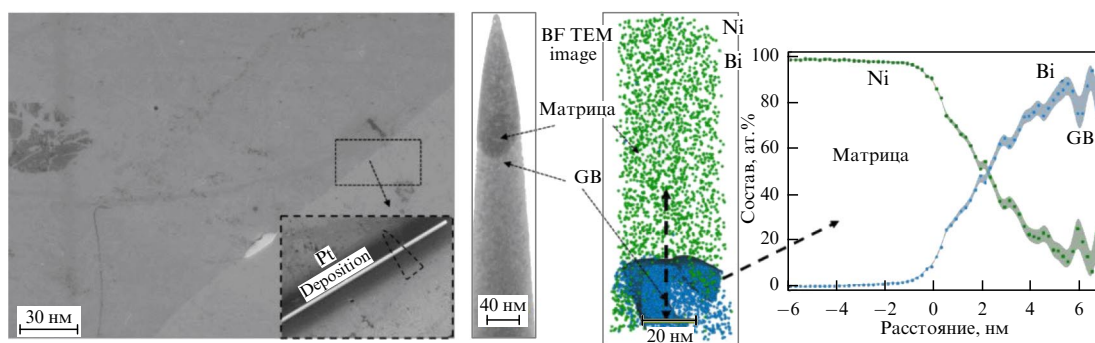


Рис. 23. Исследование сегрегации висмута с помощью атомно-зондовой томографии (АЗТ) в сплаве Ni–0,28 ат.% Bi: РЭМ-изображение с высокоугловой ГЗ (левая панель), ПЭМ-изображение наконечника и его АЗТ-реконструкция (центральная панель) и гистограмма концентрации (правая панель). (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

В работе [165] были исследованы по меньшей мере две различные границы зёрен в каждом сплаве, и было установлено, что они полностью соответствуют ГЗ фазам, которые были описаны для сплавов Ni–Bi ранее [170, 172, 173]. В работе [165] был впервые продемонстрирован последовательный переход между различными фазами на ГЗ, который тесно связан с изменениями скоростей ГЗ диффузии. Более того, в сплаве Ni–0,21 ат.% Bi сегрегация висмута была неоднородной, и изменения между двух- и трёхслойной адсорбцией происходили вдоль одной и той же границы раздела (рис. 25д).

Обычная объёмная фазовая диаграмма Ni–Bi не может объяснить обнаруженную в экспериментах по диффузии последовательность зернограничных фазовых пе-

реходов. Поэтому в работе [165] была построена зернограничная фазовая диаграмма для описания обнаруженных превращений на границах зёрен (рис. 26). На этом рисунке приведена схематическая фазовая диаграмма для границ зёрен в системе Ni–Bi. Две пунктирные кривые соответствуют переходу между "чистыми" ГЗ и ГЗ, обогащёнными слоем висмута (синий пунктир) и зернограничному солидусу (жёлтый пунктир). Красная линия представляет объёмный солидус. Оранжевая пунктирная линия указывает на линию зернограничного перехода первого рода, предсказанную Чжоу и др. [174]. На схемах слева и справа показаны структуры зернограничных комплексов, соответствующие выбранным областям зернограничной фазовой диаграммы.

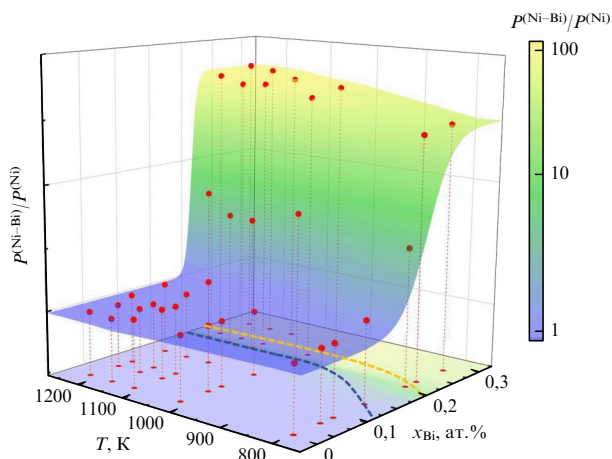


Рис. 24. Трёхмерный график зависимости отношения $P(\text{Ni-Bi})/P(\text{Ni})$ коэффициентов диффузии никеля по ГЗ от концентрации для сплавов Ni-Bi. Залитые символы соответствуют измеренным значениям тройного произведения P . Фиолетовая область представляет область I, "зону чистых ГЗ", зелёная область представляет область II, переходную зону для ГЗ, а жёлтая область представляет область III, область фазы смачивания/предсмачивания на ГЗ. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

5. Выводы

1. На границах зёрен (межкристаллитных границах) в твёрдых телах, как и в объёме, могут происходить разнообразные фазовые превращения.

2. Прежде всего это фазовые превращения ограничения – потери огранки. Грани (фасетки) на ГЗ параллельны плотноупакованным плоскостям общей для двух зёрен сверхрешётки совпадающих узлов. При повышении температуры фасетки могут исчезнуть и смениться неограниченной, округлой границей в результате перехода

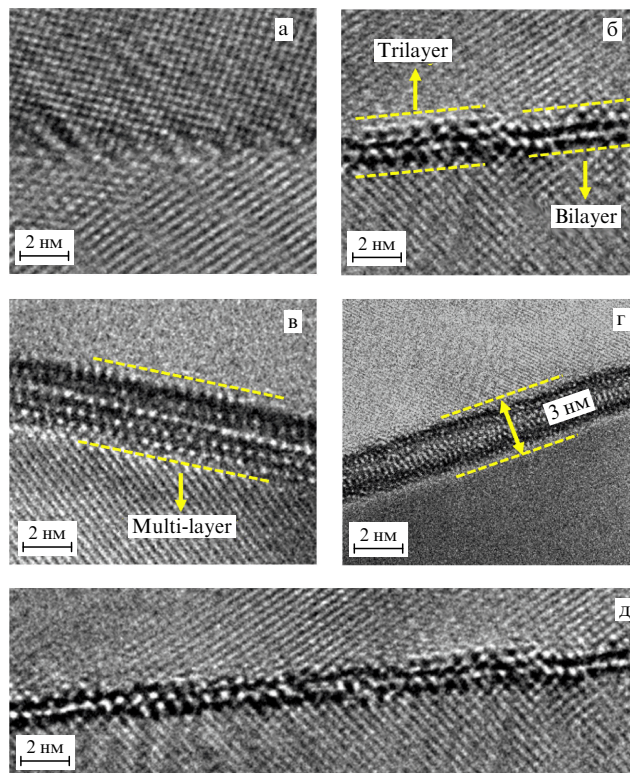


Рис. 25. Примеры фаз на границе зёрен, наблюдаемых в сплавах с содержанием Ni-0,14 ат.% Bi (а), Ni-0,21 ат.% Bi (б), Ni-0,23 ат.% Bi (в) и Ni-0,28 ат.% Bi (г) после отжига при 1123 К. С увеличением содержания висмута в сплавах Ni-Bi происходят последовательные переходы от (а) обычной монослойной адсорбции на ГЗ далее к (б) двух- и трёхслойной адсорбции, (в) многослойной адсорбции и, наконец, к (г) жидкоподобной плёнке. В то же время для сплава Ni-0,21 ат.% Bi (д) обнаружен характерный переход между двухслойной и трёхслойной сегрегацией вдоль одной и той же ГЗ. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

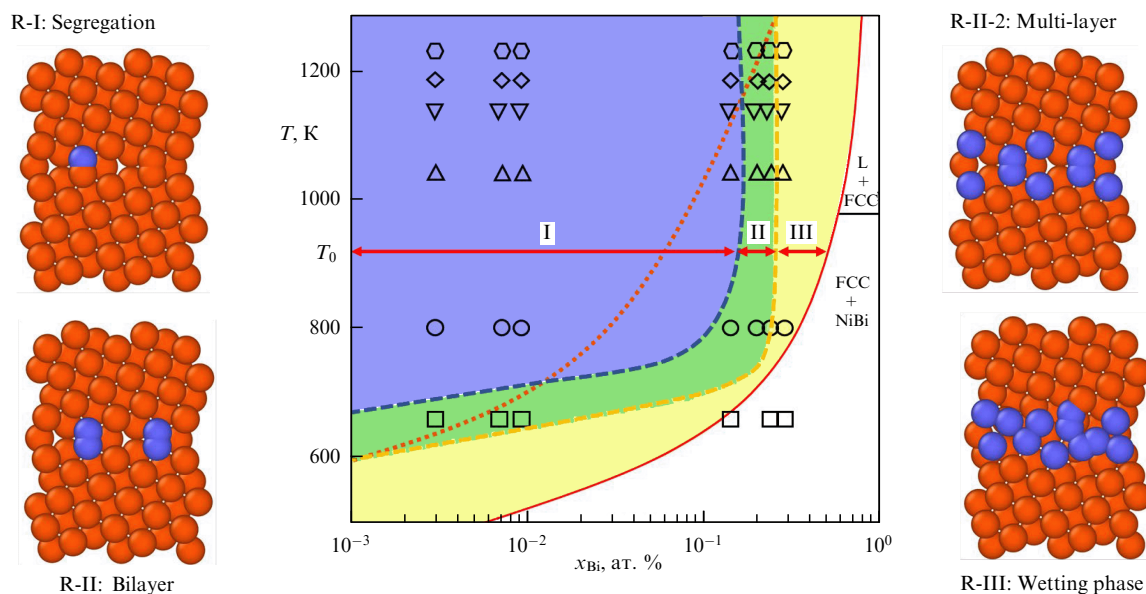


Рис. 26. Схематическая фазовая диаграмма для границ зёрен в системе Ni-Bi. Две пунктирные кривые соответствуют переходу между "чистыми" ГЗ и ГЗ, обогащёнными слоем висмута (синий пунктир), и зернограничному солидусу (жёлтый пунктир). Красная линия представляет объёмный солидус. Оранжевая пунктирная линия указывает на линию зернограничного перехода первого рода, предсказанную Чжоу и др. [174]. На схемах слева и справа показаны структуры зернограничных комплексов, соответствующие выбранным областям зернограничной фазовой диаграммы. (Рисунок перепечатан из работы [165] с разрешения издательства Эльзевир © 2023.)

первого или второго рода. При понижении температуры, наоборот, возникают равновесные грани со всё большими индексами.

3. ГЗ может смачиваться слоями второй фазы (как жидкой, так и твёрдой). Смачивание может быть полным (тогда вторая фаза полностью заменяет ГЗ) или неполным (вторая фаза на ГЗ образует цепочку капель или твёрдых частиц). Переходы от полного смачивания к неполному и обратно тоже могут быть как первого, так и второго рода (непрерывными).

4. На ГЗ могут формироваться тонкие прослойки зернограничной фазы, устойчивые на границе, но неустойчивые в объёме. Это — результат фазовых превращений предсмачивания, предплавления или псевдонеполного смачивания.

5. Фазовые превращения на ГЗ существенно влияют на свойства поликристалла в целом и приводят к появлению новых зернограничных линий на объёмных фазовых диаграммах.

Список литературы

- Gibbs J W *Trans. Connecticut Acad. Arts Sci.* **3** 343 (1878)
- Gibbs J W *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (New York: Longmans, Green and Co, 1928)
- Hoffman D W, Cahn J W *Surf. Sci.* **31** 368 (1972)
- Cahn J W, Hoffman D W *Acta Metall.* **22** 1205 (1974)
- Curie P *Bull. Soc. Min. France* **8** 145 (1885)
- Вульф Г В *Труды Общества естествоисп. при Император. Варшавск. ун-те* **6** (9) 7 (1894–1895)
- Wulff G *Z. Kristallogr.* **34** 449 (1901)
- Ландау Л Д *Собрание трудов Т. 2* (М.: Наука, 1969) с. 119–125; в сб. *Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе* (М.: Изд-во АН СССР, 1950) с. 44
- Burton W K, Cabrera N *Disc. Faraday Soc.* **5** 33 (1949)
- Burton W K, Cabrera N, Frank F C *Philos. Trans. R. Soc. London A* **243** 299 (1951)
- Чернов А А *УФН* **73** 277 (1961); Chernov A A *Sov. Phys. Usp.* **4** 116 (1961)
- Lee S B, Han H N *Sci. Rep.* **11** 15563 (2021)
- Марченко В И *ЖЭТФ* **81** 1141 (1981); Marchenko V I *Sov. Phys. JETP* **54** 605 (1981)
- Landa A et al. *J. Non-Cryst. Solids* **205–207** 767 (1996)
- Gravil P A, Holloway S *Phys. Rev. B* **53** 11128 (1996)
- Heyraud J C, Mètois J J *J. Cryst. Growth* **84** 503 (1987)
- Heyraud J C, Mètois J J *J. Cryst. Growth* **50** 571 (1980)
- Heyraud J C, Mètois J J *J. Cryst. Growth* **98** 355 (1989)
- Rottman C, Wortis R *Phys. Rev. B* **29** 328 (1984)
- Wagner R et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 263 (1996)
- Фрадков В Е, Швиндлерман Л С *Поверхность. Физика, химия, механика* (11) 50 (1982)
- Косевич В М, Байзульдин Б М *ФММ* **48** (2) 442 (1979)
- Muschik T et al. *Z. Metallkd.* **84** 596 (1993)
- Muschik T et al. *Acta Metall. Mater.* **41** 2163 (1993)
- Barg A, Rabkin E, Gust W *Acta Metall. Mater.* **43** 4067 (1995)
- Krakow W, Smith D A *Ultramicroscopy* **22** 47 (1987)
- Hsieh T E, Balluffi R W *Acta Metall.* **37** 2133 (1989)
- Prokofjev S I *Defect Diffusion Forum* **194–199** 1141 (2001)
- Ratanaphan S et al. *Acta Mater.* **88** 346 (2015)
- Schuh C A, Kumar M, King E J. *Mater. Sci.* **40** 847 (2005)
- Jin Y et al. *J. Mater. Sci.* **50** 5191 (2015)
- Randle V et al. *Acta Mater.* **56** 2363 (2008)
- Olmsted D L, Foiles S M, Holm E A *Acta Mater.* **57** 3694 (2009)
- Beladi H, Rohrer G S *Acta Mater.* **61** 1404 (2013)
- Beladi H, Rohrer G *Metall. Mater. Trans. A* **44** 115 (2013)
- Glowinski K, Morawiec A *J. Mater. Sci.* **49** 3936 (2014)
- Ratanaphan S, Yoon Y, Rohrer G S *J. Mater. Sci.* **49** 4938 (2014)
- Straumal B B et al. *Interface Science* **9** 287 (2001)
- Straumal B B, Shvindlerman L S *Acta Metall.* **33** 1735 (1985)
- Straumal B B, Polyakov S A, Mittemeijer E J *Acta Mater.* **54** 167 (2006)
- Taylor J E, Cahn J W, Handwerker C A *Acta Metall. Mater.* **40** 1443 (1992)
- Cahn J W, Carter W C *Metall. Mater. Trans. A* **27** 1431 (1996)
- Maksimova E L, Shvindlerman L S, Straumal B B *Acta Metall.* **36** 1573 (1988)
- Wolf U et al. *Philos. Mag. A* **66** 991 (1992)
- Ernst F et al. *Z. Metallkd.* **87** 911 (1996)
- Forwood C T, Clarebrough L M *Acta Metall.* **32** 757 (1984)
- Clarebrough L M, Forwood C T *Phys. Status Solidi A* **60** 51 (1980)
- Merkle K L, Wolf D *Philos. Mag. A* **65** 523 (1992)
- Goodhew P J, Tan T Y, Balluffi R W *Acta Metall.* **26** 557 (1978)
- Ernst F et al. *Z. Metallkd.* **87** 911 (1996)
- Wolf U et al. *Philos. Mag. A* **66** 991 (1992)
- Ernst F et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 620 (1992)
- Hofmann D, Finnis M W *Acta Metall. Mater.* **42** 3555 (1994)
- Brown J A, Mishin Y *Phys. Rev. B* **76** 134118 (2007)
- Кешишев К О, Паршин А Я, Бабкин А В *ЖЭТФ* **80** 716 (1981); Keshishev K O, Parshin A Ya, Babkin A V *Sov. Phys. JETP* **53** 362 (1981)
- Heyraud J C, Mètois J J *Acta Metall.* **28** 1789 (1980)
- Heyraud J C, Mètois J J *Surf. Sci.* **128** 334 (1983)
- Fisher D S, Weeks J D *Phys. Rev. Lett.* **50** 1077 (1983)
- Nozieres P, Gallet F *J. Physique* **48** 353 (1987)
- Березинский В Л *ЖЭТФ* **59** 907 (1971); Berezinskii V L *Sov. Phys. JETP* **32** 493 (1971)
- Березинский В Л *ЖЭТФ* **61** 1144 (1971); Berezinskii V L *Sov. Phys. JETP* **34** 610 (1972)
- Kosterlitz J M, Thouless D J *J. Phys. C* **6** 1181 (1973)
- Grimmer H, Bollmann W, Warrington D T *Acta Cryst. A* **30** 197 (1974)
- Рыбин В В, Переvezенцев В Н *ФТТ* **17** 3188 (1975); Rybin V V, Perevezentsev V N *Sov. Phys. Solid State* **17** 2103 (1975)
- Gallagher P C *J. Metall. Trans.* **1** 2429 (1970)
- Murr L E *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys* (Reading, MA: Addison-Wesley Publ. Co., 1975)
- Pokrovsky V L, Talapov A L *Phys. Rev. Lett.* **42** 65 (1979)
- Андреев А Ф *ЖЭТФ* **80** 2042 (1981); Andreev A F *Sov. Phys. JETP* **53** 1063 (1981)
- Wolf P E, Balibar S, Gallet F *Phys. Rev. Lett.* **51** 1366 (1983)
- Kogtenkova O et al. *Z. Metallkd.* **96** 216 (2005)
- Protasova S G, Kogtenkova O A, Straumal B B *Mater. Sci. Forum* **558** 949 (2007)
- Straumal B B et al. *Z. Metallkd.* **96** 161 (2005)
- Straumal B B et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 196101 (2004)
- Straumal B B et al. *J. Mater. Sci.* **40** 871 (2005)
- Arenhold K et al. *Surf. Sci.* **417** L1160 (1998)
- Straumal B, Sursaeva V, Baretzky B *Scr. Mater.* **62** 924 (2010)
- Bruggeman G A, Bishop G H, Hartt W H, in *The Nature and Behavior of Grain Boundaries. A Symp. TMS-AIME Fall Meeting in Detroit, Michigan, October 18–19, 1971* (Ed. H Hu) (New York: Plenum Press, 1972) p. 83, DOI:10.1007/978-1-4757-0181-4_4
- Sursaeva V G et al. *Acta Mater.* **56** 2728 (2008)
- Rottman C, Wortis M *Phys. Rev. B* **24** 6274 (1981)
- Страумал Б Б, Горнакова А С, Сурсаева В Г *Кристаллография* **54** 1123 (2009); Straumal B B, Gornakova A S, Sursaeva V G *Crystallogr. Rep.* **54** 1070 (2009)
- Nakhodkin N, Kulish N, Rodionova T *Phys. Status Solidi A* **207** 316 (2010)
- Nakhodkin N, Kulish N, Rodionova T *J. Cryst. Growth* **381** 65 (2013)
- Chen J et al. *Superlatt. Microstruct.* **36** 369 (2004)
- Kim Y-J et al. *JOM* **66** 2288 (2014)
- Kumar A K N, Watabe M, Kurokawa K *Vacuum* **88** 88 (2013)
- Yoshino T et al. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152** 169 (2006)
- Straumal B, Gust W, Molodov D *Interface Science* **3** 127 (1995)
- Straumal B B et al. *Phys. Rev. B* **78** 054202 (2008)
- Schölhammer J et al. *Interface Science* **9** 43 (2001)
- Straumal B B et al. *J. Mater. Sci.* **45** 2057 (2010)
- López G A, Mittemeijer E J, Straumal B B *Acta Mater.* **52** 4537 (2004)
- Страумал Б Б и др. *Письма в ЖЭТФ* **100** 596 (2014); Straumal B B et al. *JETP Lett.* **100** 535 (2014)
- Straumal B B et al. *Materials* **14** 7506 (2021)
- Cahn J W *J. Chem. Phys.* **66** 3667 (1977)
- Ebner C, Saam W F *Phys. Rev. Lett.* **38** 1486 (1977)
- de Gennes P G *Rev. Mod. Phys.* **57** 827 (1985)
- Sullivan D E, Telo da Gama M M, in *Fluid Interfacial Phenomena* (Ed. C A Croxton) (New York: Wiley, 1986)
- Dietrich S, in *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 12 (Eds C Domb, J L Lebowitz) (London: Academic Press, 1988)

99. Schick M, in *Liquids at Interfaces* (Les Houches Summer School Lectures, Session XLVIII, 1988, Eds J Charvolin et al.) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
100. Bonn D, Ross D *Rep. Prog. Phys.* **64** 1085 (2001)
101. Passerone A, Eustathopoulos N, Desré P *J. Less-Common Met.* **52** 37 (1977)
102. Passerone A, Sangiorgi R, Eustathopoulos N *Scripta Metall.* **16** 547 (1982)
103. Eustathopoulos N *Int. Metals Rev.* **28** 189 (1983)
104. Страумал Б Б *Фазовые переходы на границах зерен* (М.: Наука, 2003)
105. Straumal B et al. *Acta Metall. Mater.* **40** 939 (1992)
106. Straumal B, Molodov D, Gust W *Interface Science* **3** 127 (1995)
107. Straumal B, Gust W, Watanabe T *Mater. Sci. Forum* **294–296** 411 (1999)
108. Noskovich O I et al. *Acta Metall. Mater.* **39** 3091 (1991)
109. Straumal B B et al. *Acta Metall. Mater.* **40** 795 (1992)
110. Chang L-S et al. *Acta Mater.* **47** 4041 (1999)
111. Straumal B et al., in *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation. Proc. of the Conf. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, NANOSPD2, December 9–13, 2002, Vienna, Austria* (Eds M J Zehetbauer, R Z Valiev) (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
112. Pezzotti G, Nakahira A, Tajika M *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 1319 (2000)
113. Furukawa Y et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **104** 900 (1996)
114. Elfving M, Osterlund R, Olsson E *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 2311 (2000)
115. Wang H, Chiang Y-M *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 89 (1998)
116. Tanaka I et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 911 (1994)
117. Molodov D A et al. *Philos. Mag. Lett.* **72** 361 (1995)
118. Straumal B et al. *Crystals* **13** 1538 (2023)
119. Protasova S G et al. *J. Mater. Sci.* **49** 4490 (2014)
120. Straumal B B et al. *Phys. Met. Metallogr.* **113** 1244 (2012)
121. Straumal B B et al. *Phys. Status Solidi B* **248** 581 (2011)
122. Straumal B B, Sluchanko N E, Gust W *Defect Diffusion Forum* **188–190** 185 (2001)
123. Islam S H, Qu X, He X *Powder Metal.* **50** 11 (2007)
124. Wei D Q, Meng Q C, Jia D C *Ceram. Int.* **33** 221 (2007)
125. Solek K P, Kuziak R M, Karbowiczek M *Arch. Metall. Mater.* **52** 25 (2007)
126. Ji Z S, Hu M L, Zheng X P *J. Mater. Sci. Technol.* **23** 247 (2007)
127. Shatilla Y A, Loewen E P *Nucl. Technol.* **151** 239 (2005)
128. Dietrich S, Schick M *Phys. Rev. B* **31** 4718 (1985)
129. Saam W F, Shenoy V B *J. Low Temp. Phys.* **101** 225 (1995)
130. Shenoy V B, Saam W F *Phys. Rev. Lett.* **75** 4086 (1995)
131. Dietrich S, Napiorkowski M *Phys. Rev. A* **43** 1861 (1991)
132. Indekeu J O, van Leeuwen J M J *Physica C* **251** 290 (1995); *Physica A* **236** 114 (1997)
133. Boulter C J, Clarysse F *Phys. Rev. E* **60** R2472 (1999)
134. Ross D, Bonn D, Meunier J *Nature* **400** 737 (1999)
135. Pfohl T, Riegler H *Phys. Rev. Lett.* **82** 783 (1999)
136. Bertrand E et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 1282 (2000)
137. Ross D, Bonn D, Meunier J *J. Chem. Phys.* **114** 2784 (2001)
138. Rafai S et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 245701 (2004)
139. Rafai S, Bonn D, Meunier J *Physica A* **358** 97 (2005)
140. Swain P S, Parry A O *Europhys. Lett.* **37** 207 (1997)
141. Parry A O, Swain P S *Physica A* **250** 167 (1998)
142. Indekeu J O et al. *J. Stat. Phys.* **95** 1009 (1999)
143. Clarysse F, Boulter C J *Physica A* **278** 356 (2000)
144. Sartori A, Parry A O *J. Phys. Condens. Matter.* **14** L679 (2002)
145. Fenzl W *Europhys. Lett.* **64** 64 (2003)
146. Yochelis A, Pismen L M *Colloids Surf. A* **274** 170 (2006)
147. Ragil K et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 1532 (1996)
148. Shahidzadeh N et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 3992 (1998)
149. Straumal B B, Kogtenkova O, Zieba P *Acta Mater.* **56** 925 (2008)
150. Straumal B B et al. *Phil. Mag. Lett.* **87** 423 (2007)
151. Straumal B et al. *Mater. Sci. Eng. A* **495** 126 (2008)
152. Massalski T B et al. (Eds) *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, OH: ASM Intern., 1993)
153. Straumal B et al. *Acta Mater.* **56** 6123 (2008)
154. Hasson G C, Goux C *Scripta Metall.* **5** 889 (1971)
155. Divinski S V et al. *Phys. Rev. B* **71** 104104 (2005)
156. Pandit R, Schick M, Wortis M *Phys. Rev. B* **26** 5112 (1982)
157. Chang L-S et al. *J. Phase Equil.* **18** 128 (1997)
158. Chang L-S et al. *Scripta Mater.* **37** 729 (1997)
159. Chang L-S et al. *Defect Diff. Forum* **156** 135 (1998)
160. Chang L-S et al. *Acta Mater.* **47** 4041 (1999)
161. Straumal B, Sluchanko N E, Gust W *Defect Diffusion Forum* **188–190** 185 (2001)
162. Straumal B et al. *Defect Diffusion Forum* **194–199** 1343 (2001)
163. Chang L-S et al. *Acta Mater.* **55** 335 (2007)
164. Straumal B B et al. *Acta Mater.* **53** 247 (2005)
165. Bian B et al. *Acta Mater.* **245** 118632 (2022)
166. Prokoshkina D et al. *Acta Mater.* **61** 5188 (2013)
167. Divinski S V, Reglitz G, Wilde G *Acta Mater.* **58** 386 (2010)
168. Zhang L et al. *Comput. Mater.* **7** 1 (2021)
169. Hellman O C et al. *Microsc. Microanal.* **6** 437 (2000)
170. Luo J et al. *Science* **333** 1730 (2011)
171. Gupta V K et al. *Acta Mater.* **55** 3131 (2007)
172. Korolev V et al. *Scr. Mater.* **186** 14 (2020)
173. Yu Z et al. *Science* **358** 97 (2017)
174. Zhou N et al. *Scr. Mater.* **130** 165 (2017)

Phase transformations at grain boundaries and with their participation

B.B. Straumal^(a), O.A. Kogtenkova^(b), A.S. Gornakova^(c)

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,

ul. Akademika Osip'yana 2, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

E-mail: ^(a) straumal@issp.ac.ru, ^(b) kogtenkova@issp.ac.ru, ^(c) alenahas@issp.ac.ru

The phase transformations can take place not only in the bulk of solids but also in grain boundaries (intercrystalline boundaries). Firstly, these are the faceting–roughening phase transitions. They can be of either the first or the second order (continuous). The grain boundary (GB) facets are parallel to the densely packed planes of the coincidence sites lattices (CSL). CSL is the superlattice containing the matching crystal nodes of both grains. As the temperature decreases, the new facets with increasing CSL indices become equilibrium. When the temperature rises, the GB may become rough and completely lose its facets. Secondly, these are phase transitions from incomplete wetting of the GB with a melt or a second solid phase to complete one and vice versa. GB wetting phase transitions can also be of first or second order (continuous). In this case, the wetting phase is a ‘true’ bulk phase of arbitrarily high thickness. And finally, thirdly, thin layers of the intergranular phase can form in GB when the lattices of two neighboring grains still interact with each other through it. This phase (for example, quasi-liquid one) is stable in GB, but unstable in the bulk. It can appear as a result of pre-wetting, pre-melting, or pseudo-incomplete wetting phase transformations. GB phase transformations affect the properties of the polycrystal as a whole and lead to the appearance of new GB lines in bulk phase diagrams.

Keywords: grain boundaries, phase transformations, faceting, roughening, wetting, pre-wetting, pre-melting, pseudo-incomplete wetting, complexions, phase diagrams, segregation, adsorption, mass transfer

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.20.F–, 64.60.Cn, 64.70.K–

Bibliography — 174 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (5) 450–472 (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.04.040018>

Received 19 August 2025

Physics – Uspekhi **69** (5) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.04.040018>