

УДК 548.3.001.57

Перколяционные модели смачивания границ зерен в поликристаллических материалах

П. М. Волович, Л. Барралье, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин

ПОЛИНА МИХАЙЛОВНА ВОЛОВИЧ — кандидат химических наук, доцент Высшей национальной химической школы Франции (Париж). Область научных интересов: физико-химическая механика, коррозия, строение поликристаллов, фрактальные структуры.

ЛОРАН БАППАЛЬЕ (L. BARRALLIER) — профессор лаборатории механики поверхности Высшей национальной школы искусств и ремесел в г. Экс-ан-Прованс (Франция). Область научных интересов: механика, металлургия, коррозия, рентгеноструктурный анализ.

ЗОЯ НИКОЛАЕВНА СКВОРЦОВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химической механики твердых тел Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: физико-химическая механика, рекристаллизационная ползучесть, ионные кристаллы.

ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ ТРАСКИН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химической механики твердых тел Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: физико-химическая механика, строение поликристаллов, адсорбционное понижение прочности, перколяционные модели.

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел/факс +7 495 939 26 31, E-mail traskine@yahoo.com

Введение

Физико-химические свойства поликристаллических материалов в значительной степени отличаются от свойств монокристаллов. Эти различия обусловлены наличием границ зерен, играющих важную роль в физических процессах, которые прямо или косвенно связаны со свободной энергией границ зерен (далее межзеренной энергией). В большинстве моделей, описывающих свойства поликристаллов, энергии границ зерен считаются постоянными. Однако эксперимент показывает, что свойства низко- и высокоэнергетических границ зерен существенно различаются. Альтернативный подход принимает во внимание распределение величин энергий границ зерен и степень связности ансамблей с низкой и высокой энергией.

Различные поликристаллические материалы смачиваются определенными жидкостями вдоль границ зерен и/или тройных стыков – общих линий трех границ зерен. Термодинамическим критерием межзеренного смачивания является хорошо известное условие Гиббса—Смита [1, 2], согласно которому значение свободной межзеренной энергии $\sigma_{ГЗ}$ для данной границы зерна (в системе твердое—твердое) должно превышать удвоенное значение свободной межфазной энергии в системе жидкость—твердое тело:

$$\sigma_{ГЗ} > 2\sigma_{ГЖ} \quad (1)$$

Разнообразные аспекты этого явления, которое можно рассматривать как одну из форм проявления эффекта

Ребиндера, отражены в ряде классических работ [3, 4]. Хорошо известно, что межзеренное смачивание является специфичным процессом для отдельных систем. В некоторых системах оно проявляется очень сильно (яркий пример — жидкометаллическое охрупчивание [5]), в других не наблюдается вовсе. Однако не существует резкого различия между двумя классами систем. Никогда вся сеть межзеренных границ в поликристалле не смачивается полностью. Относительное число смоченных границ зависит от многих факторов, таких как текстура, интенсивность и знак остаточных или приложенных напряжений, содержание примесей и размер образца. Роль этих факторов, как и молекулярный механизм межзеренного смачивания, все еще полностью не ясны. Распределение величин $\sigma_{ГЗ}$ позволяет оценить относительное количество смоченных границ зерен (при условии, что среднее значение межзеренной энергии известно), и, следовательно, предсказать топологию их ансамбля, а именно степень связности жидкой фазы в объеме поликристалла. Очевидно, что степень связности жидкой фазы при межзеренном смачивании определяет транспортные, механические и реологические свойства системы. Анализ свойств материалов, в которых связность компонентов определяет их объемное поведение, может быть проведен с помощью аппарата теории перколяции. Сопоставление такого рода предсказаний с результатами экспериментов может выявить механизм межзеренного смачивания, в частности, установить связь со значениями межфазных энергий.

Многочисленные исследования межзеренного смачивания были проведены на металлических системах [6—11]. Системы различной природы (металлы и сплавы, ионные и молекулярные кристаллы, минералы и горные породы) изучаются на химическом факультете МГУ [12—18] в содружестве с несколькими исследовательскими центрами во Франции: Лабораторией механики поверхности Высшей национальной школы искусств и ремесел в г. Экс-ан-Прованс, Институтом молекулярной химии и материалов в Орсе, а также Лабораторией термодинамики и физико-химической металлургии в Политехническом институте и Университетом Ж. Фурье в Гренобле [19—31].

Целью данного исследования является экспериментальное подтверждение возможности приложения теории перколяции для описания смачивания внутренних поверхностей в поликристаллах, преимущественно в системах на основе цинка.

Методика эксперимента

Приготовление образцов. В качестве исходного материала для приготовления образцов использовался цинк фирмы PROLABO в иглах чистотой 99,999%. На первом этапе проводилась холодная прокатка химически чистого Zn на стальных валках до толщины 600 или 1500 мкм (тип I) или 80 мкм (тип II). Затем образцы типа II обрабатывали 10%-ным раствором HNO_3 или 70%-ным раствором HClO_4 , доводя их до толщины 60 мкм.

Рекристаллизацию проводили в вакууме в течение 30 часов при температуре 350 °C с последующим охлаждением (скорость охлаждения менее 10 град/мин) до комнатной температуры. Средний размер зерна, определенный с помощью оптического микроскопа Leitz Aristomet, составил 150 мкм.

Обработка поверхности. При исследованиях методом дифракции рассеянных электронов предъявляются особенно высокие требования к качеству поверхности, поэтому образцы дополнительно подвергали химической полировке в 10%-ном растворе HNO_3 (10 с) и электрохимической полировке на аппарате POLECTROL фирмы STRUERS раствором следующего состава: 110 г NaCNS , 800 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 80 мл бутиленгликоля, 70 мл воды (напряжение 45 V, ток 4—5 A, время полировки 25 с). Контроль качества поверхности на механическом профилометре SURFASCAN показал, что поверхность достаточно ровная (шероховатость $R_z = 0,45—0,69$ мкм и $R_{\text{max}} = 1,57—2,62$ мкм). При электрохимической полировке тонких образцов велик риск деформации, поэтому образцы для исследования влияния галлия электрохимической полировке не подвергались.

Травление границ зерен осуществляли концентрированной соляной кислотой в течение 1 с, после последующей промывки холодной водой границы зерен становились отчетливо видимыми (рис. 1).

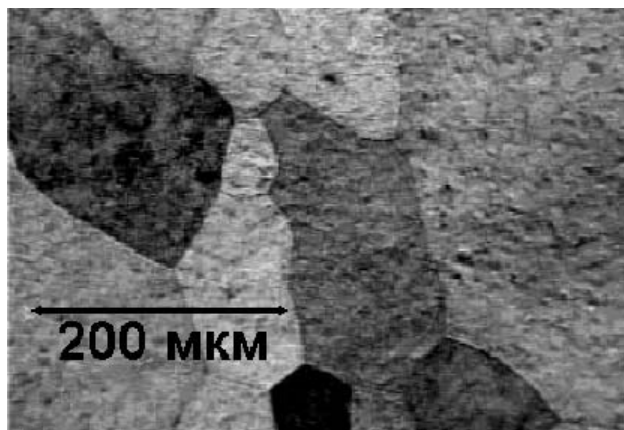


Рис. 1. Микрофотография участка поверхности поликристалла цинка серии II после травления соляной кислотой

Статистика смачивания межзеренных границ в системе Zn/Ga

Согласно модели, развиваемой в данной работе, доля смоченных границ зерен и степень связности сети, образованной такими границами, определяется величинами межфазной энергии и параметрами распределения величин межзеренных энергий. В литературе можно найти величины межфазных энергий для некоторых систем, однако практически не существует данных о параметрах распределения межзеренных энергий.

Расчет параметров распределения энергии границ зерен

Для оценки параметров энергетического спектра границ зерен использовалась методика, предложенная ранее в работах Д.А. Крылова и В.Ю. Траскина [32], основанная на измерениях двугранных углов α в тройных стыках зерен. Определение относительной ширины гауссианы w (отношение стандартного отклонения Δ к математическому ожиданию — среднему значению энергии границ зерен $\langle \sigma_{\Gamma} \rangle$) основано на использовании формулы

$$w = \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \omega \quad (2)$$

или, для более точных вычислений,

$$Y = \frac{1}{2w^2} X - \ln \sqrt{\frac{2}{\pi w^2}},$$

$$X = \frac{(1-\lambda)^2}{1+\lambda^2} \text{ и } Y = \ln \left[\psi(\lambda) \frac{(1+\lambda^2)^{1.5}}{1+\lambda} \right] \quad (3)$$

где ω — относительная ширина распределения двугранных углов; $\lambda = \sin \alpha_i / \sin \alpha_j = \sigma_i / \sigma_j$, ($\alpha_i > \alpha_j$) для углов в пределах одного тройного стыка; $\psi(\lambda)$ — функция распределения λ . График зависимости $Y(X)$ позволяет найти относительную ширину энергетического спектра границ

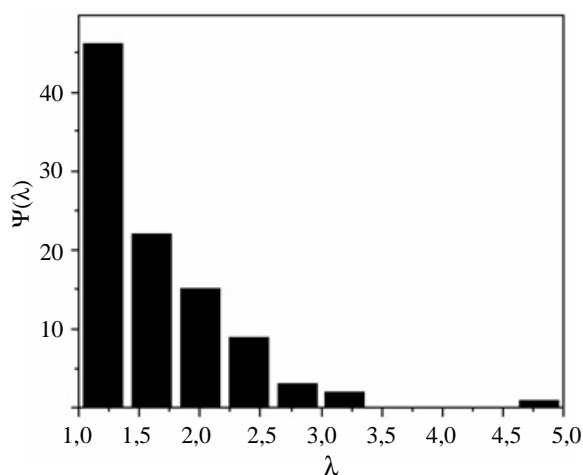


Рис. 2. Функция распределения $\psi(\lambda)$ для образца типа I

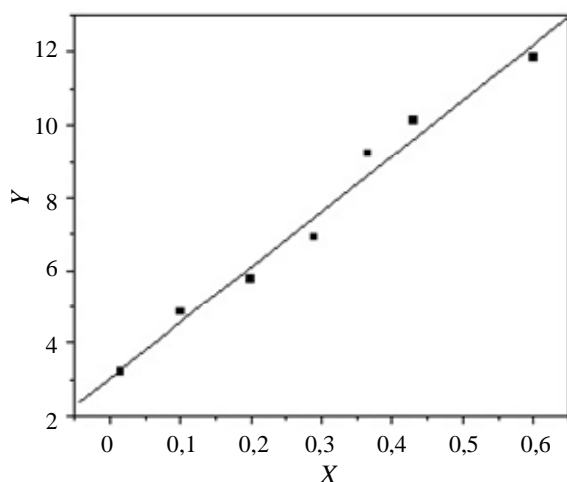


Рис. 3. Зависимость $Y(X)$ в координатах уравнения (3) для крупнокристаллического цинка

зерен дважды — по наклону прямой и по отрезку, отсекаемому ею на оси ординат. Следует иметь в виду, что уравнения (2) и (3) дают точные результаты для случаев, когда можно использовать известное уравнение Херринга в его упрощенной форме (без учета торсионных членов) $\sigma_i/\sin\alpha_i = \text{const}$ (σ_i и α_i — энергия границы и противолежащий ей угол, соответственно).

На рис. 2 и 3 представлено типичное распределение значений λ и зависимость $Y(X)$ для хорошо отожженно-го крупнокристаллического цинка.

Влияние угла разориентировки зерен на вероятность смачивания межзеренной границы

Известно, что энергия границы зерна в значительной степени определяется углом разориентировки соседних зерен. Данная часть работы посвящена выяснению связи между степенью разориентировки соседних зерен и проницаемостью границы.

Для исследования были подготовлены 3 образца поликристаллического цинка толщиной 1500 мкм. Поверхность каждого из них была исследована с помощью оптической микроскопии, были получены подробные карты границ зерен и выбраны области для исследования. Для получения текстурных характеристик образцов использовался метод анализа дифракционных картин обратно рассеянных электронов (EBSD) с использованием Кикучи-линий. Разрешение метода составляет 200 нм, точность определения ориентации 1° . Работа проводилась на сканирующем электронном микроскопе ZEISS типа DSM-940 с использованием пакета программ автоматического анализа линий Кикучи, позволяющего проводить определение ориентации в одной точке за ~ 2 с. Автоматическое определение кристаллографической ориентации на поверхности проводилось с шагом 10 мкм, в каждом эксперименте использовалась область 200×200 шагов, время сканирования составляло около 20 часов. Взаимная ориентация зерен определялась как поворот, который переводит кристаллографическую систему координат зерна 1 в кристаллографическую систему координат зерна 2. В гексагональной сингонии 12 операций симметрии определяют 12 эквивалентных матриц поворота, из которых обычно выбирают ту, которая относится к наименьшему углу поворота (лежащему для гексагональной сингонии в интервале от 0 до 93°). Поверхность образцов общей площадью 9 мм^2 исследовали с помощью метода EBSD и для каждой границы был определен соответствующий угол разориентировки θ .

Затем исследованные образцы смачивали по всему периметру расплавом галлия (предварительно насыщенным цинком) и термостатировали при 40°C в течение 72 ч для достижения полного смачивания всех проницаемых границ. Размер зерна был, как правило, меньше толщины образца, т.е. образец можно было считать трехмерным поликристаллом. Пропитанные образцы охлаждали до полного затвердевания расплава и исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором JSM 6400 (ускоряющее напряжение 20 kV). Идентификация проводилась по полосе K_α для Ga, 9,246 keV. Установлено, что расплав концентрируется на определенных границах зерен, не растекаясь по поверхности образца.

Сопоставление карт распределения галлия по границам зерен с углами разориентировки соответствующих границ представлено на рис. 4 и 5. Из рисунков следует, что с возрастанием угла разориентировки зерен увеличивается вероятность смачивания разделяющей их границы. «Сухими» остаются лишь слабо разориентированные границы.

Смачивание различных элементов структуры поликристаллов

Перколяционные критерии путей смачивания
В модели использованы следующие допущения.

1. Принимается во внимание только анизотропия $\sigma_{ГЗ}$, вызванная различием разориентировки соседних зерен,

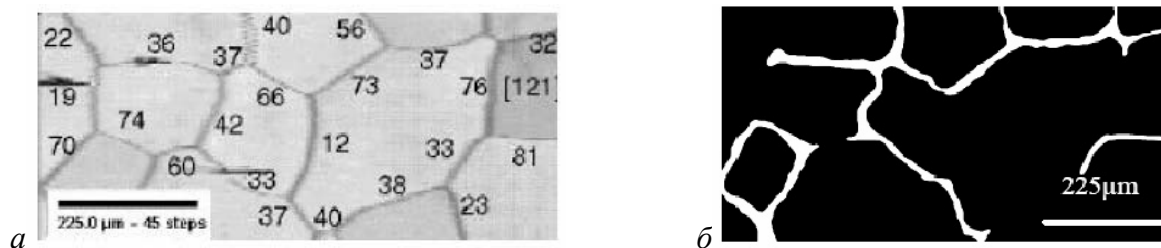


Рис. 4. Участок поверхности поликристалла цинка (тип I) с прослойками галлия:

а — углы разориентировки; б — распределение галлия по границам зерен

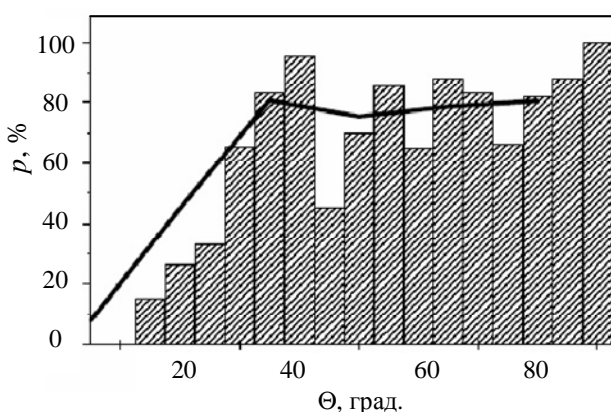


Рис. 5. Доля p границ зерен в поликристалле цинка, пропитанных галлием, в зависимости от угла разориентировки Θ соседних зерен.

Расчет выполнен по результатам измерения 288 границ зерен

в то время как межфазная энергия границ жидкость—твердое тело $\sigma_{ТЖ}$ предполагается не зависящей от ориентации.

2. Каждая индивидуальная плоскость многоугольной межзеренной границы предполагается полностью и равномерно либо смоченной, либо не смоченной, причем во втором случае вопрос о смоченности краев и вершин остается открытым.

В поликристаллическом материале можно выделить 3 типа межзеренных контактов: плоская граница между двумя зернами, а также тройной (ребро) и четверной (вершина) стыки.

Условия смачивания каждого из элементов можно представить следующим образом.

Смачивание границы зерен определяется условием Гиббса—Смита (уравнение 1). Аналогичное условие было получено для смачивания ребер и вершин полиэдрических зерен, являющихся участками контакта соответственно трех или шести межзеренных границ с различными значениями свободной энергии [33]. «Характеристическая свободная энергия» ребра связана со

свободными энергиями контактирующих границ зерен σ_{ijk} следующим образом:

$$\sigma^*(P) \equiv \frac{\sigma_i \sigma_j \sigma_k}{\sqrt{2\sigma_i^2 \sigma_j^2 + 2\sigma_i^2 \sigma_k^2 + 2\sigma_j^2 \sigma_k^2 - \sigma_i^4 - \sigma_j^4 - \sigma_k^4}} \quad (4)$$

В случае вершины выражение принимает довольно громоздкий вид:

$$\sigma^*(B) \equiv \sqrt{\frac{\sum_{i \neq j \neq k \neq l} \sigma_{ij}^4 \sigma_{kl}^4 - \sum_{i \neq j \neq k \neq l} 2\sigma_{ij}^2 \sigma_{kl}^2 \sigma_{ik}^2 \sigma_{jl}^2}{\sum_{i \neq j \neq k \neq l} \sigma_{ij}^2 \sigma_{kl}^2 (\sigma_{ij}^2 + \sigma_{kl}^2 - \sigma_{ik}^2 - \sigma_{jl}^2 - \sigma_{jk}^2 - \sigma_{il}^2) + \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \sigma_{ij}^2 \sigma_{ik}^2 \sigma_{jk}^2}} \quad (5)$$

(здесь σ_{ij} означает энергию границы, окаймленной тройными стыками i и j). Эти выражения позволяют нам сформулировать универсальное условие смачивания границ зерен, ребер и вершин:

$$\sigma^*_{ГЗ \text{ или } P \text{ или } B} > 2\sigma_{ТЖ} \quad (6)$$

Проведенный в [33] анализ показывает, что для любых четырех контактирующих зерен соблюдается система неравенств

$$\sigma^*_B \geq \sigma^*_P \geq \sigma^*_{ГЗ} \quad (7)$$

Это приводит к важному выводу: смоченные плоскости границы зерен всегда окружены смоченными вершинами и ребрами, а смоченное ребро всегда связывает две смоченные вершины.

Вероятность смачивания различных элементов структуры поликристаллов

В адекватной модели поликристаллического ансамбля должен приниматься во внимание неизбежный разброс $\sigma_{ГЗ}$ в реальном поликристалле. Как сказано выше, параметры, характеризующие этот разброс (ширина и форма кривой распределения энергий), определяются экспериментально при исследовании микроструктуры поликристалла на основе распределения двугранных углов между плоскостями границ зерен в тройных сты-

ках. Получаемые таким образом параметры энергетического спектра используются для нахождения вероятности высокоэнергетических или низкоэнергетических границ зерен и для оценки вероятности их смачивания. Аналогичный подход может применяться и для нахождения вероятности смачивания других структурных элементов: ребер и вершин.

Если известен спектр межзеренных энергий $\sigma_{ГЗ}$, то вероятность смачивания плоскости границы зерна может быть легко вычислена как относительная доля высокоэнергетических границ зерен, удовлетворяющих условию смачивания (б), т.е. как площадь под кривой распределения $\sigma_{ГЗ}$ правее значения $2\sigma_{ГЖ}$. И наоборот, прямой подсчет доли смоченных границ позволяет при известной форме распределения межзеренных энергий оценить значение $\sigma_{ГЖ}$.

Статистика «характеристических свободных энергий» ребер σ_r может быть получена повторяющимся розыгрышем наборов из трех значений $\sigma_{ГЗ}$, выбранных случайным образом в соответствии с функцией их распределения и их пересчетом по уравнению (4).

Подобная процедура может быть использована для получения энергетического спектра вершин зерен (уравнение 5) и оценки вероятности их смачивания.

На рис. 6 показаны энергетические спектры структурных элементов поликристалла, вычисленные для распределений $\sigma_{ГЗ}$ с двумя различными значениями относительной ширины спектра: $w_{ГЗ} = 0,33$ и $w_{ГЗ} = 0,133$. Используются относительные единицы $\sigma^*/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$, где $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ — среднее значение межзеренной энергии, отвечающее максимуму на кривой распределения $\sigma_{ГЗ}$. Можно показать, что распределения энергий σ_r и σ_v , полученные комбинированием нормально распределенных значений $\sigma_{ГЗ}$, также являются нормальными. Из рисунка видно, что относительное количество смоченных вершин и ребер всегда больше количества смоченных плоскостей, в согласии с неравенством (7). Например, если пропитано 25% границ зерен, то для случая широкого распределения оказываются пропитанными 60% ребер и 84% вершин, а для узкого распределения — соответственно 83% и 99%.

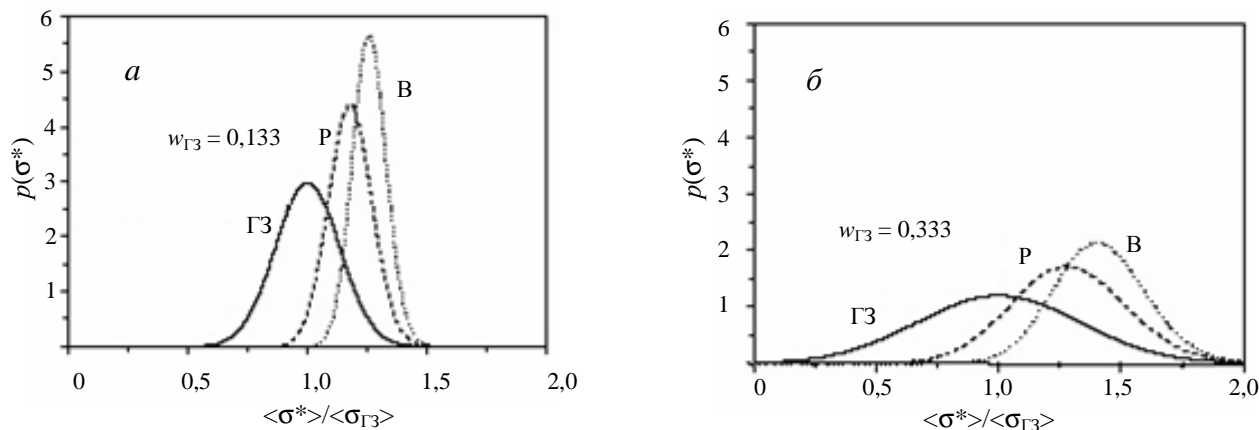


Рис. 6. Распределение характеристических энергий границ зерен (ГЗ), ребер (Р) и вершин (В) для узкого (а) и широкого (б) спектров межзеренных энергий

Относительная важность обоих типов смоченных элементов для связности жидкой фазы будет обсуждаться в следующем разделе.

Применение перколяционной модели для описания связности жидкой фазы

Степень связности жидкой фазы при межзеренном смачивании определяет транспортные, механические и реологические свойства системы. Анализ свойств материалов, в которых связность компонентов определяет их объемное поведение, может быть проведен с помощью аппарата теории перколяции [34, 35].

В рамках предлагаемой модели каждая плоскость, ребро или вершина границы зерна может рассматриваться как элемент классической перколяционной задачи узлов или связей. Каждая граница (ребро, вершина) может быть проницаема (удовлетворять условию смачивания) с вероятностью p или непроницаема с вероятностью $(1 - p)$. Согласно представлениям теории перколяции, существует критическая концентрация проницаемых элементов p_c (порог перколяции), выше которой ($p > p_c$) их связная сеть пронизывает образец бесконечного размера, в то время как ниже этой величины ($p < p_c$) такой сети не существует.

Величина порога перколяции для поликристаллического ансамбля определяется только топологическими особенностями поликристалла, а именно координационным числом Z рассматриваемого элемента.

Согласно существующим экспериментальным данным, среднее число n сторон многоугольной границы зерна находится в пределах $4,5 \div 6$. С учетом того, что каждая плоскость границы зерна контактирует с двумя другими по одному ребру и еще с одной через каждую из вершин, координационное число контакта двух плоскостей может быть выражено как $Z = 2n = 9 \div 12$, если связность в основном определяется контактом через ребра, или $Z = 3n = 13,5 \div 18$, если возможна связность через вершины. Мы рассматриваем нашу задачу как задачу узлов. Монотонный характер убывания p_c для регулярных кристаллографических решеток с возрастанием Z позволил определить, что в нашем случае порог

может изменяться в пределах $0,14 \div 0,18$ (или даже $0,20 \div 0,24$, если пренебречь связностью через вершины). При известных параметрах спектра межзеренных энергий можно определить критическое значение относительной межфазной энергии жидкость—твердое тело $\sigma_{ТЖ}^{crit}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$, ниже которого доля проницаемых плоскостей превышает величину p_c , и возникает связанная сеть смоченных плоскостей. Эта величина составляет $0,65 \div 0,68$ для широкой гауссианы и $0,56 \div 0,57$ для узкой в рассматриваемых пределах ширины.

Особый случай представляет поликристаллическая фольга, зерна в которой проходят через всю ее толщину. Здесь возможна только связность через ребра. Несмотря на нерегулярный характер распределения формы зерен, в среднем в двумерном поликристалле они имеют гексагональную форму. Поэтому каждое ребро удобно отождествить со связью на сотовой решетке ($Z = 3$), т.е. сформулировать задачу как задачу связей на сотовой решетке ($p_c = 0,653$). Нерегулярный характер решетки обычно не сильно меняет величину порога. Легко видеть, что жидкость будет распространяться бесконечно в такой квазидвумерной сетке при условии, что $\sigma_{ТЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle \geq \alpha$ при значениях α близких к $0,5$, практически при любой ширине спектра $\sigma_{ГЗ}$.

Сетка ребер представляет собой хорошо определенную задачу связей на решетке алмаза со значением порога перколяции близким к $0,39$, если нет других путей для смачивания.

Статистика смачивания вершин, очевидно, менее интересна. Как отмечалось выше, все вершины, связанные со смоченными ребрами или плоскостями, также смочены. Что касается изолированных «карманов», они очень редки даже при небольших значениях $w_{ГЗ}$ и не могут быть связаны непосредственно.

На рис. 7 представлены критические значения относительной межфазной энергии $\sigma_{ТЖ}^{crit}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$, рассчитанные для различных маршрутов межзеренного смачивания

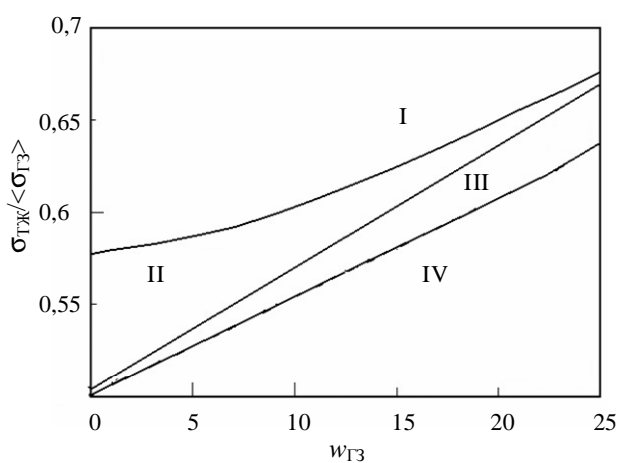


Рис. 7. Связность жидкой фазы в трехмерных поликристаллах при различных сочетаниях энергетических параметров системы

ния и для различных значений ширины распределения межзеренных энергий $w_{ГЗ}$.

Четыре зоны соответствуют четырем типам связности смоченных элементов. В зоне I образование какой-либо связанной системы жидких включений невозможно. Вероятность существования изолированных смоченных элементов крайне незначительна и уменьшается при переходе от вершин к ребрам и плоскостям границ зерен. В зоне II поликристалл содержит связанную сеть смоченных ребер; отдельные смоченные плоскости границ не образуют самостоятельного бесконечного кластера. В зоне III возможно образование связанной сети плоских прослоек при контакте через ребра и через вершины. Наконец, в зоне IV количество смоченных ребер достаточно для обеспечения связности системы границ зерен, смоченных жидкостью. Переход из одной зоны в другую практически может быть осуществлен за счет понижения или повышения межфазной энергии, например при изменении температуры или состава жидкой фазы.

Ниже мы используем представленную схему для описания межзеренного смачивания поликристаллического цинка различными металлами.

Система цинк—жидкий металл

Применимость предложенной модели была проверена на системах поликристаллический цинк—жидкий металл (Ga, In, Sn, Bi). В соответствии с предложенной схемой, связность смоченных структурных элементов в поликристалле определяется величиной межфазной энергии и параметрами энергетического спектра межзеренных энергий.

Спектр межзеренных энергий поликристаллического цинка

В литературе отмечается значительный разброс как экспериментально определяемых, так и расчетных величин межзеренной энергии в цинке. Сообщаемые различными авторами значения находятся в интервале $150—400$ мДж/м² (см., например, обзор [36]). Общие принятые для металлов оценки среднего значения межзеренной энергии как $1/3$ величины поверхностной энергии при температуре $0,8 T_{пл}$ дают значение около 280 мДж/м² при 350 °С. В связи с этим экспериментальная оценка среднего значения межзеренной энергии цинка $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 308$ мДж/м² при 160 °С, как и температурный коэффициент, который принимается равным $0,4$ мДж/м²К, приведенные в [37], представляются заслуживающими доверия. Тогда при комнатной температуре величина $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ составит около 365 мДж/м².

Полученные распределения двугранных углов в тройных стыках зерен позволяют с хорошей точностью (коэффициент корреляции $0,99$) описать с помощью уравнений (2) и (3) распределение межзеренных энергий нормальным законом с шириной распределения энергетического спектра $w = 0,30$ для образцов типа I и $w = 0,15$ для образцов типа II.

Топология жидких включений
в поликристаллическом цинке

Система цинк-жидкий галлий. При смачивании поликристаллического цинка жидким галлием относительная доля p пропитанных галлием границ для обоих типов образцов, определенная по описанной выше методике составляет 60—65%. Полученное значение p при известной ширине w распределения величин $\sigma_{ГЗ}$ позволяет, согласно предложенной выше схеме, определить величину σ_{Zn-Ga} . Для исследуемых образцов она колеблется, в зависимости от значений w , в интервале 0,44—0,47 $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$, т.е. для значения $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 365$ мДж/м², межфазная энергия составляет 160—170 мДж/м².

При таком значении межфазной энергии в трехмерных образцах должен образовываться бесконечный кластер смоченных границ зерен (зона IV на рис. 7), в то время как для двумерных образцов зона распространения галлия вдоль образца должна иметь конечные размеры, поскольку для задачи такой топологии (квазиплоская решетка типа сотовой) доля смоченных границ не превышает порогового значения. Действительно, для образцов толщиной 600 мкм галлий всегда проникал по всей длине, в то время как в тонких образцах (60 мкм) наблюдалась остановка фронта.

Системы цинк—жидкие Bi, In, Sn. В литературе имеется весьма ограниченное число работ, посвященных экспериментальному определению и теоретическому расчету значений межфазных энергий на границе цинка с жидкими металлами Bi, In, Sn [37—41]. Следует отметить, что значения межфазных энергий, полученные из экспериментов по измерению краевого угла [38], могут быть завышены, как из-за наличия загрязнений на поверхности цинка, так и из-за адсорбции паров более легкоплавкого компонента.

Подобных погрешностей нет в методике измерений в работах [37, 39, 41]. Сплавы цинка с низким содержанием второго компонента в течение длительного времени термостатировали при температурах, близких к эвтектическому, а затем резко охлаждали. Измеряли двугранные

углы φ в тройных стыках, образуемых двумя зернами цинка и фазовым включением второго компонента. При этом в работе [41] рассматривали только включения равновесной формы (выпуклые в сторону жидкой фазы). Внутренние включения не рассматривались. Расчет межфазной энергии проводился по уравнению (8):

$$\frac{\sigma_{ГЖ}}{\sigma_{ГЗ}} = \frac{1}{2 \cos(\varphi/2)} \quad (8)$$

Некоторое ограничение метода состоит в том, что измерения можно проводить только для вершин и тройных стыков, содержащих жидкометаллические включения в соответствии с условием смачивания (6). Таким образом, часть энергетического спектра, отвечающая низкоэнергетическим границам, исключена из рассмотрения и среднее значение межзеренной энергии является завышенным. Следовательно, измеряемые величины межфазной энергии окажутся заниженными. Тем не менее, более корректные интервалы значений относительной межфазной энергии $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ можно оценить, внося поправку, рассчитанную в [42].

Система Zn/Bi. Вычисленное из данных работы [39] значение межфазной энергии в этой системе при температуре 350 °С составляет 0,61 $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$. С учетом рассчитанной поправки межфазная энергия возрастает до 0,64±0,67 $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ в зависимости от ширины энергетического спектра. В таком случае значение $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ лежит в области I (рис. 5), и в системе должны наблюдаться лишь изолированные включения (рис. 8), что соответствует наблюдениям авторов работы [39].

Система Zn/In. По данным работы [39], при температурах 148—360 °С значение межфазной энергии $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ лежит в интервале 0,5±0,56 (с учетом поправки — в интервале 0,57±0,59). В любом случае значение относительной межфазной энергии достигает критического значения для образования связной системы жидкости, что согласуется с результатами работы [39]. Тип проводимости (область II, III или IV) будет определяться относительной полушириной спектра (рис. 8).

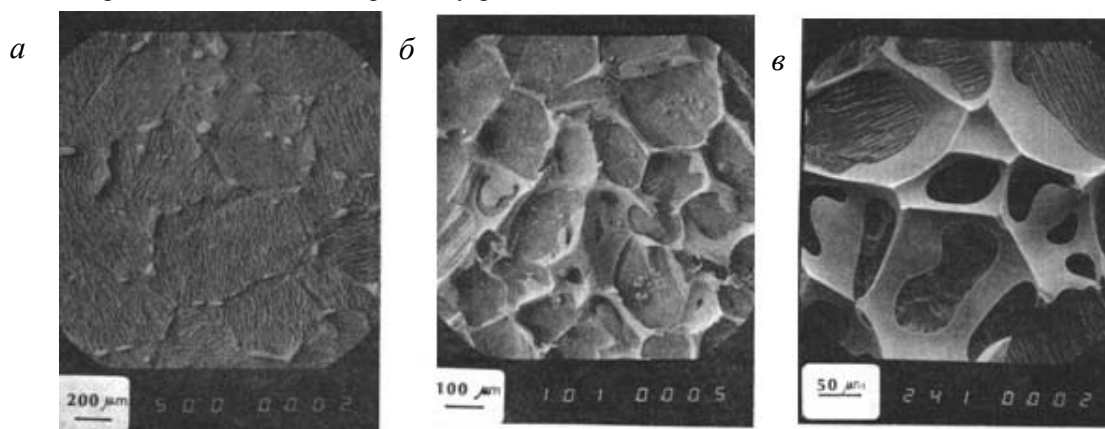


Рис. 8. Межзеренные включения различных металлов в поликристаллическом цинке (А. Пассероне, Диссертация, 1982):

a — Zn/Bi, отжиг при 265 °С, $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 0,74$; b — Zn/In, отжиг при 222 °С, $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 0,57$; v — Zn/Sn, отжиг при 288 °С, $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 0,53$

Система Zn/Sn. Влияние температуры на связность смоченных элементов прослеживается на системе цинк—олово. При повышении температуры от 160 до 338 °С величины $\sigma_{ТЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ (с учетом поправки) уменьшаются от 1,3 до 0,5. Соответственно, наблюдаемые в работе [41] жидкие включения в системе постепенно эволюционируют от изолированных смоченных ребер и вершин до связной системы плоских прослоек.

Таким образом, перколяционный подход позволяет по-новому интерпретировать результаты измерения двугранных углов на границе Т–Ж–Т для определения величин межфазных энергий, а также может использоваться для предсказания топологии межзеренных жидких включений в поликристаллических системах с известными значениями $w_{ГЗ}$ и $\sigma_{ТЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$.

Выводы и перспективы

Разработана методология описания свойств поликристаллических материалов (механическая прочность, смачиваемость) и происходящих в них процессов (массоперенос, диффузия, и т.д.) на основе статистического подхода к физико-химическим и структурным параметрам внутренних поверхностей раздела. Предлагаемая модель базируется на теории перколяции применительно к ансамблю межзеренных и межфазных границ. Согласно этой модели, связность и топологические характеристики сети высокоэнергетических границ зерен и других элементов структуры определяются соотношением между их количеством в материале, некоторым критическим параметром (порогом перколяции) и межфазной энергией. В приложении к межзеренному смачиванию (в том числе к образованию жидких включений в сплавах вблизи эвтектической температуры) такой подход позволяет предсказать макроскопическую проницаемость материалов и структуру образующихся гетерофазных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика; статистическая механика. М.: Наука, 1982, 584 с.
2. Smith C.S. Trans. Metall. Soc. AIME, 1948, v.175, № 1, p. 15—51.
3. Reh binder P., Shchukin E. Prog. Surface Sci., 1972, v. 3, № 1, p. 97—105.
4. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. Успехи физ. наук, 1972, т. 108, № 1, с. 3—42.
5. Fernandes P.J.L., Jones D.R.H. Int. Material Rev., 1997, v. 42, № 6, p. 251—261.
6. Straumal B., Muschik T., Gust W., Predel B. Acta Metal. Mater., 1992, v. 40, № 5, p. 939—945.
7. Straumal B., Gust W. Mater. Sci. Forum, 1996, v. 59, № 68, p. 2070—2091.
8. Rabkin E., Shvindlerman L., Straumal B., Noskovich O. Surface Sci., 1991, v. 251/252, p. 674—679.
9. Rabkin E., Gust W. Trans. Indian Inst. Sci., 1997, v. 50, № 6, p. 619—629.
10. Lojkowski W., Rabkin E., Straumal B., Gust W. Defect and Diffusion Forum, 1997, v. 143—147, p. 1407—1412.
11. Rabkin E., Gust W., Lojkowski W., Paidar V. Interface Sci., 1993, v. 1, № 3, p. 201—206.
12. Перцов А.В., Погосян Л.А., Сумм Б.Д. и др. Коллоид. ж., 1974, т. 36, № 4, с. 668—704.
13. Погосян Л.А., Горюнов Ю.В., Перцов А.В. и др. Вестн. МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 5, с. 589—593.
14. Траскин В.Ю. В сб.: Физико-химическая механика природных дисперсных систем. М.: изд-во МГУ, 1985, с. 140—147.
15. Перцов Н.В., Траскин В.Ю. В сб.: Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М.: Наука, 1992, с. 155—168.
16. Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Абдрахимов М.З. Коллоид. ж., 1998, т. 60, № 5, с. 658—661.
17. Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Анкудинова А.М. Там же, 2004, т. 66, № 3, с. 422—424.
18. Анкудинова А.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов А.В. Докл. РАН, 2004, т. 397, № 5, с. 633—637.
19. Zoubtsov S., Renard F., Gratier J.-P., Guiguet R., Dysthe D.K., Traskine V. Tectonophysics, 2004, v. 385, № 1, p. 45—57.
20. Foucher J., Kalogeropoulou S., Protsenko P. e. a. Defect and Diffusion Forum, 2003, v. 216—217, № 2, p. 331—336.
21. Volovitch P., Traskine V., Barrallier L. Z. Metallk., 2004, Bd. 95, S. 215—218.
22. Траскин В.Ю., Боченков С.Е., Скворцова З.Н., Барралье Л. Коллоид. ж., 2005, т. 67, № 1, с. 106—112.
23. Traskine V., Volovitch P., Barrallier L., Kucherinenko Y., Protsenko P., Skvortsova Z. J. Mater. Sci., 2005, v. 40, p. 2349—2353.
24. Protsenko P., Kucherinenko Ya., Robaut F., Traskine V., Eustathopoulos N. Defect and Diffusion Forum, 2003, v. 216—217, № 2, p. 225—230.
25. Traskine V., Skvortsova Z., Priester L. In: Proc. of the 2nd Int. Conf. HTC-97, Cracow, Poland, 1998, p. 339—348.
26. Траскин В.Ю., Волович П.М., Проценко П.В., Кучериненко Я.В., Скворцова З.Н. Коллоид. ж., 2005, т. 67, № 3, с. 404—409.
27. Protsenko P., Terlain A., Traskine V., Eustathopoulos N. Scr. Materialia, 2001, v. 45, p. 1439—1445.
28. Volovitch P., Traskine V., Baudin T., Barrallier L. Interface Sci., 2002, v. 10, № 4, p. 303—309.
29. Protsenko P., Eustathopoulos N. J. Mater. Sci., 2005, v. 40, p. 2383—2387.
30. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. J. Nucl. Mater., 2003, v. 307—311, Pt. 2, p. 1396—1399.
31. Barrallier L., Traskine V., Botchenkov S. Mater. Sci. and Eng. A, 2005, v. 393, № 1—2, p. 247—253.
32. Крылов Д.А., Траскин В.Ю. В сб.: Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М.: Наука, 1992, с. 219—224.
33. Traskine V., Protsenko P., Skvortsova Z., Volovitch P. Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects 2000, v. 166, p. 261—268.
34. Aharony A., Stauffer D. Introduction in Percolation Theory. London: Taylor and Francis, 1992.
35. Pike G.E., Seager C.H. Phys. Rev. B, 1974, v. 10, № 4, p. 1421—1446.
36. Béré A., Hairie A., Nouet G., Paumier E. Mater. Sci. Forum, 1999, v. 294—296, p. 219—222.
37. Passerone A., Eustathopoulos N., Desre P. J. Less-Common Metals, 1977, v. 52, p. 37—42.
38. Old C.F. Proc. Int. Conf. Fracture-97, Waterloo. Canada, 1997, v. 2, p. 331—340.
39. Passerone A., Sangiorgi R., Eustathopoulos N., Desre P. Metal. Sci., 1979, v. 13, p. 356—365.
40. Old C.F., Trevena P. Ibid., 1979, v. 13, № 8, p. 487—495.
41. Miller W.A., Williams W.M. Can. Met. Quart., 1963, v. 2, № 2, p. 157—175.
42. Волович П.М., Проценко П.В., Скворцова З.Н., Барралье Л., Траскин В.Ю. Коллоид. ж., 2002, т. 64, № 3, с. 306—311.