

**ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕХОДА К ПОЛНОМУ
СМАЧИВАНИЮ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В СИСТЕМЕ Cu-Bi
Новиков А.А.**

*Новиков Александр Александрович - ассистент;
кафедра физической химии;
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет,
г. Москва*

***Аннотация:** процесс смачивания границ зерен происходит при контакте твердой поликристаллической металлической фазы с расплавом металла. Наблюдалось образование зернограничной сети каналов жидкого висмута по границам зерен меди. Обнаружено появление теплового эффекта в температурном интервале перехода к полному смачиванию границ зерен. Величина теплового эффекта в расчете на 1 моль меди, перешедшей в расплав при образовании жидкометаллических каналов, рассчитанная с учетом средней ширины каналов и степени заполнения границ зерен расплавом, составила 21-23 кДж/моль.*

***Ключевые слова:** границы зерен, полное смачивание, медь, висмут, тепловой эффект, температура перехода.*

УДК 620.18: 669-419: 621.785.532

Образование канавок по границам зерен при взаимодействии твердой меди с расплавом висмута, насыщенном медью, подробно изучалось в работах нескольких групп исследователей жидкометаллического смачивания [1, 2]. В частности обнаружено, что в температурном интервале 560 – 620⁰С в поликристаллических образцах меди происходит переход к полному смачиванию границ зерен (ГЗ), при котором поверхностная энергия ГЗ (γ_b) проходит через значение равное удвоенной энергии поверхности раздела расплав твердая медь ($2\gamma_{SL}$) и при дальнейшем нагреве становится больше его. Каждая ГЗ в поликристалле имеет свою собственную температуру перехода к полному смачиванию [3], что связано с тем, что поверхностные энергии ГЗ отличаются друг от друга в каждом отдельном случае вследствие индивидуальных кристаллографических разориентировок граничащих зерен и ориентации плоскости границы [4]. Вследствие этого и появляется интервал температур перехода к полному смачиванию в поликристалле. При температурах более высоких, чем температура полного смачивания, вместо ГЗ образуется заменяющий ее зернограничный канал расплава, «съедающий» со временем границу зерна на всем ее протяжении [5].

Морфология растущих каналов полного смачивания и кинетика их роста исследовались в работе [6]. В работе [7] отмечается, что при переходе к полному смачиванию может наблюдаться незначительный положительный (поглотительный) тепловой эффект. Величина этого эффекта, причины его появления и сама возможность его существования пока остаются под вопросом. В связи с этим, задачей данного исследования явилось надежное обнаружение теплового эффекта перехода к полному смачиванию ГЗ и его количественная оценка для системы медь – висмут.

Методика

Для термического анализа возможности возникновения теплового эффекта, связанного со смачиванием расплавом ГЗ, необходимо исследовать процесс нагрева поликристаллического образца меди, т.е. образца, в котором имеется большое количество ГЗ, в контакте с висмутом. При температуре вблизи 271°C (это температура плавления чистого висмута) висмут насыщенный медью плавится, что обеспечивает возможность взаимодействия расплава с ГЗ образца твердой меди при дальнейшем нагреве. Собственно процесс нагрева и исследование термических эффектов ему сопутствующих осуществлялось с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Labsys.

В эксперименте были использованы катодная медь (чистотой 99,996 масс %) и химически чистый висмут (99,99 масс %). Для проведения опытов расплав висмута был насыщен медью до предела растворимости при температуре 650°C .

Изучение процесса нагрева меди в контакте с висмутом проводилось в двух вариантах. Они отличались тем, что в первом случае для опытов использовались образцы меди, имеющие поликристаллическую структуру с заданным размером зерна. Во втором случае приготавливались образцы меди, имеющие такие же размеры и форму, как в первом случае, но обладающие монокристаллической структурой. Этим достигалась возможность выявления эффектов, связанных только с ГЗ, т.к. в первом случае (в поликристалле) их было достаточно много и при заданном размере зерна можно было сделать оценку их общего количества в опытном образце. Во втором случае их не было совсем (монокристалл), а значит зернограничные канавки и каналы при полном смачивании образовываться не могли. (Растворение объемов медных образцов в обоих случаях происходить не могло, т.к. они находились в контакте с насыщенным медью расплавом висмута).

Для получения поликристаллического и монокристаллического варианта медных образцов исходная медь подвергалась предварительной механической деформации (осадке под прессом) и последующей термической обработке. Выбор соответствующего режима термообработки в первом случае обеспечил получение поликристаллических образцов со средним размером зерна 50 мкм. Термообработка во втором случае

позволила вырастить зерна до величины поперечника 5-7 мм. Размер зерен определяли с помощью оптической микроскопии на приборе Leica DMILM и растровой электронной микроскопии на приборе Hitachi S-800. Используя электроэрозионный способ резания, из образцов меди с крупным зерном вырезали монокристаллические заготовки, содержащие не более одного зерна в каждой. Размер каждой медной заготовки для опытов в первом и втором случаях был одинаков. Заготовки представляли собой тонкие круглые диски толщиной 300 мкм и диаметром 5 мм, что соответствовало условиям их использования в дифференциальном сканирующем калориметре Setaram «AlexSys».

В обоих случаях медные пластины в контакте с измельченным висмутом (насыщенным медью) помещались в алундовые тигли, которые устанавливались в калориметр. В атмосфере аргона высокой чистоты производился нагрев образцов со скоростью 5 К/мин от комнатной температуры (25⁰С) до 650⁰С и обратное охлаждение с той же скоростью до комнатной температуры. Таким образом, были получены калориметрические кривые «нагрев – охлаждение»:

- в первом варианте – для поликристаллических пластин меди в контакте с висмутом;

- во втором варианте – для монокристаллических пластин меди в контакте с висмутом.

Исходные материалы и режимы проведения опытов в обоих случаях были идентичны.

Результаты

На рис. 1 представлены термические кривые нагрева поликристаллических медных образца в висмуте (верхняя кривая) и монокристаллических медных образцов в висмуте (нижняя кривая). При температуре около 270⁰С (точное значение – 267⁰С) на обеих кривых наблюдается глубокий (существенный) положительный тепловой эффект. Он связан с плавлением висмута (насыщенного медью) присутствующего в обоих случаях. Дальнейший нагрев до температуры 590⁰С для обоих вариантов происходит одинаково без наблюдаемых тепловых эффектов. При таком нагреве точка ликвидуса изучаемых сплавов не достигается [8]. При температурах 596-615⁰С образцы с поликристаллической структурой демонстрируют удвоенный положительный тепловой эффект, который хорошо виден на врезке в правой части рис. 1 в увеличенном масштабе. Этот эффект невелик в сравнении с эффектом плавления висмута, но проявляется он достаточно четко. На нижней кривой (монокристаллическая медь) этот эффект отсутствует.

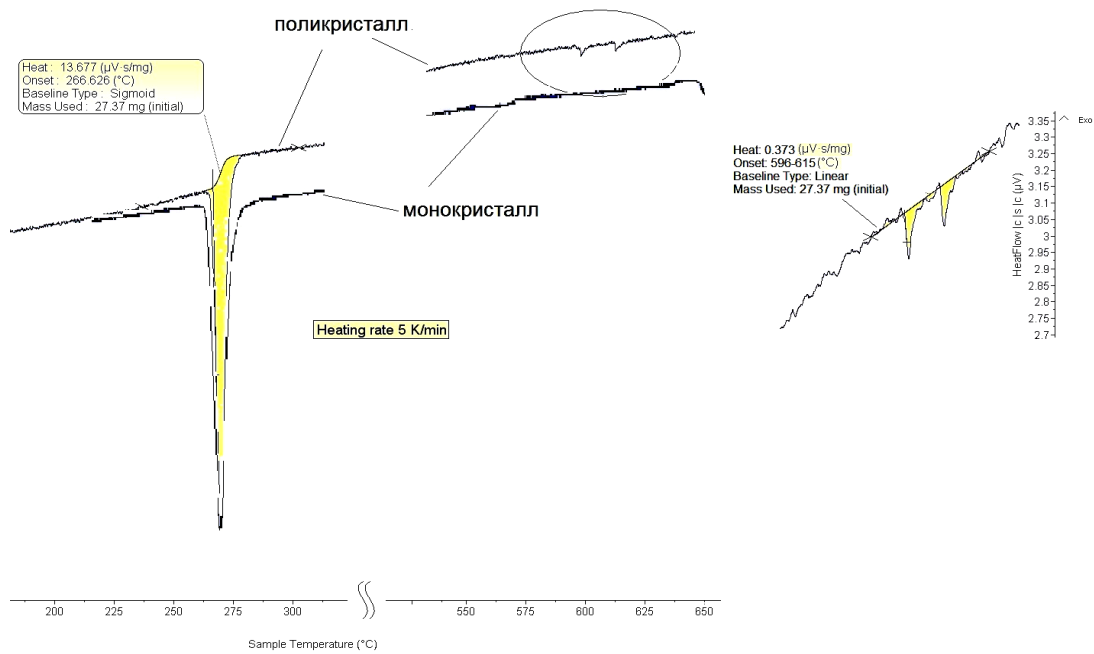


Рис. 1. Термические кривые нагрева поликристаллических (верхняя кривая) и монокристаллических (нижняя кривая) образцов меди в расплаве висмута

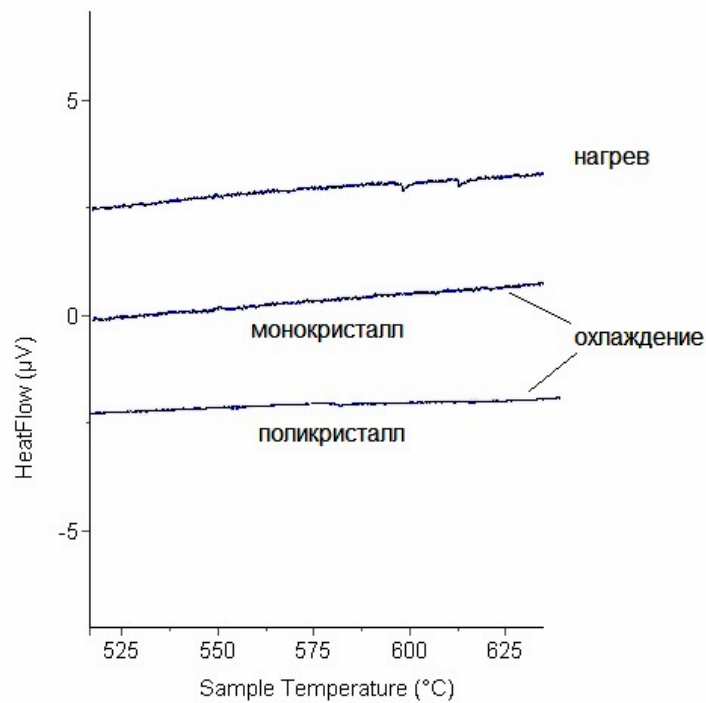


Рис. 2. Термические кривые охлаждения поликристаллической меди (нижняя кривая) и монокристаллической меди (средняя кривая) в расплаве висмута. Верхняя кривая показывает температурный интервал появления теплового эффекта при нагреве поликристаллической меди в висмуте.

На рис. 2 представлены термические кривые охлаждения поликристаллической и монокристаллической меди в расплаве висмута. Интервал температур кривых охлаждения сопоставлен с температурами появления теплового эффекта при нагреве поликристаллической меди в висмуте, который представлен для сравнения на этом же рисунке (верхняя кривая). Можно отметить, что охлаждение в обоих случаях происходит одинаково, без наблюдаемых тепловых эффектов.

Результаты термографических исследований показывают, что монокристаллическая медь не испытывает в контакте с висмутом никаких превращений в процессе «нагрев – охлаждение» в интервале температур 25 – 650⁰С. Висмут независимо от меди испытывает плавление (положительный эффект на кривой нагрева) и кристаллизацию (отрицательный эффект на кривой охлаждения). Аналогичные кривые для поликристаллической меди в контакте с висмутом отличаются от кривых для монокристаллической меди только наличием положительного теплового эффекта при 596 – 615⁰С (см. рис.1).

После проведения опыта были сделаны металлографические шлифы пластин поликристаллической меди в сечениях, перпендикулярных их плоскостям, т.е. поверхностям контакта твердой меди и расплава висмута при температурах выше 270⁰С.

Детальный анализ микрофотографий шлифов поликристаллической меди после «нагрева – охлаждения» в расплаве висмута дал возможность сделать оценку доли ГЗ заполненных висмутом, т.е. доли зернограничных каналов висмута, образовавшихся за время эксперимента (доли полностью смоченных висмутом ГЗ в поликристаллических образцах меди). Эта доля составляет ориентировочно 10% от всех ГЗ, имеющих в поликристаллических образцах, бывших в контакте с висмутом за время эксперимента.

Обсуждение результатов

Калориметрические исследования нагрева медных поликристаллических образцов в расплаве висмута показали, что в области температур перехода ГЗ к полному смачиванию расплавом наблюдается тепловой эффект, который отсутствует при тех же условиях в монокристаллических образцах, т.е. при отсутствии ГЗ. Т.к. в поликристалле происходит при этом рост глубоких зернограничных каналов, то естественно считать, что этот процесс и является причиной появления теплового эффекта. Можно предположить, что тепловой эффект является следствием ухода меди из тех объемов образца (из приграничных объемов), которые при смачивании ГЗ оказались заполнены висмутом. Единственным путем выхода меди из приграничных участков зерен и освобождения места для расплава при образовании каналов является переход (вытеснение) ее в расплав, а значит образование пересыщенного медью расплава висмута. Растворение меди в расплаве можно рассматривать как причину появления теплового эффекта

при смачивании ГЗ. Тот факт, что при последующем охлаждении не отмечается появление каких-либо тепловых эффектов вплоть до температуры кристаллизации висмута, означает, что обратимого обратного выделения растворенной при образовании зернограничных каналов меди не происходит.

Величина теплового эффекта, сопровождающего переход к полному смачиванию ГЗ и процесс образования зернограничных каналов, может быть оценена по известной теплоте плавления висмута – $\Delta H_{s \rightarrow l}(\text{Bi})$. Площадь на термической кривой, соответствующая тепловому эффекту при плавлении висмута, пропорциональна полному теплу, поглощенному образцом, содержащим известное количество молей висмута. Величина теплового эффекта при смачивании ГЗ (596-615⁰С) может быть определена по отношению площадей данного термического пика и пика при плавлении висмута. Воспользовавшись этим обстоятельством был рассчитан тепловой эффект смачивания ГЗ, отнесенный к полной массе образца. Он оказался равным 0,0327 Дж.

Для сопоставления величины обнаруженного теплового эффекта с величиной изменения поверхностной энергии при переходе к полному смачиванию ГЗ была сделана оценка площади поверхности ГЗ, заполненных расплавом висмута. Для этого было предположено, что медные зерна в образце имеют форму кубов (в первом варианте расчета) или икосаэдров (во втором варианте расчета). Геометрический анализ позволил в обоих вариантах с учетом доли смачивания ГЗ (10%) определить площадь поверхности смачивания, которая оказалась равной $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ в первом случае и $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ во втором. Таким образом, величина теплового эффекта отнесенная к единице поверхности ГЗ, смоченных расплавом висмута составляет около $2 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$. Это в тысячи раз превышает возможные значения поверхностных энергий, связанных с ГЗ и границами раздела твердой и жидкой фаз в системе Cu – Bi (значение поверхностной энергии на границах $\text{Cu}_s - \text{Bi}_l$ составляет 0,2 -0,4 Дж/м² [9]). Это свидетельствует, что обнаруженный тепловой эффект не связан с капиллярными процессами по ГЗ.

Можно предположить, что поглощенной при смачивании ГЗ тепло связано с переходом меди в расплав висмута – это тепло растворения. Растворение меди в висмуте по ГЗ стимулируется процессом смачивания. Растворимость меди в жидком висмуте увеличивается с температурой, процесс смачивания «имитирует» повышение температуры вблизи ГЗ и инициирует переход меди в расплав. Все тепло, которое поглотилось бы при растворении меди в висмуте с повышением температуры, регистрируется в узком температурном интервале при переходе к полному смачиванию ГЗ.

Далее была проведена оценка величины теплового эффекта на 1 моль меди, перешедшей в расплав. Определялся объем образовавшихся

зернограничных каналов (толщина слоя висмута в каналах принималась равной 2 мкм) и рассчитывалось количество меди в молях, вытесненное в расплав при смачивании. В результате были получены значения теплового эффекта, равные: 23 кДж/моль (для кубической формы зерен меди) и 21 кДж/моль (для икосаэдрической формы зерен меди). Эти значения имеют тот же порядок величины, что и теплота плавления чистой меди, которая составляет 13 кДж/моль. Полученные «удельные» величины теплового эффекта, как это видно, не очень чувствительны к способу описания зеренной структуры образца. Но они могут претерпеть существенные изменения вследствие влияния двух факторов, которые требуют надежного экспериментального подтверждения. Это значение толщины слоя висмута в зернограничных каналах, которое, как это показывает микроструктурный анализ, может варьироваться для разных каналов и на разных глубинах в широких пределах (от 0,1 до 10 мкм). Кроме того, это значение доли заполнения висмутом всей зернограничной сети образца, часть всех ГЗ смоченных висмутом. Обе эти величины не могут быть определены абсолютно точно, интервал их значений зависит от глубины статистического анализа структуры образцов после проведения термических опытов. Поэтому представленные значения теплового эффекта смачивания ГЗ следует считать ориентировочными, требующими уточнения.

Заключение

В результате проведенных опытов по исследованию полного смачивания ГЗ меди расплавом висмута установлено:

- обнаружен тепловой эффект, связанный с процессом перехода к полному смачиванию ГЗ в меди; это подтверждается проведением параллельного исследования поведения монокристаллической меди в расплаве висмута при нагреве;
- проведена оценка величины теплового эффекта смачивания ГЗ в расчете на моль меди, перешедшей в расплав висмута в процессе образования зернограничных каналов смачивания ГЗ; эта величина составляет 21-23 кДж/моль.

Список литературы

1. *Joseph B., Barbier F., Dagoury G., Aucouturier M.* Scripta Mater Vol. 39, 1998. P. 775.
2. *Joseph B., Barbier F., Aucouturier M.:* Vol. 42, 2000. P. 1151.
3. *Straumal B., Muschik T., Gust W., Predel B.:* Acta metall. mater. Vol. 40, 1992. P. 939.
4. *Yoshino T., Nishihara Y., Karato S.-I.:* Earth and Planetary Science Letters. Vol. 256, 2007. P. 466.

5. *Amouyal Y., Divinski S.V., Estrin Y., Rabkin E.:* Acta Materialia. Vol. 55, 2007. P. 5968.
6. *Novikov A.A., Bokstein B.S., Petelin A.L., Rodin A.O.:* Vol. 133, 2014. P. 113.
7. *Straumal B.B., Polyakov S.A., Bischoff E., Gust W., Baretzky B.:* Acta Mater. Vol. 53, 2005. P. 247.
8. *Massalski T.B.* (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1990.
9. *Missol V.* Phase interface surface energy in metals. M.: Metallurgiya, 1978. P. 176.
- 10.