

На правах рукописи

Сахаров Никита Владимирович

**Экспериментальное и теоретическое исследование
влияния зернограничных дефектов на кинетику роста зерен в
чистой меди**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель: Чувильдеев Владимир Николаевич
доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: Алымов Михаил Иванович
доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, директор

Панфилов Петр Евгеньевич
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики

Ведущая организация: Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», г. Москва

Защита состоится «18» декабря 2024 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (конференц-зал НИФТИ ННГУ).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1442>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.340.01
кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Диссертационное исследование посвящено изучению процесса роста зерен в чистой меди. Рост зерен в металлах изучен во многих теоретических и экспериментальных работах, однако, несмотря на значительный объем выполненных исследований, ясная и непротиворечивая картина, которая с единых позиций описывала бы рост зерен, происходящий как при первичной, так и при собирательной рекристаллизации, в настоящее время отсутствует.

В диссертации предложен единый подход к описанию роста зерен на разных стадиях эволюции микроструктуры деформированного материала. В основе подхода лежит гипотеза о том, что кинетика протекания процесса миграции и механизмы торможения границ определяются, главным образом, особенностями поведения внесенных при деформации зернограницных дефектов в большеугловых границах (БУГ). К этим дефектам относятся дислокации ориентационного несоответствия (ДОН) и продукты их взаимодействия с границами. Такие дефекты прямо определяют кинетику роста зерен при первичной рекристаллизации и оказывают существенное влияние на кинетику роста зерен при собирательной рекристаллизации.

Предложенный в диссертации подход к описанию роста зерен позволил построить ряд моделей, описывающих различные аспекты эволюции зеренной структуры при отжиге. При построении моделей подробно рассматривается поведение зернограницных дефектов в границах зерен и изменение подвижности границ M_b и движущих сил P , к которым приводит взаимодействие дефектов с БУГ. Использование классического уравнения $\dot{d} = M_b \cdot P$, связывающего скорость роста зерен \dot{d} с перечисленными величинами [Л1-Л5], позволяет описать особенности кинетики роста зерен, миграции и торможения границ.

В работе рассматриваются следующие причины изменения подвижности границ зерен, содержащих зернограницные дефекты: изменения, обусловленные различием коэффициентов подвижности бездефектной границы M_b и подвижности дефектов M_{def} , и изменения, обусловленные влиянием зернограницных дефектов на диффузионные характеристики границ.

Детальный анализ поведения дефектов в границах зерен позволил построить модель первичной рекристаллизации, а учет изменения диффузионных свойств границ вследствие их взаимодействия с атомами примесей позволил разработать модель влияния химической чистоты меди на кинетику первичной рекристаллизации.

Третьей моделью, разработанной в диссертации, стала модель влияния двойников отжига на торможение границ зерен в процессе собирательной рекристаллизации. При ее построении были рассмотрены причины возникновения сил торможения со стороны двойников, обусловленные разностью энергии БУГ общего типа и энергии специальной (двойниковой) границы.

Актуальность теоретических моделей, относящихся к описанию эволюции структуры при первичной рекристаллизации, обусловлена тем, что они позволяют по-новому взглянуть на процессы формирования и роста зародышей рекристаллизации и вычислить энергию активации рекристаллизации высокочистых металлов в зависимости от их химической чистоты.

Не менее актуальной задачей является изучение влияния двойников на рост зерен. Анализ экспериментальных работ в этой области показывает, что ряд закономерностей, обнаруженных в экспериментальных исследованиях [Л6-Л13], требует объяснений. Теоретическая модель, построенная при выполнении диссертационного исследования, позволила объяснить эти результаты.

Говоря о методиках исследования двойников отжига, важно отметить, что экспериментальное изучение их влияния на рост зерен до недавнего времени сдерживалось методическими сложностями: в распоряжении исследователей не было способа идентификации двойниковых (специальных) границ, который позволял бы получать точные и статистически достоверные данные об ансамблях двойниковых границ и характеристиках двойников отжига. Такая методика – методика дифракции отраженных электронов (EBSD) – появилась сравнительно недавно, и ее развитие является весьма актуальным. Экспериментальные данные, полученные с ее помощью и накопленные к настоящему времени, пока не получили должного теоретического подкрепления; большая часть теоретических работ в данной области посвящена моделированию процесса возникновения двойников отжига, но не анализу их влияния на рост зерен.

Важно также отметить, что методика EBSD, широко используемая при изучении двойников, применяется не вполне эффективно. В большинстве экспериментальных работ в качестве основного структурного параметра, характеризующего двойники, используют относительную долю двойниковых границ L . Это связано с тем, что для обработки EBSD-данных чаще всего используется стандартное программное обеспечение (ПО), функционал которого (в том числе, в части анализа характеристик двойников) существенно ограничен. Это не позволяет в полной мере раскрыть все возможности методики, которые появляются при использовании специализированного ПО для пост-обработки EBSD-данных. Именно

такое программное обеспечение было использовано в настоящем диссертационном исследовании.

Цели и задачи работы

Целью работы является разработка нового подхода к описанию процесса роста зерен в высокочистой меди. Разрабатываемый метод описания роста зерен основывается на гипотезе о том, что кинетика процесса определяется особенностями поведения зернограничных дефектов в границах зерен.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Теоретический анализ и экспериментальное исследование эволюции зеренной структуры при первичной рекристаллизации в чистой меди с небольшими добавками примесей. Исследование влияния концентрации примесей на диффузионные свойства границ зерен и кинетику рекристаллизации.

2. Теоретический анализ и экспериментальное исследование влияния объемной доли и размера двойников отжига на рост зерен в чистой меди в процессе собирательной рекристаллизации. Построение физической модели влияния двойников отжига на рост зерен.

Научная новизна работы

1. Построена физическая модель первичной рекристаллизации материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации; в модели показано, что процесс формирования зародышей рекристаллизации в чистой меди полностью завершается на стадии предварительной деформации.

2. Построена модель, позволяющая определить зависимость энергии активации первичной рекристаллизации чистых металлов от объемной концентрации металлических примесей.

3. Построена модель, описывающая влияние двойников отжига на рост зерен в процессе собирательной рекристаллизации. Разработанная модель объясняет торможение роста зерен двойниковыми границами и позволяет рассчитать величину силы торможения в зависимости от объемной доли и размеров двойников отжига.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана методика вычисления среднего размера и объемной доли двойников отжига из результатов EBSD-исследований. Методика, реализованная в виде скрипта в среде MATLAB, является универсальной и может быть использована для анализа EBSD-данных любых материалов, содержащих двойники отжига.

2. Разработаны модели, описывающие эволюцию зеренной структуры в чистых металлах. Предложенные модели позволяют:

- вычислять объемную долю рекристаллизованного материала в зависимости от температуры и времени отжига;
- рассчитывать изменение энергии активации первичной рекристаллизации при изменении концентрации примесей в материале;
- вычислять величину силы торможения границ зерен, обусловленной наличием двойников отжига, в зависимости от их объемной доли и среднего размера.

3. Результаты, полученные в диссертационном исследовании, использованы при выполнении работ в рамках хозяйственных договоров НИФТИ ННГУ с промышленными предприятиями.

Методология и методы исследований

Диссертационное исследование базируется на традиционных и современных подходах физики металлов. В работе широко использованы понятия теории дефектов, методы и подходы, развитые в теории неравновесных границ зерен [Л14]. Для решения задач, поставленных в исследовании, был пересмотрен традиционный подход к изучению первичной рекристаллизации и, в частности, переопределено понятие зародыша рекристаллизации.

Основной экспериментальной методикой, использованной при проведении исследования, является методика EBSD. Первичные EBSD-данные получены с применением детектора картин дифракции отраженных электронов Nordlys 2, интегрированного в колонну сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 2. Пост-обработка EBSD-данных выполнена с использованием программы MTEX версии 5.8.1 [Л15], работающей в среде MATLAB версии R2020b.

Степень достоверности результатов

Результаты, полученные в диссертации, достоверны. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, результатами их сравнения с экспериментальными данными, полученными другими авторами, а также адекватностью их интерпретации, не противоречащей современным представлениям о процессе роста зерен. Достоверность теоретических результатов подтверждается удовлетворительным совпадением результатов расчетов, выполненных в рамках предложенных моделей, и результатов экспериментов. Достоверность полученных результатов в целом подтверждается научными статьями, содержащими их описание и опубликованными в высокорейтинговых журналах.

Личный вклад соискателя

Планирование экспериментальных исследований осуществлено соискателем самостоятельно, экспериментальные исследования образцов с применением методики

EBSD также проведены соискателем самостоятельно. Вышесказанное относится как к получению первичных EBSD-данных (съемке образцов), так и к их пост-обработке с использованием специального программного обеспечения. Алгоритмы анализа EBSD-данных разработаны соискателем самостоятельно, то же относится и к реализации разработанных алгоритмов в среде MATLAB.

Разработка теоретических моделей, описанных в работе, выполнена соискателем совместно с научным руководителем. Теоретические расчеты и сопоставление их результатов с экспериментом проведено соискателем самостоятельно.

Экспериментальные образцы изготовлены сотрудниками НИФТИ ННГУ: В.И. Копыловым, Д.Н. Котковым и Ю.Г. Лопатиным. Пробоподготовка образцов для структурных исследований выполнена, в основном, А.В. Пискуновым.

Положения, выносимые на защиту

1. Модель первичной рекристаллизации. Анализ кинетики первичной рекристаллизации в рамках предложенной модели показал, что в процессе отжига чистой меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации, формирования зародышей рекристаллизации не происходит; зародыши рекристаллизации формируются исключительно на стадии предварительной деформации. *Временная* зависимость объемной доли рекристаллизованного материала описывается уравнением Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова с коэффициентом $n = 1$ и величиной энергии активации, равной энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен.

2. Модель влияния примесей на первичную рекристаллизацию. В модели показано, что в чистых металлах с небольшой концентрацией примесей величина энергии активации первичной рекристаллизации определяется характером изменения свободного объема границ при «заметании» атомов примесей в процессе миграции.

3. Модель влияния двойников отжига на рост зерен, в которой показано, что в чистой меди основной причиной торможения границ зерен в процессе собирательной рекристаллизации являются двойники отжига, примыкающие к границам зерен.

Соответствие диссертации паспорту специальности ВАК

Цели диссертационного исследования, решенные задачи и полученные результаты соответствуют п.1 и п.6 паспорта специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано четыре статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК, системы цитирования РИНЦ и Scopus (две – в журнале «Физика металлов и

металловедение», одна – в англоязычной версии журнала «Физика металлов и металловедение» и одна – в журнале «Материаловедение»).

Результаты исследования также отражены в тезисах докладов на международных конференциях, таких как 53-я Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, 2012 г.), VII Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Беларусь, Минск, 2012 г.), VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2012), посвященная 110-летию со дня рождения академика Г.В.Курдюмова (Черноголовка, 2012 г.), XIII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2014 г.), VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» и Первая Всероссийская молодежная школа «Структура и свойства перспективных материалов» (Черноголовка, 2014 г.), XIII Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии» (Казань, 21-25 сентября 2015 г.), XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024» (Санкт-Петербург, 2024 г.) и IX Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2024 г.).

Структура и объем работы

Работа состоит из Введения, 6-ти глав, Заключения и 3-х приложений. Она изложена на 132-х страницах, содержит 41 рисунок, 19 таблиц и список литературных источников из 105-ти наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В главе 1 описаны результаты литературного обзора, тематика которого соответствует задачам, поставленным в диссертационном исследовании. Проведенный обзор состоит из трех частей. В первой части литературного обзора проанализированы работы, посвященные изучению первичной рекристаллизации. Во второй рассмотрены статьи, авторы которых исследовали влияние примесей на первичную рекристаллизацию. Третья часть обзора относится к изучению влияния двойников отжига на процесс роста зерен в чистых металлах.

Обобщение результатов работ [Л16-Л23], посвященных изучению первичной рекристаллизации, позволило сделать вывод, что при использовании уравнения Аврами значения энергии активации рекристаллизации в большинстве случаев оказываются несопоставимыми с характерными значениями диффузионных параметров металлов: слишком высокими по сравнению с энергией активации зернограничной диффузии ($\approx 10 kT_m$) и слишком низкими по сравнению с энергией активации объемной диффузии ($\approx 20 kT_m$). Таким образом, физический смысл параметра Q , входящего в уравнение Аврами, остается неясным. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении параметра n , который в работах [Л16-Л23] принимает значения от 0,32 до 4,8. Отсутствие ясной физической интерпретации значений Q и n , получаемых при использовании уравнения Аврами, не позволяет установить механизмы роста зерен (зародышей) в процессе первичной рекристаллизации.

В п.1.2 диссертации представлены результаты анализа статей, относящихся к исследованию влияния химической чистоты материала (объемной концентрации примесей) на кинетику первичной рекристаллизации. Результаты литературного обзора показали, что, несмотря на обширные экспериментальные исследования, строгие количественные зависимости, которые связывали бы концентрацию примесей с температурой начала рекристаллизации и/или энергией активации процесса, не были найдены. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении количественной физической модели, которая позволяла бы установить взаимосвязь кинетики первичной рекристаллизации и роста зерен с химической чистотой металла.

Результаты анализа работ, посвященных исследованию влияния двойников отжига на рост зерен, представлены в п.1.3 диссертации. Их обобщение позволило сделать вывод, что вопрос влияния двойников отжига на рост зерен в высокочистых металлах почти не

изучен. Подробный анализ двух работ, авторы которых изучали рост зерен в высокочистой меди и никеле высокой чистоты, позволил выявить следующие особенности эволюции структуры и влияния двойников отжига на кинетику роста зерен:

– отжиг высокочистых меди и никеля при температурах $0,57 \cdot T_m$ и $0,36 \cdot T_m$, соответственно, приводит к формированию микроструктуры с высокой долей двойниковых границ, составляющей приблизительно 30% от общей протяженности БУГ;

– отжиг высокочистых материалов с высокой долей двойниковых границ приводит к незначительному росту зерен (с 40 до 125 мкм в меди и с 30 до 45 мкм в никеле), что указывает на торможение границ двойниками;

– рост зерен при температурах выше $0,57 \cdot T_m$ и $0,36 \cdot T_m$ (для высокочистых меди и никеля, соответственно) сопровождается интенсивным снижением доли двойниковых границ.

В п.1.4 диссертации кратко изложены основы теории неравновесных границ зерен [Л14], методы и подходы которой широко используются в диссертационном исследовании. Показано, что основным параметром, характеризующим диффузионные характеристики границ зерен, является их относительный свободный объем α . Значение энергии активации зернограничной диффузии связано с величиной относительного свободного объема уравнением

$$Q_b^* = Q_L + W_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) + W_2 \left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha}} - 1 \right), \quad (1)$$

где W_1 и W_2 – коэффициенты, которые вычисляются из термодинамических характеристик материала, Q_L – энергия активации диффузии в расплаве, α^* – критическое значение относительного свободного объема ($\alpha^* = 0,5$). Коэффициент диффузии D_b^* и предэкспоненциальный множитель D_{b0}^* также могут быть выражены через α .

В [Л14] показано, что изменение диффузионных характеристик границ удобно анализировать «на языке» свободного объема. Такой подход оказывается особенно эффективным в тех случаях, когда изучаемый макроскопический процесс (возврат, рекристаллизация, рост зерен, ползучесть, сверхпластичность) контролируется взаимодействием дефектов структуры (вакансий, примесных атомов, дислокаций) с границами зерен. Результатом такого взаимодействия может быть увеличение или снижение относительного свободного объема.

Таким образом, задача определения кинетики макроскопического процесса, контролируемого зернограничной диффузией, сводится к анализу интенсивности потоков дефектов, «приходящих» на границу, и анализу изменений диффузионных свойств границ. В этом случае величина α , входящая в уравнение (1), заменяется на $\alpha + \Delta\alpha$; знак $\Delta\alpha$ может

быть положительным или отрицательным (в зависимости от того, уменьшается или увеличивается α при попадании дефектов в границу).

В главе 2 подробно проанализированы методики структурных исследований, используемых для определения объемной доли рекристаллизованного материала, вычисления среднего размера зерен в разнотельных структурах и определения основных характеристик двойников отжига. Показано, что традиционные методы изучения структуры, такие как оптическая и растровая электронная микроскопия имеют существенные ограничения. Как показано во второй главе диссертации, для получения наиболее точных и достоверных результатов измерений перечисленных структурных характеристик целесообразно применять методику дифракции отраженных электронов (EBSD) в комбинации с современными способами пост-обработки EBSD-данных.

Во второй главе подробно описаны объекты экспериментального исследования и использованные в работе методики. Исследования проводили на образцах, вырезанных из дисков меди чистотой 99,9995%, 99,995% и 99,99% (5N5, 4N5 и 4N, соответственно). Диски получали сферодвижной штамповкой заготовок, вырезанных из медных прутков производства Luvata (Финляндия). Геометрические размеры всех заготовок были одинаковыми (диаметр – 60 мм, высота – 100 мм). Штамповку заготовок осуществляли при комнатной температуре, степень деформации всех дисков была одинакова и составляла 70%.

Химический состав примесей в исходных материалах определяли методом ICP-спектрометрии. выборочные результаты химического анализа приведены в табл. 1. Анализ значений, представленных в таблице, показал, что к основным примесям, обнаруженным в меди, относятся серебро, хром, железо, магний и никель. Массовая доля указанных примесей зависела от чистоты материала и составляла от 10^{-8} до 10^{-5} . Содержание других элементов оказалось ниже предела обнаружения.

Таблица 1 – Основные металлические примеси, обнаруженные в меди 5N5, 4N5 и 4N

Элемент	Концентрация элемента в относительных долях		
	Медь 5N5	Медь 4N5	Медь 4N
Ag	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
Fe	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
Mg	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Ni	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$

Образцы для структурных исследований вырезали из «полосы», проходящей через диаметр диска. Пробоподготовку шлифов осуществляли посредством их механической

полировки на алмазных пастах с постепенным уменьшением размера частиц абразива. На заключительной стадии пробоподготовки образцов осуществляли их электролитическую полировку в спиртовом растворе ортофосфорной кислоты.

Первичную рекристаллизацию изучали на образцах меди 5N5, 4N5 и 4N. Отжиг экспериментальных образцов проводили в селитре в интервале температур от 140 до 260 °С. Анализ влияния двойников на рост зерен при собирательной рекристаллизации выполняли на образцах, вырезанных из дисков меди 4N5 и 4N. Отжиг образцов проводили в интервале температур от 260 до 700 °С. При температурах менее 450 °С отжиг проводили в селитре, при более высоких температурах – на воздухе. Время термообработки всех образцов составляло 30 минут.

Для исследования шлифов применяли методики оптической, растровой электронной микроскопии и методику EBSD, реализованную в виде аналитической приставки к РЭМ Tescan Vega 2.

EBSD-данные анализировали с применением пакета программ MTEX [Л15] версии 5.8.1. После импорта данных проводили реконструкцию зеренной структуры, полагая зернами области, разориентированные на углы не менее 15°.

При изучении первичной рекристаллизации вычисляли разброс угла разориентировки внутри каждого зерна β_{GOS} и в зависимости от вычисленного значения относили зерна к рекристаллизованным или деформированным. Зерна с $\beta_{GOS} < 5^\circ$ считали рекристаллизованными, зерна с $\beta_{GOS} \geq 5^\circ$ – деформированными. После «сортировки» зерен описанным способом определяли суммарную площадь рекристаллизованных и деформированных зерен и объемную долю рекристаллизованного материала f_v .

При проведении исследования влияния двойников отжига на рост зерен EBSD-данные обрабатывали следующим образом. Сначала реконструировали зеренную структуру, затем по значению угла разориентировки определяли двойниковые границы зерен. К двойниковым относили границы с углом разориентировки, равным $60^\circ \pm 5^\circ$. После этого области, разделенные двойниковыми границами, объединяли в одно зерно и, используя специально разработанный алгоритм, находили двойники отжига, примыкающие к границам зерен, затем определяли их объемную долю f_{tw} и средний размер l_{tw} .

Для вычисления среднего размера зерен использовали формулу

$$d_{cp} = \sum_{i=1}^n d_i \cdot f_i, \quad (2)$$

где d_i – середина i -ого интервала на гистограмме распределения зерен по размерам, f_i – доля зерен, принадлежащих данному интервалу. В качестве параметра, характеризующего размер зерна, использовали значение диаметра круга эквивалентной площади.

В главе 3 приведены результаты экспериментальных исследований.

Параграф 3.1 диссертации посвящен описанию результатов изучения первичной рекристаллизации в меди 5N5, 4N5 и 4N. Экспериментальные графики температурных зависимостей объемной доли рекристаллизованного материала f_v от температуры отжига T представлены на рис. 1. Сравнение графиков показало, что в меди 5N5 первичная рекристаллизация заканчивается при температуре отжига 200 °С, в образцах меди 4N5 и 4N – при температурах 240 °С и 260 °С, соответственно.

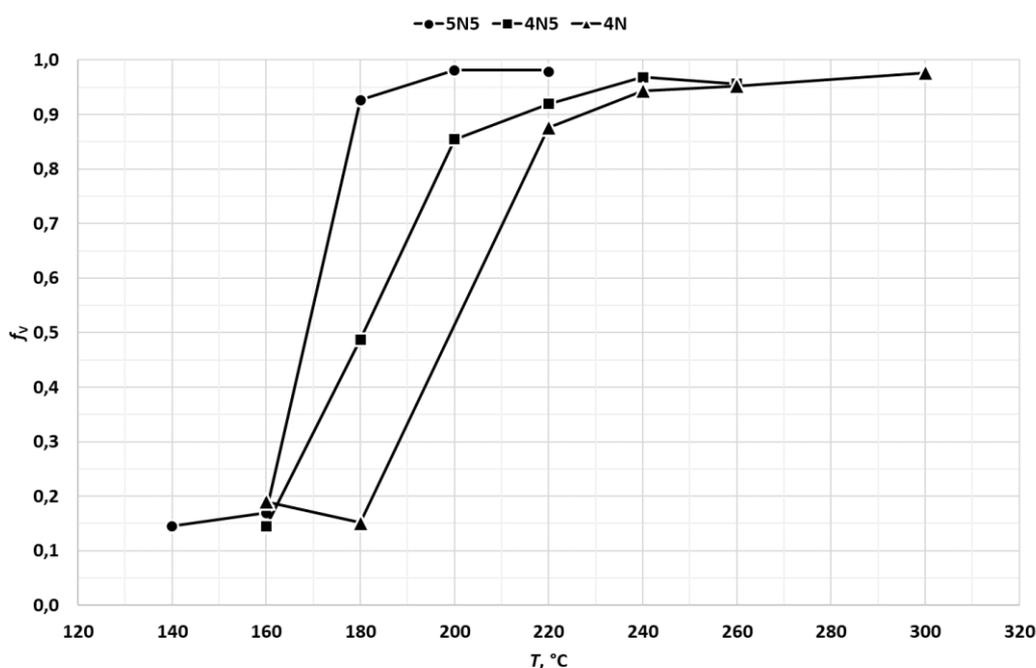


Рисунок 1 – Температурные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала

Результаты EBSD-анализа зеренной структуры образцов показали, что к моменту окончания первичной рекристаллизации в меди разной степени чистоты формируется разная зеренная структура. Так, в меди 4N5 и 4N наблюдается однородная микроструктура, средний размер зерен в которой составляет ≈ 20 мкм.

Структура, наблюдаемая в образцах меди 5N5, отличается от описанной выше. Для нее характерно бимодальное распределение зерен по размерам с объемной долей крупных зерен (порядка 100 мкм) приблизительно равной доле мелких зерен (порядка 10 мкм). Средний размер зерен в меди 5N5 составил 50,0 мкм.

Во всех исследованных материалах по завершении первичной рекристаллизации сформирована зеренная структура с высокой долей специальных (двойниковых) границ и двойников отжига, примыкающих к границам зерен.

В п.3.2 диссертации представлены результаты изучения роста зерен при собирательной рекристаллизации в меди 4N5 и 4N. На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные зависимости среднего размера зерен d , объемной доли f_{tw} и размера l_{tw}

двойников от температуры отжига. На представленных графиках были выделены две стадии эволюции микроструктуры. На первой стадии (до температур менее 500 °С включительно) средний размер зерен в исследованных материалах практически не менялся. На второй стадии, которая начиналась при более высоких температурах, наблюдался интенсивный рост зерен.

Анализ гистограмм распределения и EBSD-карт, относящихся к исследованным образцам, показал, что в образцах меди 4N5 и 4N, отожженных при температуре ниже 500 °С, сформировалась однородная зеренная микроструктура. Отжиг при более высоких температурах приводит к формированию в меди неоднородной микроструктуры, содержащей области крупнозернистого материала. Изображения типичных микроструктур, соответствующих разным стадиям роста зерен, представлены на рис. 4.

Как видно на рис. 2, на температурных зависимостях доли двойников отжига наблюдались две стадии: слабый рост f_{tw} при $T \leq 500$ °С и монотонное снижение f_{tw} при больших температурах. В меди 4N5 объемная доля двойников снижалась более интенсивно, чем в меди 4N.

Температурные зависимости среднего размера l_{tw} двойников, представленные на рис. 3, также двухстадийные: плато при $T \leq 500$ °С сменялось ростом при температурах 600 и 700 °С.

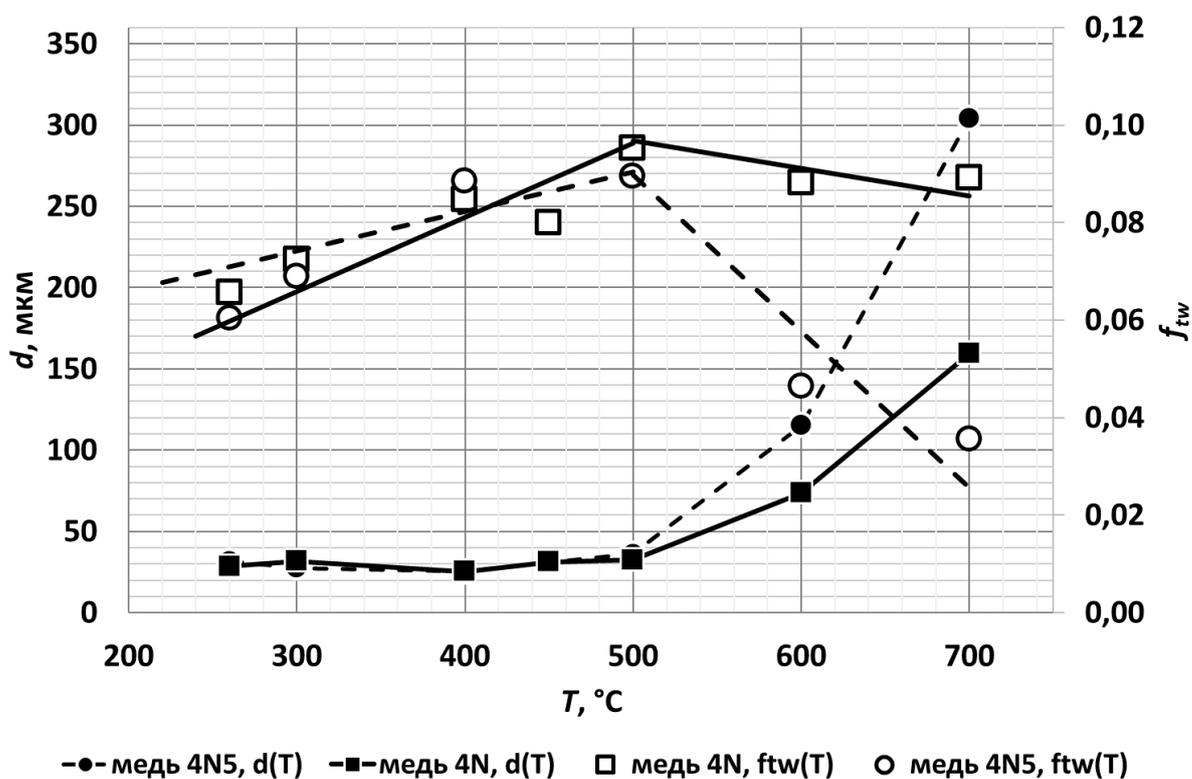


Рисунок 2 – Температурные зависимости среднего размера зерен d и доли двойников отжига f_{tw} в меди 4N и 4N5

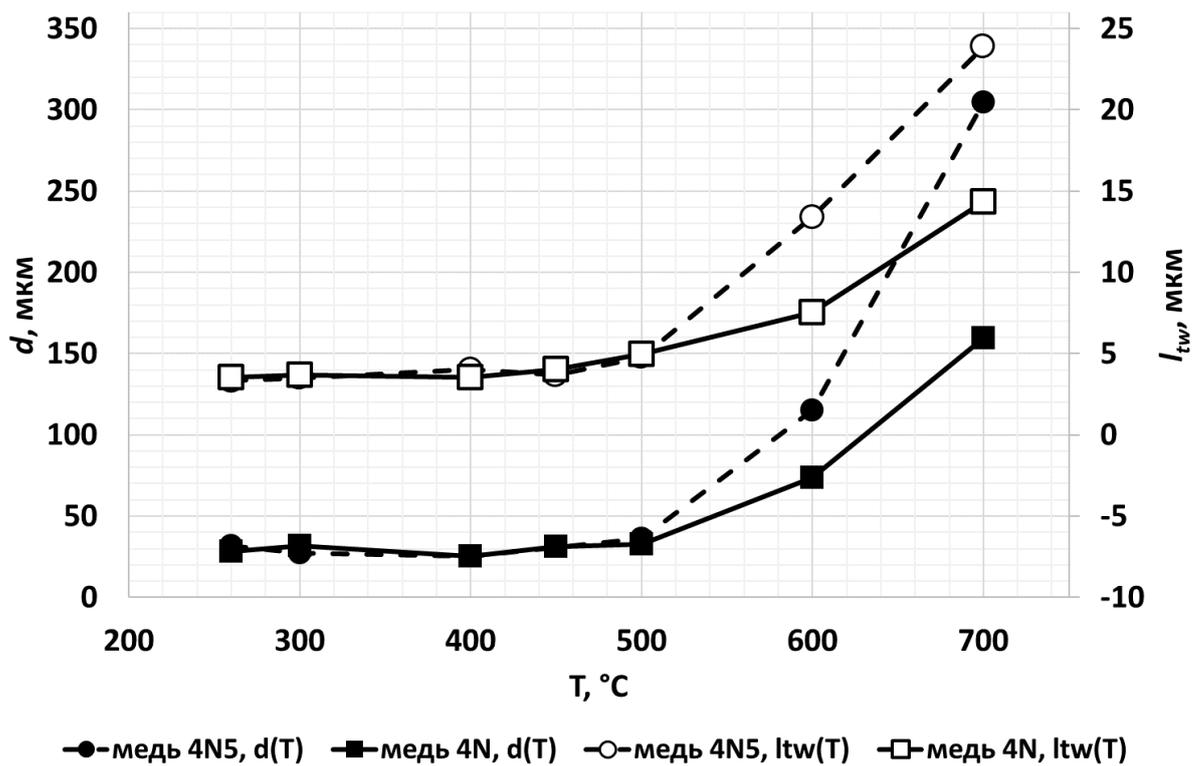


Рисунок 3 – Температурные зависимости среднего размера зерен d и среднего размера двойников отжига l_{tw} в меди 4N и 4N5

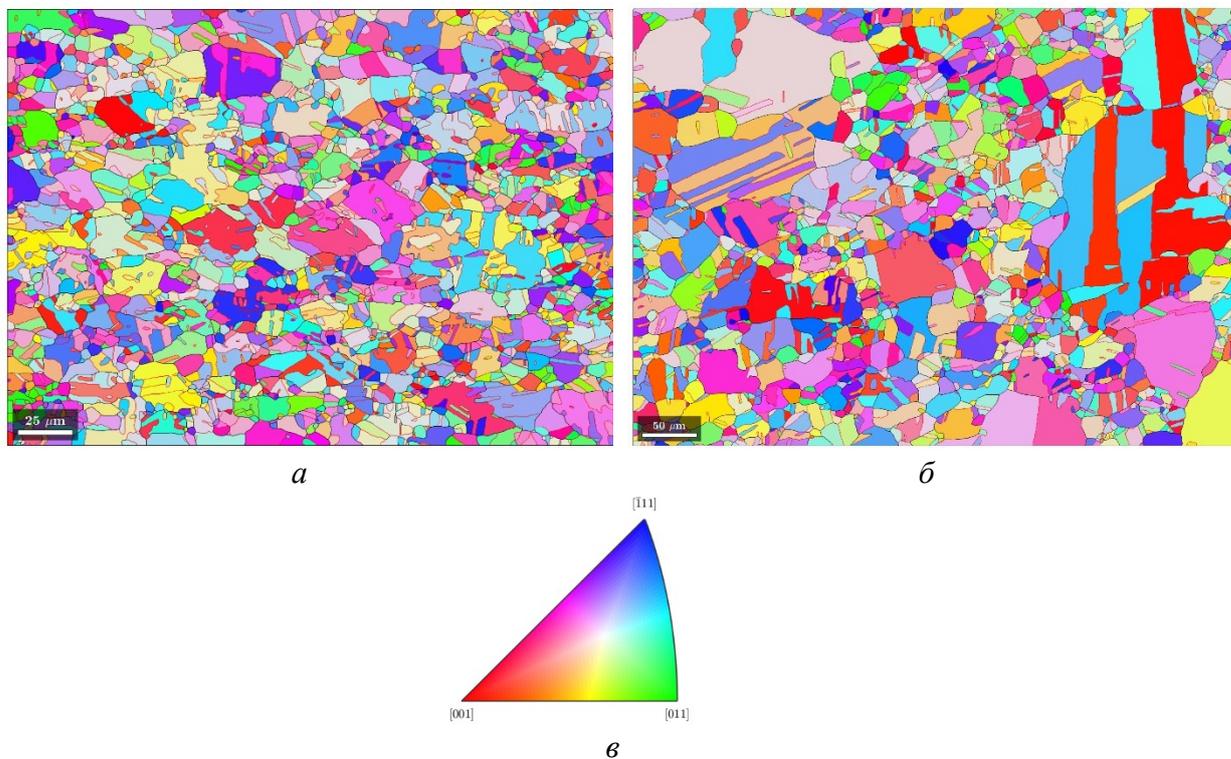


Рисунок 4 – Типичные EBSD-карты образцов, отожженных при температурах ниже (а) и выше (б) 500 °C. На рисунке (а) – медь чистотой 4N, отожженная при 300 °C, на рисунке (б) – при 600 °C. Карты построены в цветах обратной полюсной фигуры вдоль оси Z (нормали к плоскости шлифа). Цветовой треугольник приведен на рисунке (в)

Во всех материалах падение доли двойников и увеличение их размеров происходило при температурах, соответствующих температурам интенсивного роста зерен. При этом во всех образцах, отожженных при температуре выше 500 °С, внутри крупных зерен наблюдались мелкие. Размер мелких зерен сопоставим с размером двойниковых фрагментов, наблюдаемых в материалах, которые были отожжены при температуре 500 °С и ниже (см. рис. 5); морфология мелких зерен (их форма) близка к морфологии двойников отжига.

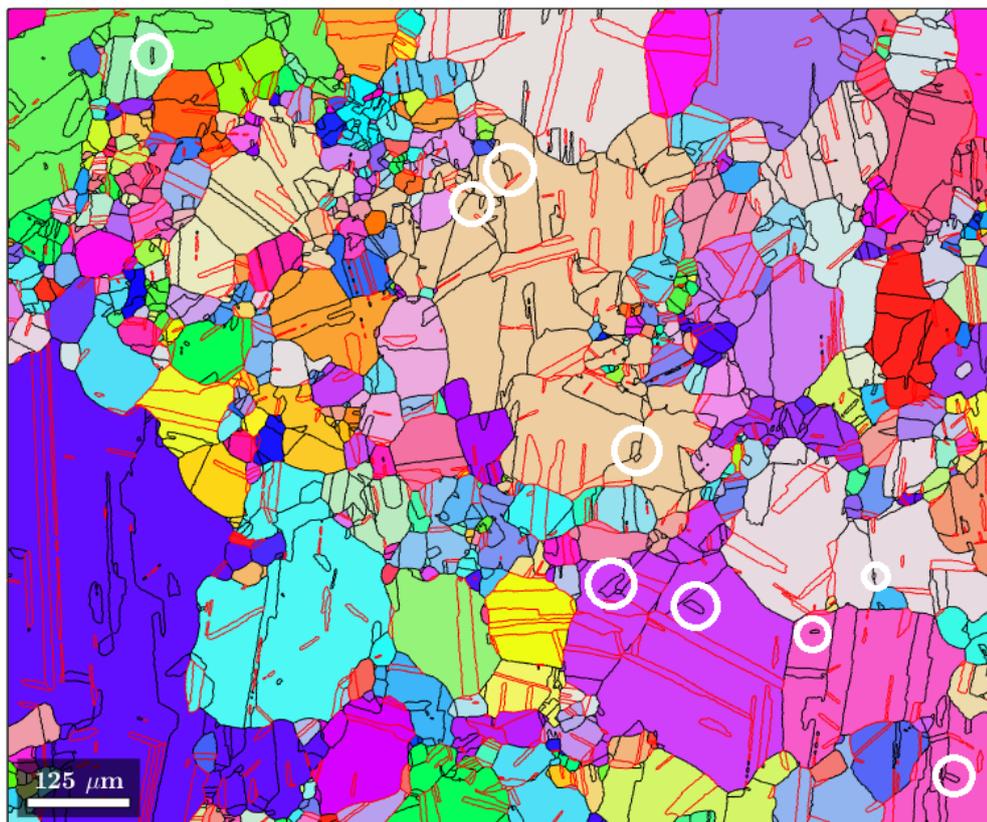


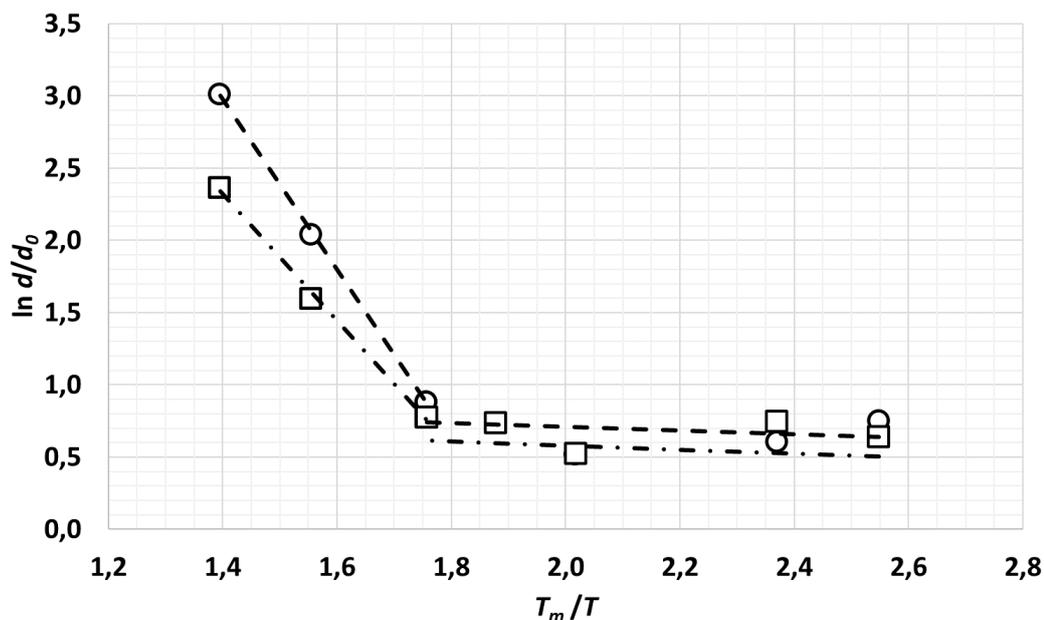
Рисунок 5 – EBSD-карта образца меди 4N, отожженного при 700 °С. Красными линиями обозначены границы двойников, черными – обычные БУГ. Обведены БУГ, оставшиеся внутри крупных зерен по окончании процесса интенсивной миграции границ зёрен. Карта построена в цветах обратной полюсной фигуры вдоль оси Z (нормали к плоскости шлифа). Цветовой треугольник приведен на рисунке 4 (в)

Для анализа кинетики роста зерен при собирательной рекристаллизации была степенная зависимость вида $d^N \sim t$ была линеаризована в координатах $\ln(d/d_0) - T_m/T$. Несложно показать, что применение такого способа обработки экспериментальных данных позволяет определить величину Q_b/N при $d/d_0 \gg 1$ (см. уравнения (3) и (4)).

$$d^N - d_0^N = M_b \gamma_b t = \frac{D_{b0}^* \delta \cdot b \cdot \exp(-Q_b/kT)}{kT} \gamma_b t \quad (3)$$

$$\ln \frac{d}{d_0} = -\frac{1}{N} \cdot \frac{Q_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} + C \quad (4)$$

Линеаризованные зависимости $\ln(d/d_0) - T_m/T$ приведены на рис. 6.



○ медь 4N5 □ медь 4N

Рисунок 6 – Экспериментальные зависимости $\ln d - (T_m/T)$ для меди разной степени чистоты. Линейные аппроксиманты зависимостей, построенных для меди 4N5 и 4N, показаны пунктирной и штрих-пунктирной линией, соответственно

На графиках, представленных на рис. 6, четко проявились две стадии эволюции микроструктуры, описанные выше. Значения Q_b / N , относящиеся ко второй стадии эволюции структуры (при $T \geq 500$ °С, $T/T_m \leq 1,76$), составили 4,4 и 5,9 kT_m для меди 4N и 4N5, соответственно. Учитывая, что типичные значения энергии активации диффузии по равновесным границам составляют ≈ 10 kT_m [Л14], можно сделать вывод, что экспериментальные значения N , относящиеся ко второй стадии роста зерен, близки к двум.

Значения Q_b / N , относящиеся к начальной стадии эволюции структуры, составили 0,14 и 0,16 kT_m для меди 4N и 4N5, соответственно. Результаты вычисления значений N , характеризующих начальную стадию эволюции микроструктуры, дали значения $N > 10$, не имеющие физического смысла. Последнее указывает на то, что при $T \leq 500$ °С наблюдался существенно более медленный рост зерен, чем в случае классической собирательной рекристаллизации (при $N = 2$). Иначе говоря, миграция границ при $T \leq 500$ °С проходила в условиях действия силы торможения роста зерен.

В тексте диссертации были подробно проанализированы возможные причины возникновения силы торможения границ зерен в образцах высокочистой меди, исследованных в настоящей работе. Было показано, что тормозящая сила не может быть обусловлена влиянием атомов примесей. Это позволило предположить, что основной причиной замедления роста зерен являлись двойники.

В случае действия тормозящей силы классическое уравнение $\frac{\partial d}{\partial t} = M_b \cdot \frac{\gamma_b}{d}$, связывающее скорость роста зерен и движущую силу, принимает вид $\frac{\partial d}{\partial t} = M_b \cdot \left(\frac{\gamma_b}{d} - F_{\text{торм}}\right)$. Его решение записывается в следующем виде:

$$\frac{\gamma_b d}{F_{\text{торм}}} + \frac{\gamma_b^2}{F_{\text{торм}}^2} \cdot \ln\left(\frac{b^2}{kT_m} \cdot (\gamma_b - d \cdot F_{\text{торм}})\right) - \frac{\gamma_b d_0}{F_{\text{торм}}} - \frac{\gamma_b^2}{F_{\text{торм}}^2} \cdot \ln\left(\frac{b^2}{kT_m} \cdot (\gamma_b - d_0 \cdot F_{\text{торм}})\right) = D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \frac{\gamma_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{Q_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T}\right). \quad (5)$$

Уравнение (5) было использовано для вычисления экспериментальных значений силы торможения границ. Для этого в него подставляли экспериментальные значения d и T , величину начального размера зерен d_0 ($d_0 = 24$ мкм и $d_0 = 19$ мкм для 4N5 и 4N, соответственно), константы материала, а также значение $Q_b^* = 7,0 \cdot kT_m$, соответствующее энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен. Результаты вычисления экспериментальных значений силы торможения $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Экспериментальные значения силы торможения границ $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ в единицах γ_b/d_0

$T, ^\circ\text{C}$	Материал		$T, ^\circ\text{C}$	Материал	
	4N5	4N		4N5	4N
260	0,62±0,10	0,56±0,10	500	0,66±0,10	0,58±0,10
300	0,87±0,10	0,59±0,10	600	0,21±0,10	0,26±0,10
400	0,95±0,10	0,75±0,10	700	0,08±0,10	0,12±0,10
450	–	0,61±0,10			

Анализ значений, приведенных в таблице, показал, что значения силы торможения границ, относящиеся к образцам, которые отожжены при $T \leq 500$ °C, находятся в диапазоне от 0,62 γ_b/d_0 до 0,95 γ_b/d_0 для меди 4N5 и от 0,53 γ_b/d_0 до 0,75 γ_b/d_0 для меди 4N. При температурах отжига 600 и 700 °C сила торможения со стороны двойников существенно снизилась: максимальное значение $F_{\text{торм}}$ составило 0,21 γ_b/d_0 и 0,26 γ_b/d_0 для материала чистотой 4N5 и 4N, соответственно. Значения температур, соответствующие пониженным величинам тормозящей силы, совпали с температурами интенсивного роста зерен. Как было сказано выше, важнейшим экспериментальным результатом, является то, что внутри крупных зерен, сформированных при температурах отжига 600 и 700 °C, наблюдались мелкие зерна, размер и форма которых близки к размеру и форме исходных двойников (см. рис. 5).

В главе 4 представлено подробное описание модели первичной рекристаллизации, предложенной в диссертации. Модель, описывающая кинетику рекристаллизации, приведена в п.4.1, сопоставление результатов моделирования с экспериментом представлено в п.4.2.

В предложенной модели зародыши рекристаллизации определяются как свободные от дефектов участки материала, окруженные большеугловыми границами с распределенными в них дефектами. Предполагается, что процесс формирования зародышей рекристаллизации заканчивается с окончанием процесса предварительной деформации. Характер протекания первичной рекристаллизации и роста зерен (зародышей) определяется кинетикой эволюции дефектов в их границах.

Известно, что в процессе предварительной деформации металла решеточные дислокации активно взаимодействуют с большеугловыми границами, что приводит к перестройке структуры границ. В результате взаимодействия решеточных дислокаций с границами в последних формируются дефекты трех типов: дислокации ориентационного несоответствия (ДОН), тангенциальные и нормальные компоненты продуктов делокализации ДОН. Образование перечисленных дефектов приводит к изменению характеристик границ. Увеличение плотности ДОН и тангенциальных компонент продуктов их делокализации приводит к изменению диффузионных свойств границ зерен, увеличение плотности нормальных компонент – к возникновению дополнительной разориентировки. Возникновение дополнительной разориентировки на границах зерен можно описать как образование на границе дисклинационного диполя мощностью ω .

Наличие дефектов, распределенных в границах зародышей, приводит к тому, что значение коэффициента подвижности границ с дефектами отличается от значения коэффициента подвижности бездефектных границ. Подвижность границ, не содержащих дефектов, вычисляется по формуле (обозначения величин, входящих в выражения (6)-(24), и их численные значения приведены в табл. 3):

$$M_b = A_b \frac{D_b^* \delta b}{kT}, \quad (6)$$

. Сравнение значений коэффициентов подвижности дефектов различных типов показывает, что подвижность бездефектной границы M_b существенно выше подвижности дефектов. Это означает, что распределённые в границах дефекты «удерживают» их, не давая границам мигрировать. Таким образом, условием начала движения границы является равенство коэффициента подвижности самого «медленного» из дефектов коэффициенту подвижности бездефектной границы. Расчеты показывают, что наименьшим коэффициентом подвижности характеризуются дисклинационные диполи. Значение их коэффициента подвижности M_ω вычисляется по формуле:

$$M_\omega = A_\omega \frac{D_b^* \delta b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \frac{1}{\omega^2} \quad (7)$$

Таблица 3 – Наименования величин, использованных в расчетах, и их численные значения

Обозначение	Наименование	Характерное численное значение
A_b, A_ω, A_p	Численные коэффициенты	10
b	Вектор Бюргерса	$2,56 \cdot 10^{-10}$ м
d^*	Масштаб массопереноса, на котором суммарный заряд дисклинационных диполей равен нулю	0,3 мкм
d_0	Средний размер зародышей рекристаллизации	0,1 мкм
D_b^*	Коэффициент диффузии по неравновесным границам зерен	$5 \cdot 10^{-13} - 5 \cdot 10^{-11}$ см ² /с
D_{b0}^*	Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен	$9,8 \cdot 10^{-2}$ см ² /с
G	Модуль сдвига	42 ГПа
k	Постоянная Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
M_b	Подвижность бездефектной границы	10^{-8} см ³ ·Н ⁻¹ ·с ⁻¹
M_ω	Подвижность дисклинационного диполя	10^{-12} см ³ ·Н ⁻¹ ·с ⁻¹
Q_b^*	Энергия активации диффузии по неравновесным границам	6-8,5 kT_m
Q_L	Энергия активации диффузии в расплаве	3,6 kT_m
R	Универсальная газовая постоянная	8,3
t_3	Характерное время снижения мощности дисклинационного диполя	10^3 с
T_m	Температура плавления	1357 К
W_1	Параметры в уравнении для расчета Q_b^* , зависящие от термодинамических свойств материала	6,75 kT_m
W_2		16,5 kT_m
α	Относительный свободный объем границ зерен	0,35-0,4
α^*	Пороговое значение свободного объема границ зерен	0,5
$\Delta\alpha$	Изменение свободного объема границ при попадании в них дефектов	0,01-0,1
δ	Ширина границ зерен	$5 \cdot 10^{-8}$ см
γ_b	Свободная энергия границ зерен	0,55 Дж/м ²
ρ	Плотность решеточных дислокаций	10^{12} см ⁻²
ω	Мощность дисклинационного диполя	$10^{-2} - 10^{-1}$
ω_0	Начальное значение мощности дисклинационного диполя	10^{-1}
Ω	Атомный объем	$1,18 \cdot 10^{-29}$ м ³
$G\Omega/kT_m$	—	26,5

Критическое значение $\omega_{кр}$, при котором подвижность дисклинационных диполей станет равна подвижности бездефектной границы, можно вычислить, приравняв M_b к M_ω . Решение уравнения даст простое выражение для $\omega_{кр}$:

$$\omega_{кр} = b/d. \quad (8)$$

Таким образом, согласно предложенной модели, границы зародыша начнут двигаться с заметной скоростью лишь в тот момент, когда подвижность дисклинационных диполей M_ω станет сопоставима с подвижностью бездефектной границы M_b . Увеличение коэффициента подвижности дисклинационных диполей происходит вследствие протекания

процессов возврата, приводящих к снижению ω . Согласно [Л14], кинетика изменения ω при отжиге описывается уравнением:

$$\omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{t_3} \cdot t\right), \quad (9)$$

величина t_3 , входящая в него, вычисляется по формуле:

$$\frac{1}{t_3} = A_\omega \frac{G\Omega}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \cdot \frac{1}{(d^*)^3} \cdot \delta D_b^*. \quad (10)$$

Предположив далее, что движение границ зародышей происходит независимо друг от друга и что начальные значения ω_0 в границах ансамбля зародышей распределены равномерно от некоторого минимального ω_{0_min} до некоторого максимального значения ω_{0_max} , можно сделать вывод, что кинетика увеличения числа границ, способных мигрировать в данный момент времени, будет повторять экспоненциальную кинетику снижения мощности дисклинационного диполя. Если количество таких границ пропорционально объемной доле рекристаллизованного материала f_V , то временную зависимость $f_V(t)$ можно записать в виде:

$$f_V = 1 - \exp\left(-\frac{1}{t_3} \cdot t\right). \quad (11)$$

Уравнение (11) аналогично уравнению Аврамы $f_V = 1 - \exp(-B \cdot t^n)$, полученному в рамках формальной теории рекристаллизации (величины B и n в этом уравнении – эмпирические константы, физический смысл которых в формальной теории рекристаллизации остается неясным). Сравнение уравнения Аврамы с выражением (11) показывает, что в модели, предложенной в диссертации, величина n оказывается строго определенной и равной единице, а B представляет собой величину, обратно пропорциональную t_3 .

Далее приведено описание процедуры сопоставления результатов моделирования с экспериментом. Процедуру верификации модели выполняли путем реанализа экспериментальных данных, полученных в работах [Л16-Л23], авторы которых анализировали первичную рекристаллизацию с использованием уравнения Аврамы. В процессе реанализа из экспериментальных данных вычисляли значение энергии активации Q_b^* , при $n = 1$. Полученное значение сравнивали с энергией активации диффузии по равновесным границам зерен Q_b , составляющим для меди $9,2 kT_m$.

Процедура вычисления значений Q_b^* из экспериментальных данных, полученных в статьях [Л16-Л23], подробно описана в п.4.2.1 диссертации. Результаты вычислений приведены в табл. 4.

Сравнение значений, представленных в табл. 4, позволяет сделать вывод, что в случае анализа экспериментальных данных из работ [Л16-Л23] на основании предлагаемой

модели энергия активации рекристаллизации в большинстве случаев составляет от 6 до 9 kT_m . Полученные значения Q_b^* согласуются с экспериментальными результатами измерения энергии активации зернограничной диффузии и результатами теоретических расчетов, выполненных в [Л14]. Согласно последним, энергия активации диффузии по равновесным границам зерен в меди составляет 9,2 kT_m . Меньшие значения энергии активации рекристаллизации соответствуют случаям, когда границы зерен находятся в неравновесном состоянии; при этом степень отклонения значения Q_b^* от равновесного зависит от уровня неравновесности границ. Заметим, что границы зерен деформированного поликристалла всегда находятся в неравновесном состоянии. Таким образом, полученные значения энергии активации представляются разумными.

Таблица 4 – Сравнение результатов вычисления энергии активации

Работа	Энергия активации, вычисленная по уравнению Авраами, kT_m	Энергия активации, вычисленная по предлагаемой модели, kT_m
[Л16]	9,5-11,3	5,3-8,1
[Л17]	-	7,6-7,8
[Л18]	11,5-15,3	8,2-9,4
[Л19]	-	6,1-7,5
[Л20]	10,5-11,3	8,5-8,6
[Л21]	14,5	7,9
[Л22]	7,6-15,1	7,6-9,7
[Л23]	-	6,4

Помимо определения энергии активации зернограничной диффузии, в процессе реанализа работ [Л19], [Л20] и [Л23] вычисляли точность аппроксимации экспериментальных данных прямой в координатах $\ln(1-f_v) - t$. Значение R_1^2 , характеризующее точность аппроксимации в указанных координатах, сравнивали с аналогичным значением R_2^2 , полученным при линеаризации экспериментальных данных в координатах $\ln(1/(1-f_v)) - \ln t$. Разные способы линеаризации соответствуют разным зависимостям объемной доли рекристаллизованного материала от времени. Линейный характер зависимости $\ln(1-f_v)$ от t соответствует уравнению (11), полученному в рамках предлагаемой модели, линейная зависимость величины $\ln(1/(1-f_v))$ от $\ln t$ соответствует уравнению Авраами. Результаты вычислений R_1^2 и R_2^2 приведены в таблице 5. Анализ значений, представленных в таблице, позволяет сделать вывод, что значения R_1^2 и R_2^2 приблизительно равны.

В главе 5 представлено описание модели влияния примесей на первичную рекристаллизацию меди. В п. 5.1 приведены основные положения модели, в п.5.2 – результаты сравнения расчетов с экспериментом.

Таблица 5 – Значения R_1^2 и R_2^2 , характеризующие точность аппроксимаций экспериментальных данных при расчете с использованием разных моделей

Работа	Комментарии	R_1^2 расчет по уравнению Авраами	R_2^2 расчет по предлагаемой модели
[Л19]	Мелкозернистый материал	0,91	0,93
	Крупнозернистый материал	0,95	0,90
[Л20]	Данные из результатов микроиндентирования	0,99	0,96
	Данные из результатов ДСК	0,99	0,99
[Л23]	–	0,83	0,93

В предложенной модели предполагается, что причиной изменения кинетики первичной рекристаллизации является изменение диффузионных свойств границ зерен, обусловленное изменением их относительного свободного объема α вследствие попадания атомов примесей в границы.

Как было показано выше, зависимость $Q_b^*(\Delta\alpha)$ описывается следующей формулой:

$$Q_b^* = Q_L + W_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha} - 1 \right) + W_2 \left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta\alpha}} - 1 \right). \quad (24)$$

Величину изменения относительного свободного объема при попадании атомов примеси в границы зерен можно вычислить из уравнения

$$\Delta\alpha = C_b \frac{\Delta V}{V_m}, \quad (25)$$

где C_b – концентрация примеси в границах, V_m – скачок объема металла при плавлении. Величина ΔV вычисляется из разности атомных объемов основного материала и примеси: $\Delta V = (V_2 - V_1)/V_1$, где V_2 и V_1 – атомный объем примеси и основного металла, соответственно. Значение ΔV положительно, если $V_2 > V_1$, и отрицательно в обратном случае.

Величину C_b можно определить, зная объемную концентрацию примеси C_V и значение коэффициента распределения K_C : $C_b = C_V \alpha_0 / K_C$.

В случае сравнения материалов с разным средним размером зерен (разной протяженностью границ) необходимо учитывать, что при одном и том же значении C_V изменение $\Delta\alpha$, вызванное попаданием примеси в границы зерен, выше в крупнокристаллическом материале, чем в микрокристаллическом. Таким образом, в формулу для вычисления C_b следует также ввести поправочный множитель $\varphi = (d_1/d_2)^2$ ($d_1 > d_2$), учитывающий разную протяженность границ в сравниваемых материалах со средним размером зерен d_1 и d_2 : $C_b = \varphi \cdot C_V \cdot \alpha_0 / K_C$. С учетом вышесказанного, выражение (25), записывается в виде: $\Delta\alpha = \varphi \cdot C_V \cdot \Delta V \cdot \alpha_0 / (V_m \cdot K_C)$. При вычислении изменения свободного объема, обусловленного попаданием атомов нескольких примесей в границы зерен, выражение принимает следующий вид:

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_0}{V_m} \varphi \cdot \sum_i C_V^{(i)} \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)}}, \quad (26)$$

где каждой примеси соответствует свое значение индекса i . Подстановка этой формулы в выражение для вычисления Q_b^* приводит к следующей зависимости $Q_b^*(C_V^{(i)})$:

$$Q_b^*(\alpha) = W_1 \left(\frac{\alpha^*}{\alpha_0} \cdot \frac{V_m}{V_m + \varphi \cdot \sum_i C_V^{(i)} \cdot \Delta V^{(i)} / K_C^{(i)}} - 1 \right) + W_2 \left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha_0} \cdot \frac{V_m}{V_m + \varphi \cdot \sum_i C_V^{(i)} \cdot \Delta V^{(i)} / K_C^{(i)}} - 1} \right) + Q_L. \quad (27)$$

В п.5.2 диссертации приведено подробное описание процедуры вычисления экспериментальных значений Q_b^* из зависимостей $f_V(T)$, полученных на меди 5N5, 4N5 и 4N, и описание аналогичной процедуры, использованной для вычисления Q_b^* из результатов, которые приведены в работах [Л24] и [Л25]. Экспериментальные значения энергии активации первичной рекристаллизации в меди и серебре разной степени чистоты приведены в табл. 7.

Таблица 7 – Экспериментальные значения Q_b^* , представленные в [Л25], и результаты расчета Q_b^* на основе данных, полученных в диссертации и статье [Л24]

Источник	Материал	Основные примеси и их суммарное содержание $C_{V \text{ sum}}$	Q_b^* , kT_m
Настоящая работа	Медь 5N5	Ag, Cr, Mg, Fe, Ni; $C_{V \text{ sum}} = 2 \cdot 10^{-6}$	6,5
	Медь 4N5	Ag, Cr, Mg, Fe, Ni; $C_{V \text{ sum}} = 2 \cdot 10^{-5}$	6,8
	Медь 4N	Ag, Cr, Mg, Fe, Ni; $C_{V \text{ sum}} = 2 \cdot 10^{-5}$	7,1
[Л24]	Медь «Cu-ref» ($\approx 5N$)	Si, S, Fe, Ni, Zn, As, Se, Sn, Pb; $C_{V \text{ sum}} = 7 \cdot 10^{-6}$	8,3
	Медь «Cu-S» ($\approx 4N5$)	Si, S, Fe, Ni, Zn, As, Se, Sn, Pb; $C_{V \text{ sum}} = 2 \cdot 10^{-5}$	8,8
[Л25]	Серебро 4N5	Cu, Pb, Fe, Se, Ir, Au, Pd; $C_{V \text{ sum}} = 6 \cdot 10^{-5}$	9,0
	Серебро 4N	Cu, Pb, Fe, Se, Sb, Bi; $C_{V \text{ sum}} = 9 \cdot 10^{-5}$	8,1

Анализ значений, представленных в табл. 7, показал, что для каждой серии экспериментов характерно разное изменение Q_b^* при изменении C_V . При этом в меди наблюдается повышение, а в серебре – понижение энергии активации с ростом концентрации примесей.

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами осуществляли следующим образом. Из результатов химического анализа материалов определяли основные примеси в материале. Далее вычисляли сумму $\sum_i \frac{1}{i} \cdot \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)} \cdot V_m}$ и величину $\Delta\alpha$ при $\varphi = 1$ и разных значениях исходного свободного объема α_0 . После этого строили графики зависимости $Q_b^*(C_V)$ при разных α_0 и определяли пару значений $\alpha_0 = \alpha_0^{\text{эксн}}$ и $\varphi = \varphi^{\text{эксн}}$, при которых экспериментальные величины Q_b^* , приведённые в табл. 7, были наиболее близки к расчетным графикам.

Найденные значения $\alpha_0^{\text{эксн}}$ приведены в табл. 8. Там же представлены экспериментальные значения $Q_b^*^{\text{эксн}}$ и расчетные значения $Q_b^*^{\text{расч}}$, вычисленные по

уравнению (27) при указанных в таблице значениях C_V и экспериментально найденных $\alpha_0^{эксн}$ и $\varphi^{эксн}$. В таблице также приведены расчетные значения свободного объема $\alpha(C_V)^{расч}$, полученные из соотношения $\alpha(C_V)^{расч} = \alpha_0^{эксн} + \Delta\alpha(C_V)$, где $\Delta\alpha(C_V)$ вычислено из уравнения (27) (для меди знак $\Delta\alpha(C_V)$ положительный, для серебра – отрицательный).

Сравнение экспериментального и расчетного значения энергии активации зернограничной диффузии позволяет сделать вывод, что результаты расчета хорошо согласуются с результатами эксперимента.

На основании результатов моделирования было сделано несколько выводов, касающихся влияния примесей на первичную рекристаллизацию. В частности, было показано, что с увеличением степени чистоты материала влияние примесей на кинетику рекристаллизации ослабевает. Иначе говоря, в «грязном» материале изменение C_V приводит к большим изменениям энергии активации чем в «чистом».

Таблица 8 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений Q_b^* и α_0

Источ-ник	Материал	C_{V_sum} , отн. доля	$\alpha_0^{эксн}$	$Q_b^*_{эксн}$, kT_m	$Q_b^*_{расч}$, kT_m	$\alpha(C_V)^{расч}$
наст. работа	медь 5N5	$2 \cdot 10^{-6}$	$0,41 \pm 0,02$	$6,5 \pm 0,1$	6,5	0,41
	медь 4N5	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,02$	$6,8 \pm 0,1$	6,8	0,40
	медь 4N	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,02$	$7,1 \pm 0,1$	7,1	0,39
[Л24]	медь «Cu-ref»	$7 \cdot 10^{-6}$	$0,37 \pm 0,02$	$8,3 \pm 0,1$	8,4	0,36
	медь «Cu-S»	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,37 \pm 0,02$	$8,8 \pm 0,1$	8,9	0,35
[Л25]	серебро 4N5	$6 \cdot 10^{-5}$	$0,33 \pm 0,02$	$9,0 \pm 0,1$	9,0	0,32
	серебро 4N	$9 \cdot 10^{-5}$	$0,33 \pm 0,02$	$8,1 \pm 0,1$	8,2	0,31

Кроме этого, было показано, что для возрастающих зависимостей $Q_b(C_V)$ верхний предел изменения энергии активации соответствует критическому значению C_V^* , при котором граница «насыщена» примесями и дальнейшее увеличение C_V не приводит к росту Q_b . Нижний предел значения Q_b , найденный для убывающих зависимостей, соответствует энергии активации диффузии в расплаве Q_L .

Сравнение атомных объемов Ω различных металлов позволило сделать вывод, что в меди попадание примесей в границы зерен в большинстве случаев приводит к повышению температуры первичной рекристаллизации. Это обусловлено тем, что значение Ω , относящееся к меди, является одним из наименьших среди всех. В металле со средним атомным объемом, например, в серебре, повышение концентрации примесей может приводить как к возрастанию, так и к снижению температуры первичной рекристаллизации.

В главе 6 представлена модель влияния двойников отжига на рост зерен в процессе собирательной рекристаллизации. В п.6.1 приведено описание модели, в п.6.2 – сопоставление результатов моделирования с экспериментом.

В модели, предложенной в диссертации, рассматривается движение границы общего типа между зернами 1 и 2, одно из которых содержит двойник (см. рис. 8). В разработанной модели предполагается, что двойники отжига возникают вследствие релаксации энергии, запасенной в зернограницных дефектах при холодной деформации. При этом предполагается, что избыточная энергия локализована в дефектах, располагающихся в области небольшого участка границы (обозначен зеленым цветом на рис. 8, б). Важно отметить, что после частичной релаксации энергии подвижность участка границы, примыкающего к двойнику (участок, обозначенный зеленым на рис. 8, б), ниже подвижности бездефектной границы. Последнее обусловлено тем, что часть зернограницных дефектов не релаксировала.

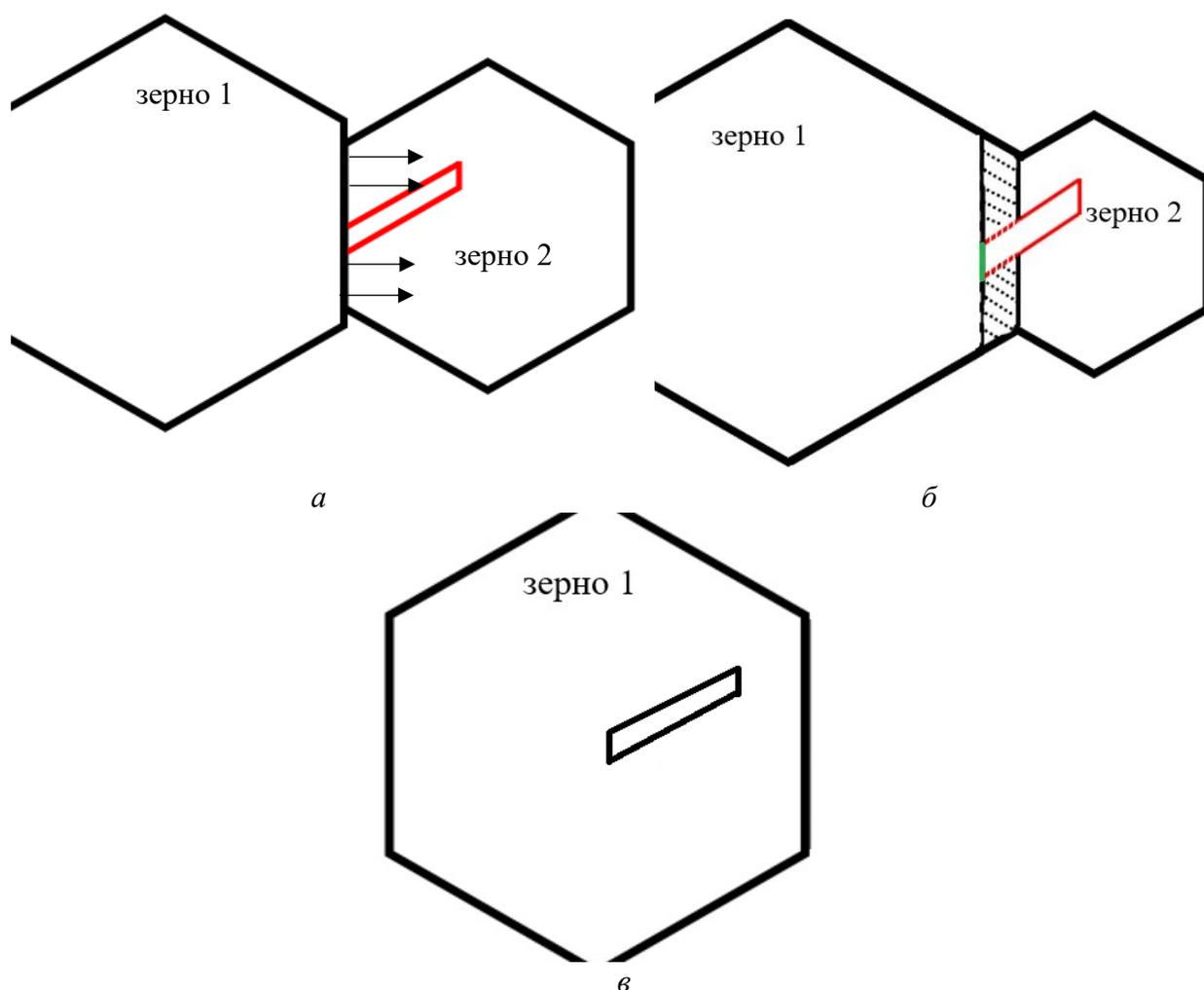


Рисунок 8 – К описанию механизма взаимодействия движущейся границы с двойником. Исходное состояние (а), момент начала движения границы (б) и финальная стадия (в). Направление движения границы указано стрелками. На рисунке (б) штриховкой обозначена область зерна 2, в которой происходит перестройка атомной структуры. Область зерна 1, в которой необходимо создавать новую поверхность, обозначена на рисунке (б) красными пунктирными линиями, фрагмент границы с низкой подвижностью показан зеленым цветом. Двойниковые границы обозначены красным цветом, БУГ общего типа – чёрным.

Из-за малой подвижности участка границы, примыкающего к двойнику, перемещение БУГ из зерна 1 в зерно 2 (см. рис. 8) будет сопровождаться «выгибанием» границы и «обтеканием» двойника отжига. При этом атомы движущейся БУГ, образующие новое зерно, будут изменять свое положение таким образом, чтобы их положение соответствовало кристаллографической ориентировке растущего зерна 1. Заметим, что значение угла разориентировки двойниковой границы в зерне 1 строго фиксировано и составляет 60° . В силу разной кристаллографической ориентации зерен 1 и 2, значение угла разориентировки между двойником и растущим зерном будет отличаться от 60° – вместо специальной границы с низкой энергией должна образоваться большеугловая граница общего типа. Это означает, что в процессе роста нового зерна (или, иначе, при прохождении границы «через» двойник) необходимо создавать новую большеугловую границу зерен с удельной (на единицу площади) энергией γ . Необходимая для этого удельная энергия равна разности энергии БУГ и энергии двойниковой границы:

$$\gamma = \gamma_b - \gamma_{tw}. \quad (28)$$

Необходимость затрат энергии при создании новой границы является причиной торможения движущейся границы. Полная энергия, затрачиваемая на создание новой границы, равна

$$E = 2 \cdot \chi \cdot \gamma \cdot S, \quad (29)$$

где S – площадь новой поверхности, χ – геометрический коэффициент (удвоение объясняется необходимостью создания двух новых поверхностей из двух параллельных плоскостей, ограничивающих двойник). Если предположить, что длина двойника l_{tw} пропорциональна его ширине, то площадь поверхности можно вычислить как $\chi \cdot l_{tw}^2$. Для того, чтобы перейти к силе F_i , действующей на границу со стороны одного двойника, выражение (28) в (29) и поделим полученное выражение на l_{tw} :

$$F_i = 2 \cdot \chi \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot l_{tw}. \quad (30)$$

Для определения силы торможения, действующей со стороны ансамбля двойников, необходимо умножить полученное выражение на величину Z , равную количеству двойников на единицу площади границы (значение Z определяется из очевидного выражения

$$Z = f_{tw}/l_{tw}^2, \quad (31)$$

где f_{tw} – объемная доля двойников. Умножив (30) на (31), получим итоговую формулу для вычисления силы торможения границы двойниками:

$$F_{\text{двойн}} = 2 \cdot \chi \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot f_{tw}/l_{tw}. \quad (32)$$

В п.6.2 диссертации результаты моделирования сопоставлены с экспериментом. При выполнении процедуры сопоставления коэффициент χ был принят равным единице, а

величина γ_{tw} полагалась равной $0,2 \cdot \gamma_b$ [Л26]. После подстановки указанных значений и умножения на d_0 числителя и знаменателя дроби в правой части уравнения (32) было получено следующее выражение для вычисления теоретического значения силы торможения:

$$F_{\text{торм}}^{\text{теор}} = 1,6 \cdot \frac{\gamma_b}{d_0} \cdot \frac{d_0 \cdot f_{tw}}{l_{tw}}. \quad (33)$$

Расчетные значения $F_{\text{торм}}^{\text{теор}}$ и экспериментальные значения силы торможения $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$, полученные в эксперименте, приведены в табл. 9. Там же представлена информация об объемной доле двойников отжига и их среднем размере.

Таблица 9 – Экспериментальные значения среднего размера и объемной доли двойников, экспериментальные и теоретические значения силы торможения границ

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$l_{tw}, \text{мкм}$	f_{tw}	$F_{\text{торм}}^{\text{теор}}$, ед. γ_b/d_0	$F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$, ед. γ_b/d_0	$ F_{\text{торм}}^{\text{теор}} - F_{\text{торм}}^{\text{эксп}} $, ед. γ_b/d_0
4N5	260	3,3	0,06	0,70	$0,62 \pm 0,10$	0,08
	300	3,5	0,07	0,77	$0,87 \pm 0,10$	0,10
	400	3,7	0,09	0,93	$0,95 \pm 0,10$	0,02
	500	4,8	0,09	0,72	$0,66 \pm 0,10$	0,06
	600	13,4	0,05	0,14	$0,21 \pm 0,10$	0,07
	700	23,9	0,04	0,06	$0,08 \pm 0,10$	0,02
4N	260	3,5	0,07	0,61	$0,56 \pm 0,10$	0,05
	300	3,7	0,07	0,58	$0,59 \pm 0,10$	0,01
	400	3,6	0,08	0,68	$0,75 \pm 0,10$	0,07
	450	4,0	0,08	0,61	$0,61 \pm 0,10$	0
	500	5,0	0,10	0,61	$0,58 \pm 0,10$	0,03
	600	7,6	0,09	0,36	$0,26 \pm 0,10$	0,10
	700	14,4	0,09	0,19	$0,12 \pm 0,10$	0,07

Результаты сравнения теоретических и экспериментальных значений силы торможения (см. крайний правый столбец таблицы) показали, что в материалах, отожженных при $T \leq 500 ^\circ\text{C}$, отличие величин $F_{\text{торм}}^{\text{теор}}$ и $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ не превышает $0,10 \cdot \gamma_b/d_0$.

Как видно из результатов расчетов, теоретическое значение силы торможения существенно спадает при температурах отжига более $500 ^\circ\text{C}$, что также наблюдалось в эксперименте. Это позволяет говорить о том, что результаты расчетов качественно хорошо согласуются с экспериментом.

Анализ предложенной модели позволил сделать ряд важных выводов.

Так, было показано, что причиной снижения силы торможения со стороны двойников отжига является рост их размеров. При достижении критического размера двойник перестает быть стопором для границы, что позволяет ей мигрировать.

Было также установлено, что при высоких температурах отжига (в исследованных образцах меди – при $T > 500$ °С) скорость уменьшения доли двойников отжига тем больше, чем интенсивнее рост зерен.

Показано, что из-за прямо пропорциональной зависимости $F_{\text{торм}}(f_{\text{tw}})$ величина тормозящей силы снижается очень интенсивно после начала движения границ. Это происходит вследствие быстрого уменьшения объемной доли двойников, обусловленного «превращением» двойниковых границ в БУГ при прохождении движущейся границы через двойник.

Выводы по диссертации

В диссертационном исследовании в рамках единого подхода, основанного на анализе поведения дефектов в границах зерен деформированных металлов, описан процесс эволюции зеренной структуры при первичной и собирательной рекристаллизации. Физические модели, разработанные на основе этого подхода, позволяют сделать следующие выводы.

1. В высокочистой меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации, процесс формирования зародышей рекристаллизации завершается на стадии предварительной деформации материала, показатель n в уравнении Джонсона-Мелаврамы Колмогорова равен единице. Объемная доля рекристаллизованного материала экспоненциально зависит от времени отжига; энергия активации первичной рекристаллизации представляет собой энергию активации диффузии по неравновесным границам зерен.

2. В высокочистой меди, содержащей незначительное количество примесей, энергия активации первичной рекристаллизации определяется изменением свободного объема границ, обусловленным «заметанием» атомов примесей мигрирующими границами зерен.

3. В меди высокой чистоты замедление роста зерен на стадии собирательной рекристаллизации обусловлено возникновением силы торможения границ со стороны двойников отжига. Величина силы торможения обратно пропорциональна среднему размеру двойников и прямо пропорциональна их объемной доле.

Список цитируемой литературы

[Л1] Чувильдеев, В.Н. Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. II. Температура начала рекристаллизации. Модель / В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, И.М. Макаров // Физика металлов и металловедение. 2003. № 6. С. 1-9.

[Л2] Чувильдеев, В.Н. Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. III. Аномальный рост зерен. Модель / В.Н.

Чувильдеев, В.И. Копылов, А.В. Нохрин, И.М. Макаров, М.Ю. Грязнов // Физика металлов и металловедение. 2004. № 1. С. 1-6.

[Л13] Rollett, A. Recrystallization and Related Annealing Phenomena / A. Rollett, G. Rohrer, J. Humphreys // Elsevier, 2017. – 734 p.

[Л14] Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина // М.: Издательство МИСиС, 2005. – 431 с.

[Л15] Хесснер, Ф. Рекристаллизация металлических материалов / Ф. Хесснер. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

[Л16] Du, Z. Influence of MnS inclusions on dynamic recrystallization and annealing twins formation during thermal deformation / Z. Du, X.-G. Liu, J.-T. Gui, Y. Ke, L.Zhang // Journal of materials research and technology. – 2022. – V. 16. – P. 1371-1387.

[Л17] Horton, D. Aspects of twinning and grain growth in high purity and commercially pure nickel / D. Horton, C.B. Thomson, V. Randle // Materials Science and Engineering A. – 1995. – V. 203. – P. 408-414.

[Л183] Poddar, D. Annealing twin evolution in the grain-growth stagnant austenitic stainless steel microstructure / D.Poddar, A. Chakraborty, R.Kumar // Materials Characterization. – 2019. – 109791.

[Л19] Jin, Y. Annealing twin development during recrystallization and grain growth in pure nickel / Y. Jin, B. Lin, M. Bernacki, G.S. Rohrer, A.D. Rollett, N. Bozzolo // Materials Science and Engineering A. – 2014. – V. 597. – P. 295-303.

[Л110] Chen, X.P. Studies on the evolution of annealing twins during recrystallization and grain growth in highly rolled pure nickel / X.P. Chen, L.F. Li, H.F. Sun, L.X. Wang, Q. Liu // Materials Science and Engineering A. – 2015. – V. 622. – P. 108-113.

[Л111] Wang, X. Effect of grain refinement and twin structure on the strength and ductility of Inconel 625 alloy / X.Wang, Y. Ding, Y.Gao, Y.Ma, J.Chen, B.Gan // Materials Science and Engineering A. – 2021. – V. 823. – 141739.

[Л112] Chen, C.-H. Grain growth and twin formation in a Ag-4Pd alloy ribbon after annealing treatments / C.-H. Chen, Y.-C. Lai, T.-H. Chuang // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 863. –158619.

[Л113] Randle, V. Grain growth and twinning in nickel / V. Randle, P.R. Rios, Y. Hu // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58. – P. 130-133.

[Л114] Чувильдеев, В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / М.: Физматлит, 2004. – 304 с.

[Л15] Bachmann, F. Texture Analysis with MTEX – Free and Open Source Software Toolbox / F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben // Solid State Phenomena. – 2010. – V. 160. – P. 63-68.

[Л16] Kruger, P. The use of an activation energy distribution for the analysis of the recrystallization kinetics of copper / P. Kruger, E. Woldt // Acta Metallurgica et Materialia. – 1992. – V. 40. – №.11. – P. 2933-2942.

[Л17] Field, D.P. Local orientation gradient and recrystallization of deformed copper / D.P. Field, M.M. Nowell, P. Trivedi, S.I. Wright, T.M. Lillo // Solid State Phenomena. – 2005. – V. 105. – P. 157-162.

[Л18] Hansen, N. Recrystallization kinetics in copper investigated by in situ texture measurements by neutron diffraction / N.Hansen, T. Leffers, J.K. Kjems // Acta Metallurgica. – 1981. – V. 29. – №.8. – P. 1523-1533.

[Л19] Hutchinson, B. On the kinetics of recrystallisation in cold worked metals / B. Hutchinson, S. Jonsson, L. Ryde // Scripta Metallurgica. – 1989. – V. 23. – №.5. – P. 671-676.

[Л20] Nanda, T. Effect of thermal cycling process parameters on recrystallization kinetics for processing of fine-grained pure copper / T. Nanda, B.R. Kumar, S. Sharma, V. Singh, O.P. Pandey // Materials and Manufacturing Processes. – 2017. – V. 32. – №. – P. 34-43.

[Л21] Pérez, A. Isoconversional analysis of copper recrystallization / A.Pérez, J.P. Lopez-Olmedo, J. Farjas // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – V. 125. – №.2. – P. 667-672.

[Л22] Niu, R. Influence of grain boundary characteristics on thermal stability in nanotwinned copper / R. Niu, Han Ke, Yi-F. Su, T. Besara, T.M. Siegrist, X. Zuo // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – 31410.

[Л23] Woldt, E. Recrystallization kinetics in copper: Comparison between techniques / E. Woldt, D. J. Jensen // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1995. – V. 26. – №.7. – P. 1717–1724.

[Л24] Jakani, S. Effect of impurities on the recrystallization texture in commercially pure copper-ETP wires / S. Jakani, T. Baudin, C.-H. de Novion, M.-H. Mathon // Materials Science and Engineering A. – 2007. – V. 456. – P. 261-269.

[Л25] Hegedus, Z. High temperature thermal stability of ultrafine-grained silver processed by equal-channel angular pressing / Z. Hegedus, J.Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, K. Suvegh, Z. Fogarassy, T. G. Langdon. // Journal of Material Science. – 2013. – V. 48. – P. 1675-1684.

[Л26] Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин // М.: Металлургия, 1980. 156 с.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации в научных журналах из перечня ВАК

[A1] Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев. Модель первичной рекристаллизации в чистой меди // Физика металлов и металловедение. 2021. №7. С. 721-728 (ВАК, Scopus).

[A2] Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев. Исследование влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах // Физика металлов и металловедение. 2022. №8. С. 851-858 (ВАК, Scopus).

[A3] Sakharov, N.V. Effect of annealing twins on grain boundary migration in high-purity copper / N.V. Sakharov, V.N. Chuvil'deev // Physics of Metals and Metallography.– 2024. – V. 125. – P. 584-593 (ВАК, Scopus).

[A4] В.И. Копылов, Ю.Г. Лопатин, А.В. Нохрин, О.Э. Пирожникова, А.В. Пискунов, Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев. Изменение диффузионных свойств неравновесных границ зерен при отжиге микрокристаллических металлов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Часть 2. Ускорение зернограничной диффузии при миграции границ зерен // Материаловедение. 2013. №5. С. 3-9 (ВАК).