# МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук Чувильдеев Владимир Николаевич

#### Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор проблем и постановка задач	11
1.1 Обзор работ, посвящённых анализу кинетики первичной рекристаллизации	11
1.2 Обзор работ, посвященных анализу влияния примесей на первичную рекристаллизацию.	21
1.3 Обзор работ, посвященных исследованию влияния двойников на рост зерен	24
1.4 Основные положения теории неравновесных границ зерен	33
1.5. Постановка задач	36
Глава 2. Объекты и методики исследований	37
2.1 Краткое описание методики EBSD	37
2.2 Методики определения объемной доли рекристаллизованного материала	41
2.3 Методики вычисления среднего размера зерен и характеристик двойников	45
2.4 Особенности анализа разнозернистых структур	52
2.5 Описание методики эксперимента и объектов исследования	54
Глава 3. Результаты экспериментальных исследований	57
3.1 Первичная рекристаллизация в меди разной химической чистоты	57
3.2. Результаты экспериментального исследования роста зерен в меди	63
Глава 4. Модель первичной рекристаллизации в чистых металлах	71
4.1. Описание модели первичной рекристаллизации	71
4.2. Сопоставление с экспериментом	75
Глава 5. Модель влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах	80
5.1. Описание модели влияния примесей на первичную рекристаллизацию	80
5.2. Сопоставление с экспериментом	81
Глава 6. Модель влияния двойников на рост зерен в процессе собирательной рекристаллиза	ции
	89
6.1. Модель торможения границ двойниками	89
6.2. Сопоставление результатов моделирования с экспериментом	91
Заключение	95
Список сокращений и условных обозначений	97
Список литературных источников	98
Приложение 1 – Гистограммы распределения зерен по размерам	. 107
Приложение 2 – EBSD-карты, построенные по результатам исследований	. 119
Приложение 3 – Наименования величин, использованных в расчетах, и их численные значен	кин
	. 132

#### Введение

Анализ количества научных статей, посвященных изучению первичной рекристаллизации и роста зерен, показывает, что число работ в данной области исследования неуклонно растет (см. рисунок 1). Основные эмпирические закономерности этих процессов обобщены в многочисленных монографиях и обзорах. При этом многие проблемы, относящиеся к рекристаллизации и росту зерен, остаются нерешенными. Во многом это обусловлено многогранностью описываемых явлений и значительному числу аспектов, которые необходимо прояснить построения полной И непротиворечивой описывающей ДЛЯ картины, рекристаллизацию и рост зерен.

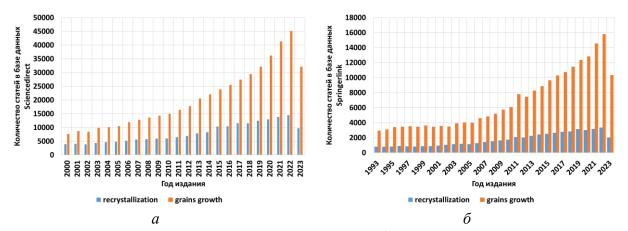


Рисунок 1 — Распределение по годам числа работ с ключевыми словами «рекристаллизация» («recrystallization») и «рост зерен» («grains growth»). На основе статей, представленных в базах данных Sciencedirect и Springerlink по состоянию на октябрь 2023 года (а и б, соответственно)

Одним из таких аспектов является вопрос о механизмах протекания процесса первичной рекристаллизации и влиянии примесей на него. Как будет показано далее, в настоящее время кинетика первичной рекристаллизации чаще всего описывается уравнением Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова (далее – уравнение Аврами), полученным более полувека назад в рамках теории фазовых превращений. Возможность его успешного использования для приближенного описания закономерностей первичной рекристаллизации во многом обусловлена тем, что это уравнение является достаточно общим и описывает целый ряд разнообразных явлений (от фазового превращения до распада твердого раствора).

С появлением новых экспериментальных методик и накоплением экспериментальных данных стало понятно, что уравнение Аврами не всегда достаточно точно описывает кинетику

первичной рекристаллизации. Его использование затрудняется еще и тем, что коэффициентам, входящим в это уравнение, не всегда удается придать ясный физический смысл.

С интенсивным развитием методик структурных исследований авторы значительного числа работ сфокусировали свое внимание на изучении явлений, происходящих с материалом на уровне отдельных зерен (зародышей рекристаллизации). Были предложены разные модели описания зародыша рекристаллизации и микромеханизмы его роста. При этом нельзя сказать, что анализ структурных изменений на уровне отдельных зародышей рекристаллизации позволил исследователям построить количественную модель, которая описывала бы наблюдаемое изменение объемной доли рекристаллизованного материала в зависимости от степени предварительной деформации и/или условий отжига.

Говоря о методиках исследования первичной рекристаллизации, необходимо отметить, что проблема точного определения основной характеристики процесса — объемной доли рекристаллизованного материала — до недавнего времени стояла достаточно остро. Как будет показано далее, методики прямых измерений этой величины были ограничены лишь методами оптической и электронной микроскопии, имеющими серьезные ограничения. Эти ограничения, главным образом, обусловлены отсутствием численного параметра, по значению которого можно было бы надежно различить области деформированного и рекристаллизованного материала на изображении шлифа. Использование же косвенных методик определения объемной доли рекристаллизованного материала требует введения дополнительных предположений и не всегда позволяет провести измерения с требуемой точностью.

С появлением методики дифракции отраженных электронов (EBSD) эту сложность удалось преодолеть. Анализ микроструктуры методом EBSD позволяет отличить деформированные области от рекристаллизованных с математической строгостью. В качестве математического критерия чаще всего выступает значение среднего угла разориентировки внутри зерна, которое может быть измерено с точностью до одного градуса. Говоря о методике EBSD, важно отметить, что современный уровень ее развития позволяет провести исследование шлифов площадью несколько квадратных миллиметров за обозримое время. Фактически, это снимает проблему репрезентативности результатов измерений, о которой можно было говорить применительно к первым EBSD-системам.

Помимо описанного развития методической базы, можно также говорить и о существенном прогрессе в области физики границ зерен, который произошел с появлением теории неравновесных границ зерен в металлах [1]. Как будет показано далее, подходы и концепции, предложенные в теории, могут быть успешно применены при разработке моделей, описывающих разные явления и, в том числе, явление первичной рекристаллизации.

Интересно, что в вопросе влияния двойников на процесс роста зерен также наблюдались методические сложности, аналогичные описанным выше (подробно этот вопрос разобран в главе 2). И вновь, прогресс в этой области исследований стал возможен с появлением и развитием методики EBSD (в данном случае — развитием в части инструментов пост-обработки первичных данных). Если вновь обратиться к научной статистике (см. рисунок 2), то можно обнаружить корреляцию между числом работ, посвященных изучению двойников, и количеством статей, относящихся к методике EBSD. Примерно с 2005-ого года, когда EBSD-приставки получили широкое распространение в исследовательских лабораториях, рост числа работ, посвященных двойникам, существенно ускорился.

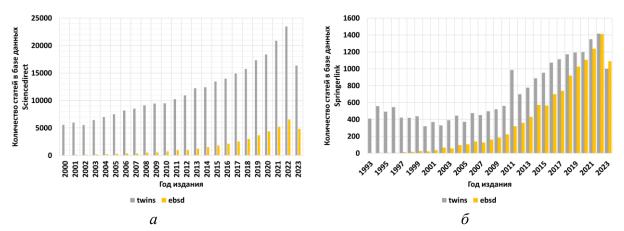


Рисунок 2 — Распределение по годам числа работ с ключевыми словами «двойники» («twins») и «EBSD». На основе статей, представленных в базе данных Sciencedirect и Springerlink (а и б, соответственно). Результаты поискового запроса по базе данных Springerlink дополнительно отфильтровывались: в результат были включены только статьи из предметной области Material Science.

Практическую значимость научных достижений, описанных выше, трудно переоценить. Новые знания в виде результатов экспериментов, новых моделей и теорий, построение которых стало возможно с развитием методик структурных исследований, могут быть использованы в большинстве отраслей промышленности, связанных с термомеханической обработкой металлов. Разработка физической модели процесса первичной рекристаллизации, позволила бы снизить трудоемкость эмпирического подбора режимов термообработки заготовок, получаемых из металлов разной химической чистоты, деформированных до разной степени деформации, а анализ влияния двойников на рост зерен позволил бы разработать новые подходы к обеспечению стабильности зеренной структуры чистых металлов.

#### Цель работы

Целью работы является разработка единого подхода к описанию процесса роста зерен в меди высокой чистоты. Разрабатываемый метод описания роста зерен основан 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 результатов

- 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.

#### Научная и практическая значимость работы

- 1. Результаты экспериментальных и теоретических исследований первичной рекристаллизации в меди чистотой 4N, 4N5 и 5N5 позволяют оптимизировать режим предварительной деформации и температуры отжига деформированного материала с целью получения рекристаллизованного материала с заданными параметрами микроструктуры. На основе полученных результатов становится возможным управление кинетикой процесса первичной рекристаллизации посредством контролируемого введения легирующих элементов (микролегирования) или очищения материала (рафинирования) по определенным примесям.
- 2. Результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния двойников отжига на рост зерен позволяют использовать новый подход к стабилизации микроструктуры чистых металлов посредством варьирования объемной доли и размеров двойников.

#### 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 [1]. 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, работающей в среде MATLAB версии R2020b.

#### Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов, представленных в работе, подтверждается их воспроизводимостью при заданных условиях эксперимента и результатами сравнения с экспериментальными данными других авторов. Достоверность моделей, разработанных при проведении исследования, подтверждается сопоставлением с экспериментом. Получено хорошее соответствие между результатами расчетов и экспериментальными данными.

#### На защиту выносятся

- 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. Временн $\boldsymbol{a}$ я 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.

#### Структура работы

Работа состоит из введения, шести глав и заключения.

Во Введении обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В первой главе представлены результаты обзора публикаций, посвященных изучению кинетики первичной рекристаллизации, влияния примесей на нее и исследованию влияния двойников отжига на рост зерен. Эти результаты приведены в параграфах 1.1-1.3. В обзоре показаны противоречия И несоответствия между существующими теоретическими представлениями и экспериментальными результатами, относящимися к перечисленным выше явлениям. В параграфе 1.4 кратко описаны основы теории неравновесных границ зерен, методы и подходы которой широко использованы при построении моделей, описанных в главах 4-6. В первой главы описаны задачи, решению которых посвящена заключительном параграфе настоящая работа.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования и экспериментальных методик, использованных для изучения их микроструктуры. В параграфе 2.1 представлено краткое описание методики дифракции отраженных электронов. Перечислены программы, используемые для пост-обработки EBSD-данных, представлены результаты их сравнения. В параграфе 2.2 приведены результаты подробного сравнительного анализа методик структурных исследований, применяемых для определения объемной доли рекристаллизованного материала. Показано, что методика EBSD, использованная в настоящей работе, обладает рядом преимуществ по сравнению с методами оптической и растровой электронной микроскопии. В параграфе 2.3 приведены результаты сравнительного анализа методик определения характеристик зеренной структуры и параметров двойников. Показано, что наиболее достоверными и точными являются экспериментальные результаты, полученные с применением метода дифракции отраженных электронов. В параграфе 2.4 представлено описание методических сложностей, возникающих при анализе разнозернистых микроструктур. Показано, что наиболее точным способом определения среднего размера зерен в таких структурах является его вычисление из гистограмм распределения зерен по размерам, построенных с учетом объемной доли зерен данной размерной группы. В параграфе 2.5 приведено подробное описание объектов исследования. Приведено описание исходных заготовок, схемы резки экспериментальных образцов. Подробно описаны способы пробоподготовки и выявления микроструктуры. Описаны режимы EBSD-съемки, использованные при изучении шлифов. Приведено подробное описание процедуры постобработки EBSD-данных.

В третьей главе диссертации описаны результаты экспериментальных исследований. Параграф 3.1 посвящен описанию результатов изучения первичной рекристаллизации в меди разной чистоты. Показано, что кинетика рекристаллизации в меди чистотой 4N, 4N5 и 5N5 различна. Следствием изменения кинетики стало снижение энергии активации процесса от 7,1  $kT_m$  в меди 4N до 6,5  $kT_m$  в меди 5N5. В параграфе 3.2 представлены результаты изучения роста зерен в меди чистотой 4N и 4N5. Показано, что зеренная микроструктура чистой меди

демонстрирует необычную термическую стабильность вплоть до температуры отжига 500 °C. При больших температурах отжига наблюдается интенсивный рост зерен, который сопровождается снижением объемной доли двойников.

В четвертой главе описана модель первичной рекристаллизации в чистых металлах. В параграфе 4.1 представлено описание зародыша рекристаллизации. В предложенной модели зародыш представляет собой фрагмент материала, окруженный большеугловыми границами с распределенными в них дефектами. Показано, что на кинетику роста зародыша влияет кинетика эволюции дефектов, расположенных в его границах. В параграфе 4.2 приведено описание процедуры верификации модели. Результаты расчета энергии активации рекристаллизации, выполненного в рамках предлагаемой модели, сопоставлены с результатами расчета энергии активации по уравнению Аврами. Показано, что расчетные значения энергии активации процесса, полученные в рамках предложенной модели, совпадают с характерными значениями энергии активации диффузии по неравновесными границам зерен.

В пятой главе представлена модель влияния примесей на первичную рекристаллизацию. Параграф 5.1 посвящен описанию модели, в которой показано, что попадание примесей в границы зерен может замедлять или ускорять первичную рекристаллизацию посредством изменения относительного свободного объема границ. Увеличение свободного объема приводит к ускорению процесса, уменьшение – к его замедлению. Получено уравнение, связывающее энергию активации процесса с характеристиками примесей (их объемной концентрацией, коэффициентом распределения и соотношением атомного радиуса примеси и основного материала). В параграфе 5.2 приведены результаты сопоставления расчетов с результатами экспериментальных исследований, выполненных в рамках диссертационного исследования, и результатами, опубликованными в работах других авторов. Показано, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом, а предложенная модель удовлетворительно описывает разные экспериментальные зависимости кинетики рекристаллизации в разных материалах (замедление первичной рекристаллизации с ростом концентрации примесей в меди и ее ускорение при увеличении концентрации примесей серебре).

Шестая глава посвящена описанию модели влияния двойников отжига на кинетику роста зерен. В параграфе 6.1 приведено описание модели. Получено выражение, связывающее величину силы торможения со стороны двойников отжига с их объемной долей и характерными размерами. В параграфе 6.2 результаты моделирования сопоставлены с результатами экспериментальных исследований, которые описаны в параграфе 3.2 главы 3. Показано, что значение силы торможения, вычисленной из экспериментальных графиков, согласуется со значениями силы, которые рассчитаны в рамках предложенной модели.

#### Публикации по теме работы

Основные результаты отражены в следующих работах автора, опубликованных в ведущих отечественных журналах, входящих в список ВАК:

- 1. *Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев*. Модель первичной рекристаллизации в чистой меди // Физика металлов и металловедение. 2021. № 7. С. 721-728.
- 2. *Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев*. Исследование влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах // Физика металлов и металловедение. 2022. № 8. С. 851-858.
- 3. *N.V. Sakharov, V.N. Chuvil'deev*. Effect of annealing twins on grain boundary migration in high-purity copper // Physics of Metals and Metallography. 2024. V. 125. P. 584-593.
- 4. 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.

#### Апробация работы

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» (г. Екатеринбург, 2014 г.), VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» и Первая Всероссийская молодежная школа «Структура и свойства перспективных материалов» (г. Черноголовка, 2014 г.) и XIII Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии» (Казань, 21-25 сентября 2015 г.).

#### Глава 1. Обзор проблем и постановка задач

Число экспериментальных работ, посвященных изучению первичной рекристаллизации и роста зерен, чрезвычайно велико (см., например, [2-26]). Описание общих закономерностей этих процессов приведено в классических монографиях [27-29]. В обзоре, приведенном ниже, представлены результаты анализа работ, посвященных рассмотрению следующих аспектов первичной рекристаллизации и роста зерен:

- кинетика первичной рекристаллизации в чистых металлах и ее связь с химической чистотой материала;
  - влияние двойников на кинетику роста зерен в чистых металлах и сплавах.

Литературные источники, выбранные для анализа, являются актуальными, статьи для анализа отобраны из классических высокорейтинговых журналов, таких как «Materials Science and Engineering» и «Acta Materialia». Это позволяет утверждать, что тенденции, выявленные по результатам проведенного анализа, характерны для состояния дел в данной предметной области в целом.

В параграфе 1.1 рассмотрены статьи, описывающие кинетику первичной рекристаллизации в разных металлах и сплавах. Работы, в которых изучали ее связь с химической чистотой материалов, описаны в параграфе 1.2. Параграф 1.3 посвящен анализу работ, авторы которых исследовали влияние двойников на кинетику роста зерен. В параграфе 1.4 представлено краткое описание основных положений теории неравновесных границ зерен [1], методы и подходы которой широко используются при построении физических моделей, представленных в настоящей диссертации. В параграфе 1.5 обобщены результаты литературного обзора, приводится список задач, решению которых посвящено диссертационное исследование.

#### 1.1 Обзор работ, посвящённых анализу кинетики первичной рекристаллизации

В настоящее время для количественного описания первичной рекристаллизации в чистых металлах используется формальная теория рекристаллизации [27-29]. В ее основе лежит гипотеза о подобии протекания процессов рекристаллизации и фазового превращения. Предполагается, что уравнение, связывающее объемную долю рекристаллизованного материала  $f_V$  и время t его изотермического отжига, имеет следующий вид:

$$f_V = 1 - exp(-B \cdot t^n). \tag{1.1}$$

Уравнение (1.1) получило название уравнения Аврами, *В* и *n* в нем – численные коэффициенты. Значение *В* связано с энергией активации рекристаллизации Аррениусовской зависимостью:

$$B = B_0 \cdot exp(-Q/RT), \tag{1.2}$$

где  $B_0$  – численный коэффициент, R – универсальная газовая постоянная. Согласно формальной теории рекристаллизации, при n=1 скорость процесса непрерывно уменьшается, при n>1скорость рекристаллизации сначала растет, затем падает. В последнем случае кривая, описываемая уравнением (1.1),имеет вид сигмоиды. Значения n > 1 в формальной теории рекристаллизации соответствуют тем случаям, когда процессу роста линейных размеров зародышей рекристаллизации предшествует процесс их зарождения. Конкретное значение *п* зависит от вида функции, описывающей скорость увеличения числа зародышей, от размерности пространства, в котором происходит рост (увеличение объема одновременно во всех трех измерениях, в одной плоскости или в одном направлении), и от того, являются ли места образования зародышей хаотически (случайно) распределенными по всему объему или они формируются в определенных местах (например, на границах зерен исходного металла). Максимальное значение n, получаемое по результатам теоретического анализа, равно 4.

Следует заметить, что формальная теория рекристаллизации носит общий характер (настолько, насколько общим является термодинамический подход, использованный при построении формальной теории фазовых превращений, или геометрический подход, использованный Колмогоровым в [30]). Альтернативным, по отношению к термодинамическому или геометрическому подходу является другой способ изучения первичной рекристаллизации. Он основан на анализе изменений, происходящих с материалом на структурном уровне, и, в частности, установлении микромеханизмов формирования зародышей.

Существующие в настоящее время модели, описывающие процесс рекристаллизации «на языке» микромеханизмов формирования зародышей рекристаллизации, являются качественными. Подробный обзор этих моделей можно найти в [31].

Далее представлены результаты анализа экспериментальных исследований, посвященных описанию процесса первичной рекристаллизации в меди.

Общее описание исследованных работ, посвященных анализу кинетики первичной рекристаллизации

Авторы [2] исследовали рекристаллизацию в меди чистотой 99,96% с применением методики дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Деформацию исходных образцов в форме куба со стороной 12 мм осуществляли методом прокатки в несколько стадий. На первом этапе исходные образцы раскатывали до толщины 7 мм с шагом 1 мм, на второй стадии прокатки толщина образцов уменьшалась до 2 мм (шаг 0,5 мм). На заключительном этапе образцы раскатывали до толщины 1 мм (шаг 0,2 мкм). ДСК-кривые снимали при постоянной температуре (интервал температур от 103 до 147 °С) и постоянной скорости нагрева (от 1 до 40

K/мин). На основании анализа полученных кривых авторы определяли энергию активации рекристаллизации Q и показатель степени n в уравнении Аврами.

По результатам исследований авторы определили, что значение энергии активации рекристаллизации составляет 101.4 кДж/моль (в этом случае показатель n принимает значения от 2 до 3,6) или 78,2 кДж/моль (n изменяется от 3,1 до 4,8). Меньшее значение энергии активации относится к результатам, скорректированным с целью исключения влияния возврата на кинетику процесса. Отмечая непостоянство вычисленных значений n, авторы [2] сосредоточились на объяснении причин отклонения кинетики протекания рекристаллизации от предсказываемой уравнением Аврами. По их мнению, изменение параметра n можно объяснить, предположив, что значение энергии активации рекристаллизации не равно строго заданной величине, а характеризуется некоторым разбросом относительно среднего значения. Решив задачу по определению такого Q, чтобы экспериментальные результаты удовлетворительно описывались уравнением Аврами, авторы получили подчиняющееся нормальному распределению Q, равное  $86,3\pm0,3$  кДж/моль, с полушириной на полувысоте, равной  $1,5\pm0,3$  кДж/моль. Значение показателя n в уравнении Аврами принимали равным 4.

В работе [2] высказано предположение о том, что значение Q может не являться постоянной величиной. При этом следует заметить, что непостоянство величины энергии активации вводится авторами несколько искусственно, без опоры на микромеханизмы рекристаллизации. Остается не раскрытой причина того, почему величина Q может быть непостоянной, какими характеристиками структуры определяется характер ее распределения и разброс значений.

В работе [3] были проведены исследования рекристаллизации в меди чистотой 99,99%, подвергнутой 4 циклам РКУП по маршруту «В» (этот маршрут характеризуется тем, что при переходе от предыдущего к следующему циклу РКУП заготовку поворачивают на 90° вокруг ее оси). Исследования образцов проводили с применением методики EBSD, нагрев образцов в интервале температур 150-175 °C осуществляли в рабочей камере электронного микроскопа. EBSD-карты набирали с области размером 18x18 мкм, шаг сканирования составлял 0,2 мкм. На основании результатов анализа первичных EBSD-данных вычисляли плотность геометрически необходимых дислокаций (geometrically necessary dislocations - GND), характеризующих локальный кристаллографической объемную градиент ориентировки, долю рекристаллизованного материала и значения показателя n и предэкспоненциального множителя в уравнении Аврами. Объемную долю рекристаллизованного материала определяли на основании анализа значения среднего угла разориентировки внутри зерна. Если это значение превышало 1°, то данную область материала относили к деформированной, области со средним значением угла разориентировки внутри зерен менее 1° относили к рекристаллизованным.

Основной задачей, которую ставили авторы, являлось выявление связи между характеристиками деформированной структуры и процессом образования зародышей в процессе рекристаллизации.

Результаты проведенных исследований показали, что плотность дислокаций в материале в состоянии после деформации в среднем составляет  $10^{16}$  м<sup>-2</sup>, при этом в различных областях материал она может быть как ниже, так и выше указанного значения, изменяясь от  $10^{14}$  до  $10^{18}$  м<sup>-2</sup>. Сравнение EBSD-карт, накапливаемых при отжиге, с картами плотности дислокаций, относящимися к исходному состоянию, позволили авторам сделать вывод, что зародыши рекристаллизации формируются в областях с наибольшей плотностью дефектов. Значения предэкспоненциальных множителей и коэффициентов n в уравнении Аврами для разных температур отжига приведены в таблице 1. Анализируя спектр разориентировок зерен, авторы замечают, что структура отожженного материала характеризуется высокой долей двойниковых границ (границы типа  $\Sigma$ 3) и специальных границ типа  $\Sigma$ 3 $^n$ . Причем к этим границам относятся не только те границы, морфология которых указывает на их принадлежность к двойниковым, но и те, которые «выглядят» на металлографических шлифах как обычные большеугловые.

Таблица 1 - 3начения n и B, вычисленные из уравнения Аврами

Температура отжига, °С	В	n
165	9,0·10 <sup>-5</sup>	1,29
170	9,2·10 <sup>-5</sup>	1,38
175	9,4·10 <sup>-5</sup>	1,48

К одному из недостатков работы [3] можно отнести относительно небольшой размер области сканирования, ограничения на максимальный размер которой, очевидно, накладывались выбранной методикой исследования (EBSD-сканы должны были набираться достаточно быстро при in-situ исследованиях, что не позволяло получать карты с больших площадей). Кроме этого, метод оценки плотности дислокаций вызывает вопросы<sup>1</sup>, а полученный результат, указывающий на то, что зародыши рекристаллизации формируются сначала в областях с максимальной плотностью дефектов, кажется очевидным.

Авторы [4] исследовали процесс рекристаллизации в меди методом дифракции нейтронов. В качестве объектов исследования были выбраны две серии образцов чистотой 99,98%,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Несмотря на то, что метод вычисления плотности геометрически необходимых дислокаций на основании EBSD-исследований получил достаточно широкое распространение, уровень его методического обоснования представляется недостаточным. Более того, не является бесспорной сама концепция разделения дислокаций на геометрически необходимые (geometrically necessary dislocations – GND) и статистически распределенные (Statistically Stored Dislocations – SSD), предложенная М. F. Ashby в работе «The deformation of plastically non-homogeneous materials», The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics Series 8, Volume 21, 1970 - Issue 170. Как будет показано в параграфе 4.1, альтернативный взгляд на процесс взаимодействия дислокаций с границами зерен позволяет перейти от качественных рассуждений к построению моделей, позволяющих проводить количественные вычисления.

незначительно отличавшихся содержанием примесей фосфора, железа, никеля и свинца. Каждая партия образцов была изготовлена методом вакуумной плавки, после чего подвергнута прокатке до средних степеней деформации и отожжена. После этого образцы подвергали повторной прокатке до деформации 95%. Состояние материалов после повторной прокатки было принято за исходное. В процессе исследования авторами был проведен анализ кристаллографических текстур в исходном состоянии и в состоянии после отжига различной длительности при температурах от 186 до 273 °C. В работе измеряли изменения интенсивности различных текстурных компонент в зависимости от времени отжига. Подробный анализ текстур рекристаллизации выходит за рамки настоящей работы, поэтому, анализируя работу [4], остановимся на основных результатах, относящихся к исследованию кинетики первичной рекристаллизации. Предполагая, что отношение интенсивной компонентов текстуры пропорционально отношению объемных долей материала, авторы определили кинетику увеличения объемной доли рекристаллизованного материала и значение энергии активации процесса, предполагая, что рекристаллизация описывается уравнением Аврами. Вычисленное значение энергии активации составило 30-40 ккал/моль, значение показателя n – порядка 1.

Основной целью исследования, которую преследовали авторы [4], являлся анализ изменения текстуры деформированного образца в процессе рекристаллизации. Результаты эксперимента показали, что характер исходной текстуры деформации и текстуры рекристаллизованного материала зависит от химического состава материала (в образцах, отличающихся составом, кристаллографические текстуры деформированного состояния и текстуры рекристаллизации отличались). Применительно к анализу кинетики рекристаллизации, важно отметить, что обоснованность перехода от интенсивности компонента текстуры к объемной доле рекристаллизованного материала требует дополнительного обоснования (полный спектр разориентировок зерен поликристалла, очевидно, не ограничивается одной или двумя компонентами). Тем не менее, результаты авторов могут быть использованы в рамках обобщенного анализа кинетики первичной рекристаллизации. Результаты подробного анализа экспериментальных данных, полученных в [4], изложены в параграфе 4.2.

В работе [5], также как и в [3], были исследованы образцы меди чистотой 99,99%. Исследовали типа материалов, отличающихся зеренной структурой. Образцы крупнозернистого материала характеризовались средним размером зерен 50 мкм, мелкозернистого – 15 мкм. Деформацию осуществляли методом прокатки, степень деформации составляла 93%. Образцы подвергали изотермическому отжигу при 225 °C, на отожженных образцах проводили металлографические исследования, исследования методом ДСК и определяли объемную долю рекристаллизованного материала. Вычисление рекристаллизованного материала проводили, анализируя набор точек в центральной части

шлифа, для каждого измерения анализировали не менее 600 точек. Для анализа кинетики рекристаллизации использовали уравнение Аврами и определяли значение показателя n (анализ проводили для интервала значений объемной доли от 0,1 до 0,9).

Результаты проведенного авторами исследования показали, процесс рекристаллизации в крупно- и мелкозернистом материале происходит с различной скоростью, что отражается на изменении значения n. Для образцов, полученных прокаткой крупнозернистой меди, n = 1,72, для образцов из мелкозернистой меди n = 2,67. Для объяснения отклонения полученных значений от предсказываемых формальной теорией рекристаллизации (n = 3 или n = 14) авторы воспользовались результатами ДСК-анализа. Так, было установлено, что скорость выделения энергии U при рекристаллизации изменяется с изменением объемной доли рекристаллизованного материала. Зависимости  $U(f_{\rm V})$ описывались уравнениями  $U(f_{\rm V}) = U_0 \cdot (1 - f_{\rm V}^m)$  (значения m отличались для крупно- и мелкозернистого материала). Далее, предположив, что  $\frac{d}{dt} f_V \sim \frac{dU}{df_V}$ , авторы перешли от исходного уравнения Аврами к уравнению вида  $f_{V}(t) = f(n, m)$  и построили кривые  $f_{V}(t)$  при разных значениях m. Результаты показали, что, изменяя значение m, можно получить уравнение Аврами с показателем степени n, изменяющимся в широких пределах. На основании описанных результатов авторы сделали вывод, что отклонения кинетики рекристаллизации от предсказываемой уравнением Аврами обусловлены изменением скорости выделения внутренней энергии при рекристаллизации.

Гипотеза, высказанная авторами [5], может быть достаточно интересной, однако, для ее проверки необходимо объяснить, чем именно обусловлено неравномерное выделение энергии при рекристаллизации. При этом авторы указывают, что оно не может быть обусловлено протеканием процессов возврата. Возможно, экспериментальные результаты могут быть объяснены «на языке» взаимодействия границ зерен с дефектами, заметаемыми границами при рекристаллизации. Такой анализ (равно как и другой, указывающий на микромеханизмы, объясняющие природу неравномерного выделения энергии) авторами [5] проведен не был.

Авторы [6] решали задачу получения высокочистой меди, характеризующейся одновременно высоким значением предела текучести и электропроводности. Объектом исследования была медь чистотой 99,999%, полученная из исходной горячекатанной заготовки методом прокатки (перед прокаткой образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при 600°C в течение 1 часа). Степень прокатки составляла 90%, деформированные образцы подвергали кратковременным (1 минута) изотермическим отжигам в интервале температур от 300 до 450 °C. После этого образцы подвергали термоциклированию, которое включало в себя четыре последовательных отжига при 375 °C (время отжига 20 с) и два – при 350 °C (время отжига 25 с). Образцы были исследованы с применением широкого набора методик, включающего в себя ДСК,

оптическую металлографию, измерения микротвердости и механических характеристик. Объемную долю рекристаллизованного материала определяли двумя методами: по изменению микротвердости и металлографически, анализируя случайно выбранные точки на шлифе. Энергию активации рекристаллизации Q и значение показателя n в уравнении Аврами определяли на основании результатов анализа ДСК-кривых, при этом для расчета Q были использованы разные способы анализа первичных данных.

Полученные авторами значения Q варьировались от 114,15 до 122,60 кДж/моль в зависимости от выбранного способа расчета. Значения показателя n изменялись в интервале от 1,01 до 0,87 (для температур 225-235 °C). Отклонения n от предсказываемых формальной теорией рекристаллизации авторы [6], как и авторы [5], объясняют неоднородным распределением энергии деформации.

В работе [7] исследовали рекристаллизацию в меди методом ДСК. Экспериментальные образцы осаживали до истинной деформации 0,9, после чего снимали ДСК-кривые при различных скоростях нагрева. На основании результатов анализа ДСК-кривых методом Киссинджера определяли значения n и  $B_{\theta}$  в уравнении Аврами и энергию активации процесса. Кроме этого, анализ ДСК-кривых проводили, используя подход, развитый в [8-10]. Результаты анализа ДСК-кривых методом Киссинджера показали, что средняя энергия активации рекристаллизации составляет 131 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя уравнения Аврами равно  $1,31\cdot10^{12}\,\mathrm{c}^{-1}$ . Обработка данных в соответствии с подходом, описанным в [8-10], показала, что ее значение изменяется в процессе рекристаллизации от 138 кДж/моль при объемной доле рекристаллизованного материала 0,3 до 158 кДж/моль при объемной доле рекристаллизованного материала 0,9. Значение n, полученное в ходе эксперимента, также изменялось, причем для разных скоростей нагрева границы интервала, в котором изменялось n, были разными. При скорости нагрева 20 °С/минуту n варьировалось от 3,2 до 1,7, аналогичные значения для эксперимента со скоростью нагрева 5 °С/минуту составляли 3,5 и 1,4 (большее значение соответствует объемной доле рекристаллизованного материал 0,1, меньшее - 0,9).

К сожалению, авторы [7] не объяснили причин несоответствий между значениями, полученными при использовании разных методов обработки исходных ДСК-кривых. К недостаткам работы также можно отнести не очень подробное описание исходного материала образцов (в частности, не указана химическая чистота металла).

Авторы [11] исследовали процесс рекристаллизации в медной фольге толщиной 0,1-0,2 мм, полученной осаждением из раствора на подложке из кобальтового сплава. Катодом, с которого осуществлялось осаждение, являлась медь чистотой 99,99%. После получения фольгу отделяли от подложки и подвергали деформации на 36% и 91%. Рекристаллизацию в материале исследовали методом ДСК и по изменению микротвердости отожженных образцов. ДСК-кривые

получали при разных скоростях нагрева, которые варьировались от 10 до 35 °C/минуту. Изотермические отжиги проводили при температурах от 160 до 290 °C.

Объемную долю рекристаллизованного материала считали равной  $f_V = \frac{HV_0 - HV_t}{HV_0 - HV_{ann}}$ , где  $HV_0$  — твердость образца в исходном состоянии,  $HV_t$  — твердость материала, отожженного в течение времени t,  $HV_{ann}$  — твердость образца после полного отжига. Значения n и  $B_0$  из уравнения Аврами, полученные по результатам анализа изменения твердости, представлены в таблице 2. Предположив, что зависимость  $B_0$  от температуры имеет вид уравнения Аррениуса, была определена энергия активации рекристаллизации Q, значение которой составило 136 кДж/моль.

Значения  $B_0$  и Q, полученные по результатам анализа ДСК-кривых, существенно отличались от значений, приведенных в таблице 2. Так, предэкспоненциальный множитель оказался равным  $3.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.9 \cdot 10^{-3}$  и  $2.8 \cdot 10^{-3}$  (для образца в исходном состоянии, после деформации на 36% и 91% соответственно), а энергия активации составила 68 кДж/моль для всех образцов, независимо от их состояния.

Таблица 2 — Результаты вычисления значений  $B_0$  и n в [11]

<i>T</i> , °C	$B_0$	n
160	$5,4\cdot10^{-5}$	0,75
210	2,4·10 <sup>-3</sup>	0,56
230	$9,2\cdot 10^{-3}$	0,56
290	2,9·10 <sup>-1</sup>	0,32

Авторы работы не указали причин расхождения полученных результатов, отметив лишь, что полученные данные указывают на различную кинетику изотермических и неизотермических процессов. Для объяснения отклонения значений n от предсказываемых формальной теорией рекристаллизации авторы предложили рассматривать показатель n зависящим от эмпирических коэффициентов a, b и c, каждый из которых принимает определенное значение в зависимости от скорости образования зародышей рекристаллизации, размерности (одномерный, двумерный ли трехмерный рост) и кинетики роста зерен (линейная или параболическая). Результаты такого анализа позволили авторам объяснить полученные значения n, но не пролить свет на физическую природу происходящих процессов.

Авторы работы [12] провели исследование рекристаллизации в меди с применением шести различных методик (ДСК, твердость и микротвердость, структурные исследования методом РЭМ, дифракция нейтронов и методика EBSD). Объектом их исследования являлась медь чистотой 99,96% в состоянии после утонения прокаткой на 92%. Изотермический отжиг исходных образцов проводили при температуре 121 °C, время отжига варьировали от 1350 до

7800 секунд. Экспериментальные результаты были проанализированы на основе уравнения Аврами.

По результатам сравнения кривых, полученных с применением разных методик исследования, авторы определили наиболее и наименее подходящие для исследования процесса рекристаллизации. К первым они отнесли методику EBSD, ДСК и микротвердости. Значения объемной доли рекристаллизованного материала, полученные из результатов измерений твердости и дифракции нейтронов, по мнению авторов, оказываются несколько завышенными. Результаты структурных исследований, полученные с применением РЭМ, характеризуются большим разбросом экспериментальных значений, что обусловлено существенной неоднородностью структуры, величину разброса, возможно, удалось бы уменьшить при увеличении площади анализа.

Анализ временной зависимости объемной доли рекристаллизованного материала в полулогарифмических координатах показал, что значение показателя n в уравнении Аврами составляет 3,09 для  $f_V < 0,55$ . В точке, соответствующей указанному значению объемной доли рекристаллизованного материала, наблюдается перегиб, при больших  $f_V$  значение n уменьшается (в статье оно не приводится).

Пытаясь объяснить отклонения *n* от значений, предсказываемых уравнением Аврами, авторы [12] рассматривают различные факторы. Анализируя данные, полученные с применением разных методик, они не находят признаков неоднородного распределения энергии деформации по объему материала, равно как и признаков влияния процесса возврата на значения определяемые коэффициентов. Это приводит авторов к выводу, что причины отклонений кинетики рекристаллизации от предсказываемой формальной теорией рекристаллизации связаны с влиянием кристаллографической текстуры материала или имеющегося разброса значений энергии активации.

В таблице 3 обобщены результаты исследований, выполненных в [2-7,11-12]. Представлена информация об исходных материалах, условиях деформации, методиках исследования, использованных авторами, и значениях коэффициентов n, B,  $B_{\theta}$  и энергии активации Q, вычисленных из уравнения Аврами.

Таблица 3 – Информация о результатах исследований [2-7,11-12]

Статья	Исходный материал, условия деформации	Методика исследования	Константы из уравнения Аврами
[2]	Cu 99,96%, прокатка на 96%	ДСК при постоянной температуре, $103 \le T \le 147  ^{\circ}\mathrm{C}$	$Q=101,4$ кДж/моль, $B_0=3,9\cdot 10^7~{ m c}^{-1}$ $2\leq n\leq 3,6$ $3,1\leq n\leq 4,8$

Статья	Исходный материал, условия деформации	Методика исследования	Константы из уравнения Аврами
[2]	Cu 99,96%, прокатка на 96%	ДСК при постоянной скорости нагрева, $1 \le dT/dt \le 40$ °C/мин	Q = 85,5 кДж/моль, $B_0 = 5,6 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ n = 3 $B = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ (T = 165 °C)},$
[3]	Cu 99,99%, РКУП 4 цикла (режим «В»)	EBSD, отжиг в интервале температур $150 \le T \le 175  ^{\circ}\mathrm{C}$	n = 1,29 $B = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ (T = 170 °C)},$ n = 1,38 $B = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ (T = 175 °C)},$
[4]	Cu 99,98%, прокатка на 95%	Дифракция нейтронов, изохронные и изотермические отжиги в интервале температур $186 \le T \le 273$ °C	n = 1,48 $n = 1$
[5]	Си 99,99%, прокатка на 93% (крупнозернистый) Си 99,99%, прокатка на 93% (мелкозернистый)	ДСК при постоянной температуре, Т = 225 °C	n = 1,72 $n = 2,67$
[6]	Си 99,999%, прокатка на 90%	ДСК при постоянной температуре $T = 375  ^{\circ}\text{C}$ Из результатов	$0.87 \le n \le 1.01$
[7]	Си, осадка до $\varepsilon=0,9$	микроиндентирования ДСК при постоянной температуре Т = 116 °C	$Q=131$ кДж/моль, $B_0=1,31\cdot 10^{12}~\mathrm{c}^{-1}$ $1,7\leq n\leq 3,2~(\mathrm{dT/dt}=20$ °C/мин)
[11]	Си фольга 99,99%, прокатка на 36% и на 91%	Из результатов микроиндентирования 160 ≤ T ≤ 290 °C	$1,4 \le n \le 3,5 \text{ (dT/dt} = 5 °C/мин)}$ $B = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ (T} = 160 °C)}$ $n = 0,75$ $B = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ (T} = 210 °C)}$ $n = 0,56$ $B = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ (T} = 230 °C)}$ $n = 0,56$ $B = 2,9 \cdot 10^{-1} \text{ (T} = 290 °C)}$ $n = 0,32$
		ДСК при постоянной скорости нагрева $10 \le dT/dt \le 35$ °C/мин	$B = 3.8 \cdot 10^{-3}$ (исходное состояние) $B = 3.9 \cdot 10^{-3}$ (прокатка 36%) $B = 2.8 \cdot 10^{-3}$ (прокатка 91%)
[12]	Си 99,96%, прокатка на 92%	ДСК при постоянной температуре $T = 121  ^{\circ}\mathrm{C}$	$n = 3,09 \; (для  f_V < 0,55)$

Обобщение результатов обзора статей, посвященных изучению первичной рекристаллизации

Результаты анализа данных, приведенных в таблице 3, показывают, что значения Q и n могут варьироваться в широких диапазонах: Q – от 68 до 159 кДж/моль (или от 7,6 до 15,3  $kT_m$ ), n – от 0,32 до 4,8. Значения энергии активации рекристаллизации, полученные в [2-7,11-12], 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.

### 1.2 Обзор работ, посвященных анализу влияния примесей на первичную рекристаллизацию

Далее представлены результаты обзора статей, посвященных анализу влияния примесей на кинетику первичной рекристаллизации. В монографии [28] была предпринята попытка обобщения и анализа экспериментальных данных, относящихся к этому вопросу. Результаты обобщения позволили авторам выявить следующие качественные закономерности, касающиеся влияния малых концентраций примесей на процесс рекристаллизации чистых металлов:

- в большинстве случаев введение примеси приводит к повышению температуры начала рекристаллизации;
- характер влияния примесей на рекристаллизацию зависит от растворимости примеси и соотношения атомных радиусов примеси и основного металла.

В некоторых работах, посвященных изучению влияния примесей на характер протекания рекристаллизации, находятся подтверждения описанным выше закономерностям.

Так, например, авторы [32] изучали влияние чистоты никеля на процесс его разупрочнения, связанного с рекристаллизацией. В работе было установлено, что в образцах чистотой 99,85% и 99,997% температура появления первых рекристаллизованных зерен отличается на 150 °C. Более «грязному» материалу соответствовало более высокое значение  $T_{HP}$ .

Однако, в целом ряде работ были получены данные, не согласующиеся с результатами обобщений, сделанных в [28].

Так, например, в статье [33], посвященной изучению рекристаллизации образцов медной проволоки, легированной серебром, селеном или оловом, было обнаружено, что графики зависимости температуры начала рекристаллизации  $T_{HP}$  и энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b$  от объемной концентрации примесей  $C_V$  имеют различный вид (см. таблицу 4 и рисунок 3). Зависимости температуры начала рекристаллизации от объемной концентрации

примесей не всегда монотонные (как, например, в сплаве, легированном селеном). Как видно из таблицы, вид зависимости  $T_{HP}(C_V)$  не всегда совпадает с видом зависимости  $Q_b(C_V)$ .

Таблица 4 – Обобщение экспериментальных данных работы [33]

Материал	Зависимость $T_{HP}(C_{ m V})$	Зависимость $Q_b(C_V)$
Cu-Ag	монотонно возрастает	не зависит
Cu-Se	двухстадийная (сначала возрастает, затем не зависит)	не зависит
Cu-Sn	возрастает с разной скоростью на разных участках	не зависит
Cu-Ag-Se	возрастает с разной скоростью на разных участках	монотонно возрастает
Cu-Se-Sn	двухстадийная (сначала возрастает, затем не зависит)	монотонно возрастает

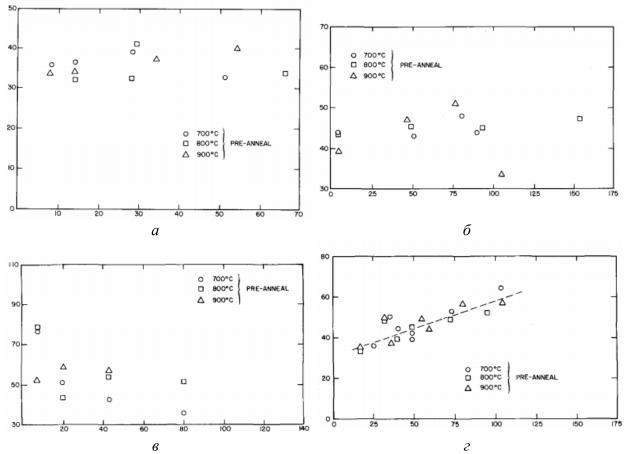


Рисунок 3 — Экспериментальные зависимости энергии активации первичной рекристаллизации меди от концентрации разных примесей (a — серебра,  $\delta$  — селена,  $\epsilon$  — олова,  $\epsilon$  — серебра и селена), полученные в работе [33]. Концентрации приведены в ppm, энергии активации — в килокалориях.

В работах [34-37] для оценки кинетики рекристаллизации использовали величину энергии активации процесса  $Q_b$ .

Авторами [34] было установлено, что кинетика рекристаллизации образцов меди, полученных прокаткой, зависит от степени чистоты материала. Разница величин  $Q_b$ ,

относящихся к меди чистотой 99,999% и 99,98%, составила  $2,8~kT_m$ . По мнению авторов, наблюдаемое изменение энергии активации обусловлено разной концентрацией примесей в границах зерен меди разной чистоты.

В работе [35] были исследованы образцы меди с объемной концентрацией серы 3,2 и 8,7 ррт. Химическая чистота исходного материала составляла 99,9%, образцы в форме проволоки получали холодной вытяжкой. Разница значений энергии активации рекристаллизации в материалах с разной концентрацией серы составила 0,7  $kT_m$ .

Авторы [36] изучали процесс рекристаллизации в образцах серебра чистотой 99,99% и 99,995%. Структура материалов была сформирована посредством применения РКУП (4 цикла, режим  $B_C$ ). Температуру рекристаллизации образцов определяли из результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК-кривые, полученные в работе, представлены на рисунке 4. Изменение энергии активации, полученное в работе, составило 0,9  $kT_m$ . Результаты исследования образцов методом спектроскопии аннигиляции позитронов позволили авторам сделать вывод, что наблюдаемое изменение кинетики рекристаллизации в материалах разной чистоты обусловлено различием величины свободного объема границ.

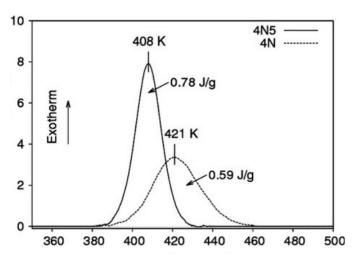


Рисунок 4 – ДСК-кривые серебра чистотой 4N5 и 4N, полученные в статье [36]. По оси ординат отложен поток тепла в мВт/г, по оси абсцисс – температура в Кельвинах

В работе [37] изучали образцы меди, полученные РКУП с последующей криопрокаткой. Степень чистоты материала составляла 99,9% и 99,99%. Объемную долю рекристаллизованного материала измеряли по результатам EBSD-исследований. Энергию активации Q вычисляли из временных зависимостей  $f_V(t)$ , приведенных на рисунке 5. Полученные авторами значения энергии активации отличаются на  $0.5\ kT_m$  для материалов разной чистоты.

Обобщение данных, касающихся влияния примесей на первичную рекристаллизацию

Обобщение большого количества экспериментальных исследований позволяет сделать вывод, что строгие количественные зависимости, связывающие концентрацию примесей с

температурой начала рекристаллизации и/или энергией активации процесса, не были найдены. Количественная модель, которая позволяла бы установить взаимосвязь кинетики первичной рекристаллизации с химической чистотой металла, в исследованных работах не представлена.

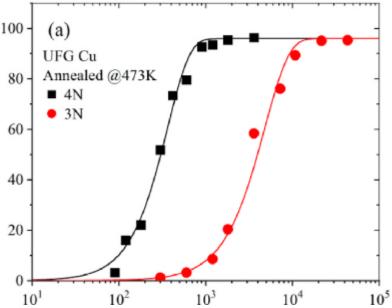


Рисунок 5 — Временные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала в меди чистотой 4N и 3N, полученные в работе [37]. Объемная доля приведена в процентах, время — в секундах

#### 1.3 Обзор работ, посвященных исследованию влияния двойников на рост зерен

Как было показано во введении, число работ, посвященных исследованию двойников отжига многократно возросло с появлением методики анализа картин дифракции отраженных электронов (EBSD), позволяющей точно измерять угол разориентировки границ зерен, достоверно идентифицировать двойниковые границы и измерять их протяженность (см., например, статьи [38-72]). Благодаря развитию методик структурных исследований (в том числе, и методики EBSD) удалось выявить основные морфологические характеристики двойников отжига. Так, в работе [38] выделяют четыре типа двойниковых границ, отличающихся их расположением относительно неспециальных БУГ и расположением «внутри» зерен (рисунок 6). Применительно к задачам, решаемым в настоящей диссертации, наибольший интерес представляют двойники «А», «В» и «С», т.к. они непосредственно влияют на движение БУГ. Как будет показано далее, двойники «D» также нельзя исключать из рассмотрения, т.к. их наличие в микроструктуре подтверждает ряд гипотез, описанных в параграфе 6.1.

Далее перейдем непосредственно к описанию работ, авторы которых изучали двойники отжига и их связь с изменением параметров микроструктуры (среднего размера зерен).

Авторы статьи [39] изучали влияние марганца на кинетику эволюции структуры (в том числе — на кинетику изменения доли двойниковых границ) в стали 304L, подвергнутой горячей деформации. Для этого были изучены образцы, изготовленные из двух слитков с разным содержанием марганца и подвергнутые гомогенизационному отжигу при 1200 °С. После отжига образцы с разной концентрацией марганца подвергали деформации сжатием при температурах от 900 до 1200 °С. Скорость деформации и степень деформации составляла 10<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и 50%, соответственно. Зеренную структуру изучали с применением методики EBSD, двойниками считали границы с углом разориентировки 60°±8,7°. Из EBSD-данных вычисляли долю двойниковых границ и отношение их суммарной протяженности к площади шлифа.

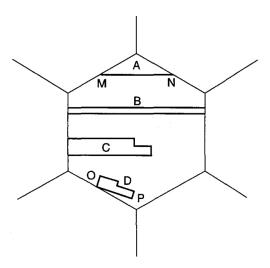


Рисунок 6 — Схематичное изображение двойников отжига различных типов, выделяемых авторами [38] в металлах с ГЦК-решеткой

Таблица 5 – Результаты структурных исследований, полученные в [39]

Тун моторионо	Параметры структуры	Температура деформации, °С			
Тип материала	материала	900	1000	1100	1200
С пониженным	d, мкм	2,3	3,3	4,7	6,8
содержанием Mn	L, %	≈ 2,5	$\approx 5,5$	17,6	40,6
С повышенным	d, мкм	3,6	5,0	6,7	7,0
содержанием Mn	<i>L</i> , %	$\approx$ 2,0	≈ 5,0	11,2	20,3

Результаты структурных исследований показали, что в материалах, подвергнутых горячей деформации, доля рекристаллизованного материала монотонно растет с увеличением температуры деформации. При температуре деформации 1100 и 1200 °C объемная доля рекристаллизованных зерен близка к 100%. Процесс рекристаллизации сопровождался медленным увеличением среднего размера зерен и доли двойниковых границ (результаты измерения d и L представлены в таблице 5). Вышесказанное относится ко всем типам исследованных материалов, независимо от наличия сульфидов марганца в их структуре.

Как следует из сравнения данных, представленных в таблице 5, средний размер зерен в полностью рекристаллизованных материалах (температура деформации 1100 и 1200 °C) незначительно увеличивается при повышении температуры на 100 °C (в материале с повышенным содержанием марганца увеличение d не превышает 5%). При этом наблюдается заметный рост доли двойниковых границ — значения L увеличиваются в два раза и более.

Анализируя полученные экспериментальные данные, авторы пытаются установить причины повышения доли двойников в структуре материалов с повышенным содержанием марганца. Для объяснения результатов авторы статьи предложили гипотезу, в рамках которой предположили, что повышение L связано с полями механических напряжений вблизи частиц MnS, обнаруженных в материале с повышенным содержанием марганца.

Вопрос взаимосвязи параметров зеренной структуры с протяженностью двойниковых границ остался не исследованным.

В работе [40] изучали процесс роста зерен в образцах никеля разной чистоты. Чистота материала составляла 99,5% или 99,999%. Средний размер зерен в исходном состоянии составлял 35 мкм и 25 мкм для первого и второго материала, соответственно. Отжиг образцов проводили при температурах  $0,64 \cdot T_m$ ,  $0,68 \cdot T_m$ ,  $0,72 \cdot T_m$  и  $0,76 \cdot T_m$ . Время отжига составляло 6 часов и 4 часа для более «грязного» и более «чистого» никеля, соответственно. Микроструктуру образцов изучали с применением методики EBSD.

Результаты исследований показали, что характер эволюции микроструктуры существенным образом зависит от чистоты материала. Так, в образцах никеля чистотой 5N наблюдался аномальный рост зерен, чего не наблюдалось в более «грязном» материале.

При изучении характеристик двойниковых границ было установлено, что в никеле чистотой 99,5% зависимость доли двойниковых границ L от температуры отжига T монотонно возрастающая. В образце высокочистого никеля величина L постоянна для температур отжига  $0,64 \cdot T_m$ ,  $0,68 \cdot T_m$  и  $0,72 \cdot T_m$  (приблизительно 27%), а в образцах, отожженных при  $0,76 \cdot T_m$ , она примерно в два раза ниже. Объясняя эти различия, авторы предполагают, что они обусловлены разницей скорости миграции границ в образцах разной чистоты.

Найденная авторами величина показателя N в уравнении, описывающем степенной рост зерен ( $d^N \sim t$ ), составила 6,25 и 2,04 для никеля чистотой 99,5% и 99,999%, соответственно. Таким образом, в более «грязном» материале наблюдается замедление кинетики роста зерен по сравнению с кинетикой, предсказываемой классическим уравнением вида  $d^2 \sim t$ .

В статье [41] изучали влияние термообработки на эволюцию двойниковых границ в аустенитной стали. Термообработку проводили двумя разными способами. Термообработка первого типа включала в себя изотермический отжиг различной длительности при 1200 °C. Время отжига варьировалось от 1 до 30 минут. Термообработка второго типа заключалась в

многоцикловом нагреве до 1200 °C с последующей закалкой. Время выдержки при 1200 °C составляло 30 секунд, количество циклов закалки изменялось от 15 до 50. Зеренную структуру образцов изучали с применением методики EBSD. В качестве величины, характеризующей эволюцию структуры двойников, авторы выбрали количество двойников на 200 зерен.

Результаты проведенных структурных исследований показали, что основные параметры микроструктуры (значение среднего размера зерен и количество двойников) по-разному изменяются в зависимости от типа термообработки материала. Так, в образцах, подвергнутых отжигу при 1200 °C, временная зависимость среднего размера зерен монотонно возрастает до времени отжига, равного 10 минутам, а при дальнейшем увеличении времени отжига остается неизменной. При этом временная зависимость количества двойников является немонотонной. Первая часть кривой характеризуется быстрым ростом до времени отжига, равного 5 минутам, вторая – медленным снижением.

В образцах, подвергнутых циклической закалке, зависимости среднего размера зерен и числа двойников от количества n циклов закалки имеют вид, отличный от вида кривых, описанных выше. Так, значение среднего размера зерен не изменяется при увеличении n, а количество двойников N немонотонно зависит от n. Так, после 15-ти циклов закалки число двойников увеличивается по сравнению с исходным значением, затем, при n = 35, оно несколько снижается n, наконец, при n = 50, снова растет, достигая максимального значения.

K сожалению, значения среднего размера зерен, равно как и средние значения количества двойников, в работе не приведены. Тем не менее, анализ представленных авторами диапазонов значений d и N для разных времён отжига (см. таблицу 6) позволяет сделать ряд важных выводов.

Таблица 6 – Результаты структурных исследований, полученные в [41]

	Время отжига, минут						
	исх	1	3	5	10	20	30
d, мкм	10-15	15-45	75-160	75-190	85-250	85-230	85-200
N	28	75	115	151	≈120	≈90	≈50

Так, из результатов исследования следует, что при отжиге в течение 5-ти минут в материале наблюдается интенсивный рост зерен. При больших временах отжига рост зерен практически останавливается. При этом максимальное значение количества двойников соответствует именно 5-ти минутам отжига, а увеличение времени отжига приводит к снижению числа двойников.

В работе [42] были исследованы цилиндрические образцы никеля чистотой 4N5. Их исходный диаметр составлял 5 мм, высота -3 мм. После деформации образцов сжатием на 25% из них вырез $\boldsymbol{a}$ ли пластины толщиной 200 мкм, на которых проводили in-situ исследования. In-situ исследования заключались в нагреве пластин до 400 °C внутри рабочей камеры РЭМ. Время

нагрева варьировалось. При изучении первичной рекристаллизации максимальное время нагрева составляло 400 с, при изучении роста зерен — 22000 с. Структуру образцов изучали методом EBSD, основным параметром двойниковых границ, который фиксировали при измерениях, была плотность границ двойников, определяемая как отношение их длины к площади участка анализа.

Результаты исследования процесса роста зерен, происходящего при нагреве до 400 °C, выявили следующую закономерность: плотность двойниковых границ монотонно росла с увеличением среднего размера зерен и скорости миграции границ зерен. Однако при дальнейшем увеличении температуры отжига до 500 °C авторы обнаружили обратную тенденцию: плотность двойниковых границ падала при увеличении среднего размера зерен.

Авторы [43] изучали процесс рекристаллизации в никеле чистотой 99,999%. Экспериментальные образцы деформировали прокаткой на 95%. Деформацию осуществляли за несколько проходов с уменьшением толщины листа на 5% за один проход. Деформированные образцы отжигали в течение 1 часа в защитной атмосфере смеси аргона с водородом. Температуру отжига варьировали от 100 до 800 °C. После отжига измеряли микротвердость образцов и проводили их структурные исследования. Изучение структуры осуществляли с применением методики EBSD. По результатам EBSD-анализа определяли долю двойниковых границ, интенсивность кубического компонента текстуры и средний размер зерен (при определении *d* двойниковые границы не учитывали как границы зерен).

Результаты исследования структуры и свойств отожженных образцов позволили авторам выделить три стадии эволюции структуры. На первой стадии (при T < 200 °C) основные параметры микроструктуры (доля БУГ, доля двойниковых границ, интенсивность кубической текстуры и средний размер зерен) не претерпевают сильных изменений. При температурах от 200 °C до 350 °C наблюдается интенсивный рост среднего размера зерен, существенное увеличение доли БУГ, доли двойниковых границ и существенное повышение интенсивности кубической текстуры. На третьей стадии (при температурах более 350 °C) интенсивность кубической текстуры и средний размер зерен продолжают расти (при этом скорость их роста существенно ниже, чем на второй стадии), а доля двойниковых границ убывает с ростом температуры отжига.

Снижение доли двойников на третьей стадии эволюции микроструктуры авторы объясняют взаимным влиянием зерен с кристаллографической ориентацией, соответствующей кубической текстуре: при увеличении среднего размера зерен зерна с такой кубической текстурой приходят в соприкосновение, что приводит к аннигиляции двойниковых границ и снижению их доли.

Работа [44] посвящена изучению влияния термообработки на механические свойства никелевого сплава Inconel 625. В качестве исходного материала выступал пруток, полученный горячей экструзией. Образцы, вырезанные из прутка, подвергали холодной прокатке с утонением

на 75%. Из прокатанных заготовок вырез**а**ли образцы для испытаний на растяжение, которые подвергали отжигу при температурах от 600 до 1000 °C. Время отжига составляло 30 минут. На образцах в разных структурных состояниях (деформированном и отожженном при указанных температурах) проводили испытания на растяжение, а также структурные исследования методами EBSD и ПЭМ.

Результаты анализа границ двойников показали, что доля двойниковых границ в прутке в исходном состоянии (после горячей экструзии) составляет 20%. В результате холодной деформации значение доли границ двойников падает до 2%. Рост числа двойниковых границ происходит с увеличением доли рекристаллизованного материала. Для частично рекристаллизованных структур, формирующихся при отжиге при 600 и 700 °C, доля двойниковых границ сопоставима с исходной (2%). Ее интенсивный рост начинается в процессе термообработки при более высоких температурах, в этом случае значение доли двойниковых границ составляет 40-50 %. Результаты исследований зеренной структуры образцов показывают, что средний размер зерен и двойниковых фрагментов монотонно растет с ростом температуры отжига.

Анализируя экспериментальные данные, авторы сосредоточились на анализе результатов измерений механических характеристик и определили вклад каждого из компонентов микроструктуры в предел прочности материала. Каких-либо комментариев, касающихся эволюции доли двойниковых границ при отжиге и их связи со значением среднего размера зерен, авторы не приводят.

В работе [45] были изучены фрагменты ленты, изготовленной из сплава на основе серебра, легированного палладием. Образцы ленты толщиной 100 мкм и шириной 1,5 мм получали прокаткой провода. Степень деформации при прокатке составляла 77%. Прокатанную ленту подвергали краткосрочному отжигу при температуре 600 °C длительностью 6 секунд. После этого ленту нарезали на экспериментальные образцы, которые отжигали при температурах от 350, 400, 650 и 800 °C. Время отжига варьировалось от 0,5 до 100 часов. В работе исследовали микроструктуру отожженных образцов и измеряли их микротвердость. Долю двойников определяли как суммарную долю границ типа Σ3 и Σ9.

Результаты структурных исследований, выполненных авторами, показали, что отжиг образцов при температурах 350 и 400 °C (при температурах ниже температуры предварительного отжига), не приводит к каким-либо существенным изменениям. В образцах, отожженных при указанных температурах, доля двойников практически не изменялась, независимо от времени термообработки. Ее значение составило приблизительно 55%, как и в исходном материале. Заметим, что в случае отжига образцов при температурах 350 и 400 °C зеренная структура также не претерпевала практически никаких изменений.

Отжиг образцов при более высоких температурах привел к значительным изменениям в структуре. Так, в образцах, температура термообработки которых составляла 650 и 800 °C, наблюдался аномальный рост зерен, следствием которого являлось существенное изменение гистограммы распределения зерен по размерам. Помимо увеличения среднего размера зерен, отжиг материала при 650 и 800 °C также привел к небольшому увеличению доли двойниковых границ. Так, для образцов, отожженных при 650 °C, значения доли границ двойников составили 65,6%, 66,0%, 60,4% и 67,9% (для времени отжига 30 минут, 1, 2 и 100 часов, соответственно). Аналогичные значения доли двойников для температуры отжига 800 °C и тех же значений времени термообработки составили 65%, 66,7%, 71,2% и 72,2%. Таким образом, с ростом температуры отжига наблюдалось незначительное увеличение доли двойниковых границ.

Анализируя полученные экспериментальные данные, авторы используют модель, в рамках которой изменение доли границ  $\Sigma$ 3 описывается на языке прямых и обратных «реакций превращений» границ  $\Sigma$ 3 в границы  $\Sigma$ 9. Взаимосвязь среднего размера зерен с долей границ авторы не анализировали.

В работе [46] были проведены исследования роста зерен в образцах никеля чистотой 99,5%. Образцы отжигали при температурах от 825 до 1050 °C, зеренную структуру отожженных материалов изучали с применением методики EBSD. Время отжига составляло 6 часов.

На основании результатов структурных исследований авторы выделяют три стадии роста зерен: медленный рост при температурах менее 900 °C, быстрый рост зерен в интервале температур от 900 до 1000 °C и финальную стадию, на которой рост зерен фактически останавливается. На температурной зависимости доли двойниковых границ также выделяется три стадии: медленный рост на первой, быстрое снижение на второй и медленное уменьшение на третьей. Температурные интервалы, соответствующие трем стадиям изменения доли границ двойников, несколько не совпадают с интервалами, соответствующими разным стадиям роста зерен.

Анализируя результаты, авторы отмечают существенные расхождения экспериментальных данных с теоретическими представлениями, относящимися к механизмам роста двойников отжига. Так, в теоретических моделях, описывающих рост двойников отжига, неизменно отмечается взаимосвязь процессов роста зерен и роста двойников (увеличения доли двойниковых границ). Результаты, полученные в [46], говорят об обратном: кинетика увеличения L оказывается немонотонно зависящей от кинетики роста зерен.

В статье [47] изучали отожженные образцы медных трубок, полученных вытяжкой заготовок из меди чистотой 99,997%. Термообработку образцов проводили при температурах от  $0.35 \cdot T_m$  до  $0.86 \cdot T_m$ , микроструктуру материалов изучали с применением методики EBSD. В работе вычисляли средний размер зерен d и долю двойниковых границ L. Результаты

исследования показали, что при отжиге образцов в интервале температур от  $0.35 \cdot T_m$  до  $0.86 \cdot T_m$  средний размер зерен вырос с 5 до 125 мкм, при этом до температуры  $0.57 \cdot T_m$  (500 °C) рост зерен был незначительным (от 5 до 40 мкм). Температурная зависимость доли двойниковых границ, полученная в работе, оказалась двухстадийной: рост от 17% до 32% при температурах менее  $0.57 \cdot T_m$  сменился падением с 32% до 23% при более высоких температурах.

Авторы [48] изучали процесс рекристаллизации в никеле чистотой 99,999%. Экспериментальные образцы деформировали прокаткой. Деформированные образцы отжигали в течение 1 часа при температурах от  $0.22 \cdot T_m$  до  $0.62 \cdot T_m$ . После отжига образцов проводили структурные исследования, по результатам которых определяли долю двойниковых границ и средний размер зерен.

Результаты исследования структуры и свойств отожженных образцов позволили авторам выделить три стадии эволюции структуры. На первой стадии, соответствующей первичной рекристаллизации (при  $T < 0.27 \cdot T_m$ ), доля двойниковых границ и средний размер зерен не претерпевают сильных изменений. На стадии интенсивного роста зерен от  $0.27 \cdot T_m$  до  $0.33 \cdot T_m$  наблюдается увеличение доли двойниковых границ и среднего размера зерен. На третьей стадии (при температурах более  $0.33 \cdot T_m$ ) средний размер зерен продолжает расти, а доля двойниковых границ убывает с ростом температуры отжига.

Обобщение результатов исследований, посвященных анализу влияния двойников на рост зерен

Обобщение результатов анализа работ [39-46] позволяет выявить несколько важных тенденций. Так, в работах [39] и [44] было показано, что при высокой доле двойниковых границ в материале рост зерен оказывался незначительным. Аналогичная закономерность была обнаружена и в [46] (на третьей стадии эволюции микроструктуры, когда доля двойниковых границ составляла  $\approx 40\%$ , рост зерен в никеле фактически останавливался).

Во всех статьях, авторы которых определяли показатель N в уравнении, описывающем степенной рост  $d^N \sim t$  (работы [40], [45]), значение N было больше двух. Заметим, что в статье [45] эволюцию микроструктуры анализировали при четырех разных температурах и для всех экспериментальных изотерм получили N > 2. Таким образом, результаты анализа работ [39], [40], [44]-[46] позволяют предположить, что двойники (или двойниковые границы) тормозят рост зерен.

Анализ статей [41-43] позволяет выявить еще одну закономерность. Так, в каждой из перечисленных работ было показано, что интенсивный рост зерен сопровождается снижением доли двойниковых границ.

Важно отметить, что авторы всех проанализированных работ, за исключением авторов [41], в качестве основного структурного параметра, характеризующего двойники, использовали

относительную долю двойниковых границ L. Как будет показано далее, параметр L является удобной интегральной характеристикой, позволяющей оценивать поведение ансамбля границ, однако ее использование для анализа взаимодействия отдельных границ с отдельными двойниками весьма затруднительно (это связано с тем, что при интегральной оценке невозможно исключить из рассмотрения двойниковые границы, располагающиеся в объеме зерен и не оказывающие влияния на движущуюся БУГ).

Для подробного анализа описанных выше закономерностей были выбраны работы [47] и [48], посвященные изучению высокочистых материалов (меди и никеля, соответственно). Экспериментальные графики, построенные по результатам этих исследований, приведены на рисунке 7. Их анализ позволяет выявить следующие особенности эволюции структуры и влияния двойников отжига на кинетику роста зерен в высокочистых материалах:

- отжиг высокочистых меди и никеля при температурах 0.57 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 может указывать на торможение границ двойниками;
- рост зерен при температурах выше 0.57 и  $0.36 \cdot T_m$  (для высокочистых меди и никеля, соответственно) сопровождается интенсивным снижением доли двойниковых границ.

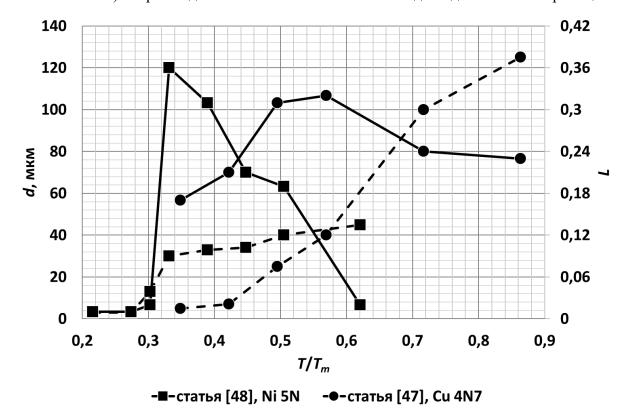


Рисунок 7 — Результаты структурных исследований, выполненных авторами [47] и [48]. Доля границ L показана сплошными линиями, средний размер зерен d — пунктирными.

#### 1.4 Основные положения теории неравновесных границ зерен

В связи с тем, что при описании рассматриваемых далее моделей широко используются методы и подходы, развитые в теории неравновесных границ зерен (ТНГЗ), представляется целесообразным краткое изложение ее основ.

Основные положения теории неравновесных границ зерен

Согласно ТНГЗ, границу зерен $^2$  можно представить состоящей из областей двух типов: областей, которым можно приписать термодинамические свойства твердого кристалла (S-области), и областей, которым можно приписать характеристики металлического расплава (L-области). L-области радиуса  $r_L$  располагаются внутри S-областей радиуса R. Геометрическая модель границы представлена на рисунке 8. Помимо отличий термодинамических характеристик, S- и L-области также различаются величиной свободного объема ( $V_S$  и  $V_L$ , соответственно). Величина  $V_S$  принимается равной нулю (соответствующей бездефектному кристаллу),  $V_L$  – значению скачка объема при плавлении:  $V_S \approx 0$ ,  $V_b = \Delta V_m$ . Свободный объем границы  $V_b$  зависит от соотношения объемов, занимаемых S- и L-областями. Вышеназванные величины связаны очевидным соотношением  $V_S < V_b < V_L$ .

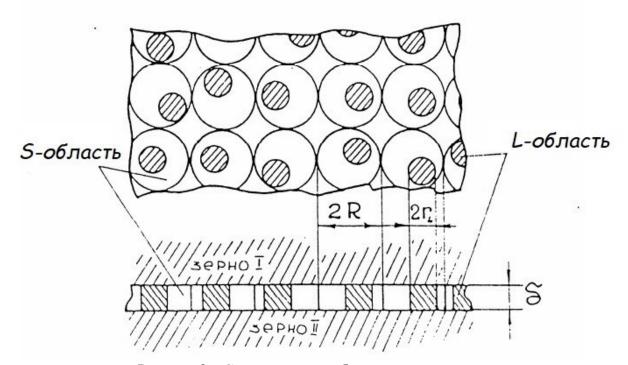


Рисунок 8 – Схематичное изображение границы зерен

\_

 $<sup>^{2}</sup>$  Здесь и везде далее речь идет о большеугловых границах, не относящихся к специальным, если не указано иное.

Как будет показано далее, отношение объемов, занимаемых S- и L-областями, определяет диффузионные свойства границы. Это отношение удобно выражать через такой параметр как относительный свободный объем границ  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{V_b}{\Delta V_m}. (1.3)$$

Термодинамические характеристики границы (ее энергия  $\gamma_b$ , энтальпия  $\gamma_b^0$  и энтропия  $S_b$ ) вычисляются через относительный свободный объем, термодинамические свойства твердого кристалла, расплава и свойства поверхности раздела «жидкость-кристалл». Ниже приведены формулы для вычисления свободной энергии, энтальпии и энтропии единицы площади границы:

$$\gamma_b = \alpha \cdot \left(\delta \lambda \rho + 2\gamma_{\frac{S}{l}} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{r_L}\right) - \gamma_0\right) + \gamma_0 - T \cdot \left(2\alpha S_{S/L} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{r_L}\right) + S_b^c\right) \tag{1.4}$$

$$\gamma_b^0 = \alpha \cdot \left(\delta \lambda \rho + 2\gamma_{\frac{S}{L}} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{r_L}\right) - \gamma_0\right) + \gamma_0 \tag{1.5}$$

$$S = 2\alpha S_{S/L} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{r_t}\right) + S_b^c \tag{1.6}$$

Элементарным актом зернограничной диффузии, согласно ТНГЗ, является флуктуационное «плавление» области границы с увеличением L-области до размера, соответствующего «соприкосновению» двух соседних L-областей. Диффузионные свойства границы определяются термодинамическими свойствами материала и величиной относительного свободного объема  $\alpha$ . Если сгруппировать все термодинамические свойства материалов в коэффициентах  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $W_1$  и  $W_2$ , то коэффициент диффузии, энергию активации и предэкспоненциальный множитель можно вычислить из формул:

$$D_b^* = D_{b0}^* exp\left(\frac{Q_b^*}{kT_m} \frac{T_m}{T}\right) \tag{1.7}$$

$$D_{b0}^* = \varphi D_{L0} exp\left(\frac{1}{k}\left(Z_1\left(\frac{\alpha^*}{\alpha} - 1\right) + Z_2\left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha}} - 1\right)\right)\right),\tag{1.8}$$

$$Q_b^* = Q_L + W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha} - 1 \right) + W_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha}} - 1 \right).$$
 (1.9)

Анализируя диффузионные характеристик границ, часто говорят об их «активированном» или неравновесном состоянии. Величина относительного свободного объема является удобным параметром, который можно использовать для оценки степени неравновесности границ. При изменении свободного объема формулы (1.8) и (1.9) записываются в виде

$$D_{b0}^* = \varphi D_{L0} exp\left(\frac{1}{k}\left(Z_1\left(\frac{\alpha^*}{\alpha+\Delta\alpha}-1\right)+Z_2\left(\sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha+\Delta\alpha}}-1\right)\right)\right),\tag{1.10}$$

$$Q_b^* = Q_L + W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta \alpha} - 1 \right) + W_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta \alpha}} - 1 \right), \tag{1.11}$$

причем знак  $\Delta \alpha$  может быть как положительным (при увеличении свободного объема), так и отрицательным (при его уменьшении). При малых изменениях свободного объема ( $\Delta \alpha << \alpha^*$ ) значение коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен удобно вычислять из уравнения:

$$D_b^* = D_b exp(\Delta \alpha / \alpha_B), \tag{1.12}$$

где  $D_b$  — коэффициент диффузии по равновесным границам,  $\alpha_B$  — численный коэффициент, значение которого при  $T=0.5 \cdot T_m$  равно 0.02 [1].

На рисунке 9 приведены графики зависимости  $D_b^*(\Delta \alpha)$  и  $Q_b^*(\Delta \alpha)$ . Как видно из графиков, небольшие изменения  $\Delta \alpha$  могут приводить к уменьшению энергии активации зернограничной диффузии и существенному (на два порядка) увеличению коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен.

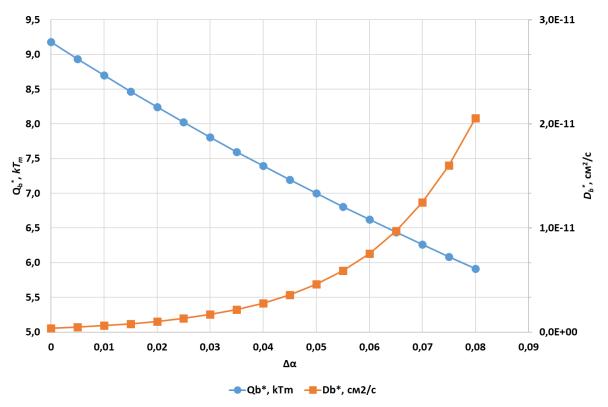


Рисунок 9 — Зависимость энергии активации и коэффициента зернограничной диффузии от относительного свободного объема границ

Описание границ зерен «на языке» свободного объема оказывается чрезвычайно эффективным в тех случаях, когда изучаемый макроскопический процесс (возврат, рекристаллизация, рост зерен, ползучесть, сверхпластичность) контролируется взаимодействия дефектов структуры (вакансий, примесных атомов, дислокаций) с границами зерен.

В этом случае задача определения кинетики процесса сводится к анализу интенсивности потоков дефектов, приходящих на границу, и анализу изменений диффузионных свойств границ,

обусловленных этим процессом. В главах 4 и 5 будет показано, как именно решаются такие задачи применительно к процессам миграции границ зерен и взаимодействия границ с примесными атомами.

#### 1.5. Постановка задач

Обобщение результатов литературного обзора позволяет сделать вывод, что теоретическая модель первичной рекристаллизации, которая корректно объясняла бы наблюдаемые экспериментальные закономерности, в настоящее время отсутствует. То же относится и к модели влияния двойников отжига на процесс роста зерен. Таким образом, задача построения таких моделей является актуальной.

Результаты литературного обзора также показали, что использование стандартных программ для обработки EBSD-данных не позволяет в полной мере раскрыть потенциал этой методики. Это позволяет сделать вывод, что не менее актуальным является экспериментальное изучение двойников с применением методики EBSD и современных методов пост-обработки данных, получаемых с ее помощью.

Таким образом, в настоящей работе решаются 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.

# Глава 2. Объекты и методики исследований

Глубокий анализ экспериментальных данных, получаемых при изучении того или иного явления, очевидно, невозможен без понимания особенностей используемой экспериментальной методики, без учета ее ограничений. Применительно к задачам, которые решаются в диссертационном исследовании, это означает, что необходимо проанализировать ряд методических вопросов, относящихся к разнообразным методикам исследования, которые применяются для изучения первичной рекристаллизации и роста зерен. Представленный ниже анализ ограничен рассмотрением методик структурных исследований (оптической, сканирующей электронной микроскопией и методики анализа картин дифракции отраженных электронов EBSD). Анализ многочисленных косвенных методов исследования рекристаллизации (дифференциальной сканирующей калориметрии, методик измерения микротвердости, электропроводности, методики анализа спектров внутреннего трения и т.д.) выходит за рамки исследования.

Прежде чем перейти к сравнительному анализу методик структурных исследований, кратко опишем особенности изучения материалов методом дифракции отраженных электронов. Это позволит лучше понять рассматриваемые далее особенности методики EBSD. В подробном описании оптической и растровой электронной микроскопии нет необходимости, так как они получили широкое распространение и были многократно описаны в литературе [73-76].

### 2.1 Краткое описание методики EBSD

Методика EBSD реализована в виде аналитической приставки, смонтированной в рабочей камере РЭМ. Она позволяет определять кристаллографическую ориентацию образца в «точке» на которую направлен электронный пучок. Изображение основных компонентов EBSD-системы приведено на рисунке 10. Определение ориентации осуществляется посредством анализа картины дифракции электронов, выходящих из данной «точки». Типичная картина дифракции электронов (см. рисунок 11, а) представляет собой набор полос, каждая из которых соответствует определенной кристаллографической плоскости. Картины дифракции из «точек» с разной кристаллографической ориентацией различаются (см. рисунки 11 а и б). Определение ориентации в данной «точке» производится в автоматическом режиме. Для этого специальное программное обеспечение (ПО) сначала определяет положение полос на картине дифракции (для этого используется специальная процедура, которая называется преобразованием Хафа), а затем — вычисляет углы между найденными линиями. Значения углов между линиями на картине дифракции равны углам между кристаллографическими плоскостями для данного типа

структуры. Таким образом, сравнение найденных углов с углами между плоскостями, дающими наибольшую интенсивность дифракции (как правило, это плоскости с низкими индексами Миллера), позволяет установить соответствие между конкретной линией на картине дифракции и индексами Миллера кристаллографической плоскости, которая «дала» эту линию. Примеры индицированных картин дифракции электронов представлены на рисунке 11, в и г.





Рисунок 10 – Пример электронного микроскопа, оснащенного EBSD-детектором (a) и увеличенное изображение детектора, монтируемого внутри рабочей камеры РЭМ (б).

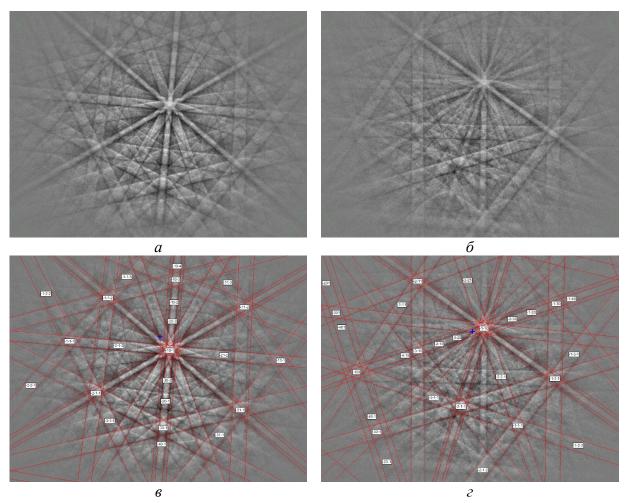


Рисунок 11 — Исходные картины дифракции электронов, полученные из «точек», которые соответствуют зернам с разной кристаллографической ориентацией  $(a, \delta)$  и те же картины после индексирования  $(e, \epsilon)$ 

Блок-схема процедуры определения кристаллографической ориентации в «точке» приведена на рисунке 12. Для получения набора EBSD-данных, по которому можно построить карту определенной области, на шлифе задается «сетка» точек, по которой перемещается электронный пучок. Процедура определения кристаллографической ориентации, описанная на блок-схеме, повторяется на каждом шаге. Результатом набора EBSD-данных является таблица, фрагмент которой представлен ниже (таблица 7). Реконструкция зеренной структуры и/или анализ кристаллографической текстуры материала осуществляется путем анализа данных из этой таблицы.

Настройки каждой из процедур, показанных на рисунке 12, могут быть различными. В таблице 8 представлены типичные настройки, используемые при EBSD-исследованиях, и информация о том, на что, в конечном счете, влияет выбор того или иного параметра.

Вычисление конкретных структурных характеристик (объемной доли рекристаллизованного материала, размеров зерен, параметров анизотропии их формы, доли разных фаз на шлифе и т.д.) из первичных EBSD-данных осуществляется посредством обработки

данных в специализированном программном обеспечении. Чаще всего большинство исследователей ограничивается возможностями стандартного ПО, поставляемого вместе с оборудованием (например, программой Tango в пакете программ Channel 5 от Oxford Instruments). Функционал таких программ существенно ограничен. В частности, есть существенные ограничения в части способов характеризации специальных границ и двойников.

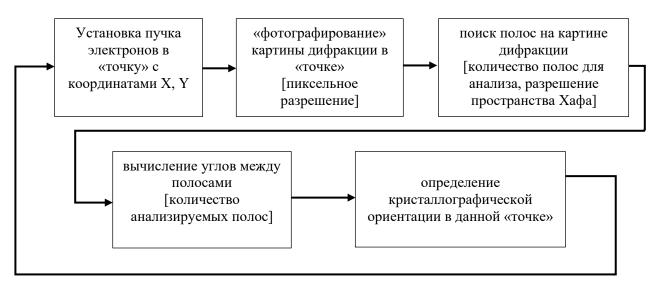


Рисунок 12 — Алгоритм получения информации о кристаллографической ориентации в «точке» (алгоритм повторяется для каждой «точки» на EBSD-карте). В квадратных скобках указаны варьируемые параметры на данной операции

Таблица 7 – Первичные данные, получаемые по результатам EBSD-анализа (фрагмент)

1 0001111111111111111111111111111111111	Tropon more guinales, nearly membre ne projectional 2222 unumnes (sparment)						
№ п/п	Х, мкм	Ү, мкм	$\varphi_I,$ $^{\circ}$	$\Phi, ^{\circ}$	$\varphi_2,^\circ$	MAD, °	Дополнительная информация
1	0	0	277,69	26,99	65,60	0,509	_
2	0,5	0	121,26	29,65	24,59	0,827	_
3	1	0	120,18	29,75	25,54	1,040	_
4	1,5	0	119,82	29,31	24,30	0,706	_
5	2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	картина не индексирована
6	2,5	0	57,87	40,14	67,94	0,718	_
	•••		•••	•••	•••	•••	•••

X, Y – координаты точек на шлифе, по которым осуществляется сканирование пучком электронов;  $\varphi_I, \Phi$  и  $\varphi_2$  – углы Эйлера, определяющие кристаллографическую ориентацию материала в «точке» на шлифе с координатами X и Y; MAD (mean angular deviation) – погрешность измерения угла разориентировки в данной «точке»

Таблица 8 – Варьируемые параметры EBSD-детектора и их типичные значения

Наименование параметра	Диапазон значений, которые может принимать параметр	Типичное значение	Характеристики, на которые влияет изменение параметра
Пиксельное изображение картины дифракции	1344 x 1024 672 x 512 336 x 256 168 x 128	336 x 256 168 x 128 <sup>1</sup>	<ul><li>– скорость набора карты</li><li>– точность определения</li><li>кристаллографической ориентации</li></ul>
Разрешение пространства Хафа по горизонтали	40 – 100	60	<ul><li>погрешность измерения угла разориентировки</li><li>время индицирования картины дифракции</li></ul>
Количество полос для анализа	3-12	5-6	погрешность измерения угла разориентировки     количество индицированных точек на карте

<sup>1 –</sup> для набора EBSD-карт с высокой скоростью

Хорошими альтернативами стандартному ПО являются программы сторонних производителей, которые, к сожалению, не получили широкого распространения (ATEX [77], MTEX [78]). Программа ATEX удобна наличием в ней графической оболочки (которая, однако, выглядит весьма громоздкой). В программе MTEX такой оболочки нет, все расчеты выполняются в ней посредством написания скриптов в среде MATLAB. Такая особенность делает программу MTEX более сложной в освоении, но «взамен» исследователь получает широчайшие возможности ПО, которые не ограничены заданными элементами графического интерфейса.

Далее перейдем к сравнительному анализу разных методик определения объемной доли рекристаллизованного материала, измерения среднего размера зерен и характеристик двойников.

### 2.2 Методики определения объемной доли рекристаллизованного материала

 $f_V$  можно отнести оптическую (OM) и растровую электронную микроскопию (PЭM). К относительно новым — методику дифракции отраженных электронов, описанную выше. Рассмотрим далее методические аспекты определения величины  $f_V$  каждой из этих методик.

Определение объемной доли рекристаллизованного материала методом оптической микроскопии

При проведении исследования частично рекристаллизованного материала методом ОМ поверхность шлифа подготавливают с применением стандартных способов шлифовки и полировки, после чего осуществляют химическое травление поверхности. Далее получают микрофотографии структуры, которые затем вручную обрабатывают с помощью специальных программ, позволяющих определять объемные доли разных структурных составляющих. Пример изображения частично рекристаллизованной меди представлен на рисунке 13.

Первые сложности, возникающие при выполнении описанных процедур, появляются на стадии химического травления шлифа. В связи с тем, что стандартные режимы травления подобраны для полностью рекристаллизованных материалов, зачастую они «не работают» для деформированных и частично рекристаллизованных металлов того же состава. Это приводит к тому, что нерекристаллизованные области шлифа травятся иначе по сравнению с рекристаллизованными. В итоге снижается качество изображения и/или возникают различные артефакты на получаемой микрофотографии. Для преодоления указанных сложностей приходится многократно переполировывать шлифы и фактически, каждый раз заново подбирать режимы химического травления. Из-за этого трудоемкость операции выявления структуры существенно возрастает.

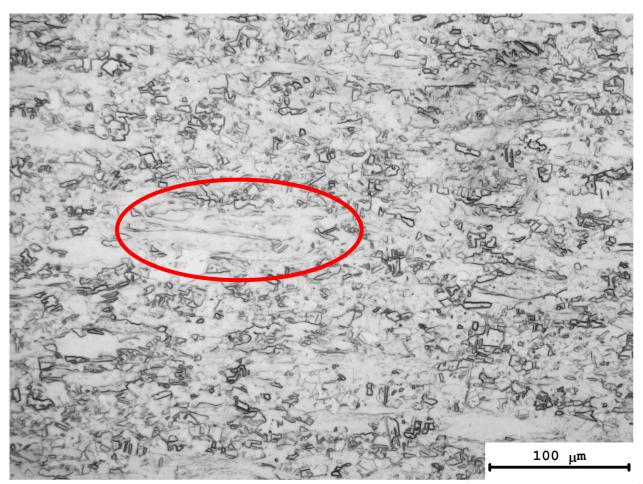


Рисунок 13 — Частично рекристаллизованный материал (оптическая микроскопия). Нерекристаллизованная область шлифа выделена красным

Не менее трудоемкой является и задача обработки получаемых изображений. Программы автоматического анализа микрофотографий, получаемых методом ОМ, позволяют повысить скорость обработки изображений при решении тех задач, которые наиболее востребованы на производстве (определение шкалы микроструктуры, определение среднего размера зерен, объемной доли частиц второй фазы и т.д.). Определение объемной доли рекристаллизованного

материала не относится к стандартным задачам, решаемым на производстве. В связи с этим алгоритмы ее реализации не входят в пакет специализированного программного обеспечения для анализа фотографий шлифов. Таким образом, вычисление объемной доли рекристаллизованного материала по фотографиям, полученным методом ОМ, как правило, выполняется вручную.

Наконец, методика оптической микроскопии ограничена законами оптики: дифракционный предел Аббе устанавливает предельную разрешающую способность оптического прибора равной величине порядка 1 мкм. Именно ей ограничивается реальный размер структурных элементов, которые еще могут быть разрешены при исследовании шлифов методом оптической микроскопии.

Определение объемной доли рекристаллизованного материала методом растровой электронной микроскопии

В случае использования для определения  $f_V$  методики растровой электронной микроскопии удается преодолеть некоторые сложности, описанные выше. Так, в силу существенно меньшей длины волны ускоренных электронов по сравнению с длиной волны видимого света (для ускоряющего напряжения электронов 20 кВ  $\lambda_e < 0,1$  нм) фактически снимается ограничение, обусловленное дифракционным пределом Аббе. При этом возникают другие ограничения, связанные с конечной величиной глубины проникновения пучка электронов в образец (при высоких ускоряющих напряжениях электронов эта величина может достигать относительно высоких значений, например, для меди она составляет по порядку величины 1 мкм при 20 кВ). В растровой электронной микроскопии именно ее значение определяет реальную разрешающую способность методики. При некотором оптимальном значении ускоряющего напряжения (5-7 кэВ) удается достичь существенного уменьшения размеров глубины проникновения электронов (а значит и повышения реальной разрешающей способности).

В случае использования методики РЭМ для вычисления объемной доли рекристаллизованного материала в чистых металлах также удается решить сложности с пробоподготовкой шлифов, описанные выше применительно к методике ОМ. Применение электролитической полировки в качестве финальной стадии выявления структуры обеспечивает воспроизводимость результатов пробоподготовки и позволяет получить высококонтрастные изображения, на которых одинаково хорошо видно области как рекристаллизованного, так и деформированного материала. Типичное изображение частично рекристаллизованного материала, полученное методом РЭМ, приведено на рисунке 14.

В случае исследования многофазных сплавов ситуация может несколько осложняться иза разной скорости электрополировки разных фаз. Для выявления микроструктуры таких материалов можно использовать химико-механическую полировку. В этом случае качество изображений, получаемых методом РЭМ, также остается достаточно высоким.

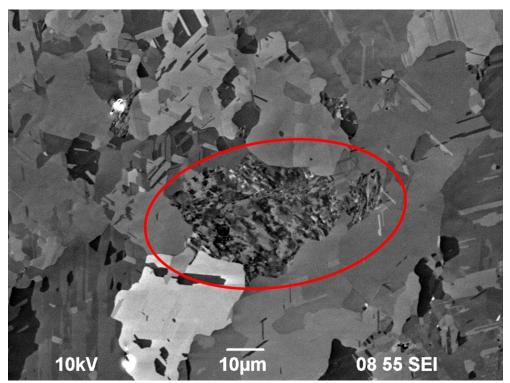


Рисунок 14 — Частично рекристаллизованный материал (электронная микроскопия). Нерекристаллизованная область шлифа выделена красным

Как было сказано выше, обработка изображений с оптического микроскопа, позволяющая вычислить объемную долю рекристаллизованного материала, выполняется вручную. Это справедливо и в случае обработки микрофотографий, полученных методом РЭМ: надежные инструменты автоматического вычисления объемной доли рекристаллизованного материала по РЭМ-изображениям в настоящее время отсутствуют. Таким образом, сравнивая процесс определения доли рекристаллизованного материала с применением методов ОМ и РЭМ, можно сказать, что второй метод является более предпочтительным из-за более надежной и воспроизводимой методики выявления структуры шлифов.

Важно отметить, что при использовании методик ОМ и РЭМ вычисление объемной доли рекристаллизованного материала основывается на результатах визуальной оценки изображений, аналогичных изображениям, которые приведены на рисунках 13 и 14. Формализовать способ визуальной оценки чрезвычайно затруднительно, поэтому результаты вычисления объемной доли рекристаллизованного материала на основе ОМ- или РЭМ-изображений всегда очень сильно зависит от опыта исследователя. Пожалуй, именно эта субъективность и отсутствие объективного (численного) параметра, по которому можно было бы отличить области рекристаллизованного материала от областей деформированного, является наиболее серьезным недостатком методик ОМ и РЭМ.

Определение объемной доли рекристаллизованного материала методом анализа картин дифракции отраженных электронов

Решающим преимуществом методики EBSD по сравнению методиками ОМ и РЭМ (в аспекте задачи определения доли рекристаллизованного материала) является тот факт, что отнесение разных областей на шлифе к рекристаллизованному или деформированному материалу производится на основании объективного (численного) критерия. Чаще всего в качестве такой величины используется значение угла разориентировки внутри зерна  $\beta_{GOS}$  (см., например, [79-85]). Если величина  $\beta_{GOS}$  внутри зерна больше некоторого критического значения, это зерно относят к деформированным, если эта величина меньше критического значения, зерно относят к рекристаллизованным.

Учитывая широкие возможности программ для автоматической пост-обработки EBSD-данных (в том числе, возможности варьирования порогового значения  $\beta_{GOS}$  с любой заданной точностью), можно сделать вывод, что наиболее достоверные и точные результаты определения объемной доли рекристаллизованного материала дает применение методики EBSD.

К условным недостаткам этой методики можно отнести строгие требования по качеству пробоподготовки образцов, однако в случае чистой меди, рассматриваемой в настоящем исследовании, для подготовки шлифов достаточно электролитической полировки.

### 2.3 Методики вычисления среднего размера зерен и характеристик двойников

Как и в случае измерения доли рекристаллизованного материала  $f_V$ , при измерениях среднего размера зерен в большинстве случаев применяют методики оптической и растровой электронной микроскопии. В отличие от измерений объемной доли рекристаллизованного материала, процедуры определения среднего размера зёрен во многом стандартизированы. ГОСТы и стандарты охватывают все стадии получения информации о зеренной структуре, начиная от способов подготовки поверхности образцов (шлифовки, полировки) и заканчивая способами травления. При этом предполагается, что перечисленные методики вычисления среднего размера зерен можно одинаково успешно применять как для металлов, содержащих двойниковые границы, так и для материалов, в структуре которых двойников не наблюдается. Как будет показано ниже, последнее допущение неверно. Ниже представлено детальное сравнение основных этапов определения d и характеристик двойников с применением методик ОМ, РЭМ и EBSD, проанализированы вопросы, связанные с определением разрешающей способности методик, возможностью выявления двойников и определения их размеров.

### Оптическая микроскопия

Процедура определения значения d методом ОМ во многом повторяет процедуру, описанную для вычисления  $f_V$ : сначала изготавливают металлографический шлиф, после чего проводят выявление его зеренной структуры, получают ее изображение и, наконец, анализируют

полученное изображение, определяя средний размер зерен. Для выявления структуры обычно используют химическое, электролитическое травление, электролитическую полировку или их комбинацию.

Анализ изображения может осуществляться путем его сравнения с эталонными изображениями микроструктур. Результатом такого сравнения является номер микроструктуры или балл зерна. Другой способ анализа изображения заключается в его ручной или автоматизированной обработке с выделением на микрофотографии областей зерен и их границ. Результатом такой операции может быть не только значение среднего размера зерен, но и гистограмма распределения зерен по размерам. Некоторые способы анализа стандартизированы и описаны в ГОСТ 5639-82 и ГОСТ 21073-75.

Характеристики изображения, полученного методом ОМ, определяются выбранным способом выявления структуры (химическое, электролитическое травление или электролитическая полировка) и режимом съемки шлифов. Основная задача, которую решают на стадии выявления структуры — создание такого рельефа на поверхности шлифа, «фотография» которого могла бы быть использована для характеризации зеренной структуры.

Возможно формирование рельефа двух типов. В случае образования рельефа первого типа, как правило, получаемого химическим травлением, в области границ зерен вытравливаются «канавки». Светлопольное изображение шлифа с таким рельефом представляет собой чернобелое изображение структуры, на котором «светлые» зерна разделены «темными» границами зерен. Пример такого изображения микроструктуры представлен на рисунке 15.

Рельеф второго типа возникает в тех случаях, когда в процессе выявления структуры скорость съема материала при травлении или полировке зависит от кристаллографической ориентировки зерен. В этом случае структура лучше всего выявляется при съемке в режиме интерференционного контраста. На изображении, полученном в этом режиме, видно, что одни зерна «возвышаются» над плоскостью оптимальной фокусировки, другие, наоборот, немного «утоплены». Пример такого изображения структуры приведен на рисунке 16.

Описанные схемы получения изображения, а также физические ограничения, связанные с использованием света, накладывают ряд ограничений на минимальный размер структурного элемента, выявляемого методом ОМ. Самым очевидным из них является ограничение, определяемое из дифракционного предела Аббе. Как было сказано выше, минимальный размер элемента микроструктуры и, в частности, размер зерна, выявляемый методом ОМ, составляет порядка 1 мкм.

Исходя из схем формирования контраста, описанных выше, указанное значение следует увеличить в несколько раз. В самом деле, в случае формирования контраста изображения за счет «канавок» на границах размер области «между» границами должен быть в несколько раз больше

«толщины» самой границы на микрофотографии. То же самое можно сказать и о ширине «ступеньки» в области границ зерен, если речь идет об изображении с рельефом второго типа.

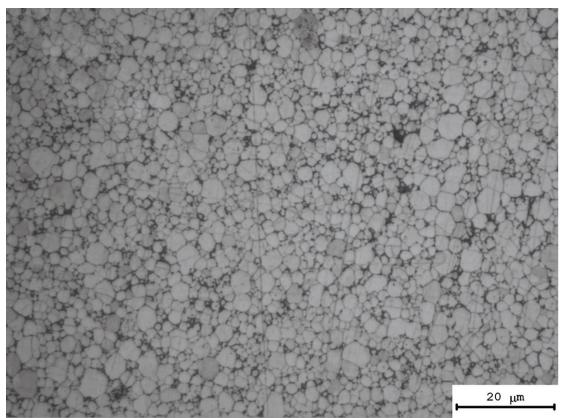


Рисунок 15 — Микрофотография шлифа, полученного методом ОМ. Образец протравлен на границы

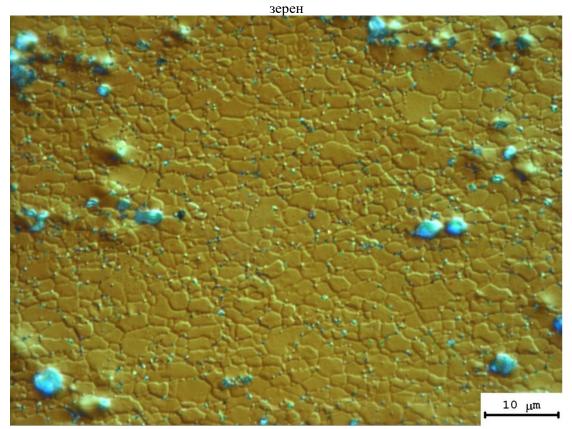


Рисунок 16 — Микрофотография шлифа, полученного методом ОМ. Структура выявляется за счет разной высоты возвышения отдельных зерен над плоскостью оптимальной фокусировки

Таким образом, методом оптической микроскопии можно получить надежные экспериментальные данные для зеренной структуры с размером зерен в районе 5 мкм. Достоверность определения d в структурах с размером зерен менее 5 мкм может вызывать обоснованные сомнения.

Отметим также, что в случае создания контраста на микрофотографии вследствие травления границ зерен предполагается, что все вытравливаемые области (и только эти области) представляют собой границы зерен. Строго говоря, это не всегда так: «травимость» границ может сложным образом зависеть от их характеристик (химического состава, угла разориентировки, свободной энергии и т.д.).

При этом специальные границы (например, границы двойников) неотличимы от обычных БУГ и могут быть идентифицированы лишь по косвенным признакам (например, по морфологическому признаку могут быть определены двойниковые границы, разделяющие узкие двойниковые фрагменты).

## Растровая электронная микроскопия

Основные этапы определения среднего размера зерен с применением методики РЭМ аналогичны рассмотренным выше для методики ОМ. При получении изображения методом электронной микроскопии, так же как и в случае оптической микроскопии, возможна реализация нескольких механизмов контраста. В случае выявления микроструктуры химическим травлением границ зерен механизм формирования контраста аналогичен описанному выше для ОМ. Ограничения, связанные с этим механизмом формирования контраста, также аналогичны описанным для методики оптической микроскопии. Как было сказано выше, основной причиной существования этих ограничений является то, что растравленная зона по границам зерен имеет конечную толщину.

Альтернативный способ выявления зеренной структуры, позволяющий обойти эти ограничения, основан на возможности реализации в РЭМ механизма кристаллографического контраста (или контраста от каналирования). Возникновение на изображении контраста этого типа обусловлено различной глубиной проникания (каналирования) электронов в области шлифа с разной кристаллографической ориентировкой. Различие кристаллографической ориентировки разных зерен может быть рассмотрено как различие угла наклона атомных плоскостей с заданными индексами Миллера к нормали к поверхности шлифа (или к направлению движения электронов пучка). Таким образом, атомные плоскости, выполняющие роль «каналов» для падающих на образец электронов, могут быть расположены «благоприятно» или «неблагоприятно» для проникания частиц внутрь образца. После попадания в образец электронам необходима некоторая энергия, чтобы покинуть его. В случае благоприятной ориентации атомных плоскостей глубина проникновения электронов больше, а значит, меньшая

их часть покинет образец и попадет в детектор, чем в случае неблагоприятной ориентации плоскостей и малой глубины каналирования.

Пример изображения, полученного в режиме кристаллографического контраста, приведен на рисунке 17. Как видно на представленном изображении, «толщина» границы между участками материала стремится к нулю (фактически, граница, как самостоятельный выявляемый элемент структуры отсутствует). Это означает, что ограничения методики, обусловленные наличием на микрофотографии изображения границы конечной толщины, отсутствуют.

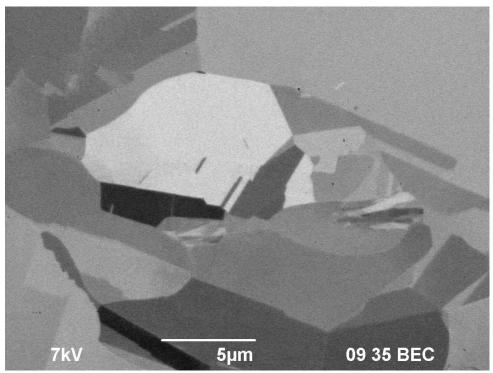


Рисунок 17 – Пример изображения зеренной структуры, полученного методом РЭМ в режиме контраста от каналирования электронов

В этом случае реальная разрешающая способность методики РЭМ определяется размерами области взаимодействия электронов пучка с исследуемым образцом. Вопрос определения размеров этой области нетривиален ([86-88]). Оценки этой величины для меди, исследуемой при энергии пучка электронов 5кэВ<sup>3</sup> дают значение 0,2 мкм. Если учесть, что РЭМ-изображение одного зерна может содержать в себе несколько пикселей, «размером» 0,2 мкм, то можно говорить о том, что разрешающая способность методики РЭМ примерно в 5-10 раз превышает практически достижимое разрешение методики ОМ.

Основные ограничения методики РЭМ при исследовании зеренной структуры металлов обусловлены не разрешающей способностью, как таковой, а специфическим механизмом

 $<sup>^{3}</sup>$  контраст от атомного номера может быть реализован при использовании ускоряющего напряжения электронов в узком диапазоне значений приблизительно от 4 до 7 кВ

формирования контраста от каналирования электронов. Как было сказано выше, различие уровней яркости разных участков изображения, получаемого при съемке в РЭМ в режиме контраста от каналирования, обусловлено разной кристаллографической ориентацией зерен. При этом разница яркости (величина контраста) соседних участков (зерен) зависит от различия их кристаллографической ориентации. Заметим, что кристаллографическая ориентация плоскостей, вдоль которых каналируют электроны, неизвестна, а значит различие яркости участков изображения, соответствующих разным зернам, может изменяться в широком диапазоне. Из этого следует, что возможны такие случаи, когда разница уровней яркости недостаточна для того, чтобы ее можно было зафиксировать детектором электронов (см. рисунок 18). Ситуация осложняется еще и тем, что при съемке области шлифа, содержащей большое количество зерен, контраст и яркость подбирается таким образом, чтобы были отчетливо видны и области высокой яркости, и области низкой яркости. Это может приводить к тому, что области средней яркости становятся слабо различимыми. Таким образом, основное ограничение методики РЭМ (при реализации режима контраста от каналирования электронов) связано с недостаточным уровнем контраста от соседних зерен.

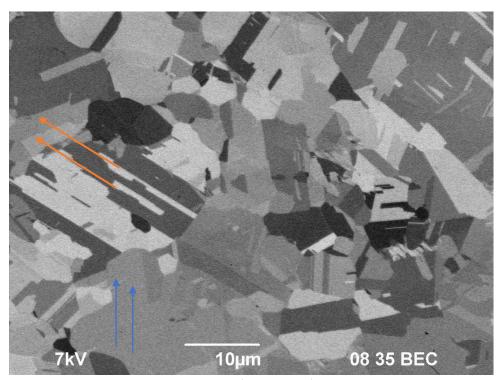


Рисунок 18 – Контраст от соседних областей, обозначенных оранжевыми или синими стрелками, едва различим

Возможности надежной идентификации двойниковых границ и определения размера двойниковых фрагментов в методике РЭМ, так же как и в методике ОМ, ограничиваются лишь косвенными способами, основанными на анализе морфологии границ (их параллельности в областях, ограничивающих двойниковые фрагменты).

### Методика EBSD

Краткое описание методики было представлено в параграфе 2.1, за подробным описанием можно обратиться к известным литературным источникам [89]. Как было показано в параграфе 2.1, первичным результатом EBSD-анализа является таблица, в которой содержится информация о кристаллографической ориентации «точек», составляющих карту определенной области исследованного шлифа.

Зная кристаллографическую ориентацию в каждом пикселе карты, несложно определить углы разориентировки каждого пикселя относительно соседнего. Далее на полученной карте можно найти все области, угол разориентировки которых не превышает некоторого порогового значения. Если в качестве этого значения взять типичный угол разориентировки большеугловых границ зерен (БУГ), то выделенные области будут представлять собой зерна. Важно отметить, что в данном случае зерна «выявляются» на основании прямого критерия (угла разориентировки) а не косвенного (например, «травимости» границ зерен, как в случае ОМ).

Методика EBSD является, в некотором смысле, развитием методики изучения зеренной структуры материалов методом РЭМ (в тех случаях, когда при съемке методом РЭМ реализуется контраст от каналирования электронов). В самом деле, если на РЭМ-изображении каждый пиксель характеризует количество электронов, попавших в детектор, то на изображении, полученном методом EBSD, в каждом пикселе содержится информация о кристаллографической ориентировке области шлифа в данной «точке».

Из вышесказанного следует, что и двойниковые границы легко «выявляются» на EBSDкартах на основании прямого критерия — угла разориентировки. Это позволяет достоверно выявлять двойниковые границы и определять размеры двойниковых фрагментов.

Ограничения разрешающей способности методики EBSD сопоставимы с аналогичной величиной, относящейся к методике PЭМ. Небольшие различия этих величин обусловлены геометрией съемки: при EBSD-исследовании электроны падают на образец под углом 70°. Разные авторы дают разные значения разрешающей способности методики EBSD, это значение изменяется в пределах от 30 до 100 нм ([86-88]).

Результаты сравнения описанных методик исследования обобщены в таблице 9. Как следует из результатов сравнения, методика дифракции электронов является незаменимой в тех случаях, когда требуется подробно аттестовать структуру материалов, содержащих двойниковые границы зерен. Из вышеизложенного также следует, что в методике EBSD используются наиболее надежные критерии, по которым идентифицируются такие элементы структуры как зерна и двойниковые границы.

Таблица 9 – Сравнение методик исследования зеренной структуры материалов

			1 2 21		
		Возможность	Возможность	Возможность	
Методика	Разрешающая	определения определения размера		идентификации	
тистодика	способность	размера двойниковых		двойниковых	
		зерен	фрагментов	границ	
Оптическая	1.5 2004	+			
микроскопия	1-5 мкм	Т	_	_	
Растровая					
электронная	0,2-1 мкм	+	_	_	
микроскопия					
Дифракция	0,03-0,1 мкм	+		_	
электронов	0,03-0,1 MKM	T	T	Τ	

## 2.4 Особенности анализа разнозернистых структур

Нетривиальность задачи достоверной характеризации неоднородной зеренной микроструктуры проистекает из топологических причин и не зависит от выбранной методики исследования структуры (например, в работах [90-91] этот вопрос рассмотрен применительно к данным, полученным методом оптической микроскопии). В связи с этим ее рассмотрение вынесено в отдельный параграф.

На рисунке 19 представлен пример микроструктуры, размер зерен в которой варьируется в широких пределах – от 4,7 мкм до 144,1 мкм. Значение среднего размера зерен, вычисленного стандартным способом, составляет 20,5 мкм. При этом визуальная оценка показывает, что средний размер зерен, занимающих основную площадь шлифа, существенно выше. Таким образом, среднее, вычисляемое стандартным способом, смещено в область меньших значений. Этот факт подтверждается сравнением гистограмм распределения, по вертикальным осям которых отложены относительное число зерен данного размера (рисунок 20, a) или их относительная площадь (рисунок 20,  $\delta$ ).

Причины смещения среднего в область меньших значений очевидны: при стандартном способе его вычисления учитывается количество зерен разных размеров, а не их площадь. При этом мелкие зерна, количество которых может быть значительным, вносят больший вклад в среднее значение, а их малая объемная доля на шлифе никак не учитывается.

Очевидным решением проблемы является использование альтернативного способа вычисления среднего размера зерен, процедура которого учитывала бы разные объемные доли зерен разных размерных групп. Самым простым решением является вычисление  $d_{cp}$  по формуле:

$$d_{\rm cn} = \sum_{i=1}^{n} d_i \cdot f_i, \tag{2.1}$$

где  $d_i$ — середина i-ого интервала на гистограмме распределения зерен по размерам,  $f_i$  — доля зерен, принадлежащих данному интервалу. Заметим, что при вычислении среднего размера зерен по этой формуле целесообразно использовать данные о полном массиве зерен, видимых на шлифе.

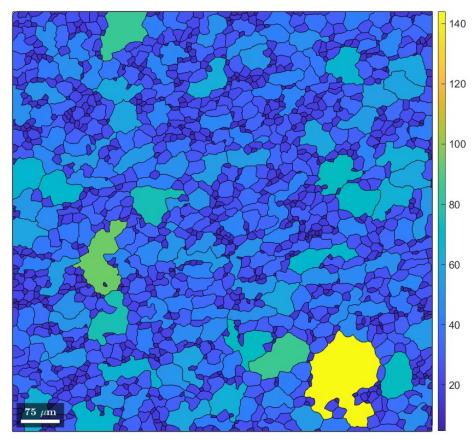


Рисунок 19 — Типичное изображение разнозернистой микроструктуры. Цветом «закодирован» средний размер зерен, вычисленный как диаметр круга эквивалентной площади

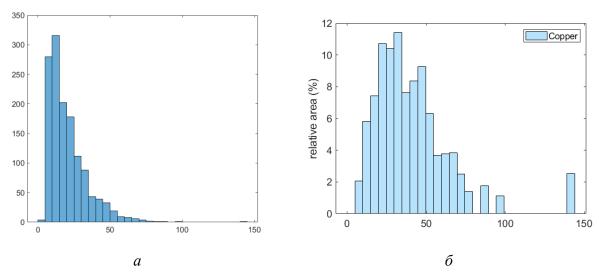


Рисунок 20 — Гистограммы распределения, построенные по результатам анализа шлифа, микроструктура которого представлена на рисунке 19. По вертикальной оси отложено количество зерен данной размерной группы (a) или их относительная площадь  $(\delta)$ 

Среди стандартных способов измерения d разная площадь зерен, относящихся к разным размерным группам, косвенно учитывается лишь в ГОСТ 21073.1-75 и 21073.4-75. При этом оценка микроструктуры, которую выполняют с применением этих ГОСТов, является весьма приблизительной. Другие стандартные способы (ГОСТ 21073.2-75 и ГОСТ) подразумевают

работу лишь с некоторой выборкой зерен, которые характеризуют шлиф. Вопрос репрезентативности такой выборки при анализе разнозернистой структуры является открытым.

Для работы с полным набором зерен, идентифицированных на шлифах, микрофотографии которых получены методами ОМ и/или РЭМ, могут быть использованы программы автоматического анализа изображения (например, такие как SIAMS). К сожалению, такие программы не получили широкого распространения.

При реконструкции зеренной структуры из первичных EBSD-данных информация о полном наборе зерен генерируется автоматически, что еще раз подчеркивает преимущество этой методики по сравнению с ОМ и РЭМ.

### 2.5 Описание методики эксперимента и объектов исследования

В качестве объектов диссертационного исследования выступали образцы, вырезанные из дисков меди разной химической чистоты. Диски получали с использованием технологии сферодвижной штамповки. Заготовки для штамповки изготавливали из прутков меди чистотой 99,995%, 99,995% и 99,99%. Далее они обозначены как 5N5, 4N5 и 4N, соответственно. Величина деформации всех дисков была одинакова и составляла 70%. Для анализа химического состава примесей из каждого диска вырезали образцы, из которых выделяли пробы массой 0,5 г; концентрацию примесей определяли методом ICP-спектрометрии. Результаты химического анализа усредняли по результатам анализа двух проб из каждого диска.

Образцы для структурных исследований вырезали из «полосы», проходящей через диаметр заготовки. Схема резки экспериментальных образцов представлена на рисунке 21. Отжиг образцов, на которых проводили исследования первичной рекристаллизации, проводили в селитре в интервале температур от 140 до 340 °C, время термообработки составляло 30 минут.

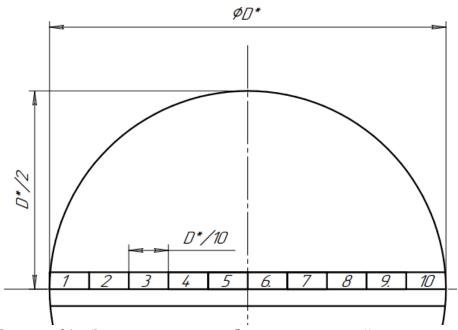


Рисунок 21 – Эскиз схемы резки образцов из дисковой заготовки

При изучении первичной рекристаллизации металлографические шлифы исследовали методом дифракции отраженных электронов с помощью микроскопа Tescan Vega 2, оснащенного детектором Nordlys 2. Пробоподготовку образцов осуществляли методом электролитической полировки в спиртовом растворе ортофосфорной кислоты. На каждом шлифе исследовали участки размером 300х200 мкм и 150х100 мкм при пиксельном разрешении получаемых EBSD-карт 600х400 точек. Шаг сканирования составлял 0,5 мкм и 0,25 мкм, соответственно.

Полученные карты анализировали с применением пакета программ МТЕХ [78] версии 5.6.0. После импорта EBSD-данных проводили реконструкцию зеренной структуры, полагая зернами области, разориентированные на углы не менее 15°. После этого проводили вычисление величины разброса угла разориентировки внутри каждого зерна  $\beta_{GOS}$  и в зависимости от вычисленного значения относили зерна к рекристаллизованным или деформированным. Зерна с  $\beta_{GOS} < 5^{\circ}$  считали рекристаллизованными, зерна с  $\beta_{GOS} \ge 5^{\circ}$  — деформированными. После «сортировки» зерен описанным способом определяли суммарную площадь рекристаллизованных и деформированных зерен и соответствующие им объемные доли.

Средний размер рекристаллизованных зерен определяли после реконструкции зеренной структуры в том же пакете программ. В качестве параметра, характеризующего размер зерна, использовали значение диаметра круга эквивалентной площади.

Вычисление среднего размера зерен  $d_{cp}$  проводили с использованием формулы (2.1), учитывающей объемную долю зерен каждой фракции.

Анализ влияния двойников на рост зерен выполняли на образцах, вырезанных из дисков меди 4N5 и 4N. Схема резки образцов аналогична описанной выше (см. рисунок 21). Отжиг образцов проводили в интервале температур от 240 до 700 °C. При температурах менее 450 °C отжиг проводили в селитре, при более высоких температурах — на воздухе; время термообработки составляло 30 минут.

Металлографические шлифы исследовали методом EBSD с использованием оборудования и способов пробоподготовки, описанных выше. На шлифах, отожженных при температурах менее  $600\,^{\circ}$ С, исследовали участки размером  $300x200\,^{\circ}$ Смкм, шаг сканирования составлял  $0,5\,^{\circ}$  мкм. На образцах, отожженных при  $600\,^{\circ}$ С, анализировали участки разных размеров шириной от  $0,3\,^{\circ}$  до  $1\,^{\circ}$  мм и длиной от  $1\,^{\circ}$  до  $3,2\,^{\circ}$  мм; минимальная площадь таких участков составляла  $0,72\,^{\circ}$  мм².

Обработку EBSD-карт проводили с применением пакета программ MTEX по алгоритму, описанному выше. Области, разделенные специальными (двойниковыми) границами, при обработке данных объединяли в одно зерно. К двойниковым относили границы с углом разориентировки, равным  $60^{\circ}\pm5^{\circ}$ . Средний размер зерен d вычисляли по формуле (2.1). Гистограммы распределения представлены в приложении 1, EBSD-карты исследованных

образцов – в приложении 2. Для анализа характеристик двойников был разработан специальный алгоритм, позволяющий определить объемную долю и размер двойников, располагающихся по границам зерен. Разработанный алгоритм был реализован в виде скрипта, работающего в среде МАТLAB.

Экспериментальные образцы были 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.

# Глава 3. Результаты экспериментальных исследований

В главе 3 представлено описание результатов экспериментальных исследований. Параграф 3.1 посвящен описанию результатов изучения первичной рекристаллизации в меди чистотой 4N, 4N5 и 5N5. В параграфе 3.2 приведены результаты изучения роста зерен в меди 4N и 4N5.

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что кинетика первичной рекристаллизации и роста зерен существенным образом зависит от химической чистоты меди. Рассмотрим сначала особенности протекания первичной рекристаллизации в меди чистотой 4N, 4N5 и 5N5.

### 3.1 Первичная рекристаллизация в меди разной химической чистоты

На рисунке 22 представлены графики температурных зависимостей объемной доли рекристаллизованного материала  $f_V$  от температуры отжига T. Сравнение графиков показывает, что в меди разной чистоты первичная рекристаллизации происходит в разных температурных интервалах. Так, в образцах из меди 5N5 она заканчивается при температуре отжига 200 °C, в образцах меди 4N5 и 4N – при температурах 240 °C и 260 °C, соответственно.

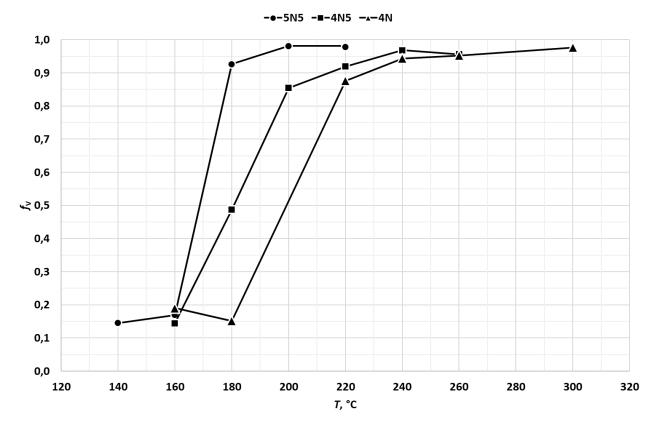


Рисунок 22 – Температурные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала

В таблице 10 представлены результаты химического анализа образцов меди разной химической чистоты. Согласно результатам исследования химического состава, к основным примесям, обнаруженными в образцах, относятся серебро, хром, железо, магний и никель. Массовая доля указанных примесей зависела от чистоты меди и составляла от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$ . Содержание других элементов оказалось ниже предела обнаружения.

Таблица 10 – Результаты химического анализа меди 5N5, 4N5 и 4N (основные примеси выделены

жирным шрифтом, результаты приведены в процентах по массе)

		63 T 6	3.7	жирным шрифтом, результаты приведены в процентах по массе)							
Элемент	Медь 5N5		Медь 4N5		Медь 4N						
341311111	Проба 1.1	Проба 1.2	Проба 2.1	Проба 2.2	Проба 3.1	Проба 3.2					
Ag	<8.10-5	<8.10-5	1,6·10-3	1,6·10 <sup>-3</sup>	1,0.10-3	1,1·10 <sup>-3</sup>					
A1	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					
As	<9.10-5	<9.10-5	<9.10-5	<9.10-5	<9.10-5	<9.10-5					
Ba	<5·10 <sup>-7</sup>	<5·10 <sup>-7</sup>	<5·10 <sup>-7</sup>	<5.10-7	<5·10 <sup>-7</sup>	<5.10-7					
Bi	<6.10-4	<6.10-4	<6.10-4	<6.10-4	<6.10-4	<6.10-4					
Cr	2,0.10-6	2,0.10-6	1,2·10 <sup>-5</sup>	1,3·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	1,0.10-5					
Cd	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6					
Co	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5					
Ca	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					
Fe	8,0·10 <sup>-5</sup>	8,1·10 <sup>-5</sup>	7,4.10-5	7,2·10 <sup>-5</sup>	6,4·10 <sup>-5</sup>	6,0.10-5					
Ge	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5					
Hf	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5					
K	<3.10-5	<3.10-5	<3.10-5	<3.10-5	<3.10-5	<3.10-5					
Li	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6					
Mg	7,0·10 <sup>-7</sup>	7,5·10 <sup>-7</sup>	2,7·10-4	2,8·10 <sup>-4</sup>	2,1.10-4	2,2·10 <sup>-4</sup>					
Mn	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6	<2.10-6					
Mo	<6·10 <sup>-6</sup>	<6·10 <sup>-6</sup>	<6.10-6	<6.10-6	<6.10-6	<6.10-6					
Na	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5	<1.10-5					
Nb	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					
Ni	<6.10-6	<6.10-6	1,0.10-4	1,3·10-4	3,9·10-4	3,7·10-4					
P	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5					
Pb	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					
S	<3.10-4	<3.10-4	<3.10-4	<3.10-4	<3.10-4	<3.10-4					
Sb	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5					
Se	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5	<5.10-5					
Sn	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5					
Si	<2.10-4	<2.10-4	<2.10-4	<2.10-4	<2.10-4	<2.10-4					
Sr	<2.10-7	<2.10-7	<2.10-7	<2.10-7	<2.10-7	<2.10-7					
Ta	<4.10-5	<4.10-5	<4.10 <sup>-5</sup>	<4.10-5	<4.10-5	<4.10-5					
Te	<1.10-4	<1.10-4	<1.10-4	<1.10-4	<1.10-4	<1.10-4					
Ti	$< 3.10^{-6}$	$< 3.10^{-6}$	<3.10-6	<3.10-6	<3.10-6	<3.10-6					
V	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					
W	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					
Zn	<5·10 <sup>-6</sup>	<5.10-6	<5.10-6	<5.10-6	<5.10-6	<5.10-6					
Zr	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5	<2.10-5					

На рисунках 23-25 представлены типичные EBSD-карты образцов, температура отжига которых соответствует разным стадиям первичной рекристаллизации. Полные результаты EBSD-анализа всех отожженных образцов в виде соответствующих карт приведены в Приложении 2.

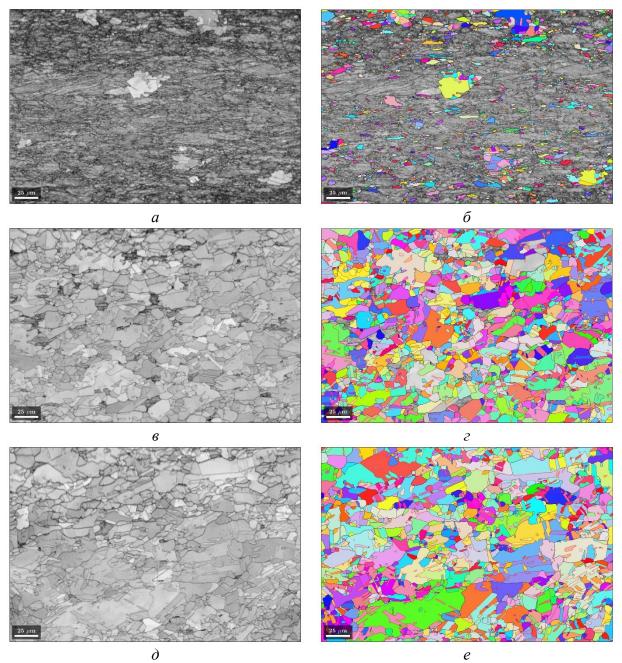


Рисунок 23 — EBSD-карты образцов меди 5N5, отожженных при температурах 160 °C (a,  $\delta$ ), 180 °C (e, e) и 200 °C (d, e). Яркость точек на картах (d, e, d) соответствует контрастности картин дифракции электронов (band contrast map); на картах (d, e, e) цветом закодированы кристаллографические ориентации рекристаллизованных зерен. Цветовой треугольник приведен на рисунке 24 (g). Двойниковые границы обозначены красными линиями.

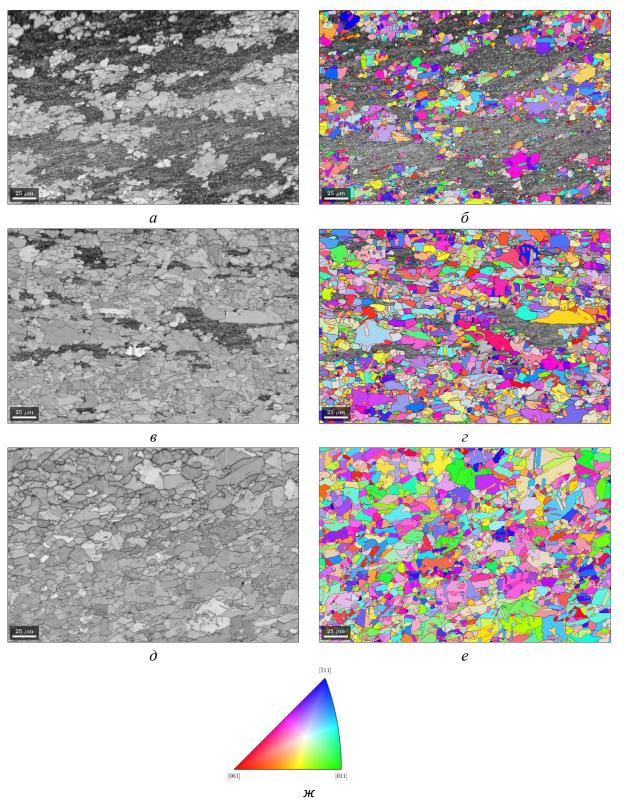


Рисунок 24 — EBSD-карты образцов меди 4N5, отожженных при температурах 180 °C (a,  $\delta$ ), 200 °C (e,  $\epsilon$ ) и 260 °C (d, e). Яркость точек на картах (d, e, d) соответствует контрастности картин дифракции электронов (band contrast map); на картах (d, e, e) цветом закодированы кристаллографические ориентации рекристаллизованных зерен. Цветовой треугольник приведен на рисунке (d). Двойниковые границы обозначены красными линиями.

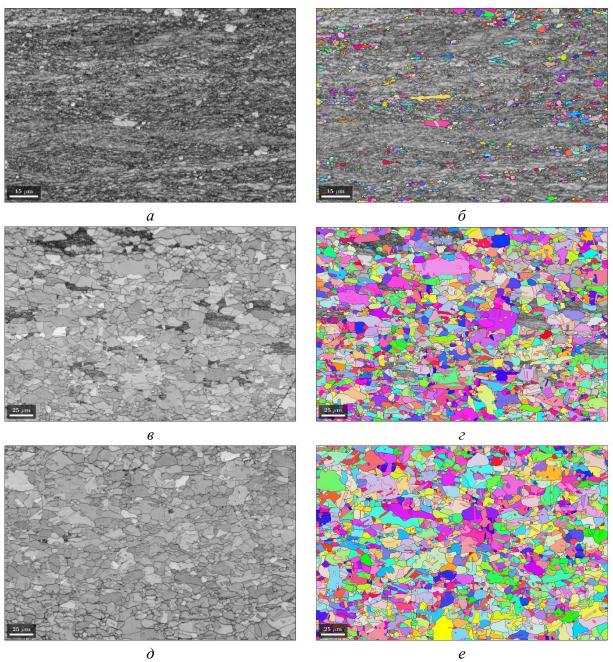


Рисунок 25 – EBSD-карты образцов меди 4N, отожженных при температурах 180 °C (a,  $\delta$ ), 220 °C (a, c) и 240 °C (a, c). Яркость точек на картах (a, a, a) соответствует контрастности картин дифракции электронов (band contrast map); на картах (a, a, a) цветом закодированы кристаллографические ориентации рекристаллизованных зерен. Цветовой треугольник приведен на рисунке 24 (a). Двойниковые границы обозначены красными линиями.

Гистограммы распределения рекристаллизованных зерен по размерам представлены на рисунке 26. Как следует из результатов структурных исследований, в меди разной чистоты к моменту окончания первичной рекристаллизации формируется разная зеренная структура. Так, в меди 4N5 и 4N наблюдается однородная структура, средний размер зерен в которой составляет  $\approx 20$  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, вычисленный по формуле (2.1), составил 50,0 мкм.

Анализ экспериментальных данных, относящихся к первичной рекристаллизации, представлен в параграфе 4.2.

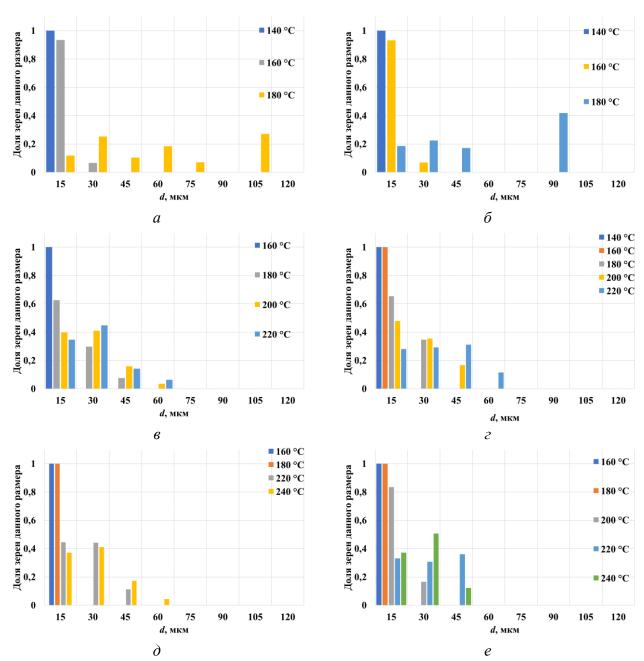


Рисунок 26 — Гистограммы распределения рекристаллизованных зерен по размерам. Медь 5N5  $(a, \delta)$ , 4N5  $(e, \epsilon)$  и 4N (o, e). Размер участков анализа 300х200 мкм  $(a, e, \delta)$  и 150х100 мкм  $(o, \epsilon, e)$ 

В следующем параграфе приведены результаты исследования роста зерен в меди чистотой 4N и 4N5. Медь чистотой 5N5 исключена из рассмотрения из-за интенсивного формирования в ней разнозернистой структуры с крупными зернами порядка миллиметров и невозможности набора репрезентативных EBSD-карт за обозримое время эксперимента.

### 3.2. Результаты экспериментального исследования роста зерен в меди

Кинетика эволюции зеренной структуры, сформированной в меди 4N и 4N5 после первичной рекристаллизации, иллюстрируется графиками, представленными на рисунках 27 и 28. На рисунках приведены экспериментальные зависимости среднего размера зерен d, объемной доли  $f_{tw}$  и размера  $l_{tw}$  двойников, расположенных по границам зерен, от температуры отжига. На представленных графиках можно выделить две стадии эволюции микроструктуры. На первой стадии (до температур менее 500 °C включительно) средний размер зерен в исследованных материалах практически не меняется. На второй стадии, которая начинается при более высоких температурах, наблюдается интенсивный рост зерен.

Анализ гистограмм распределения и EBSD-карт, представленных в приложениях 1 и 2, показывает, что в образцах, отожженных при температуре ниже 500 °C, формируется 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 рисунке 29.

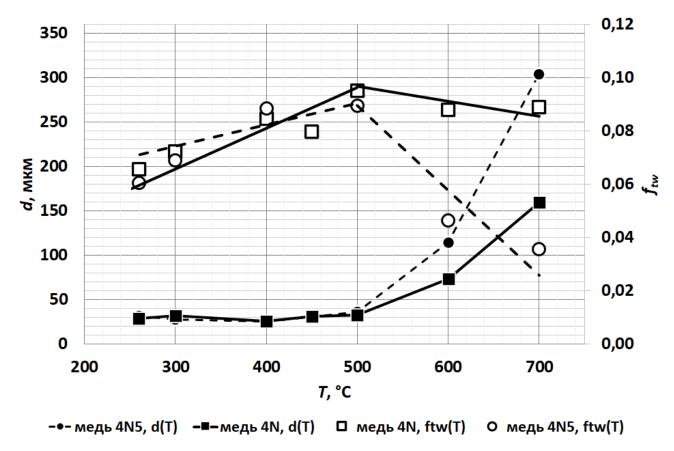


Рисунок 27 — Температурные зависимости среднего размера зерен и доли двойников в меди 4N и 4N5

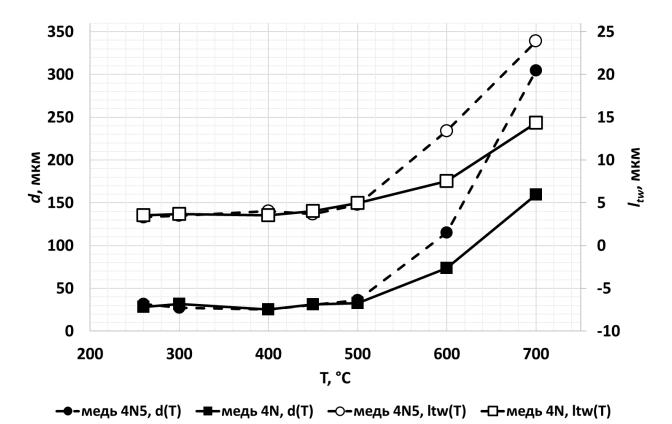


Рисунок 28 — Температурные зависимости среднего размера зерен и среднего размера двойников в меди 4N и 4N5

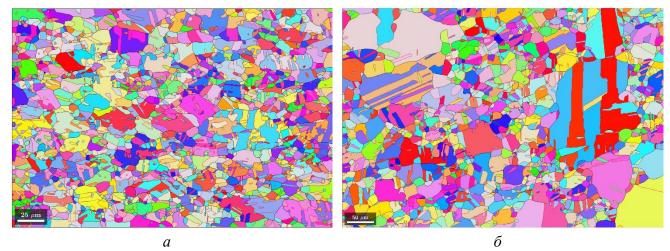


Рисунок 29 — Типичные EBSD-карты образцов, отожженных при температурах ниже (a) и выше (b) 500 °C. На рисунке (a) — медь 4N, отожженная при 300 °C, на рисунке (b) — при 600 °C. Цветовой треугольник приведен на рисунке 24 (m).

Как видно на рисунке 27, на температурных зависимостях доли двойников наблюдаются две стадии: при  $T \le 500$  °C наблюдается слабый рост  $f_{tw}$ , а при больших температурах — снижение доли двойников. В меди 4N5 объемная доля двойников снижается более интенсивно, чем в меди 4N.

Температурные зависимости среднего размера  $l_{tw}$  двойников, представленные на рисунке 28, также двухстадийные: плато при  $T \le 500$  °C сменяется ростом при температурах 600 и 700 °C.

Во всех материалах падение доли двойников и увеличение их размеров происходит при температурах, соответствующих температурам интенсивного роста зерен. Важно отметить, что во всех образцах, отожженных при температуре выше 500 °C, внутри крупных зерен наблюдаются мелкие. Размер мелких зерен сопоставим с размером двойниковых фрагментов, наблюдаемых в материалах, которые отожжены при температуре 500 °C и ниже (см. рисунок 30).

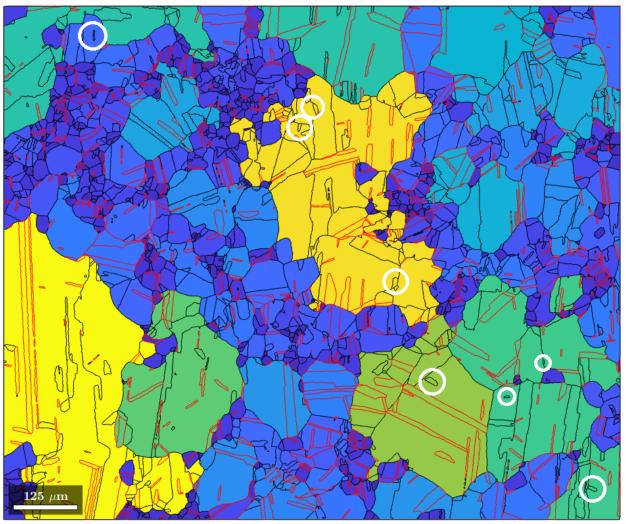


Рисунок 30 — EBSD-карта образца меди 4N, отожженного при 700 °C. Красными линиями обозначены границы двойников, черными — обычные БУГ. Обведены БУГ, оставшиеся внутри крупных зерен по окончании процесса интенсивной миграции границ зёрен. Цветом «закодирован» средний размер зерен, вычисленный как диаметр круга эквивалентной площади.

Вычисление силы торможения границ зерен

Для анализа кинетики роста зерен в меди 4N и 4N5 используем следующую процедуру. Предположим, что экспериментальные зависимости среднего размера зерен от температуры и времени отжига описываются степенной зависимостью вида

$$d^{N} - d_{0}^{N} = M_{b} \gamma_{b} t = \frac{D_{b0}^{*} \cdot \delta \cdot b \cdot exp(-Q_{b}/kT)}{kT} \gamma_{b} t , \qquad (3.1)$$

где  $\gamma_b$  — энергия границ зерен, а  $M_b$  — коэффициент подвижности, который вычисляется по формуле:

$$M_b = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot exp(-Q_b/kT)}{kT}.$$
(3.2)

В случае классической собирательной рекристаллизации N=2.

Выражение (3.1) может быть приведено к следующему виду:

$$\left(\frac{d}{d_0}\right)^N - 1 = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot exp(-Q_b/kT)}{kT} \cdot \frac{\gamma_b t}{d_0^N}. \tag{3.3}$$

Логарифмирование левой и правой части уравнения (3.3) и построение зависимости вида  $ln(d/d_0)$  –  $T_m/T$  позволяет определить величину  $Q_b/N$  из экспериментальных зависимостей d(T) (при  $d/d_0$  >> 1):

$$ln\frac{d}{d_0} = -\frac{1}{N} \cdot \frac{Q_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} + C, \tag{3.4}$$

где C — численный параметр. На рисунке 31 представлены экспериментальные зависимости  $ln(d/d_0) - T_m/T$ , полученные в настоящей работе.

На графиках, представленных на рисунке 31, четко проявляются две стадии эволюции микроструктуры, описанные выше. Значения  $Q_b / N$ , относящиеся ко второй стадии эволюции структуры (при  $T \geq 500$  °C,  $T/T_m \leq 1,76$ ), 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  $\approx 10~kT_m$  [1], можно сделать вывод, что экспериментальные значения N, относящиеся ко второй стадии роста зерен, близки к двум.

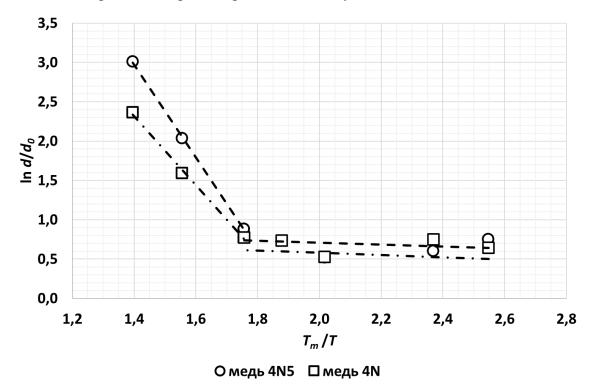


Рисунок 31 — Экспериментальные зависимости  $\ln d - (T_m/T)$ , для меди разной степени чистоты. Линейные аппроксиманты зависимостей, построенных для меди 4N5 и 4N, показаны пунктирной и штрих-пунктирной линией, соответственно.

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, дают нефизичные значения (N > 10), указывающие на то, что при температурах ниже 500 °C наблюдается существенно более медленный рост зерен, чем в случае классической собирательной рекристаллизации (при N = 2).

Замедление движения границ можно объяснить действием силы, тормозящей рост зерен. В высокочистой меди, исследованной в настоящей работе, тормозящая сила может быть обусловлена влиянием атомов примесей или влиянием двойников. Рассмотрим сначала, каким образом примеси могли бы повлиять на торможение границ.

Примеси могут влиять на кинетику роста зерен посредством образования из них «стопоров» в виде дисперсных частиц на границах зерен, путем изменения подвижности границы (через изменение коэффициента диффузии  $D_b$ , который определяет величину  $M_b$ ) или посредством изменения величины энергии границ. Подробно рассмотрим каждый из этих факторов.

Для образования частиц из атомов примесей необходимо, чтобы их локальная концентрация в некоторых областях материала превысила предел растворимости. Области пересыщения могут возникать, когда движущаяся граница «заметает» атомы примесей. В этом случае локальная концентрация атомов в границах  $C_b$  может быть оценена по формуле:

$$C_b = \frac{c_V}{\kappa_C},\tag{3.5}$$

где  $C_V$  — объемная концентрация примесей,  $K_C$  — коэффициент распределения примеси. Сравнение объемных концентраций примесей (см. таблицу 10) с их максимальной растворимостью показывает, что в материалах, исследованных в настоящей работе, объемные концентрации  $C_V$  основных примесей ниже их предела растворимости в меди. Используя формулу (3.5), несложно показать, что и в области границ зерен пересыщение, необходимое для выделения частиц, не наблюдается.

Влияние примесей на коэффициент зернограничной диффузии в чистой меди проанализировано в модели, описанной в главе 5. Как будет показано далее, в меди чистотой 4N и 4N5 энергия активации первичной рекристаллизации составляет  $\approx 7 \cdot kT_m$ . При указанном значении энергии активации рекристаллизации и в случае роста зерен по квадратичному закону (см. формулу (3.1)) средний размер зерен в образцах, отожженных при 500 °C, должен составлять  $\approx 100$  мкм. Как видно на рисунке 27, экспериментальные значения d составляют приблизительно 30 мкм, что примерно в три раза меньше. Заметим также, что изменение подвижности границ вследствие попадания в них примесей не может объяснить порогового характера изменения кинетики роста зерен, наблюдаемого в эксперименте, без введения гипотезы об образовании и последующем растворении дисперсных частиц при температурах выше 500 °C.

Таким образом, гипотезы, связанные с влиянием примесей на  $M_b$  и возможностью образования частиц второй фазы, не объясняют характера поведения границ зерен в рассматриваемых условиях.

Рассмотрим далее вопрос о влиянии примесей на энергию границ  $\gamma_b$ . К сожалению, экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, чрезвычайно скудны. В [92] приводятся результаты измерений  $\gamma_b$  в чистой меди и сплавах Cu-20%Al, Cu-8%Sn, Cu-35%Zn и Cu-8%Sb. Измеренные значения составляют 550, 550, 520, 495 и 450 эрг/см², соответственно. Максимальное снижение  $\gamma_b$  было обнаружено в сплаве, легированном сурьмой, его величина составила примерно 20% по сравнению с чистой медью. Если допустить, что снижение  $\gamma_b$ , обусловленное влиянием примесей, сопоставимо со снижением, наблюдаемым в сплавах при их легировании, и учесть квадратичную зависимость  $d(\gamma_b)$  в уравнении (3.1), то снижение  $\gamma_b$  в 1,2 раза могло бы привести к снижению d не более, чем на 10% (в 1,1 раза) по сравнению с расчетной величиной, вычисленной по уравнению (3.1). Как было показано выше, значения d, наблюдаемые в эксперименте, приблизительно в три раза ниже расчетных.

Таким образом, ни один из рассмотренных механизмов влияния примесей на поведение границ не может полностью объяснить наблюдаемые закономерности. Это позволяет предположить, что основной причиной замедления роста зерен являются двойники.

Анализ кинетики роста зерен при наличии тормозящей силы со стороны двойников

Для анализа кинетики роста зерен в условиях торможения границ двойниками сначала запишем классическое уравнение, описывающее рост под действием силы, обусловленной снижением суммарной энергии границ:

$$\frac{\partial}{\partial t}d = M_b \cdot \frac{\gamma_b}{d}. \tag{3.6}$$

В случае наличия тормозящей силы уравнение (3.6) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t}d = M_b \cdot \left(\frac{\gamma_b}{d} - F_{\text{торм}}\right). \tag{3.7}$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\frac{\gamma_{b}d}{F_{\text{торм}}} + \frac{\gamma_{b}^{2}}{F_{\text{торм}}^{2}} \cdot ln\left(\frac{b^{2}}{kT_{m}} \cdot (\gamma_{b} - d \cdot F_{\text{торм}})\right) - \frac{\gamma_{b}d_{0}}{F_{\text{торм}}} - \frac{\gamma_{b}^{2}}{F_{\text{торм}}^{2}} \cdot ln\left(\frac{b^{2}}{kT_{m}} \cdot (\gamma_{b} - d_{0} \cdot F_{\text{торм}})\right) = \\
= D_{b0}^{*} \cdot \delta \cdot b \cdot \frac{\gamma_{b}}{kT_{m}} \cdot \frac{T_{m}}{T} \cdot t \cdot exp\left(-\frac{Q_{b}}{kT_{m}} \cdot \frac{T_{m}}{T}\right). \quad (3.8)$$

Подставив в уравнение (3.8) 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, приведенные в приложении 3, а также значения  $Q_b^*$ , соответствующие энергии активации первичной рекристаллизации ( $Q_b^* \approx 7.0 \cdot kT_m$ , см. главу 5), получим экспериментальные значения силы торможения  $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ . Результаты вычисления представлены в таблице 11.

Из таблицы видно, что значения силы торможения границ, относящиеся к образцам, которые отожжены при  $T \le 500$  °C, находятся в диапазоне от 0,62 до 0,95 для меди 4N5 и от 0,53 до 0,75 для меди 4N (величины приведены в единицах  $\gamma_b/d_0$ ). При температурах отжига 600 и 700 °C сила торможения со стороны двойников существенно снижается: максимальное значение

 $F_{mopm}$  составляет  $0.21 \cdot \gamma_b/d_0$  и  $0.26 \cdot \gamma_b/d_0$  для материала чистотой 4N5 и 4N, соответственно. Значения температур, соответствующие пониженным величинам тормозящей силы, совпадают с температурами интенсивного роста зерен. При этом, как видно из рисунка 30, внутри крупных зерен, формирующихся при температурах отжига 600 и 700 °C, наблюдаются мелкие. Размер этих мелких зерен близок к размеру исходных двойников.

Таблица 11 — Экспериментальные значения силы торможения границ торможения  $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$  в единицах  $\gamma_b/d_0$  (погрешность определения  $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$  составляет  $0,10\cdot\gamma_b/d_0$ )

	Материал			Материал	
T, °C			T, °C		
	4N5	4N	<i>1</i> , C	4N5	4N
260	$0,62\pm0,10$	$0,56\pm0,10$	500	$0,66\pm0,10$	$0,58\pm0,10$
300	$0,87\pm0,10$	$0,59\pm0,10$	600	$0,21\pm0,10$	$0,26\pm0,10$
400	0,95±0,10	$0,75\pm0,10$	700	$0,08\pm0,10$	$0,12\pm0,10$
450	_	$0,61\pm0,10$			

Анализ экспериментальных результатов, относящихся к описанию процесса роста зерен в меди 4N и 4N5, представлен в параграфе 6.2.

# Глава 4. Модель первичной рекристаллизации в чистых металлах

В главе 4 представлена модель первичной рекристаллизации в чистых металлах. В параграфе 1 приведено ее описание, в параграфе 4.2 – результаты сопоставления расчетов с экспериментом.

### 4.1. Описание модели первичной рекристаллизации

Общее определение зародыша рекристаллизации

Как было показано в литературном обзоре (см. параграф 1.1), одним из ключевых понятий, относящихся к описанию первичной рекристаллизации, является понятие зародыша рекристаллизации. В предлагаемой модели зародыши рекристаллизации определяются как свободные от дефектов участки материала, окруженные большеугловыми границами с распределенными в них дефектами. Наличие дефектов в границах зародышей существенно влияет на характер протекания первичной рекристаллизации.

Описание границ зародыша рекристаллизации

В процессе предварительной деформации металла решеточные дислокации активно взаимодействуют с большеугловыми границами. Происходящие при этом превращения на границах приводят к перестройке их структуры. Рассмотрим этот процесс подробнее.

Решеточные дислокации, осуществляющие пластическую деформацию, двигаются в плоскости скольжения в направлении границы между зернами 1 и 2 (плоскость скольжения перпендикулярна плоскости рисунка 32, см. обозначения в подписи к рисунку). Как было показано в [93], после перехода через границу зерен на ней остаются дислокации ориентационного несоответствия (ДОН), возникающие из-за существования взаимной разориентировки систем скольжения, действующих в соседних зернах. Вектор Бюргерса ДОН определяется разностью векторов Бюргерса, описывающих скольжение дислокаций в соседних зернах:

$$\overrightarrow{\Delta b} = \overrightarrow{b_1} + \overrightarrow{b_2}$$
.

Как показано в [94-102], в процессе взаимодействия границ зерен с ДОН последние делокализуются в границах зерен. Процесс делокализации может быть представлен как «размазывание» пластической несовместности, «заключенной» в ядре дислокации, по всей границе, на расстояния много больше размера ядра ДОН.

Делокализованные в границах зерен дислокации могут быть представлены состоящими из тангенциальных (по отношению к плоскости границы) и нормальных компонент. Вследствие

того, что движение тангенциальных компонент осуществляется скольжением, а нормальных — переползанием, кинетика накопления разных компонент ДОН различна. Таким образом, в процессе взаимодействия решеточных дислокаций с границами зерен в последних будет формироваться система дефектов трех различных типов: ДОН с вектором Бюргерса  $\overrightarrow{\Delta b}$  и плотностью (на единицу длины границы)  $\rho_b \cdot \overrightarrow{\Delta b}$ , тангенциальные и нормальные продукты их делокализации плотностью  $w_t$  и  $w_n$  соответственно.

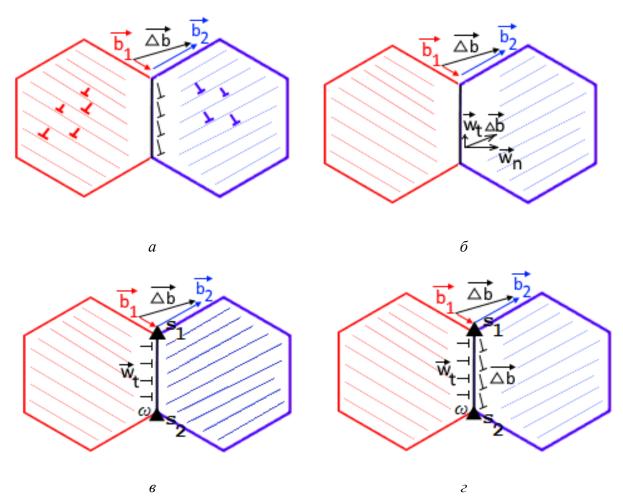


Рисунок 32 – Дефекты в границах зародышей рекристаллизации

- a формирование ДОН (обозначены черным) в границе зерен при прохождении дислокаций из зерна 1 (нарисовано красным, вектор Бюргерса действующей системы скольжения  $\overrightarrow{b_1}$ ) в зерно 2 (нарисовано синим, вектор Бюргерса действующей системы скольжения  $\overrightarrow{b_2}$ );
- $\delta$  делокализация ДОН в границах с образованием тангенциальных компонент плотностью  $\overrightarrow{w_t}$  и нормальных плотностью  $\overrightarrow{w_n}$ ;
- 6 дефекты, сформировавшиеся в границе после делокализации ДОН: тангенциальные компоненты делокализованных дислокаций плотностью  $\overrightarrow{w_t}$  и стыковые дисклинационные диполи мощностью  $\omega$ ;
- c полный ансамбль дефектов в границах зародышей рекристаллизации: ДОН плотностью  $\rho_b \cdot \overrightarrow{\Delta b}$ , тангенциальные компоненты продуктов их делокализации плотностью  $\overrightarrow{w_t}$  и стыковые дисклинационные диполи мощностью  $\omega$ .

Согласно [1], увеличение плотности тангенциальных компонент делокализованных ДОН приводит к изменению диффузионных характеристик границ зерен, увеличение плотности нормальных компонент — к возникновению дополнительной разориентировки на границах. Возникновение дополнительной разориентировки на границах зерен можно описать как образование на границе дисклинационного диполя мощностью  $\omega$  (рисунок 32,  $\epsilon$ ). Изменение диффузионных характеристик границ при попадании в них ДОН и тангенциальных компонент продуктов их делокализации обусловлено изменением относительного свободного объема границ  $\alpha$ . Как будет показано в следующей главе, изменение  $\alpha$  может быть также обусловлено попаданием атомов примесей в границы.

Анализ подвижности границ зародышей рекристаллизации

Согласно [28], скорость роста зерен  $\dot{d}$  определяется величиной движущих сил рекристаллизации P и коэффициентом подвижности границ M:

$$\dot{d} = P \cdot M \tag{4.1}$$

Наличие дефектов, распределенных в границах зародышей, приводит к тому, что значение коэффициента подвижности M границ с дефектами отличается от значения коэффициента подвижности бездефектных границ. Для вычисления M можно использовать следующее уравнение:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_\omega} + \frac{1}{M_\varrho} \tag{4.2}$$

где  $M_b$ ,  $M_\omega$  и  $M_\rho$  – коэффициенты подвижности бездефектной границы, дисклинационных диполей и дислокаций ориентационного несоответствия. Уравнения для вычислений значений  $M_b$ ,  $M_\omega$  и  $M_\rho$  приведены ниже (величина cb, входящая в уравнения 4.3-4.6, вычисляется по формуле  $c_b = \frac{D_b^* \delta b}{bT_b}$ .

$$M_h = A_h c_h \tag{4.3}$$

$$M_{\omega} = A_{\omega} c_b \left(\frac{b}{d}\right)^2 \frac{1}{\omega^2} \tag{4.4}$$

$$M_{\rho} = A_{\rho} c_b \frac{b}{d} \frac{1}{\rho_b^{st} \Delta b} \tag{4.5}$$

Сравнение значений коэффициентов подвижности дефектов различных типов при характерных значениях величин, входящих в уравнения для вычисления  $M_b$ ,  $M_\omega$  и  $M_\rho$ , показывает, что подвижность бездефектной границы 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. Сравнение результатов вычисления  $M_\omega$  и  $M_\rho$  при типичных значениях величин, входящих в уравнения (4.4) и (4.5), показывает, что  $M_\omega << M_\rho$ . Таким образом, границы

начнут двигаться с заметной скоростью лишь в тот момент, когда подвижность дисклинационных диполей станет сопоставима с подвижностью бездефектной границы. Увеличение коэффициента подвижности дисклинационных диполей происходит вследствие протекания процессов возврата, приводящих к снижению  $\omega$ . Согласно [1], кинетика изменения  $\omega$  при отжиге описывается уравнением:

$$\omega = \omega_0 \cdot exp\left(-\frac{1}{t_3} \cdot t\right). \tag{4.6}$$

Характерное время процесса  $t_3$  можно вычислить по формуле:

$$\frac{1}{t_3} = A_{\omega} \frac{G\Omega}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \cdot \frac{1}{(d^*)^3} \cdot \delta D_{b0}^* exp\left(-\frac{Q_b^*}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T}\right). \tag{4.7}$$

Критическое значение  $\omega_{\kappa p}$ , при котором подвижность дисклинационных диполей станет равна подвижности бездефектной границы, можно вычислить, приравняв уравнения (4.3) и (4.4):

$$\omega_{\rm kp} = \frac{b}{d}.\tag{4.8}$$

Анализ кинетики роста зародышей рекристаллизации

Для установления временного закона роста зародышей, помимо вопроса о подвижности границ зародыша, необходимо также рассмотреть вопрос о движущих силах. К «классическим» движущим силам первичной рекристаллизации могут быть отнесены уменьшение объемной плотности дефектов (главным образом, дислокаций) и уменьшение поверхностной энергии, обусловленное снижением протяжённости границ. Таким образом, в общем случае для определения вида кинетических уравнений, описывающих скорость роста зародышей, необходимо решить дифференциальное уравнение вида:

$$\dot{d} = (P_1 + P_2) \cdot A_b \frac{D_b^* \delta}{kT}. \tag{4.9}$$

Подставив в уравнение (4.9) выражения для вычисления  $P_1$  и  $P_2$ :

$$P_1 = Gb^2 \Delta \rho, \tag{4.10}$$

$$P_2 = \frac{\gamma_b}{d},\tag{4.11}$$

получим следующее уравнение:

$$\dot{d} = \left(Gb^2\Delta\rho + \frac{\gamma_b}{d}\right) \cdot A_b \frac{D_b^*\delta}{kT}.$$
 (4.12)

В выражениях (4.10)-(4.12)  $\Delta \rho$  — разность плотности дислокаций по разные стороны от движущейся границы,  $\gamma_b$  — зернограничная энергия.

Далее рассмотрим два крайних случая: движение границ под действием сил, обусловленных снижением объемной плотности дефектов, и движение границ под действием сил, связанных с уменьшением их общей протяженности.

В первом случае уравнение (4.12) примет вид:

$$\dot{d} = Gb^3 \Delta \rho A_b \frac{D_b^* \delta}{kT}. \tag{4.13}$$

Его решение даст временную зависимость d(t) вида:

$$d(t) = \frac{Gb^3}{kT_m} \Delta \rho A_b D_{b0}^* \delta t \cdot \frac{T_m}{T} \cdot exp\left(-\frac{Q_b^*}{kT_m} \frac{T_m}{T}\right). \tag{4.14}$$

Во втором случае уравнение (4.13) принимает вид:

$$\dot{d} = \frac{\gamma_b}{d} A_b \frac{D_b^* \delta b}{kT}. \tag{4.15}$$

Решение этого уравнения записывается в виде:

$$d^{2}(t) = 2 \frac{\gamma_{b}b^{2}}{kT_{m}} A_{b} D_{b0}^{*} t \cdot \frac{T_{m}}{T} \cdot exp\left(-\frac{Q_{b}^{*}}{kT_{m}} \frac{T_{m}}{T}\right). \tag{4.16}$$

Эволюция ансамбля зародышей

Для перехода от кинетики движения границ одного зародыша к кинетике роста зародышей в ансамбле необходимо сделать ряд предположений. В частности, следует уточнить характер взаимного влияния зародышей и то, как именно распределены значения подвижности в рассматриваемом ансамбле.

В модели предполагается, что при малых исходных деформациях зародыши располагаются на значительном расстоянии друг от друга и не оказывают взаимного влияния в процессе роста до момента их «столкновения». Предполагается, что движение границ зародышей можно рассматривать независимо друг от друга.

В предлагаемой модели анализируется случай, когда значения M границ в рассматриваемом ансамбле равномерно распределены от некоторого  $M_{min}$  до  $M_{max}$ . Для рассмотренного выше случая, когда кинетика роста зародышей контролируется снижением мощности дисклинационных диполей, это равносильно предположению, что значения  $\omega_0$  в границах ансамбля распределены также равномерно от некоторого минимального  $\omega_{0\_min}$  до некоторого максимального значения  $\omega_{0\_max}$ . В этом случае кинетика увеличения числа границ, способных мигрировать в данный момент времени, будет повторять экспоненциальную кинетику снижения мощности дисклинационного диполя (см. уравнение (4.6)).

Если количество таких границ пропорционально объемной доле рекристаллизованного материала  $f_V$ , то временн**а**я зависимость  $f_V(t)$  примет вид:

$$f_V = 1 - exp\left(-\frac{1}{t_3} \cdot t\right). \tag{4.17}$$

#### 4.2. Сопоставление с экспериментом

Процедуру верификации предложенной модели выполняли посредством реанализа экспериментальных данных, полученных в работах [2-7,11-12] с использованием уравнения Аврами. В процессе верификации 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  $9.2 \ kT_m$ .

Для вычисления значения  $Q_b^*$  из экспериментальных данных, полученных в статьях [2-7,11-12], использовали уравнение (4.7), при этом входящую в него величину  $t_3$  определяли, приравняв ее к обратному значению коэффициента B из уравнения (1.2). При анализе работ [3] и [11] были использованы приведенные в статьях значения B, в случае анализа статей [2] и [7] коэффициент B вычисляли по уравнению (1.2) из приведенных в работах значений  $B_0$  и Q. В процессе реанализа данных, представленных в работах [5], [6] и [12], величину  $t_3$  определяли по углу наклона прямой, полученной линейной аппроксимацией экспериментальных данных в координатах  $\ln(1-f_V) - t$ .

Анализ данных работы [4] осуществляли, принимая время двукратного снижения интенсивности определенного компонента текстуры равным времени такого же снижения объемной доли рекристаллизованного материала. После этого по уравнению (4.17) вычисляли значение  $1/t_3$ , затем по уравнению (4.7) вычисляли  $Q_b^*$ . Температуру принимали равной среднему значению экспериментального интервала температур. Значения величин, использованных при вычислениях, приведены в таблице в начале статьи, значение  $d^*$  принято равным 0,3 мкм. Результаты вычисления энергии активации зернограничной диффузии приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Сравнение результатов вычисления энергии активации

Работа	Энергия активации, вычисленная по уравнению Аврами, $kT_m$	Энергия активации, вычисленная по предлагаемой модели, $kT_m$
[2]	9,5-11,3	5,3-8,1
[3]	1	7,6-7,8
[4]	11,5-15,3	8,2-9,4
[5]	1	6,1-7,5
[6]	10,5-11,3	8,5-8,6
[7]	14,5	7,9
[11]	7,6-15,1	7,6-9,7
[12]	1	6,4

Сравнение значений, представленных в таблице 12, позволяет сделать вывод, что в случае анализа экспериментальных данных работ [2-7, 11-12] 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 [1]. 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.

Помимо определения энергии активации зернограничной диффузии, в процессе реанализа работ [5], [6] и [12] 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 (4.17), полученному в рамках предлагаемой модели, линейная зависимость величины  $\ln(1/(1-f_V))$  от  $\ln t$  соответствует уравнению Аврами.

Временные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала, линеаризованные в разных координатах, приведены на рисунках 33-35. Значения  $R_1^2$  и  $R_2^2$ , характеризующие точность линейной аппроксимации, указаны на рисунках рядом с прямыми, а также приведены в таблице 13. Сравнение значений  $R_1^2$  и  $R_2^2$ , представленных в таблице, позволяет сделать вывод, что точность аппроксимации экспериментальных значений в случае анализа данных на основе предлагаемой модели сопоставима с точностью аппроксимации экспериментальных данных уравнением Аврами.

Таблица 13 — Значения  $R_1^2$  и  $R_2^2$ , характеризующие точность аппроксимаций экспериментальных

данных при расчете с использованием разных моделей

' '		, 1		
		Значение $R_I^2$ при	Значение $R_2^2$ при	
Работа	Комментарии	расчете по уравнению	расчете по	
		Аврами	предлагаемой модели	
[5]	Мелкозернистый материал	0,91	0,93	
[5]	Крупнозернистый материал	0,95	0,90	
	Данные из результатов	0,99	0,97	
[6]	микроиндентирования	0,99	0,97	
	Данные из результатов ДСК	0,99	0,99	
[12]	_	0,83	0,93	

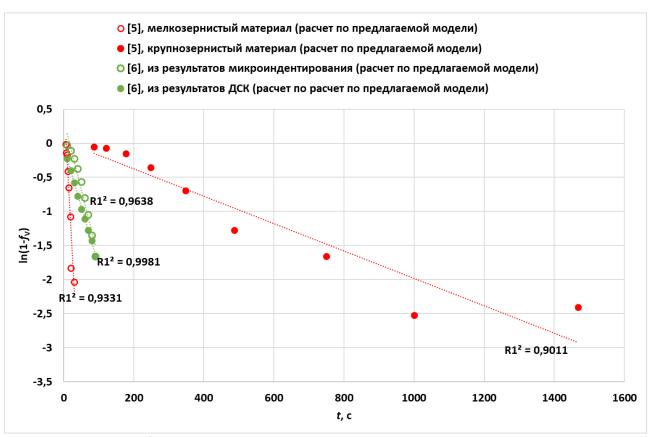


Рисунок 33 — Графики зависимости доли рекристаллизованного материала от времени, линеаризованные в координатах  $\ln(1-f_V) - t$  (по результатам анализа работ [5] и [6])

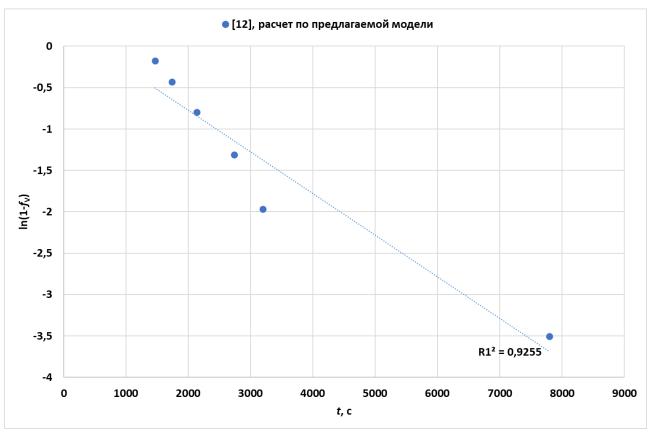


Рисунок  $34 - \Gamma$ рафик зависимости объемной доли рекристаллизованного материала от времени, линеаризованный в координатах  $\ln(1-f_V) - t$  (по результатам анализа работы [12])

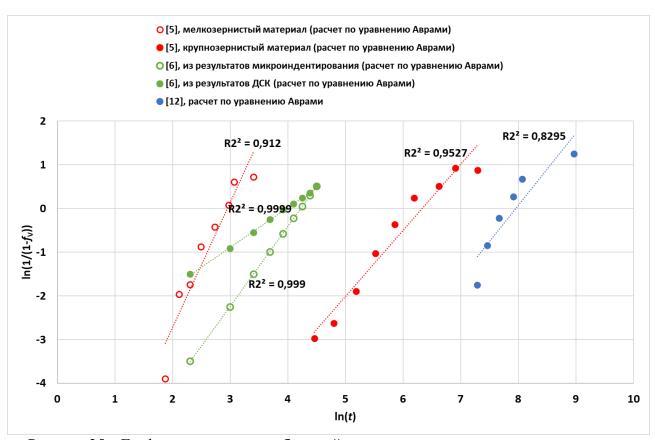


Рисунок 35 — Графики зависимости объемной доли рекристаллизованного материала от времени, линеаризованные в координатах  $\ln(1/(1-f_V)) - \ln t$  (по результатам анализа работ [5], [6] и [12])

## Глава 5. Модель влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах

В настоящей главе представлена модель влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах. В параграфе 5.1 приведено ее описание, в параграфе 5.2 – сопоставление результатов расчета с экспериментальными значениями.

#### 5.1. Описание модели влияния примесей на первичную рекристаллизацию

В параграфе 1.5 было показано, что диффузионные характеристики границ зерен (значение коэффициента диффузии и энергии активации) определяются величиной свободного объема границ  $\alpha$ , который, в свою очередь, может изменяться при попадании примесей в границы. Зависимость  $Q_b^*(\alpha)$  описывается формулой (1.11).

Предположим, что на кинетику рекристаллизации может влиять изменение коэффициента диффузии, обусловленное изменением относительного свободного объема границ из-за попадания в них атомов примеси. Тогда величину изменения относительного свободного объема при попадании атомов одной примеси в границы зерен можно вычислить из уравнения:

$$\Delta \alpha = C_b \frac{\Delta V}{V_m}. (5.1)$$

где  $C_b$  – концентрация примеси в границах,  $V_m$  – скачок объема металла при плавлении. Величина  $\Delta V$  вычисляется из разности атомных объемов основного материала и примеси по формуле:

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{V_1},$$

где  $V_2$  и  $V_I$  — атомный объем примеси и основного металла, соответственно. Значение  $\Delta V$  положительно, если  $V_2 > V_I$ , и отрицательно в обратном случае.

Величину  $C_b$  можно определить, зная объемную концентрацию примеси  $C_V$  и значение коэффициента распределения  $K_C$ :

$$C_b = C_V \frac{\alpha_0}{\kappa_C}. (5.2)$$

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 уравнение (5.2) следует вводить поправочный множитель  $\varphi = (d_1/d_2)^2$  ( $d_1 > d_2$ ), учитывающий разную протяженность границ в материалах, средний размер зерен которых равен  $d_1$  и  $d_2$ .

$$C_b = C_V \frac{\alpha_0}{K_C} \cdot \varphi. \tag{5.3}$$

Подставляя (5.3) в (5.1), получаем:

$$\Delta \alpha = C_V \frac{\Delta V}{V_m} \cdot \frac{\alpha_0}{K_C} \cdot \varphi. \tag{5.4}$$

При вычислении изменения свободного объема, обусловленного попаданием в границы атомов нескольких примесей, формула (5.4) записывается в виде:

$$\Delta \alpha = \frac{\alpha_0}{V_m} \varphi \cdot \sum_i C_V^{(i)} \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)}},\tag{5.5}$$

где каждой примеси соответствует свое значение индекса i. Подстановка (5.5) в (1.1) приводит к следующей формуле для вычисления  $Q_b^*$  при разных значениях  $C_V$ :

$$Q_{b}^{*}(\alpha) = W_{1} \left( \frac{\alpha^{*}}{\alpha_{0}} \cdot \frac{V_{m}}{V_{m} + \varphi \cdot \sum_{i} C_{V}^{(i)} \cdot \Delta V^{(i)} / K_{C}^{(i)}} - 1 \right) + W_{2} \left( \sqrt{\frac{\alpha^{*}}{\alpha_{0}} \cdot \frac{V_{m}}{V_{m} + \varphi \cdot \sum_{i} C_{V}^{(i)} \cdot \Delta V^{(i)} / K_{C}^{(i)}}} - 1 \right) + Q_{L}$$
(5.6)

#### 5.2. Сопоставление с экспериментом

В соответствии с моделью, описанной в предыдущей главе, кинетика первичной рекристаллизации определяется кинетикой эволюции дефектов в границах зародышей рекристаллизации. В этом случае временная зависимость объемной доли рекристаллизованного материала описывается уравнением вида

$$f_V = 1 - exp\left(-\frac{1}{t_3} \cdot t\right). \tag{5.7}$$

где t – время отжига при температуре T, а величина  $t_3$  – характерное время, которое можно найти из формулы:

$$\frac{1}{t_3} = \beta \cdot \frac{T_m}{T} exp\left(-\frac{Q_b^*}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T}\right). \tag{5.8}$$

Постоянная  $\beta$  вычисляется по формуле  $\beta = A_{\omega} \frac{G\Omega}{kT_m} \cdot \frac{1}{(d^*)^3} \cdot \delta D_{b0}^*$  и зависит от параметров материала, значения которых приведены в Приложении 3. Энергия активации и температура рекристаллизации с учетом (5.8) могут быть вычислены из следующих уравнений:

$$\frac{Q_b^*}{kT_m} = \frac{T}{T_m} \ln\left(\beta \, \frac{t_3}{T/T_m}\right),\tag{5.9}$$

$$\frac{T_{\rm HP}}{T_m} = \frac{Q_b^*}{kT_m} ln\left(\frac{T/T_m}{\beta \cdot t_3}\right). \tag{5.10}$$

Экспериментальные значения энергии активации определяли из экспериментальных зависимостей  $f_V(T)$ , приведенных в главе 3 (см. графики на рисунке 22). Для этого сначала из формулы (5.9) определяли величину  $Q_b^{*(i)}$  для каждой пары экспериментальных значений  $f_V - T$ ; при этом величину  $t_3$  вычисляли из уравнения (5.7), зная экспериментальные значения  $f_V$  и t. Затем усредняли значения  $Q_b^{*(i)}$  и получали величину  $Q_b^*$ . В таблице 14 представлены результаты

вычислений  $Q_b^*$ . В таблице 15 эта информация дополнена сведениями о характеристиках зеренной структуры и концентрации примесей в исследованных материалах.

Таблица 14 — Результаты вычисления энергии активации из экспериментальных значений объемной доли рекристаллизованного материала и температуры отжига

Чистота меди	T, °C	$f_{ m V}$	$Q_b^{*(i)}, kT_m $ $(\pm 0, 1 \cdot kT_m)$	$Q_b^*, kT_m$ $(\pm 0, 1 \cdot kT_m)$	T, °C	fv	$Q_b^{*(i)}, kT_m$ $(\pm 0, 1 \cdot kT_m)$	$Q_b^*, kT_m \ (\pm 0, 1 \cdot kT_m)$			
[истот	размер EBSD-карты, мкм х мкм										
ि			300x200				150x100				
	140	0.145	6.2		140	0,107	6,3				
	140	0,145	6,3		160	0,130	6,6				
5N5	160	0,169	6,6	6,5	160	0,163	6,6	6,5			
	160	0,195	6,6		160	0,175	6,6				
	180	0,927	6,6		180	0,869	6,6				
	140	-		6,8	140	0,147	6,3	6,8			
	160	0,084	6,6								
4N5	160	0,145	6,6		160	0,151	6,6				
4113	180	0,487	6,8		180	0,461	6,8	0,8			
	200	0,855	6,9		200	0,790	7,0				
	220	0,919	7,2		220	0,941	7,1				
	160	0,190	6,9		160	0,068	6,6				
	180	0,152	6,9		180	0,099	6,9				
4N	200			7,0	200	0,439	7,1	7,1			
711	200	-		7,0	200	0,459	7,1				
	220	0,876	7,2		220	0,809	7,3				
	240	0,944	7,4		240	0,930	7,4				

В дополнение к нашим экспериментальным результатам, описанным в главе 3, были также проанализированы экспериментальные значения  $f_V$ , t и  $Q_b^*$  из статей [35], [36]. При определении  $Q_b^*$  из данных, представленных в статье [35], величину  $Q_b^*$  вычисляли по уравнению (5.9), а необходимые для этого значения  $t_3$  определяли из линеаризованных графиков зависимости  $\ln f_V - t$ . Значения  $Q_b^*$ , полученные в работе [36], взяты из статьи без изменений. результаты вычисления  $Q_b^*$ , полученных из реанализа экспериментальных данных из статей [35] и [36], также приведены в таблице 15.

Как следует из данных, представленных в таблице 15, 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  $\sum \frac{1}{i} \cdot \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)} \cdot V_m}$ ; деление выражения под знаком суммы

на количество примесей i необходимо для корректного сопоставления результатов исследований материалов, содержащих разные примеси.

Таблица 15 — Экспериментальные значения  $Q_b^*$ , представленные в [36], и результаты расчета  $Q_b^*$ 

на основе экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и статье [35]

Источник	Материал	Основные <sup>4</sup> примеси и их суммарное содержание	$Q_b^*, kT_m$ $(\pm 0, 1 \cdot kT_m)$
	Медь 5N5	Ag, Cr, Mg, Fe, Ni $C_{V sum} = 2 \cdot 10^{-6}$	6,5
Настоящая работа	Медь 4N5	Ag, Cr, Mg, Fe, Ni $C_{V\_sum} = 2 \cdot 10^{-5}$	6,8
	Медь 4N	Ag, Cr, Mg, Fe, Ni $C_{V\_sum} = 2 \cdot 10^{-5}$	7,1
[25]	Медь «Си-ref» (чистота ≈5N)	Si, S, Fe, Ni, Zn, As, Se, Sn, Pb $C_{V sum} = 7 \cdot 10^{-6}$	8,3
[35]	Медь «Сu-S» (чистота ≈4N5)	Si, S, Fe, Ni, Zn, As, Se, Sn, Pb $C_{V sum} = 2 \cdot 10^{-5}$	8,8
[26]	Серебро 4N5	Cu, Pb, Fe, Se, Ir, Au, Pd $C_{V sum} = 6.10^{-5}$	9,0
[36]	Серебро 4N	Cu, Pb, Fe, Se, Sb, Bi $C_{V sum} = 9 \cdot 10^{-5}$	8,1

Затем, используя уравнение (5.5), вычисляли величину  $\Delta \alpha$  при  $\varphi = 1$  и разных значениях исходного свободного объема  $\alpha_0$ . Подстановка вычисленных значений  $\Delta \alpha$  в уравнение (5.6) позволила построить графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при разных значениях  $\alpha_0$ . Графики представлены на рисунках 36 и 37.

Далее последовательно определяли пару значений  $\alpha_0 = \alpha_0^{\mathfrak{s}\kappa cn}$  и  $\varphi = \varphi^{\mathfrak{s}\kappa cn}$ , при которых экспериментальные значения  $Q_b^*$  наиболее близки к расчетным кривым. Для этого сначала определяли  $\alpha_0^{\mathfrak{s}\kappa cn}$  из кривых  $Q_b^*(C_V)$ , построенных при  $\varphi = 1$ , а затем –  $\varphi^{\mathfrak{s}\kappa cn}$  из кривых  $Q_b^*(C_V)$ , построенных при  $\alpha_0 = \alpha_0^{\mathfrak{s}\kappa cn}$ . Описанные графики приведены на рисунках 38 и 39.

Найденные значения  $\alpha_0$  эксп приведены в таблице 16. Там же представлены экспериментальные значения  $Q_b^*$  эксп и расчетные значения  $Q_b^*$  расч, вычисленные по уравнению (5.6) при указанных в таблице значениях  $C_V$  и экспериментально найденных  $\alpha_0$  эксп (значения констант и параметров, входящих в указанные уравнения, представлены в Приложении 3). В таблице также приведены расчетные значения свободного объема  $\alpha(C_V)^{pac_V}$ , полученные из соотношения

$$\alpha(C_{\rm V})^{\rm pacy} = \alpha_0^{\rm SKC\Pi} + \Delta \alpha(C_{\rm V}),$$

где  $\Delta \alpha(C_{\rm V})$  вычислено из уравнения (5.6), при этом знак  $\Delta \alpha(C_{\rm V})$  для меди положительный, для серебра — отрицательный.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> В [35] – без учета концентрации кислорода и углерода

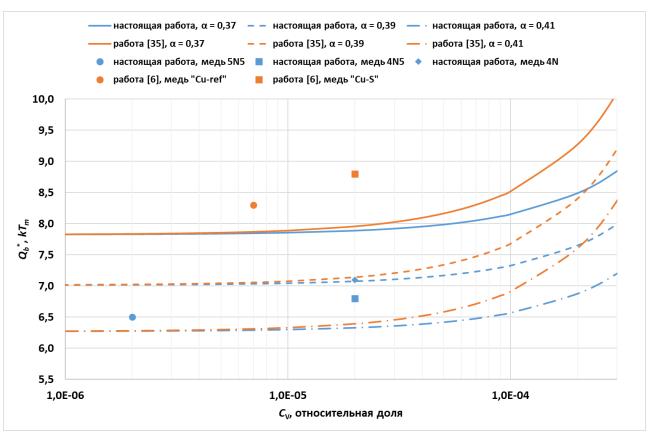


Рисунок 36 – Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при разных значениях  $\alpha_0$  (на основе результатов, полученных в настоящей работе и статье [35])

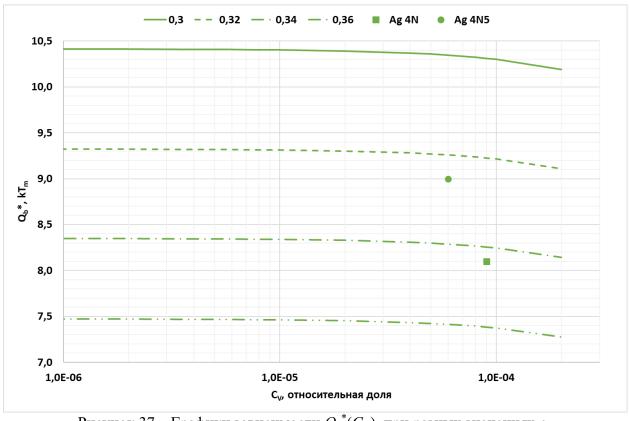


Рисунок 37 — Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при разных значениях  $\alpha_\theta$  (на основе результатов, полученных в работе [36])

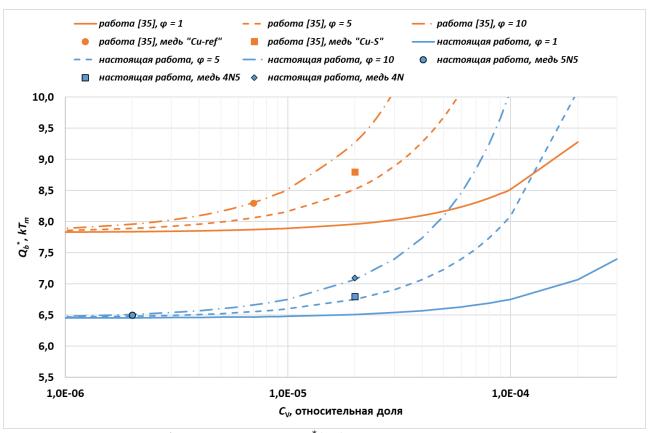


Рисунок 38 — Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при  $\alpha_\theta = \alpha_\theta^{\mathfrak{s}\kappa cn}$  и разных значениях  $\varphi$  (на основе результатов, полученных в настоящей работе и статье [35])

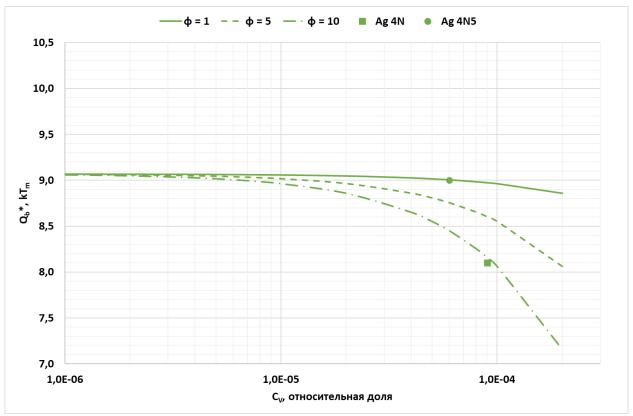


Рисунок 39 — Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при  $\alpha_\theta = \alpha_\theta^{3\kappa cn}$  и разных значениях  $\varphi$  (на основе результатов, полученных в работе [36])

Таблица 16 — Сравнение экспериментальных значений  $Q_b^*$  и  $\alpha_0$  с расчетными

Источ- ник	Материал	$C_{{ m V}\_{\it sum}},$ отн. доля	$\alpha_0^{9\kappa cn}$ $(\pm 0,02)$	$Q_b^*$ $^{9\kappa cn}$ , $kT_m$ $(\pm 0, 1 \cdot kT_m)$	$Q_b^{*pacq}, kT_m$	$\alpha(C_{ m V})^{pac_{ m V}}$
	медь 5N5	2.10-6	0,41	6,5	6,5	0,41
наст.	медь 4N5	2·10 <sup>-5</sup>	0,41	6,8	6,8	0,40
работа	медь 4N	2·10 <sup>-5</sup>	0,41	7,1	7,1	0,39
[25]	медь «Cu-ref»	7·10 <sup>-6</sup>	0,37	8,3	8,4	0,36
[35]	медь «Cu-S»	2·10 <sup>-5</sup>	0,37	8,8	8,9	0,35
[36]	серебро 4N5	6·10 <sup>-5</sup>	0,33	9,0	9,0	0,32
	серебро 4N	9·10 <sup>-5</sup>	0,33	8,1	8,2	0,31

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

Модель, описанная выше, позволяет сделать ряд важных выводов. Так, детальный анализ зависимостей  $Q_b(C_V)$ , представленных на рисунках 36-39, позволяет сделать важный вывод. Для возрастающих зависимостей, приведенных на рисунках 36 и 38, угол наклона касательной к графикам возрастает при увеличении объемной концентрации примесей. Это означает, что в «грязной» меди изменение  $C_V$  приводит к большим изменениям  $Q_b$ , чем в «чистой». Аналогичный вывод можно сделать применительно к убывающим зависимостям, представленным на рисунках 37 и 39: в правой части кривой  $Q_b$  изменяется быстрее, чем в левой.

Убывающие и возрастающие зависимости, приведенные на рисунках 36-39, очевидно, не могут неограниченно снижаться или расти. Ограничения на минимальное или максимальное значение энергии активации (в случае убывающей или возрастающей зависимости  $Q_b(C_V)$ , соответственно) могут быть сформулированы на основании модели, предложенной в статье. Так, из анализа уравнения (5.6) следует, что значение нижней границы графика  $Q_b(C_V)$  соответствует энергии активации диффузии в расплаве  $Q_L$ . Для возрастающих зависимостей  $Q_b(C_V)$  верхний предел изменяя энергии активации соответствует критическому значению  $C_V$ \*, при котором граница «насыщена» примесями и дальнейшее увеличение  $C_V$  не приводит к росту  $Q_b$ . В первом приближении можно оценить значение  $C_V$ \* из условия образования монослоя атомов примеси на границах. Графики возрастающей и убывающей зависимости  $Q_b(C_V)$ , построенные с учетом вышесказанного, приведены на рисунке 40.

Далее проанализируем данные, представленные в таблице 16, сравнив расчетные значения энергии активации  ${Q_b}^*{}^{pacq}$  со справочной величиной  $Q_b = 9,2~kT_m$  из монографии [103]. Кроме этого, сопоставим расчетные значения  $\alpha(C_V)^{pacq}$  с величиной свободного объема  $\alpha g^{pash}$ , приведенного в [1] и соответствующего диффузии по равновесным границам зерен. Значение  $\alpha g^{pash}$  составляет 0,36 и 0,35 для меди и серебра, соответственно.

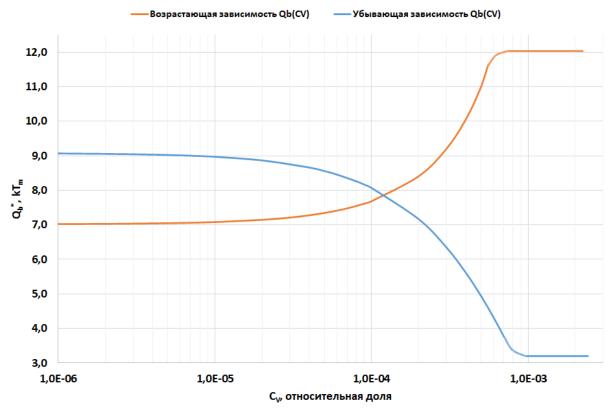


Рисунок 40 — Возрастающая и убывающая зависимости  $Q_b(C_V)$ , построенные с учетом физических ограничений на максимальное и минимальное значение  $Q_b$ 

Как видно из таблицы, значения  $Q_b^*$   $^{pac^q}$ , полученные для меди, ниже справочного значения. При этом экспериментальные значения свободного объема, полученные для меди, могут быть как ниже, так и выше свободного объема равновесных границ зерен. В серебре, напротив,  $\alpha(C_V)^{pac^q} < \alpha_0^{pagh}$ , а значения энергии активации могут быть как выше, так и ниже справочного. Для объяснения полученных соотношений вновь обратимся к модели, предлагаемой в настоящей работе.

Как было показано выше, величина  $Q_b$  определяется свободным объемом границ, величина которого зависит от концентрации примесей в границах  $C_b$ . Значение  $C_b$ , в свою очередь, главным образом, определяется химической чистотой металла. Таким образом, значение  $Q_b$  также зависит от объемной концентрации примесей (химической чистоты) материала.

Сравнение атомных объемов разных металлов, приведенных в таблице 17, показывает, что атомный объем меди является одним из наименьших (лишь три металла характеризуются атомным объемом меньшим, чем у меди — бериллий, кобальт и никель). Это означает, что в меди попадание примесей в границы, как правило, снижает свободный объем и повышает энергию активации зернограничной диффузии. Таким образом, более «грязной» меди соответствует большее значение энергии активации диффузии. Это позволяет сделать вывод, что значение  $Q_b$ , приведенное в [103], было получено при изучении меди, степень химической чистоты которой ниже по сравнению с чистотой материала, исследованного в настоящей работе и статье [35].

Таблица 17 — Объем атомов разных химических элементов  $V_i$  [104]

т и отпици						3B 11 10 1			
Металл	$V_i x 10^{23}, cm^3$	Металл	$V_i X 10^{23}, cm^3$	Металл	$V_i x 10^{23}, cm^3$	Металл	$V_i x 10^{23}, $ cm <sup>3</sup>	Металл	$V_i x$ $10^{23}, cm^3$
Ag	1,7	Ce	3,5	Li	2,2	<u>Pt</u>	1,5	Sr	5,6
<u>A1</u>	1,7	Cs	11,8	Mg	2,3	Ra	7,5	Ta	1,8
As	2,2	<u>Cu</u>	1,2	<u>Mn</u>	1,2	Rb	9,3	Te	3,4
<u>Au</u>	1,7	<u>Fe</u>	1,2	<u>Mo</u>	1,6	<u>Re</u>	1,5	Ti	1,8
Ba	6,5	Ga	2,0	Na	4,0	<u>Rh</u>	1,4	Th	3,4
<u>Be</u>	0,8	Ge	2,3	Nb	1,8	<u>Ru</u>	1,4	T1	2,9
Bi	3,6	Hf	2,3	<u>Ni</u>	1,1	S	2,6	U	2,1
<u>Cr</u>	1,2	Hg	2,5	<u>Os</u>	1.4	Sb	3,0	<u>V</u>	1,4
Cd	2,2	In	2,6	P	2,8	Se	2.7	<u>W</u>	1,6
<u>Co</u>	1,1	<u>Ir</u>	1,4	Pb	3,0	Sn	2,7	<u>Zn</u>	1,5
Ca	4,3	K	7,6	<u>Pd</u>	1,5	Si	2,0	Zr	2,3

В таблице жирным шрифтом выделены металлы, чей атомный объем меньше атомного объема меди. Значения  $V_i$  всех остальных элементов больше атомного объема меди. Подчеркиванием выделены металлы, чей атомный объем меньше атомного объема серебра. Значения  $V_i$  всех остальных элементов больше атомного объема серебра.

Анализ данных, представленных в таблице 17, позволяет сделать вывод, что атомный объем серебра может быть как выше, так и ниже атомного объема примесей, попадающих в его границы. Среди элементов, перечисленных в таблице, 20 металлов характеризуются атомным объемом меньшим, чем у серебра и 33 элемента характеризуются большим атомным объемом. В связи с этим может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение  $Q_b^*$  в зависимости от чистоты материала и его химического состава. В рассмотренном случае атомный объем примесей меньше атомного объема серебра, поэтому наблюдается убывающая зависимость  $Q_b^*(C_V)$ .

# Глава 6. Модель влияния двойников на рост зерен в процессе собирательной рекристаллизации

В главе 6 представлена модель, позволяющая объяснить необычную кинетику роста зерен в меди 4N и 4N5, описанную в главе 3. Согласно предлагаемой модели, торможение границ зерен осуществляется двойниками отжигами, сформированными в материале в процессе первичной рекристаллизации. В параграфе 6.1 представлено описание модели, в параграфе 6.2 – результаты сопоставления результатов моделирования с экспериментом.

#### 6.1. Модель торможения границ двойниками

Рассмотрим движение границы общего типа между зернами 1 и 2, одно из которых содержит двойник (см. рисунок 41). Предположим, что двойники отжига возникают вследствие релаксации энергии, запасенной в зернограничных дефектах при холодной деформации. Предположим также, что избыточная энергия локализована в дефектах, располагающихся в области небольшого участка границы (обозначен зеленым цветом на рисунке 41,  $\delta$ ). Важно отметить, что после частичной релаксации энергии подвижность участка границы, примыкающего к двойнику (участок, обозначенный зеленым на рисунке 41,  $\delta$ ), ниже подвижности бездефектной границы. Последнее обусловлено тем, что часть зернограничных дефектов не релаксировала.

Из-за малой подвижности участка границы, примыкающего к двойнику, перемещение БУГ из зерна 1 в зерно 2 (см. рисунок 41) 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:

$$\gamma = \gamma_b - \gamma_{tw} \,. \tag{6.1}$$

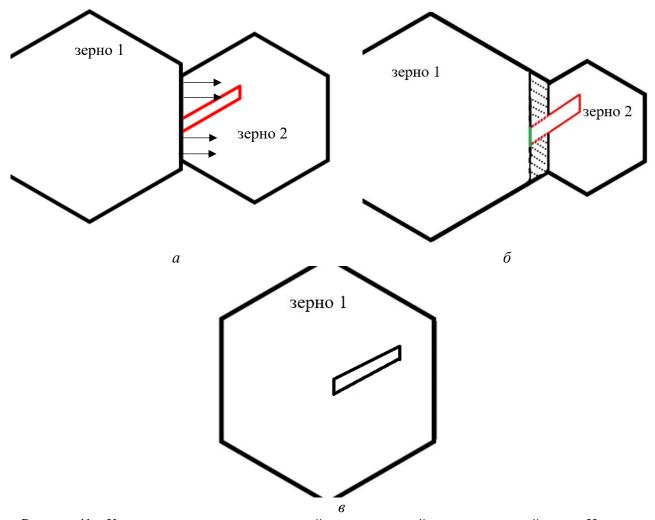


Рисунок  $41 - \mathrm{K}$  описанию механизма взаимодействия движущейся границы с двойником. Исходное состояние (a), момент начала движения границы ( $\delta$ ) и финальная стадия (a). Направление движения границы указано стрелками. На рисунке ( $\delta$ ) штриховкой обозначена область зерна a, в которой происходит перестройка атомной структуры. Область зерна a, в которой необходимо создавать новую поверхность, обозначена на рисунке ( $\delta$ ) красными пунктирными линиями, фрагмент границы с низкой подвижностью показан зеленым цветом. Двойниковые границы обозначены красным цветом, БУГ общего типа — чёрным.

Необходимость затрат энергии при создании новой границы обуславливает торможение движущейся границы. Полная энергия, затрачиваемая, на создание новой границы, равна

$$E = 2 \cdot \chi \cdot \gamma \cdot S, \tag{6.2}$$

где S — площадь новой поверхности,  $\chi$  — геометрический коэффициент, а 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, подставим формулу (6.1) в (6.2) и поделим полученное выражение на  $l_{tw}$ :

$$F_i = 2 \cdot \chi \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot l_{tw}. \tag{6.3}$$

Для определения силы торможения, действующей со стороны ансамбля двойников, необходимо умножить (6.3) на величину Z, равную количеству двойников на единицу площади границы. Значение Z определяется из очевидного выражения:

$$Z = \frac{f_{tw}}{l_{tw}^2},\tag{6.4}$$

где  $f_{tw}$  — объемная доля двойников. Умножив (6.3) на (6.4), получим итоговую формулу для вычисления силы торможения границы двойниками:

$$F_{\text{двойн}} = 2 \cdot \chi \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot \frac{f_{tw}}{l_{tw}}, \tag{6.5}$$

#### 6.2. Сопоставление результатов моделирования с экспериментом

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментом преобразуем формулу (6.5). Коэффициент  $\chi$  примем равным единице (длина двойника в плоскости рисунка 41 равна его размеру в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка). Полагая величину  $\gamma_{tw}$  равной  $0,2\cdot\gamma_b$  [105], после умножения на  $d_0$  числителя и знаменателя дроби в правой части уравнения (6.5), получим следующее выражение для вычисления теоретического значения силы торможения:

$$F_{\text{торм}}^{\text{теор}} = 1,6 \cdot \frac{\gamma_b}{d_0} \cdot \frac{d_0 \cdot f_{tw}}{l_{tw}}.$$
(6.6)

В таблице 18 представлены экспериментальные значения объемной доли двойников, их среднего размера, а также расчетные значения  $F_{\text{торм}}^{\text{теор}}$ , вычисленные по формуле (6.6). В той же таблице представлены результаты вычисления экспериментальной величины силы торможения  $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$  из уравнения (3.8).

Таблица 18 — Экспериментальные значения среднего размера и объемной доли двойников, экспериментальные и теоретические значения силы торможения границ

Материал	T, °C	$l_{tw}$ , MKM	$f_{tw}$	$F_{ ext{торм}}^{ ext{теор}},$ ед. $\gamma_b/d_0$	$F_{ ext{торм}}^{ ext{эксп}},$ ед. $\gamma_b/d_0$ $(\pm 0, 1 \cdot \gamma_b/d_0)$	$ig F_{ exttt{торм}}^{ exttt{теор}} - F_{ exttt{торм}}^{ exttt{эксп}}ig , \  ext{ед. } \gamma_b/d_0$
	260	3,3	0,06	0,70	0,62	0,08
	300	3,5	0,07	0,77	0,87	0,10
4N5	400	3,7	0,09	0,93	0,95	0,02
4113	500	4,8	0,09	0,72	0,66	0,06
	600	13,4	0,05	0,14	0,21	0,07
	700	23,9	0,04	0,06	0,08	0,02
	260	3,5	0,07	0,61	0,56	0,05
	300	3,7	0,07	0,58	0,59	0,01
	400	3,6	0,08	0,68	0,75	0,07
4N	450	4,0	0,08	0,61	0,61	0
	500	5,0	0,10	0,61	0,58	0,03
	600	7,6	0,09	0,36	0,26	0,10
	700	14,4	0,09	0,19	0,12	0,07

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

Как видно из результатов расчетов, теоретическое значение силы торможения существенно спадает при температурах отжига более 500 °C, что также наблюдается в эксперименте. Это позволяет говорить о том, что результаты расчетов качественно хорошо согласуются с экспериментом.

Проанализируем далее некоторые экспериментальные результаты в свете предложенной модели.

Сравнение кинетики эволюции микроструктуры в меди 4N и 4N5 (см. рисунок 27 в параграфе 3.2) показывает, что материале чистотой 99,995% наблюдается более существенное снижение доли двойников при высоких температурах отжига, чем в меди чистотой 99,99%. Анализ представленных графиков d(T) показывает, что снижение  $f_{tw}$  коррелирует с увеличением среднего размера зерен при  $T > 500\,^{\circ}$ С. Так, доля двойников в меди 4N5 снизилась с 0,09 до 0,05, в меди 4N – с 0,10 до 0,09; при этом средний размер зерен в более «чистом» материале увеличился с 36 до 115 мкм, в более «грязном» – с 33 до 74 мкм.

Обнаруженная корреляция находит свое объяснение в рамках модели, описанной выше: при прохождении движущейся границей границ двойника последняя превращается в обычную БУГ, что приводит к исчезновению двойниковой границы. Чем интенсивнее рост зерен, тем большее число границ «превращается» из двойниковых в БУГ.

Далее сравним полученные результаты с экспериментальными результатами из работы [47]. Прямое сопоставление наших экспериментальных данных со значениями, приведенными в статье [47], затруднено из-за различия параметров, использованных для характеризации двойников. В работе [47] для этого была использована стандартная функция вычисления суммарной доли L всех двойниковых границ, в нашей работе — специально разработанный алгоритм, позволяющий определить объемную долю  $f_{tw}$  и размер  $l_{tw}$  двойников, располагающихся только по границам зерен и оказывающих непосредственное влияние на их миграцию.

Для оценки объемной доли двойников  $f_{tw}$  в работе [47] предположим, что величины  $f_{tw}$  и L прямо пропорциональны. Вычислив коэффициент пропорциональности из наших экспериментальных данных, используем его для вычисления значений доли двойников  $f_{tw}$ , которые соответствуют экспериментальным значениям L, приведенным авторами [47]. Эти величины представлены в таблице 19.

Характерный размер  $l_{tw}$  двойников определяли следующим образом. Для образцов, отожженных при 700 и 900 °C, средний размер двойников  $l_{tw}$  вычисляли путем ручной обработки EBSD-карт, приведенных в статье [47]. Проведение аналогичной процедуры анализа EBSD-карт

образцов, отожженных при меньших температурах, не представляется возможным из-за малого размера изображений. В связи с этим при проведении расчетов значения  $l_{tw}$  принимали равными 1 мкм (величине, не превышающей среднего размера зерен при минимальной температуре отжига).

Зная характерный размер двойников и их объемную долю, можно вычислить величину тормозящей силы со стороны двойников по формуле (6.6). Результаты вычислений, а также значения  $l_{tw}$  и  $f_{tw}$ , полученные из статьи [47] путем анализа экспериментальных данных (с учетом указанных выше предположений), приведены в таблице 19. В ней же представлены значения, полученные в нашем эксперименте.

Сравнение экспериментальных значений, приведенных в таблице, показывает, что в работе [47] и в нашем эксперименте наблюдаются качественно схожие температурные зависимости  $F_{mop,m}(T)$ : высокие значения силы торможения при температурах до 500 °C сменяются низкими при более высоких температурах отжига. Низкие значения  $F_{mop,m}$  соответствуют стадиям интенсивного роста зерен.

Таблица 19 – Значения основных характеристик двойников и значения силы торможения

аолица 19 — Значения основных характеристик двоиников и значения силы торможения								
Материал	T, °C	$l_{tw}$ , MKM	$f_{tw}$	$F_{ exttt{TOPM}}^{ ext{эксп}}$ , в ед. $\gamma_b/d_0$				
Marephasi	1, 0	(±1 мкм)	$(\pm 0,02)$	$(\pm 0,1\cdot \gamma_b/d_0)$				
	300	1	0,03	0,32				
4NI7	400	1	0,04	0,48				
медь 4N7 ([47])	500	1	0,05	0,49				
([47])	700	84	0,03	0,01				
	900	106	0,03	0,01				
	260	3	0,06	0,62				
	300	4	0,07	0,87				
MOTE 4N5	400	4	0,09	0,95				
медь 4N5	500	5	0,09	0,66				
	600	13	0,05	0,21				
	700	24	0,04	0,08				
	260	4	0,07	0,56				
	300	4	0,07	0,59				
	400	4	0,08	0,75				
медь 4N	450	4	0,08	0,61				
	500	5	0,10	0,58				
	600	8	0,09	0,26				
	700	14	0,09	0,12				

Рассмотрим далее вопрос о причинах снижения силы торможения границ при T > 500 °C. Анализ формулы (6.6) показывает, что величина  $F_{mopm}$  прямо пропорциональна объемной доле двойников и обратно пропорциональна их размеру. Это означает, что рост размеров двойников, происходящий при отжиге, приводит к снижению силы торможения. При достижении

критического размера двойник перестает быть стопором для границы, что позволяет ей мигрировать.

Температурные зависимости среднего размера двойников  $l_{tw}$ , представленные на рисунке 28 (см. параграф 3.2), подтверждают это предположение. На рисунке видно, что температура начала интенсивного роста зерен (600 °C) совпадает с температурой начала роста двойников.

Следует отметить, что из-за прямо пропорциональной зависимости  $F_{mopm}(f_{tw})$  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 через двойник движущейся границы.

Анализ данных, представленных в таблице 19, подтверждает вышесказанное: согласно результатам, полученным в нашем эксперименте, сила торможения, соответствующая высоким температурам отжига, примерно в три раза ниже силы торможения, относящейся к низким температурам; в работе [47] величина  $F_{mopm}$  снижается еще больше (приблизительно в десять раз).

С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

#### Заключение

- 1. Проведены систематические экспериментальные исследования первичной рекристаллизации в меди разной химической чистоты. Построены температурные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала в меди чистотой 4N, 4N5 и 5N5. Показано, что кинетика рекристаллизации зависит от содержания примесей: максимальная температура окончания первичной рекристаллизации зафиксирована в самом «грязном» материале, минимальная в самом «чистом».
- 2. Разработан алгоритм вычисления объемной доли рекристаллизованного материала из экспериментальных данных, полученных методом EBSD. Написан скрипт, выполняемый в среде MATLAB и реализующий разработанный алгоритм.
- 3. Впервые построена модель первичной рекристаллизации в чистых металлах. В основе модели лежит гипотеза, состоящая в том, что кинетика процесса определяется характеристиками дефектов, располагающихся в границах зародышей рекристаллизации. Получено выражение, описывающее экспоненциальную зависимость объемной доли рекристаллизованного материала от времени отжига. Полученное уравнение аналогично уравнению Аврами при значении показателя степени n=1. На основании этого можно сделать вывод о том, что формирование зародышей рекристаллизации завершается в процессе холодной деформации; формирования зародышей при отжиге не происходит.
- 4. Впервые построена модель, позволяющая описать влияние примесей на процесс первичной рекристаллизации. В основе модели лежит гипотеза о влиянии атомов примесей, попадающих в границы зерен, на относительный свободный объем границ и коэффициент зернограничной диффузии. Показано, что в меди, атомный объем которой является одним из наименьших среди всех металлов, повышение концентрации примесей приводит к увеличению температуры первичной рекристаллизации. Получено выражение, позволяющее рассчитать температуру начала первичной рекристаллизации в зависимости от объемной концентрации примесей в меди.
- 5. Проведены систематические экспериментальные исследования роста зерен в меди чистотой 4N и 4N5. Показано, что наличие двойников отжига в структуре материалов обуславливает их термическую стабильность до температуры отжига 500 °C. При больших температурах в исследованных материалах наблюдается интенсивный рост зерен. Показано, что для микроструктуры материалов, отожженных при температурах выше 500 °C, характерно наличие мелких двойников отжига внутри крупных зерен.

- 6. Разработана методика, позволяющая реконструировать зеренную структуру из EBSDданных, идентифицировать двойники отжига, располагающиеся по границам зерен, и вычислять их основные структурные характеристики: объемную долю, средний размер. Написан скрипт для выполнения в среде MATLAB, реализующий разработанный алгоритм.
- 7. Впервые построена модель влияния двойников отжига на процесс роста зерен в чистых металлах. В основе модели лежит предположение, которое заключается в том, что наличие в микроструктуре двойников отжига, примыкающих к границам зерен, приводит к торможению границ. Возникновение силы торможения обусловлено необходимостью создания новой неспециальной границы при миграции большеугловых границ общего типа. Получено выражение, связывающее величину силы торможения со стороны двойников с их объемной долей и размером.

### Список сокращений и условных обозначений

В работе были использованы следующие сокращения.

5N5, 4N5 и 4N – медь чистотой 99,9995%, 99,995% и 99,99%, соответственно.

БУГ – большеугловая граница зерен

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ОМ – оптическая микроскопия

РКУП – равноканальное угловое прессование

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ТНГЗ – теория неравновесных границ зерен

EBSD – electrons backscattered diffraction (дифракция обратнорассеянных электронов)

Список обозначений физических величин, использованных в работе, приведен в таблице.

Наименование	Характерное
панменование	численное значение
Концентрация примесей в границах зерен	$10^{-7} - 10^{-3}$
Объемная концентрация примесей	$10^{-7} - 10^{-3}$
Масштаб диффузионного массопереноса, на котором	0.1.0.2 years
заряд дисклинационных диполей равен нулю	0,1-0,3 мкм
Средний размер зерен	$10^{-1} - 10^2$ MKM
Коэффициент диффузии по неравновесным границам	$5 \cdot 10^{-13} - 5 \cdot 10^{-11} \mathrm{cm}^2/\mathrm{c}$
зерен	3.10 13-3.10 11 cm <sup>2</sup> /c
Объемная доля рекристаллизованного материала	0 – 1
	$\frac{0-1}{10^{-4}-3}$
	$\frac{10^{-12} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{H}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}}{10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{H}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}}$
	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-6</sup> см <sup>3</sup> ·H <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-10</sup> см <sup>3</sup> ·H <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
Подвижность ДОН	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-7</sup> см <sup>3</sup> ·H <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
Коэффициент в уравнении Аврами	0,32-4,8
Движущие силы роста зародышей рекристаллизации	$\frac{0,32-4,8}{1-10^4 \text{ H/cm}^2}$
	7.6.15.2.17
Аврами	$7,6-15,3 kT_m$
Энергия активации диффузии по неравновесным	( 0.1T
границам	$6-9 kT_m$
Характерное время снижения мощности	102 104
дисклинационного диполя	$10^2$ - $10^4$ c
Величина, характеризующая изменение атомного	$10^{-5} - 2$
± • •	$10^{\circ} - 2$
Относительный свободный объем границ зерен	0,35-0,4
них дефектов	0,01-0,1
Мощность дисклинационного диполя	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>
	Масштаб диффузионного массопереноса, на котором заряд дисклинационных диполей равен нулю Средний размер зерен Коэффициент диффузии по неравновесным границам зерен Объемная доля рекристаллизованного материала Коэффициент распределения примеси Подвижность границы с дефектами Подвижность бездефектной границы Подвижность дисклинационного диполя Подвижность ДОН Коэффициент в уравнении Аврами Движущие силы роста зародышей рекристаллизации Энергия активации рекристаллизации в уравнении Аврами Энергия активации диффузии по неравновесным границам Характерное время снижения мощности дисклинационного диполя Величина, характеризующая изменение атомного объема при попадании примесей в границ зерен Относительный свободный объем границ при попадании в них дефектов

### Список литературных источников

- 1. Чувильдеев, В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / М.: Физматлит, 2004. 304 с.
- 2. 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.
- 3. 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.
- 4. 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.
- 5. 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.
- 6. 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.
- 7. 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.
- 8. Khawam, A Basics and applications of solid-state kinetics: a pharmaceutical perspective // Journal of Pharmaceutical Sciences / A. Khawam, D.R. Flanagan. 2006. V. 95. P. 472-498.
- 9. Farjas, J. Isoconversional analysis of solid state transformations. A critical review. Part I. Single step transformations with constant activation energy / J. Farjas, P. Roura // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. V. 105. P. 757-766.
- 10. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Perez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // Thermochimica Acta. 2011. V. 520. P. 1-19.
- 11. 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.
- 12. 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.

- 13. Niu, Y. Strain induced dynamic recrystallization nucleation of ZA21 magnesium alloy during compression process at low and medium temperatures / Y. Niu, Le Qichi, F. Ning, J. Hou, Y. Jia // Journal of Materials Research and Technology. − 2020. − V.9. − №1. − P. 340-346.
- 14. Silva, E.Z. Particle-stimulated nucleation of recrystallization in the hot-deformed molybdenum alloy MZ-17 / E.Z. Silva, H. Kestler, H.R.Z. Sandim // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2018. V. 73. P. 74-78.
- 15. Ding, J. Recrystallization nucleation in V-4Cr-4Ti alloy / J.Ding, S.Yang, G. Liu, Q. Li, B. Zhu, M. Zhang, L. Zhou, C. Shang, Q. Zhan, F. Wan // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 777. P. 663-672.
- 16. Singh, A. Nucleation of recrystallized magnesium grains over quasicrystalline phase during severe plastic deformation of a Mg-Zn-Y alloy at room temperature / A.Singh, D.A. Basha, H. Somekawa, K. Tsuchiya // Scripta Materialia. 2017. V. 134. P. 80-84.
- 17. Imandoust, A. Nucleation and preferential growth mechanism of recrystallization texture in high purity binary magnesium-rare earth alloys / A. Imandoust, C.D. Barrett, A.L. Oppedal, W.R. Whittington, Y.Paudel, H.Kadiri // Acta Materialia. 2017. V. 138. P. 27-41.
- 18. Shen, W. A modified Avrami equation for kinetics of static recrystallization of Nb-V microalloyed steel: Experiments and numerical simulation / W. Shen, C.Zhang, L.Zhang, Q.Xu, Y. Cui, Y.Xu. // Vacuum. 2018. V. 150. P. 116-123.
- 19. Frazier, W.E. Recrystallization kinetics of cold-rolled U-10 wt% Mo. / W.E. Frazier, S. Hu, N. Overman, R.Prabhakaran, C.Lavender, V.V. Joshi // Journal of Nuclear Materials. 2019. V. 513. P. 56-61.
- 20. Bourezg, Y. I. Investigation of recrystallization kinetics in hot-rolled Mg-La alloy using differential scanning calorimetry technique / Y.I. Bourezg, D. Elfad, H.Azzeddine, D.Bradai // Thermochimica Acta. 2020. V. 690 (in press, 178688).
- 21. Sarkar, A. Influence of annealing parameters on phase evolution and recrystallization kinetics of a Mn-Al-Si alloyed duplex steel / A. Sarkar, S. Sanyal, T.K. Bandyopadhyay, S.Mandal // Materials Characterization. 2017. V.134. P. 213-224.
- 22. Diehla, M. Site-specifc quasi in situ investigation of primary static recrystallization in a low carbon steel / M. Diehla, L. Kertsch, K.Traka, D.Helm, D.Raabe. // Materials Science & Engineering A. 2019. V. 755. P. 295-306.
- 23. Oberdorfer, B. Recrystallization kinetics of ultrafine-grained Ni studied by dilatometry / B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, R. Pippan, M. Zehetbauer, W. Puff, R. Würschum // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509S. P. S309-S311.

- 24. Wang, Q. Unveiling annealing texture formation and static recrystallization kinetics of hotrolled Mg-Al-Zn-Mn-Ca alloy / Q.Wang, B. Jiang, A.Tang, J. Fu, Z.Jiang, H.Sheng, D.Zhang, G.Huang, F.Pan. // Journal of Materials Science & Technology. 2020. V.43. P. 104-118.
- 25. Larouk, Z. Recrystallization behavior of a low carbon steel wire / Z. Larouk, H. Bouhalais // Physics Procedia. 2009. V.2. P. 1223-1229.
- 26. Liao, G.J. Experimental investigations into kinetics of recrystallisation of cold rolled nickel / G.J. Liao, R. Le Gall, G. Saindrenan // Materials Science and Technology. 1998. V. 14. P. 411-416.
- 27. Rollett, A. Recrystallization and Related Annealing Phenomena / A. Rollett, G. Rohrer, J. Humphreys // Elsevier, 2017. 734 p.
- 28. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина // М.: Издательство МИСиС, 2005. 431 с.
- 29. Хесснер, Ф. Рекристаллизация металлических материалов / Ф. Хесснер. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
- 30. Колмогоров, А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // Известия АН СССР Серия математика. 1937. №1(3). С. 355-359.
- 31. Кондратьев, Н.С. Механизмы образования зародышей рекристаллизации в металлах при термомеханической обработке / Н.С. Кондратьев, П.В. Трусов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2016. №4. С. 151-174.
- 32. Bartuska, P. Relation between microhardness and recrystallization of nickel / P. Bartuska, // Czechoslovak Journal of Physics B. 1970. V. 20. P. 1329-1332.
- 33. Pitt, C.H. The Effect of Small Amounts of Ag, Se, and Sn on the Recrystallization of Copper / C.H. Pitt, P. L. Tayler, D. L. Van Wagoner // Metallurgical Transactions A. 1979. V. 10. P. 809-814.
- 34. Decker, B. F. Activation energy for recrystallization in rolled copper / B.F. Decker, D. Harker. // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1950. V. 2. P. 887-890.
- 35. 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.
- 36. 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.

- 37. Jiang, Y. Impurity effect on recrystallization and grain growth in severe plastically deformed copper / Y. Jiang, R.C. Gu, M. Peterlechner, Y. W. Liu, J.T. Wang, G. Wilde // Materials Science and Engineering A. 2021. V. 824, 141786.
- 38. Mahajan, S. Formation of annealing twins in fcc crystals / S. Mahajan, C.S. Pande, M.A. Imam, B.B. Rath // Acta Materialia. 1997. V. 45. № 6. P. 2633-2638.
- 39. 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.
- 40. 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.
- 41. Poddar, D. Annealing twin evolution in the grain-growth stagnant austenitic stainless steel microstructure / D.Poddar, A. Chakraborty, R.Kumar // Materials Characterization. 2019. 109791.
- 42. 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.
- 43. 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.
- 44. 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.
- 45. 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.
- 46. Randle, V. Grain growth and twinning in nickel / V. Randle, P.R. Rios, Y. Hu // Scripta Materialia. 2008. V. 58. P. 130-133.
- 47. Wang, S.-W. Evolution of annealing twins and recrystallization texture in thin-walled copper tube during heat treatment / S.-W. Wang, H.-W. Song, Y.Chen, S.-H.Zhang, H.-H.Li. // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2020. V. 33. P. 1618-1626.
- 48. 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.

- 49. Wang, W. Influence of stored energy on twin formation during primary recrystallization / W. Wang, F. Brisset, A.L. Helbert, D. Solas, I. Drouelle, M.H. Mathon, T. Baudin // Materials Science and Engineering A. 2014. V. 589. P. 112-118.
- 50. McCarley, J. Understanding the effects of recrystallization and strain induced boundary migration on ∑3 twin boundary formation in Ni-base superalloys during iterative sub-solvus annealing / J. McCarley, S. Tin // Materials Science and Engineering A. 2019. V. 740-741. P. 427-438.
- 51. Ebrahimia, G.R. Dynamic recrystallization in Monel400 Ni-Cu alloy: Mechanism and role of twinning / G.R. Ebrahimia, A. Momenib, H.R. Ezatpourc, M. Jahazid, P. Bocher // Materials Science and Engineering A. 2019. V. 744. P. 376-385.
- 52. Chen, X.-M. EBSD study of grain growth behavior and annealing twin evolution after full recrystallization in a nickel-based superalloy / X.-M. Chen, Y.C. Lin, F. Wu // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 724. P. 198-207.
- 53. Yang, J. Evolution mechanisms of recrystallized grains and twins during isothermal compression and subsequent solution treatment of GH4586 superalloy / J. Yang, J. Luo, X. Li, M. Li // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 850. 156732.
- 54. Sharma, N. K. New insights into the evolution of twin boundaries during recrystallization and grain growth of low-SFE FCC alloys / N. K. Sharma, S. Shekhar // Materials Characterization. -2020.-V.159.-110015.
- 55. Kim, Y.J. Microstructural evolution of pre-twinned Mg alloy with annealing temperature and underlying boundary migration mechanism / Y. J. Kim, J. U. Lee, G.M. Lee, S. H. Park // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. V.11. P. 2953–2966.
- 56. Mandal, S. Studies on twinning and grain boundary character distribution during anomalous grain growth in a Ti-modified austenitic stainless steel / S. Mandal, A.K. Bhaduri, V.S. Sarma // Materials Science and Engineering A. -2009. -V. 515. -P. 134-140.
- 57. Ji, Y. Possible mechanisms of cubic texture generation in heavily rolling face-centered cubic metal due to the annealing twining / Y. Ji, H. Suo, L. Wang, Z. Zhang // Materials Science and Engineering A. 2024. V. 891. 145963.
- 58. Schneider, M. Effect of stacking fault energy on the thickness and density of annealing twins in recrystallized FCC medium and high-entropy alloys / M. Schneider, J.-P. Couzinie, A. Shalabi, F. Ibrahimkhel, A. Ferrari, F. Kormann, G. Laplanche // Scripta Materialia—2024. V. 240. 115844.
- 59. Cui, C.Y. Enhanced mechanical properties in a new Ni–Co base superalloy by controlling microstructures / C.Y. Cui, Y.F. Gu, Y. Yuan, T. Osada, H. Harada // Materials Science and Engineering A. 2011. V. 528. P. 5465-5469.

- 60. Gao, Y. Effect of twin boundaries on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy / Y. Gao, Y. Ding, J. Chen, J. Xu, Y. Ma, X. Wang // Materials Science and Engineering A. 2019. V. 767. 138361.
- 61. Li, Z. Effects of prior deformation and annealing process on microstructure and annealing twin density in a nickel based alloy / Z. Li, L. Zhang, N. Sun, Y. Sun, A. Shan // Materials Characterization. 2014. V. 95. P. 299-306.
- 62. Qian, M. The effect of annealing twin-generated special grain boundaries on HAZ liquation cracking of nickel-base superalloys / M. Qian, J.C. Lippold // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 3351–3361.
- 63. Bober, D.B. The formation and characterization of large twin related domains / D. B. Bober, J. Lind, R. P. Mulay, T.J. Rupert, M. Kumar // Acta Materialia. 2017. V. 129. P. 500–509.
- 64. Barr, C.M. Unraveling the origin of twin related domains and grain boundary evolution during grain boundary engineering / C.M. Barr, A.C. Leff, R.W. Demott, R.D. Doherty, M. L. Taheri // Acta Materialia. 2018. V. 144. P. 281–291.
- 65. Cahoon, J.R. Microstructural and processing factors influencing the formation of annealing twins / J.R. Cahoon, Q. Li, N.L. Richards // Materials Science and Engineering A. 2009. V. 526. P. 56-61.
- 66. Wang, L.X. Effect of preferential orientation on the annealing twins during the low temperature treatment in nickel / L.X. Wang, X.P. Chen n, D. Chen, H.F. Sun, Q. Liu // Materials Science and Engineering A. 2016. V. 676. P. 48-55.
- 67. Bystrzycki, J. Study of annealing twins and island grains in F.C.C. alloy / J. Bystrzycki, W.Przetakiewicz, K.J. Kurzydłowski // Acta Metallurgica. 1993. V. 41. P. 2639-2649.
- 68. Gertsman, V.Y. On the grain boundary statistics in metals and alloys susceptible to annealing twinning / V.Y. Gertsman, K. Tangri, R.Z. Valiev // Acta Metallurgica. 1994. V. 42. P. 1785-1804.
- 69. Jensen, D.J. Growth rates and misorientation relationships between growing nuclei/grains and the surrounding deformed matrix during recrystallization / D.J. Jensen // Acta Metallurgica. -1995. -V. 43. -P. 4117-4129.
- 70. Llanes L., Effect of grain size and annealing texture on the cyclic response and the substructure evolution of polycrystalline copper / L. Llanes, A.D. Rollett, C. Laird, J.L. Bassani // Acta Metallurgica. 1994. V. 41. P. 2667-2679.
- 71. Barg, A.I. Faceting transformation and energy of a Σ3 grain boundary in silver / A.I. Barg, E. Rabkin, W.Gust // Acta Metallurgica. 1995. V. 43. P. 4067-4074.
- 72. Laws, M.S. Grain boundary structure and chromium segregation in a 316 stainless steel / M.S. Laws, P.J. Goodhew // Acta Metallurgica. 1991. V. 39. P. 1525-1533.

- 73. Панченко, Е.В. Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример // М.: Металлургия, 1965.-440 с.
- 74. Попилов, Л.Я. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов / Л.Я. Попилов, Л.П. Зайцева // М.: Металлургиздат, 1963. 410 с.
- 75. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин // М.: Мир, 1984. 651 с.
- 76. Goldstein, J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael // New York : Kluwer Academic Publishers, 2003. 708 p.
- 77. B. Beausir, J.J. Fundenberger, Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine Metz, 2017.
- 78. 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.
- 79. Tarasiuk, J. Estimation of recrystallized volume fraction from EBSD data / J. Tarasiuk, Ph. Gerber, B. Bacroix // Acta Materialia. 2002. V. 50. P. 1467–1477.
- 80. Wu, G. Automatic determination of recrystallization parameters based on EBSD mapping / G.Wu, D.J. Jensen // Materials Characterization. 2008. V. 59. P. 794–800.
- 81. Dziaszyk, S. On the characterization of recrystallized fraction using electron backscatter diffraction: A direct comparison to local hardness in an IF steel using nanoindentation / S. Dziaszyk, E.J. Payton, F. Friedel, V. Marx, G. Eggeler // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. 7854-7864.
- 82. Jung, T.S. Analysis of EBSD image quality related to microstructure evolution in zirconium niobium cladding to quantify the degree of recrystallization / T.S. Jung, H. Jang, Y.-K.Mok, J.-S.Yoo // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 509. P. 188-197.
- 83. Vasilyev, A.A. Estimation of the Degree of Recrystallization upon Annealing of Cold-Rolled Automobile Body Sheet Steels Using EBSD Analysis and Hardness Measurements / A. A. Vasilyev, A. I. Rudskoy, P. A. Glukhov, S. F. Sokolov, N. G. Kolbasnikov // Applied problems of strength and plasticity. 2018. V. 10. P. 973-979.
- 84. Kramer, T. Assessment of EBSD Analysis and Reconstruction Methods as a Tool for the Determination of Recrystallized Fractions in Hot-Deformed Austenitic Microstructures / T. Kramer, L. Eisenhut, L. Germain, D. Rupp, E. Detemple, C. Motz // Metallurgical and Materials Transactions A. 2018. V. 49. P. 2795–2802.
- 85. Lu, H. Treatment of misorientation data to determine the fraction of recrystallized grains in a partially recrystallized metal / H. Lu, P. Sivaprasad, C.H.J. Davies // Materials Characterization. 2003. V. 51. P. 293–300.

- 86. Humphreys F. J., Electron backscatter diffraction of grain and subgrain structures resolution considerations / F. J. Humphreys, Y. Huang, I. Brough, C. Harris // Journal of Microscopy. 1999. V. 95. P.212-216.
- 87. Isabell, T. C. Resolution and sensitivity of electron backscattered diffraction in a cold field emission gun SEM / T.C. Isabell, V. P. David // Ultramicroscopy. 1997. V. 67 P.59-68.
- 88. Ren, S.X. Exploring Spatial Resolution in Electron Back-Scattered Diffraction Experiments via Monte Carlo Simulation / S.X. Ren, E.A. Kenik, K.B. Alexander, A. Goyal // Microscopy and Microanalysis. 1998. V. 4. P.15-22.
- 89. Schwartz, A.J. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field // Berlin: Springer, 2009. 425 p.
- 90. Лезинская, Е.Я. Методы оценки структурной неоднородности металла труб оболочек ТВЭЛ и чехлов ТВС из коррозионно-стойких сталей и сплавов / Е.Я. Лезинская // Вопросы атомной науки и техники. -2003. -№ 3. С. 108-112.
- 91. Voort, G.F.V. Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions / G.F.V. Voort, O. Pakhomova, A. Kazakov // Materials Performance and Characterization. 2016. №5. C. 1-14.
- 92. Taylor, J. W. An evaluation of interface energies in metallic systems / J. W. Taylor // Journal of the Institute of Metals. 1957-1958. V.86. P. 456-463.
- 93. Перевезенцев, В.Н. Накопление дефектов на границах зерен и предельные характеристики структурной сверхпластичности / В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин, В.Н. Чувильдеев // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. №10. С. 108-115.
- 94. Pumphrey, P.H. The annealing of dislocations in high-angle grain boundaries / P. H. Pumphrey, H. Gleiter // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 1974. V. 30. P. 593–602.
- 95. Varin, R.A. Spreading of extrinsic grain boundary dislocations in austenitic steel / R. A. Varin // Physica Status Solidi (a). 1979. V. 52. P. 347–356.
- 96. King, A.H. On the kinetics of dislocation absorption by grain boundaries / A.H. King // Scripta Metallurgica. 1985. –Vol. 19. P. 1517-1520.
- 97. Lojkowski, W. On the spreading of grain boundary dislocations and its effect on grain boundary properties / W. Lojkowski // Acta Metallurgica et Materialia. 1991. –V. 39. P. 1891-1899.
- 98. Garbacz, H. Comments on determining diffusion parameters on the basis of measurements of spreading kinetics of extrinsic grain boundary dislocations / H. Garbacz, K.J. Kurzydlowski, J.W. Wyrzykowski //Scripta Metallurgica. 1986. –V. 20. P. 545-549.
- 99. Ishida, Y. On the Burgers vectors of grain boundary dislocations / Y. Ishida, M. Mclean // Philosophical Magazine. 1974. V. 30. P. 453-456.

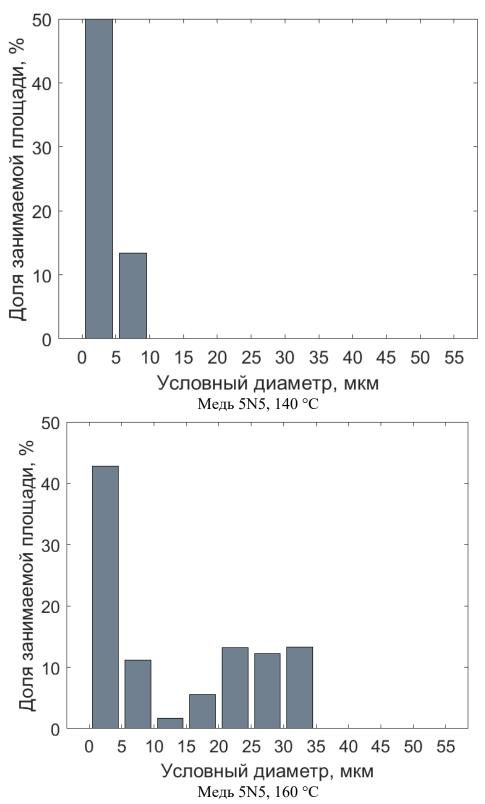
- 100. Johannesson, T. The Role of Grain Boundaries in Creep Deformation / T. Johannesson, A. Tholen // Metal science journal. 1972. V. 6. P. 189-194.
- 101. Pumphrey, P.H. The annealing of dislocations in high-angle grain boundaries / P.H. Pumphrey, H. Gleiter // Philosophical Magazine. 1974. V. 30. P. 593-602.
- 102. Warrington, D.H. Dislocation Burgers vectors for cubic metal grain boundaries / D.H. Warrington, H. Grimmer // Philosophical Magazine. 1974. V. 30. P. 461-468.
- 103. Фрост, Г. Дж. Карты механизмов деформации / Г. Дж. Фрост, М.Ф. Эшби // Челябинск: Металлургия, 1989.-328 с.
- 104. Смитлз, К. Дж. Металлы. Справочник / К.Дж. Смитлз. М.: Металлургия, 1980. 445 с.
- 105. Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин // М.: Металлургия, 1980. 156 с.

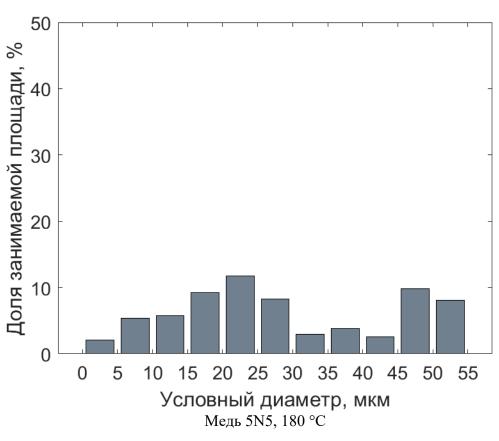
#### Список работ, в которых изложены основные научные результаты диссертации

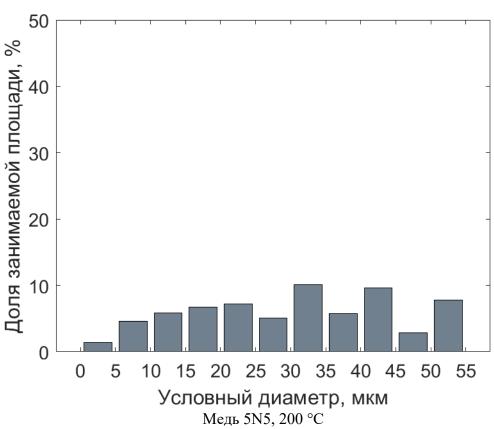
- 1. Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев. Модель первичной рекристаллизации в чистой меди // Физика металлов и металловедение. 2021. №7. С. 721-728 (ВАК, Scopus).
- 2. Н.В. Сахаров, В.Н. Чувильдеев. Исследование влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах // Физика металлов и металловедение. 2022. №8. С. 851-858 (BAK, Scopus).
- 3. 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 (BAK, Scopus).
- 4. 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.

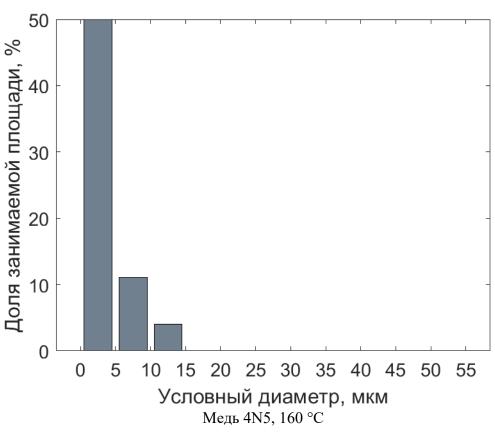
## Приложение 1 – Гистограммы распределения зерен по размерам

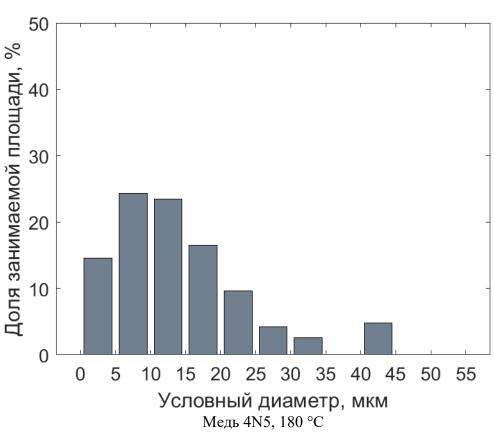
На гистограммах, построенных для образцов, температура отжига которых не превышала температуры окончания первичной рекристаллизации, доля занимаемой площади рассчитывалась по отношению к суммарной площади *рекристаллизованных* зерен (нерекристаллизованный материал исключали из рассмотрения).

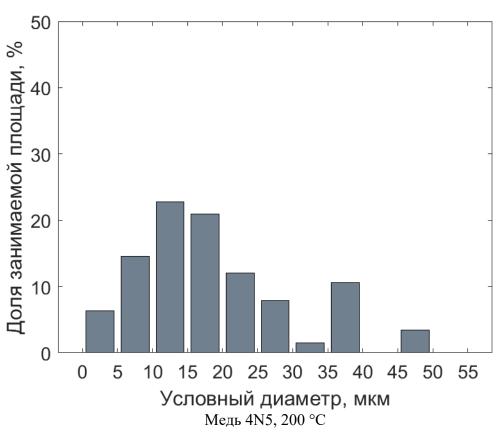


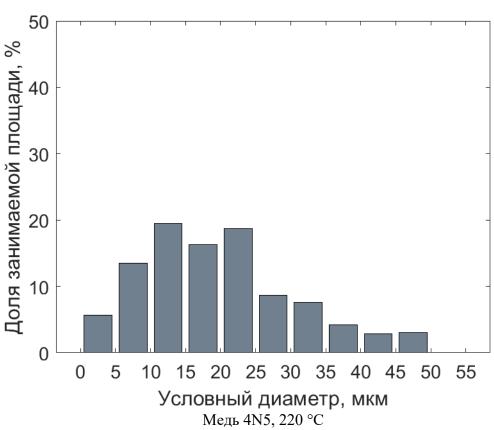


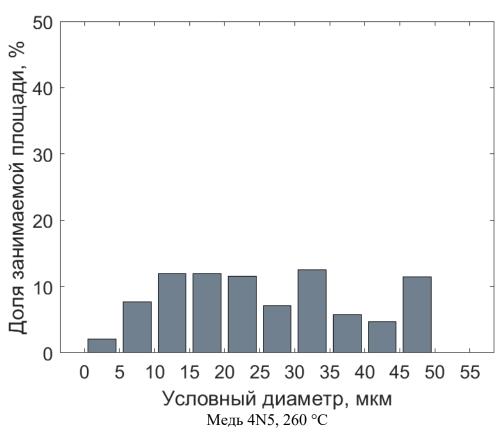


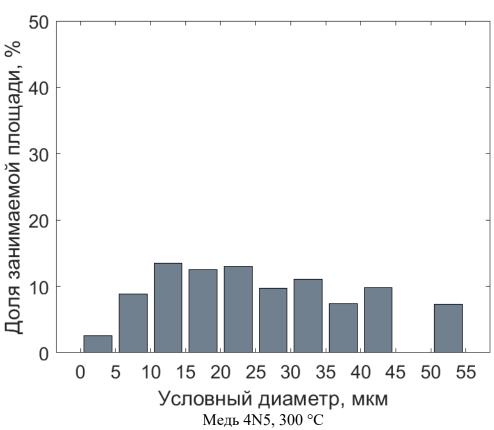


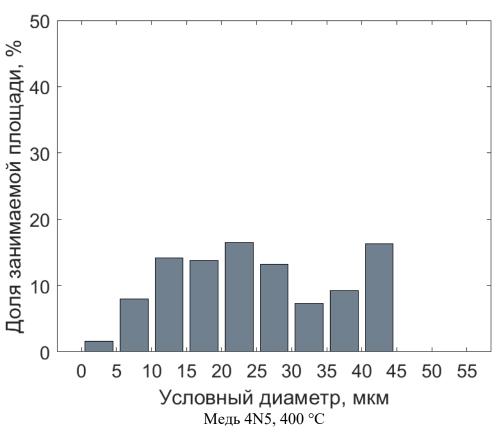


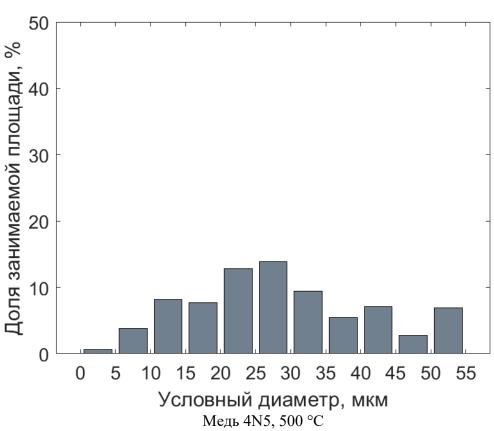


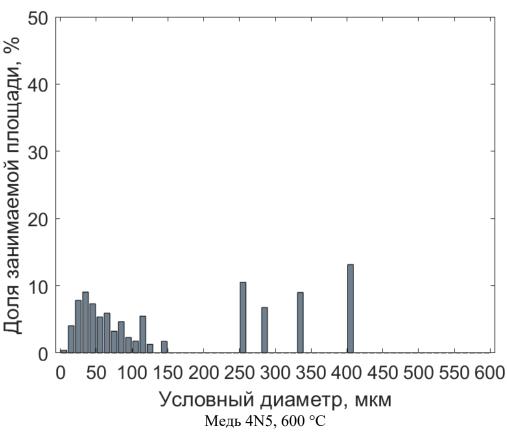


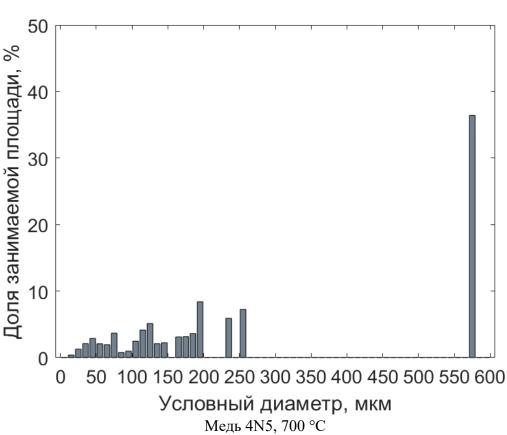


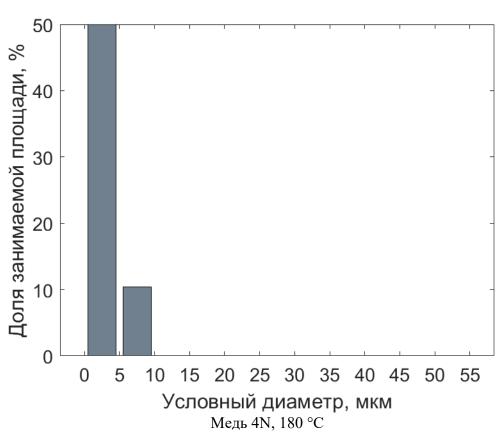


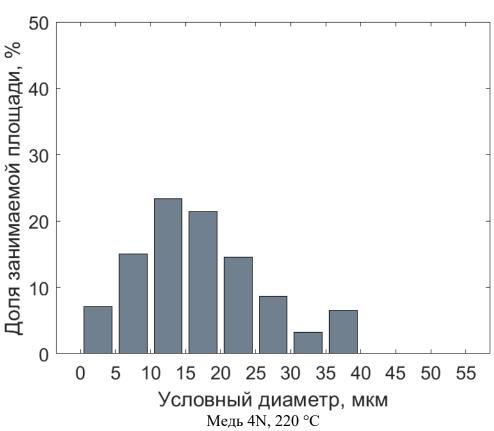


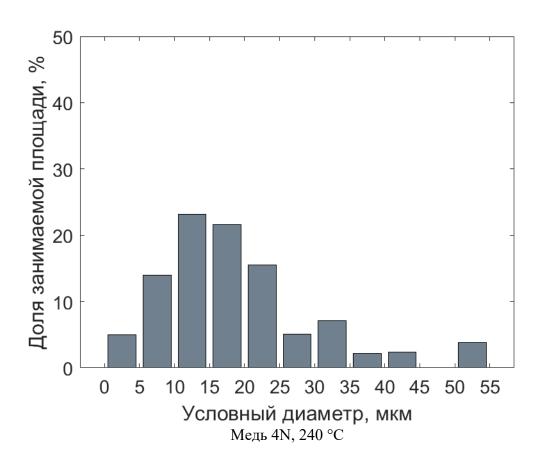


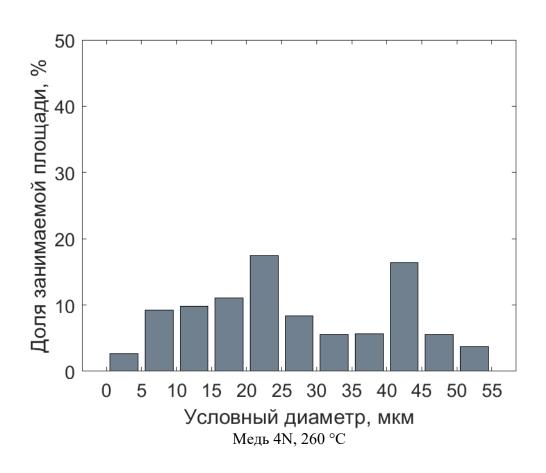


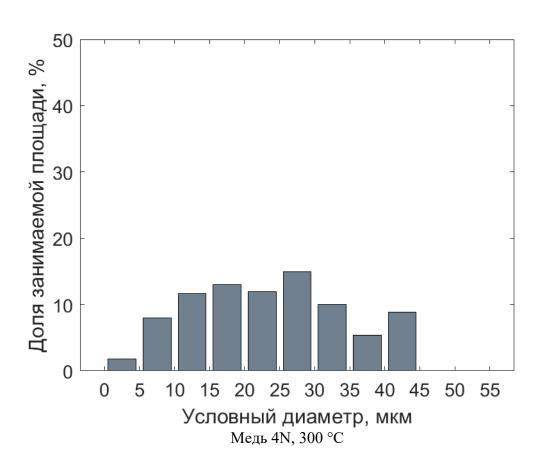


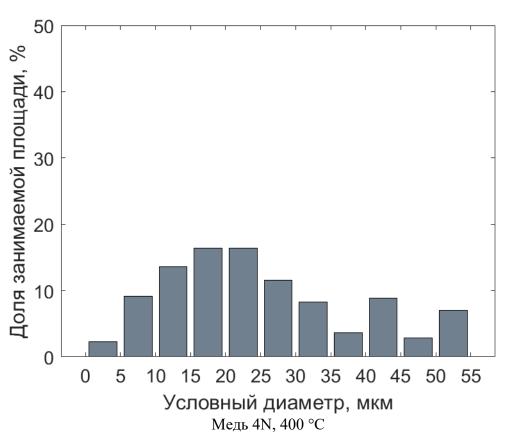


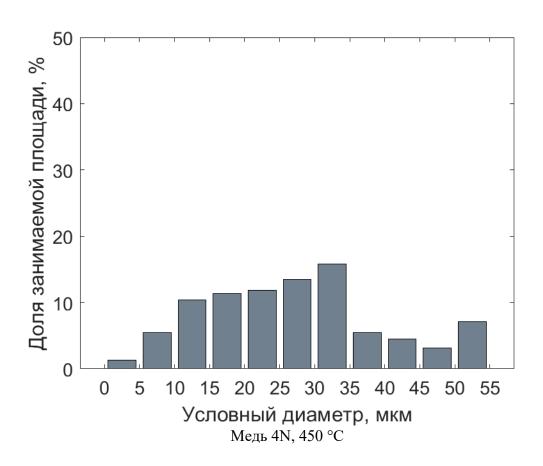


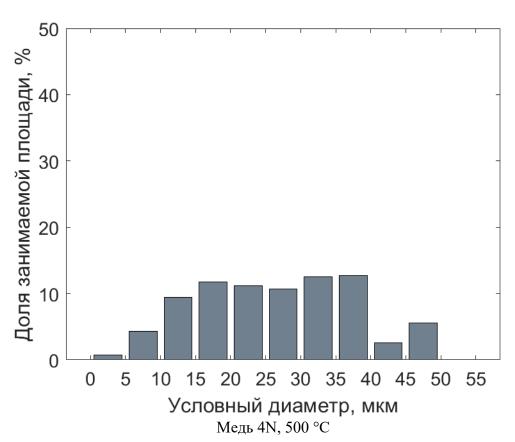


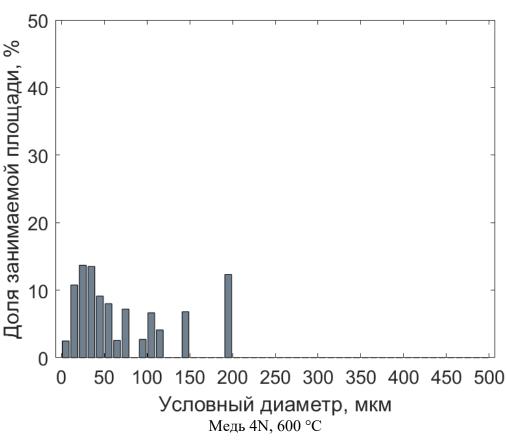


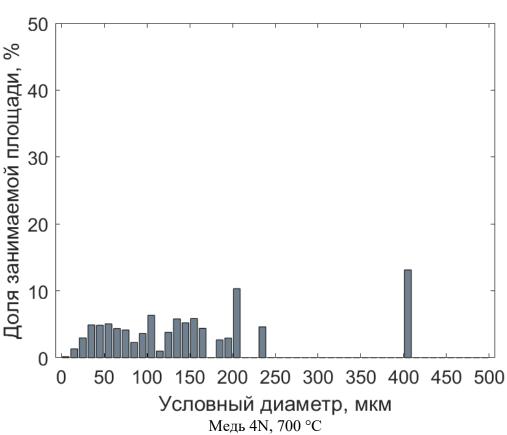








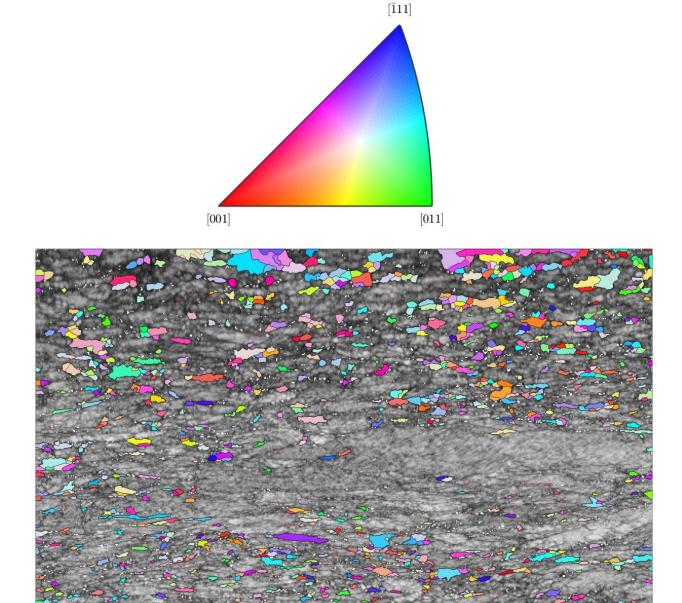




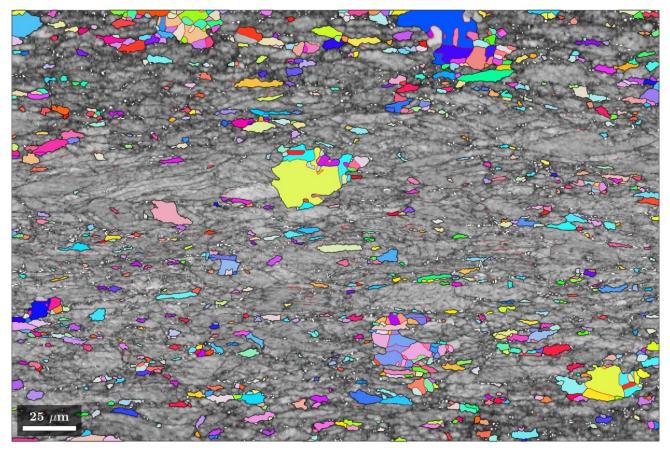
## Приложение 2 – EBSD-карты, построенные по результатам исследований

EBSD-карты образцов меди 4N и 4N5, отожженных при температуре, равной 260 °C и больше, построены в цветах обратной полюсной фигуры вдоль оси Z. Цветовой треугольник с расшифровкой цветовой кодировки кристаллографической ориентации приведен ниже.

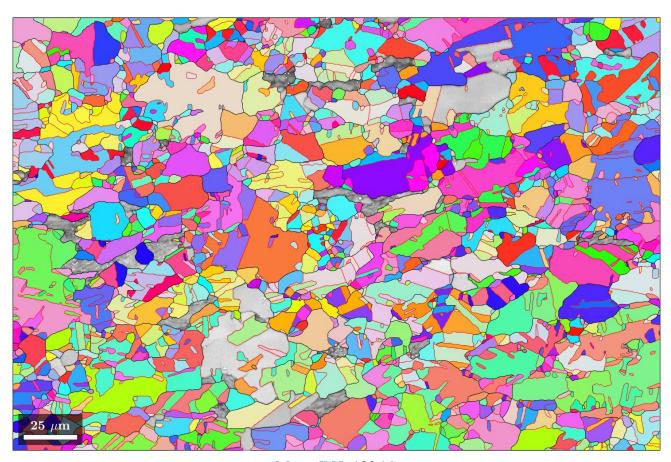
EBSD-карты образцов, температура отжига которых не превышала температуры окончания первичной рекристаллизации, получены наложением двух изображений. Первое (цветное) изображение – карта с цветовой кодировкой ориентации рекристаллизованных зерен, второе (черно-белое) изображение – карта, характеризующая контрастность картины дифракции в каждой точке (band contrast).



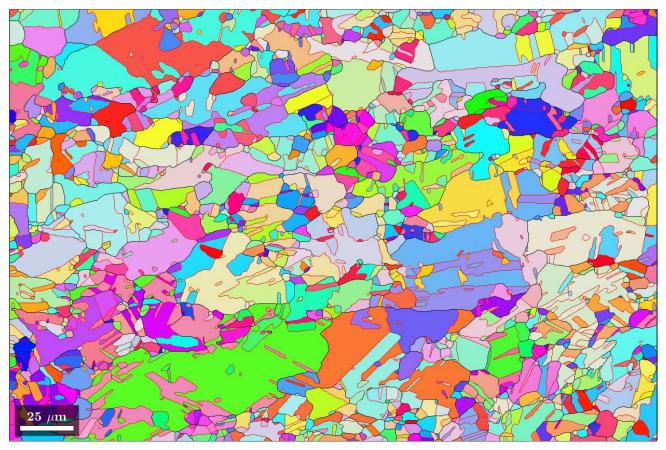
Медь 5N5, 140 °C



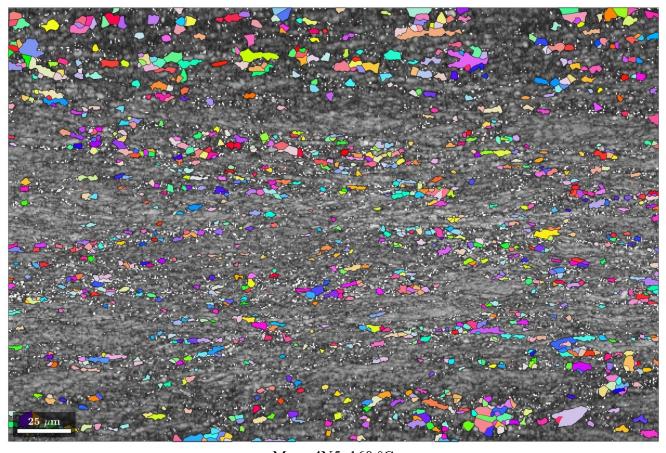
Медь 5N5, 160 °C



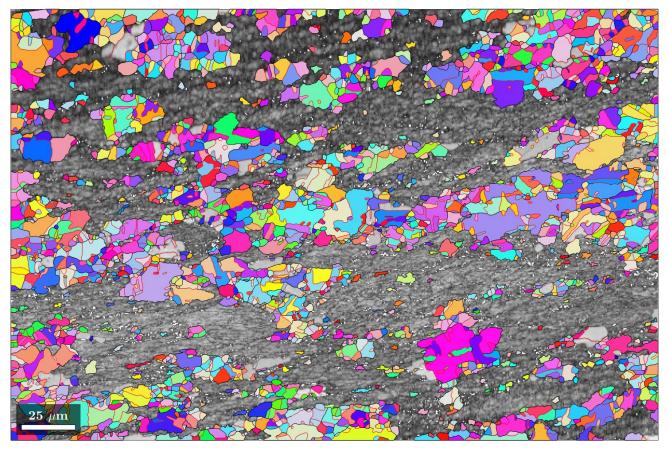
Медь 5N5, 180 °C



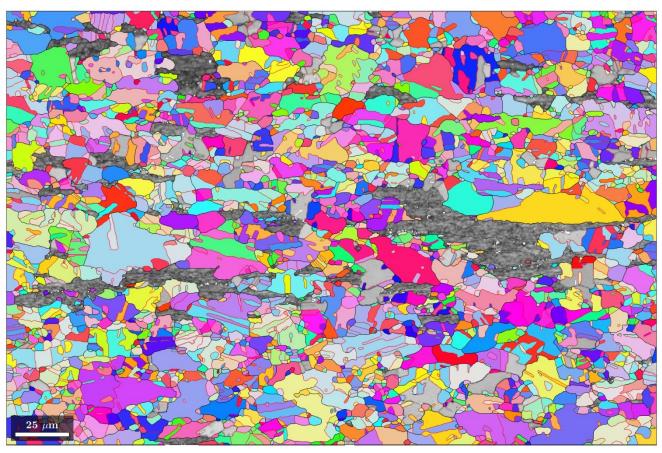
Медь 5N5, 200 °C



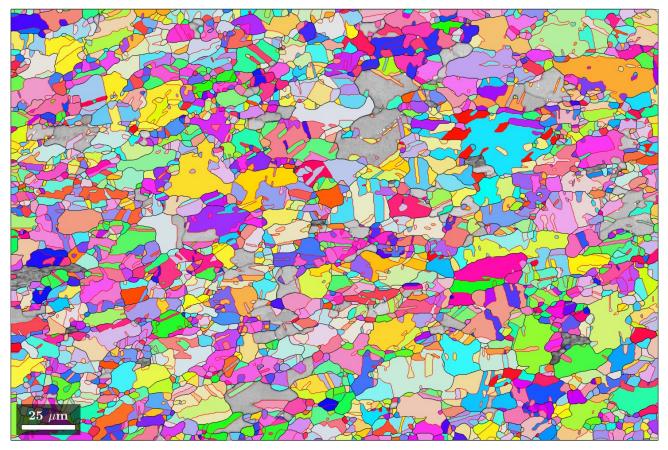
Медь 4N5, 160 °C



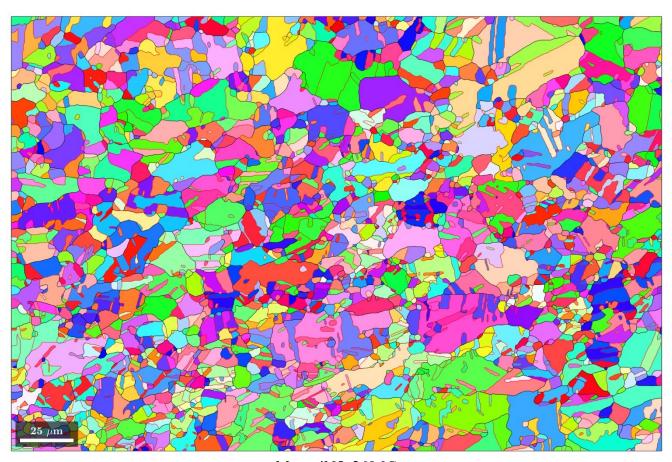
Медь 4N5, 180 °C



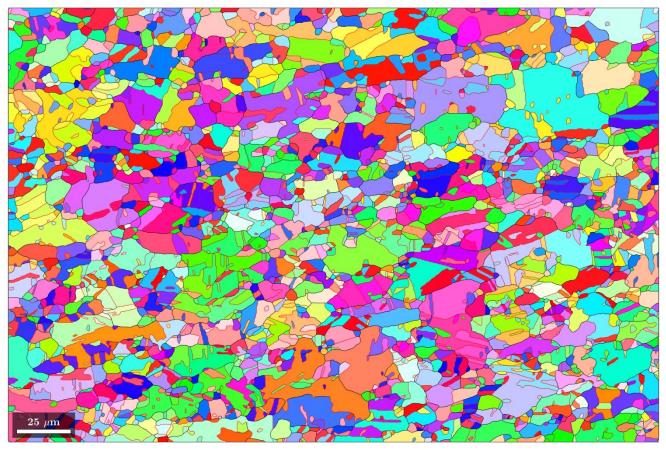
Медь 4N5, 200 °C



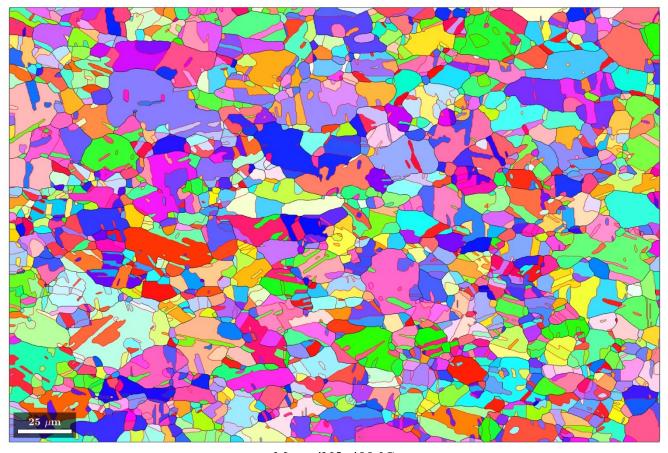
Медь 4N5, 220 °C



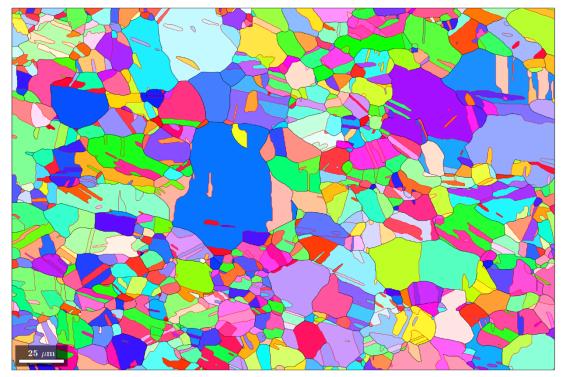
Медь 4N5, 260 °C



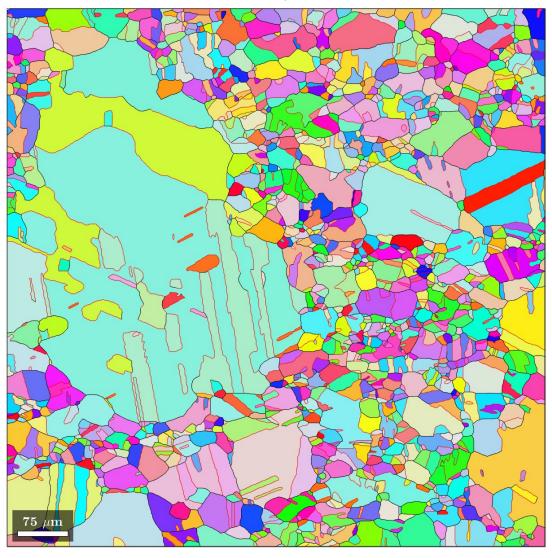
Медь 4N5, 300 °C



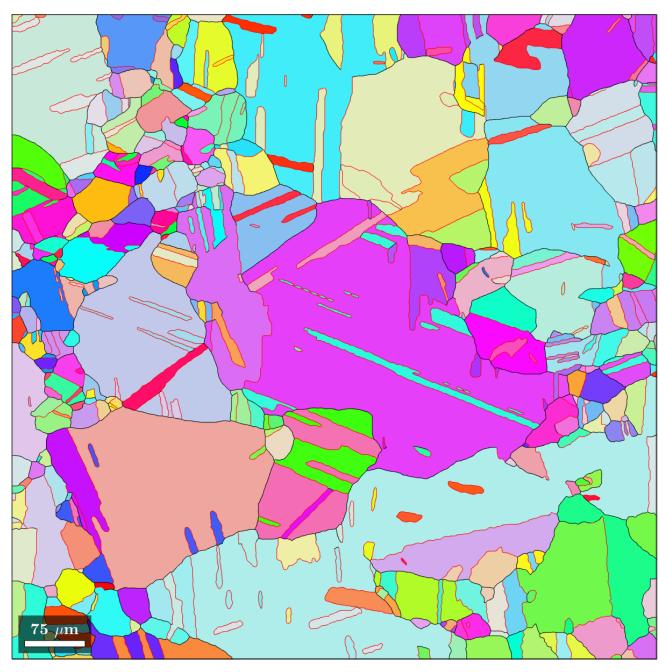
Медь 4N5, 400 °C



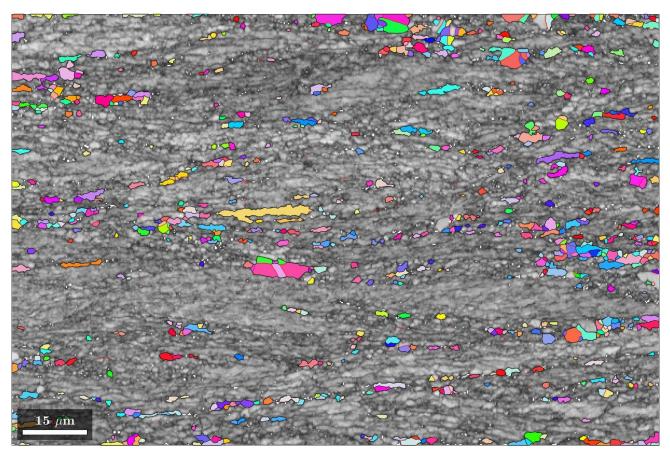
Медь 4N5, 500 °C



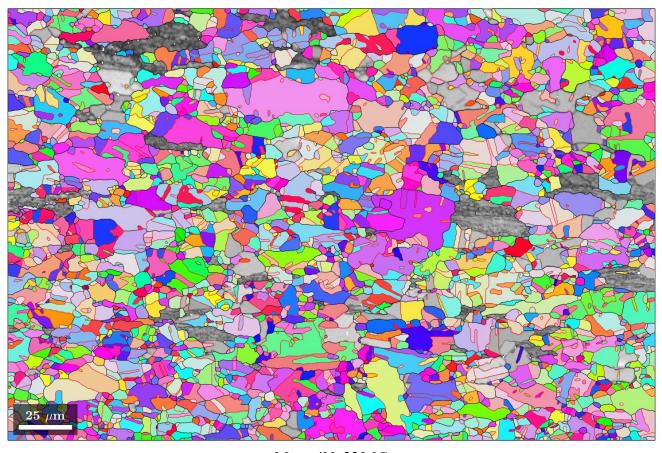
Медь 4N5, 600 °C



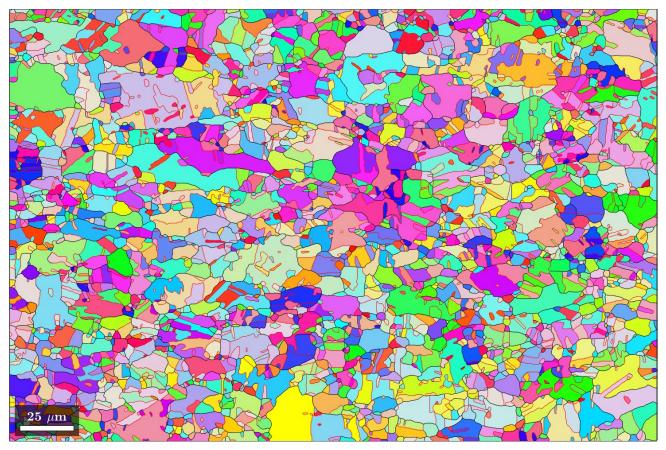
Медь 4N5, 700 °C



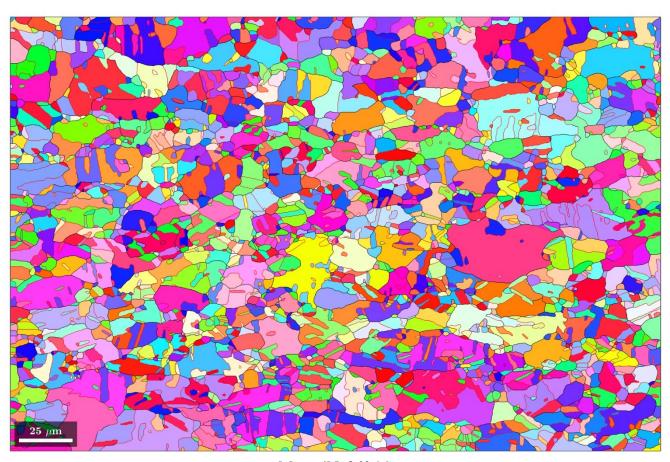
Медь 4N, 180 °C



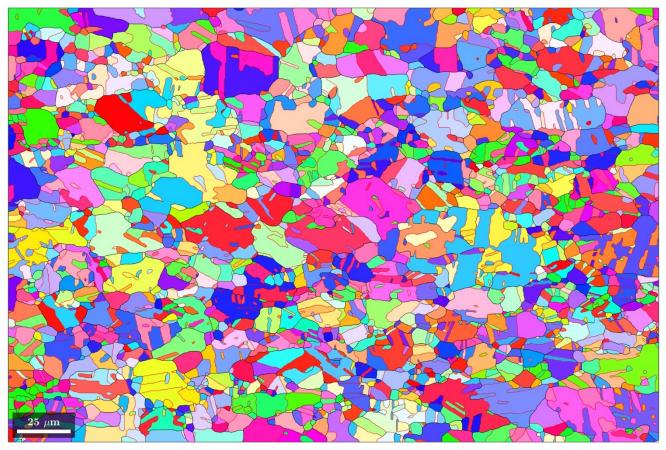
Медь 4N, 220 °C



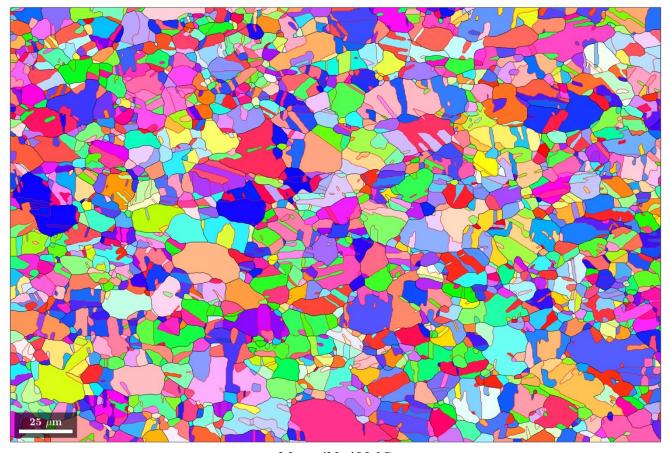
Медь 4N, 240 °C



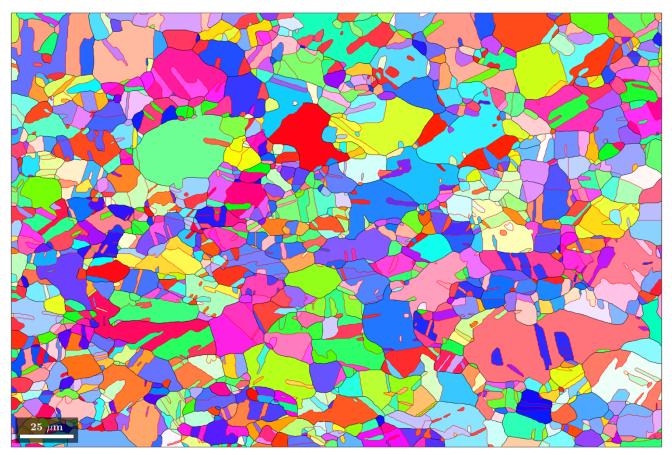
Медь 4N, 260 °C



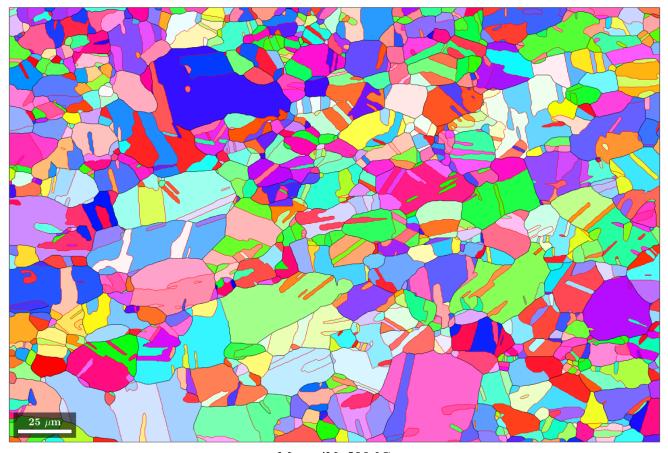
Медь 4N, 300 °C



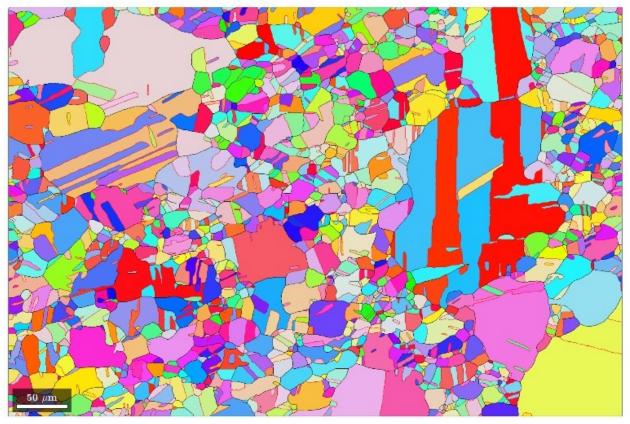
Медь 4N, 400 °C



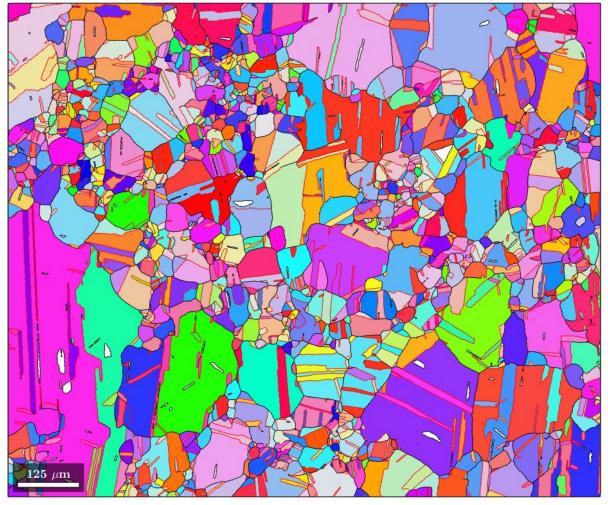
Медь 4N, 450 °C



Медь 4N, 500 °C



Медь 4N, 600 °C



Медь 4N, 700 °C

## Приложение 3 — Наименования величин, использованных в расчетах, и их численные значения

Обозначение	Наименование	Численное значение	Источник
$A_b, A_\omega, A_\rho$	Численные коэффициенты	10	[1]
$A_b, A_\omega, A_\rho$ $b$	Вектор Бюргерса	2,56·10 <sup>-10</sup> м	[104]
$d^*$	Масштаб диффузионного массопереноса, на котором суммарный заряд дисклинационных диполей равен нулю	0,1-0,3 мкм	[1]
${D_{b0}}^*$	Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен	$9.8 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{c}$	[1]
$D_{L0}$	Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии в расплаве	$1,5\cdot10^{-3} \text{ cm}^2/\text{c}$	[1]
G	Модуль сдвига	42 ГПа	[104]
k	Постоянная Больцмана	1,38·10 <sup>-23</sup> Дж/К	[104]
$Q_L$	Энергия активации диффузии в расплаве	$3,6 kT_m$	[1]
R	Универсальная газовая постоянная	8,3	[104]
$T_m$	Температура плавления	1357 K	[104]
$V_m$	Скачок объема при плавлении	0,05	[1]
$W_{I}$	Величины, используемые для вычисления	$9.8 \ kT_m$	[1]
$W_2$	коэффициента диффузии по	$11,3 kT_m$	[1]
$Z_1$	неравновесным границам зерен и	12 <i>k</i>	[1]
$Z_2$	зависящие от термодинамических характеристик материала	9,6 k	[1]
α*	Пороговое значение свободного объема границ зерен, при котором возможно «соприкосновение» островков <i>L</i> - и <i>S</i> -фазы границы	0,5	[1]
$\alpha_{ m B}$	Коэффициент	$0.02$ (при $T = 0.5 T_m$ )	[1]
$\gamma_b$	Энергия границ зерен	0,55 Дж/м <sup>2</sup>	[92]
δ	Ширина границ зерен	5·10 <sup>-8</sup> см	[1]
Ω	Атомный объем	$1,18\cdot 10^{-29} \text{ m}^3$	[104]
$\frac{G\Omega}{kT_m}$	_	26,5	_
$\frac{kT_m}{\gamma_b^2}$ $kT_m$	_	1,93	_