

01,07

Влияние низкотемпературного отжига на микроструктуру криогенно деформированной меди

© Т.Н. Конькова^{1,2}, С.Ю. Миронов^{1,3}, А.В. Корзников¹, М.М. Мышляев^{4,5}

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

² Department of Materials Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi,
Ibaraki, Japan

³ Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aramaki-aza-Aoba, Sendai, Japan

⁴ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

⁵ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: konkova_05@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2013 г.)

В окончательной редакции 26 июня 2013 г.)

В работе изучено формирование микроструктуры в ходе отжига криогенно деформированной меди. Показано, что первичная рекристаллизация в материале завершается уже после часового отжига при 150°С. Обнаружено, что зерна, с кристаллографической ориентировкой, близкой к {112}<111>, {4; 4; 11}<11; 11; 8>, {110}<122> и {130}<132>, имеют преимущество в росте, что, по-видимому, обусловлено относительно низкой энергией, запасенной в ходе деформации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-97008-р_поволжье_a).

1. Введение

Развитие современного материаловедения во многом определяется устойчивым интересом к радикальному измельчению зерен вплоть до получения субмикро- и нанокристаллической (СМК и НК соответственно) структуры. Пристальное внимание к этой проблеме обусловлено возможностью существенного улучшения механических характеристик конструкционных материалов.

Большие (или интенсивные) пластические деформации считаются наиболее эффективным способом формирования мелкозернистых структур. Однако как было недавно установлено, процесс измельчения микроструктуры постепенно затухает по достижении определенной большой величины накопленной деформации, и средний размер зерен асимптотически стремится к минимально достижимой величине, которая обычно находится в СМК-диапазоне [1–3]. Причины этого не вполне ясны. В числе возможных объяснений называется наличие возможного равновесия между деформационным измельчением зерен и их термоактивированным ростом [4].

В этой связи было высказано предположение, что одним из способов решения этой проблемы может служить деформация при очень низких температурах — криогенная деформация. Полагалось, что низкие температуры препятствуют росту зерен, способствуют увеличению плотности дислокаций и активизации механического двойникования и, таким образом, стимулируют дальнейшее измельчение микроструктуры [5,6]. Однако недавние эксперименты показали несостоятельность это-

го предположения, и добиться гарантированного формирования НК-структур в материалах посредством криогенных деформаций во многих случаях не удастся [4,7]. Это означает, что нужно искать новые пути, которые обеспечат продолжение процесса измельчения микроструктуры вплоть до НК-диапазона размеров зерен.

В настоящей работе предложен новый подход, основанный на эффекте формирования двойников отжига в материалах с относительно низкой энергией дефекта упаковки. Его суть заключается в низкотемпературном отжиге криогенно деформированного материала, обеспечивающего интенсивное формирование двойников отжига, но не ведущего к существенному росту зерен. В результате интенсивного двойникования ожидается дополнительное измельчение зерен с достижением НК-диапазона.

Кроме практического эффекта, наша работа также преследовала своей целью углубление современных представлений о протекании процессов рекристаллизации в криогенно деформированных материалах.

2. Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования была использована технически чистая (99,9%) медь марки М1, поставленная в виде горячекатаного прутка. Для повышения эффективности криогенной деформации при формировании НК-структуры исходный материал был подвергнут предварительной интенсивной пластической деформа-

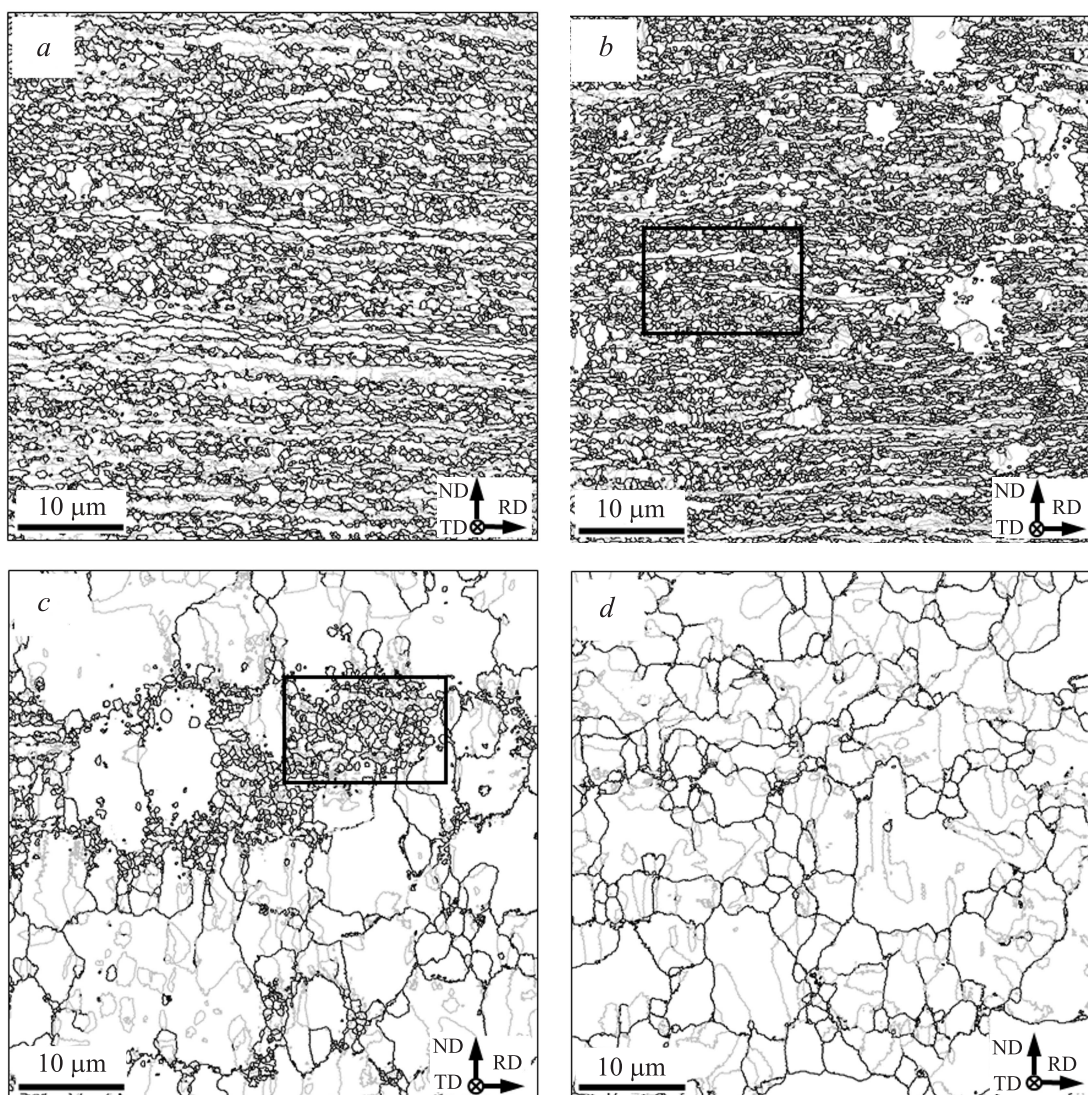


Рис. 1. EBSD-карты, иллюстрирующие эволюцию микроструктуры в ходе низкотемпературного отжига: материал после криогенной деформации (*a*) и последующего отжига при температуре 50°С (*b*), 100°С (*c*) и 150°С (*d*). RD, ND и TD соответствуют направлению прокатки, нормали к плоскости прокатки и поперечному направлению.

ции в интервале температур 500–300°С; при каждой температуре образцы были подвергнуты трем осадкам примерно на 40% по высоте вдоль трех ортогональных осей. Подробности эксперимента описаны в работе [8].

Из центральной (наиболее деформированной) части кованных заготовок были вырезаны пластины размерами $50 \times 20 \times 6 \text{ mm}^3$ для последующей криогенной прокатки. Прокатка осуществлялась на прокатном стане ЛИС 6/200 с диаметром валков 200 mm при постоянной скорости прокатки 100 mm/s. С целью достижения более однородного распределения деформации величина обжатия за 1 проход составляла 10%. Общая накопленная деформация составляла 90%. Для обеспечения криогенных условий деформации образцы, а также валки предварительно охлаждались в контейнере с жидким азотом в течение 20 min. Общее время нахождения образца на

воздухе перед деформацией составляло 2–3 s; общее время цикла деформации составляло около 2–3 min. После каждого цикла деформации образцы и валки снова помещались в контейнер с азотом, где выдерживались до полного охлаждения; процесс повторялся до достижения заданной величины накопленной деформации.

Для дальнейшего измельчения микроструктуры посредством формирования двойников отжига деформированный материал был подвергнут низкотемпературному отжигу в интервале температур 50–150°С в течение 1 h. По завершении термообработки образцы закаливались в воду.

Микроструктурные исследования осуществлялись в центральной части продольного сечения прокатанных образцов (то есть сечения, образованного осью прокатки и направлением нормали к плоскости прокатки)

и проводились методом автоматического анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD). Образцы для микроструктурных исследований подвергались шлифованию на абразивной бумаге и алмазной пасте и окончательной электрополировке в 70% растворе ортофосфорной кислоты H_3PO_4 в дистиллированной воде при комнатной температуре и напряжении 5 V. EBSD-анализ проводился при помощи программного обеспечения TSL OIMTM, установленного на сканирующем электронном микроскопе с полевым катодом Hitachi S-4300SE. С каждого из исследованных состояний было получено несколько EBSD карт с шагом сканирования, варьировавшимся от 0.1 до 1 μm . Ввиду экспериментальной погрешности EBSD-метода, все малоугловые границы с разориентировкой менее 2° были исключены из рассмотрения. В качестве критерия для различия мало- и большеугловых границ (МУГ и БУГ соответственно) использовалась разориентировка 15°.

В связи с тем, что медь, подвергнутая криогенным деформациям, характеризуется склонностью к частичной рекристаллизации при длительном пребывании при комнатной температуре [9], все образцы для микроструктурного анализа хранились в морозильной камере при температуре $-18^\circ C$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология структуры и размер зерен. EBSD-карты, иллюстрирующие эволюцию микроструктуры меди в ходе низкотемпературного отжига, приведены на рис. 1. На этих картах БУГ обозначены толстыми темными линиями, МУГ — тонкими серыми линиями, а двойниковые границы $\Sigma 3$ (в пределах отклонения 5° от идеальной ориентировки) — толстыми серыми линиями. Области, выделенные на рис. 1, *b* и 1, *c*, показаны при большем увеличении на рис. 2. Изменение среднего размера зерен¹, измеренного методом секущих в направлении нормали к плоскости прокатки („толщина зерен“), дано на рис. 3, *a*.

Микроструктура деформированного материала характеризуется преобладанием зерен, сильно вытянутых в направлении прокатки (рис. 1, *a*). Данная морфология структуры, скорее всего, связана с геометрическим сплюсчиванием исходных зерен в ходе прокатки [7]. Внутри вытянутых зерен имеет место развитая система субграниц (рис. 1, *a*). Криогенно деформированной микроструктуре также присуща значительная доля мелких равноосных зерен, формирующих ожерелье вдоль границ вытянутых зерен (рис. 1, *a*). Как было показано в работе [7], формирование подобной микроструктуры, скорее всего, обусловлено статической рекристаллизацией, протекающей в ходе отогрева криогенно деформированного материала до комнатной температуры. Средняя толщина зерен в деформированном состоянии составляла $\sim 0.7 \mu m$ (рис. 3, *a*).

¹ Под зерном понимался кристаллит, окаймленный границами с углом разориентировки 15° и выше (то есть БУГ).

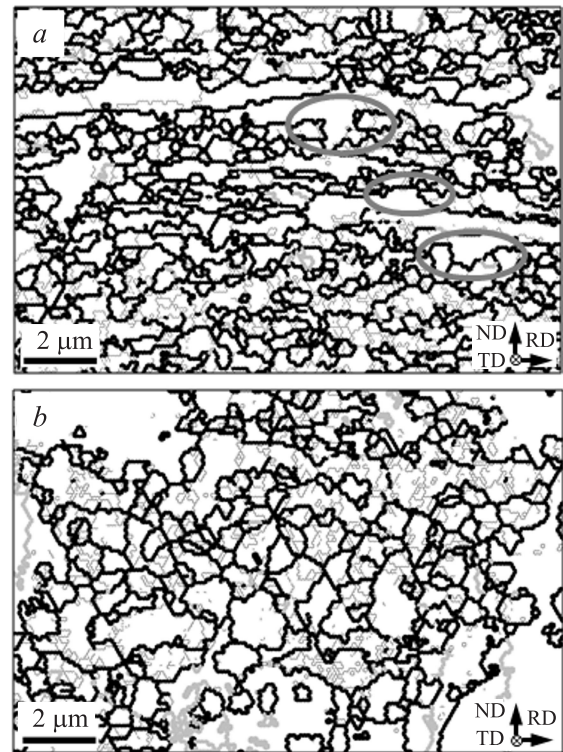


Рис. 2. Области, выделенные на рис. 1, *b* и 1, *c* и показанные при большем увеличении. Участки, выделенные овалами на рис. (а), соответствуют „языкам“, образованным мигрирующими границами зерен. RD, ND и TD отвечают направлению прокатки, нормали к плоскости прокатки и поперечному направлению.

После отжига при температуре 50°С микроструктура претерпела существенные изменения (рис. 1, *b*). На фоне деформированной матрицы появились относительно крупные ($\sim 10 \mu m$) рекристаллизованные зерна. С морфологической точки зрения этот процесс может быть интерпретирован либо как первичная рекристаллизация, либо как аномальный рост зерен. Доля мелких равноосных зерен существенно возросла. Вдоль границ вытянутых деформированных зерен появились „языки“ (несколько примеров выделено на рис. 2, *a*), являющиеся признаком миграции границ зерен. Средняя толщина зерен несколько уменьшилась, но по-прежнему далека от НК-диапазона (рис. 3, *a*). Эффект измельчения микроструктуры в основном связан с возросшей фракцией мелких зерен. Содержание двойников в микроструктуре осталось довольно низким, и в большинстве своем они сконцентрированы в крупных рекристаллизованных зернах (рис. 1, *b*).

После отжига при температуре 100°С доля крупных рекристаллизованных зерен становится доминирующей в микроструктуре (рис. 1, *c*). Эти зерна содержат большое количество двойников, но последние, как правило, являются грубозернистыми и, таким образом, не могут компенсировать эффект роста зерен. Как следствие, средний размер зерен существенно возрастает

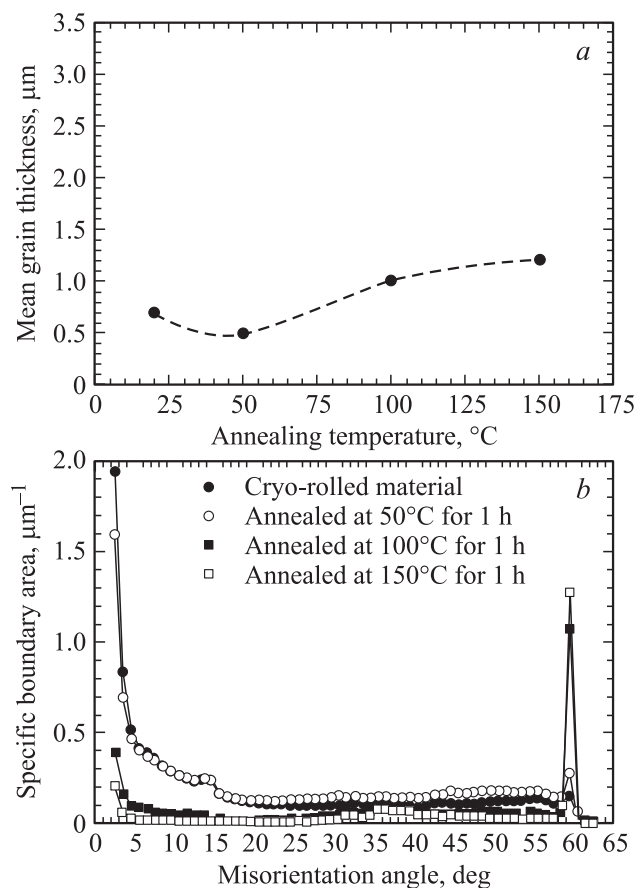


Рис. 3. Изменение среднего размера зерен в направлении нормали к плоскости прокатки („толщины“ зерен) (а) и удельной поверхности границ зерен с различной разориентировкой (b) с ростом температуры отжига.

(рис. 3, а). Сохранившиеся островки деформированной матрицы свидетельствуют о том, что исходные вытянутые зерна трансформируются в равноосную структуру (рис. 2, b). Процесс сфероидизации может быть связан либо с формированием „язычков“, как упоминалось выше (т.е. геометрической рекристаллизацией), либо с накоплением разориентировки на поперечных МУГ (т.е. рекристаллизацией „in situ“).

Рекристаллизация практически полностью завершается после часового отжига при температуре 150°C (рис. 1, d). Несмотря на интенсивное двойникование (рис. 1, d), средний размер зерен увеличивается (рис. 3, а).

Итак, структура криогенно деформированной меди является очень нестабильной. Аномальный рост зерен (и/или первичная рекристаллизация) наблюдается в ней уже после часового отжига при температуре 50°C. Интенсивное формирование двойников отжига в рекристаллизованной структуре не может компенсировать эффекта роста зерен и, таким образом, не обеспечивает измельчение микроструктуры.

В этой связи особый интерес представляет происхождение аномально растущих зерен. Их появление вряд ли

связано с ростом мелких равноосных зерен (рис. 1, b), происходящих, скорее всего, из зернограницных „язычков“ (рис. 2, a). Как известно, рост зародыша рекристаллизации обусловлен выигрышем в энергии между энергией дислокаций в деформированной матрице и зернограницной энергией зародыша [10]. В работе [11] показано, что в криогенно катаной меди минимальный размер зародыша, способного к росту, составляет $\sim 1-2 \mu\text{m}$. Мелкие равноосные зерна обычно имеют меньший размер (рис. 1, b) и, таким образом, их рост вряд ли является энергетически выгодным. В этой связи можно предположить, что аномально растущие зерна, скорее, происходят из сфероидизированных остатков вытянутых зерен (рис. 2, b).

3.2. Спектр разориентировок. Изменение разориентировок с ростом температуры отжига иллюстрируют рис. 3, b и таблица. Представленные данные были получены с EBSD-карт, приведенных на рис. 1. Следует подчеркнуть, что распределения границ по углам разориентировки, показанные на рис. 3, b, построены в не совсем обычной системе координат: удельная поверхность границ (μm^{-1}) — угол разориентировки (deg). Удельная поверхность границ вычислялась как суммарная длина границ той или иной разориентировки на EBSD-карте, отнесенная к площади EBSD-карты. Как было показано в работе [12], использование подобной метрики позволяет получить дополнительную информацию о процессах, протекающих в структуре.

Спектр разориентировок в криогенно деформированном материале характеризуется преобладанием МУГ (рис. 3, b), удельная доля которых составляет $\sim 56\%$ (таблица). Отжиг при температуре 50°C приводит к сокращению доли МУГ (рис. 3, b, таблица), что вполне согласуется с ростом рекристаллизованных зерен (рис. 1, b). Также следует отметить заметное увеличение удельной поверхности границ с разориентировкой, близкой к 60° (рис. 3, b), которое, очевидно, связано с формированием двойников отжига в рекристаллизованных зернах (рис. 1, b).

Наряду с этими наблюдениями особый интерес вызывает увеличение удельной поверхности границ в интервале разориентаций $\sim 20-55^\circ$ (рис. 3, b). Этот эффект, скорее всего, связан с формированием „язычков“ вдоль границ зерен деформированной матрицы (рис. 2, a). Наблюдаемый рост удельной поверхности БУГ фактически означает измельчение зеренной структуры, что

Изменение фракций МУГ и двойниковых границ в ходе отжига

Состояние	Фракция МУГ, %	Фракция $\Sigma 3 + \Sigma 9$, % (в пределах интервала Брендона)
Криогенная прокатка	56	3.1
Отжиг при 50°C	45	4.1
Отжиг при 100°C	27	30.8
Отжиг при 150°C	14	54.7

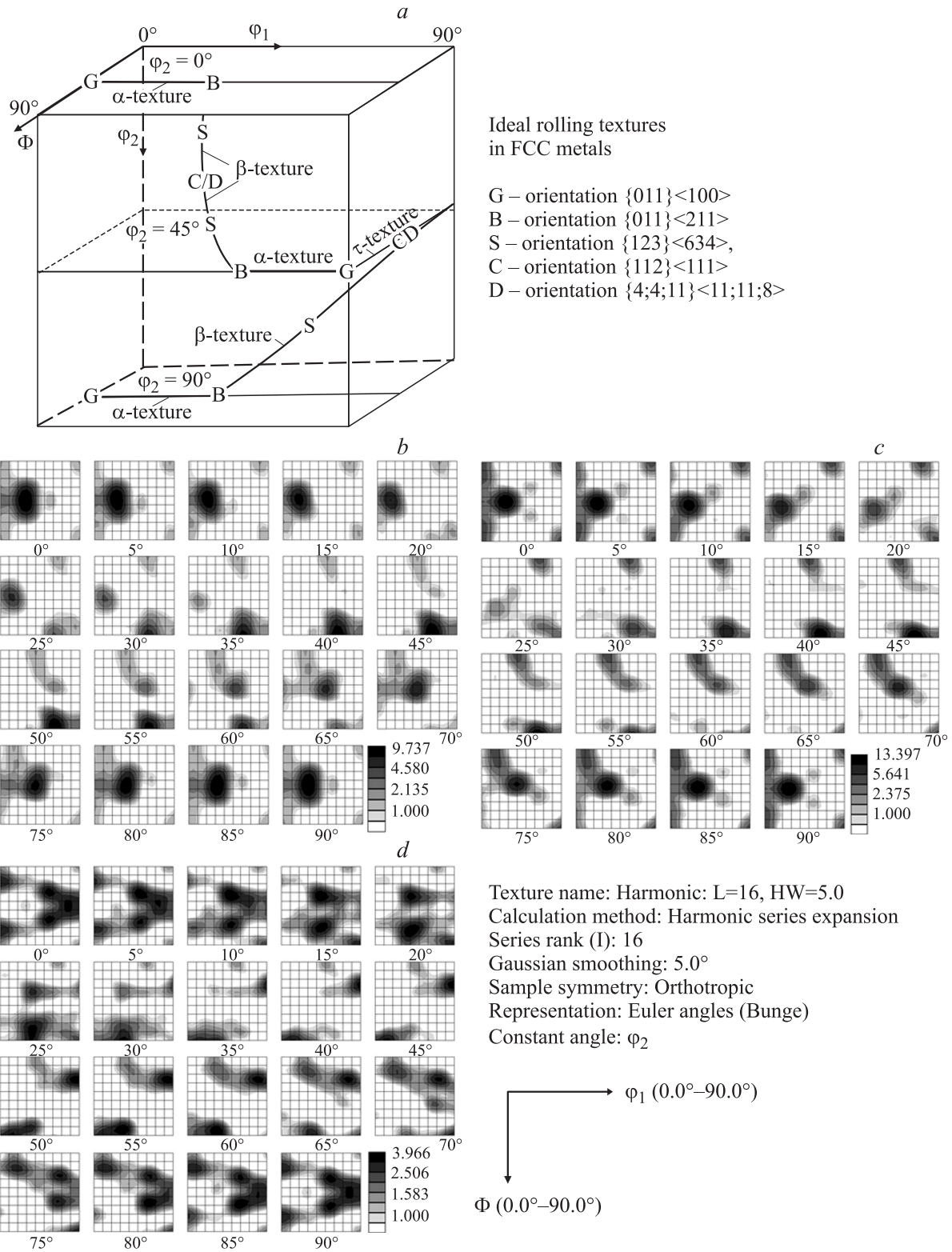


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая функцию распределения ориентировок (ФРО) идеальной текстуры прокатки в трехмерном пространстве углов Эйлера ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$) (a), экспериментальная ФРО криогенно деформированного материала (b), экспериментальные ФРО после отжига при температурах 50°C (c) и 100°C (d). На рис. (b–d) ФРО представлены в виде серий двумерных сечений (φ_1, Φ) трехмерного пространства углов Эйлера; подпись под каждым из сечений соответствует значению угла φ_2 .

вполне соответствует уменьшению размера зерен при этой температуре (рис. 3, *a*). С другой стороны, данный результат свидетельствует о том, что образование мелких равноосных зерен, наблюдаемых в микроструктуре (рис. 1, *b*), было действительно обусловлено формированием зернограничных „языков“.

Как известно, миграция границ зерен в материалах с относительно низкой энергией дефекта упаковки обычно ведет к образованию двойников отжига [10]. В условиях же представленного эксперимента процесс образования „языков“ не сопровождался интенсивным двойникованием. Причина этого не ясна. В результате низкотемпературный отжиг не обеспечил получение НК-структуры.

Отжиг при температурах 100 и 150°C привел к существенному росту удельной поверхности 60°-границ и, в меньшей степени, 35–40°-границ (рис. 3, *b*). Данный эффект очевидно вызван формированием двойниковых границ $\Sigma 3$ и $\Sigma 9$ в микроструктуре (рис. 1, *c* и *d*). За исключением интервала двойниковых границ, однако, удельная поверхность границ существенно уменьшилась (рис. 3, *b*). Это отражает значительное огрубление микроструктуры в результате роста рекристаллизованных зерен (рис. 3, *a*).

3.3. Текстура. В этом разделе рассмотрена эволюция кристаллографической текстуры в ходе отжига. Все текстурные данные представлены в виде функций распределения ориентировок (ФРО). В соответствии с этим способом репрезентации текстурных данных каждая ориентировка описывалась с помощью трех углов Эйлера (φ_1 , Φ , φ_2). Положение идеальных текстур прокатки и рекристаллизации ГЦК-металлов в трехмерном ориентационном пространстве углов Эйлера дано на рис. 4, *a*. Экспериментальные текстуры были получены с больших EBSD-карт, содержащих порядка десяти тысяч зерен (не показаны в статье). Эти данные приведены на рис. 4, *b–d*. В рассмотренных случаях ФРО представлены в виде серий двумерных сечений (φ_1 , Φ) трехмерного пространства углов Эйлера; подпись под каждым сечением (от 0 до 90°) соответствует углу φ_2 . Изменение объемной доли основных текстурных компонент с температурой отжига приведено на рис. 5, *a*. Вследствие существенного размытия текстуры содержание этих компонент дано в пределах 15°-го отклонения от идеальной ориентировки.

В ФРО криогенно деформированного материала преобладают ориентировки, близкие к $\{110\}\langle 112\rangle$ и $\{123\}\langle 634\rangle$ (рис. 5, *a*). Как показано в работе [7], формирование подобной текстуры, скорее всего, обусловлено подавлением поперечного скольжения дислокаций при криогенной температуре. Отжиг при температуре 50°C привел к некоторому перераспределению удельных долей ориентировок $\{011\}\langle 211\rangle$ и $\{123\}\langle 634\rangle$ (рис. 5, *a*), однако не изменил текстуру существенно (рис. 4, *c*).

Принципиальные изменения текстуры имели место после отжига при температурах 100 и 150°C. В результате этих термообработок общая интенсивность текстуры снизилась примерно втрое (рис. 4, *d*). Этот

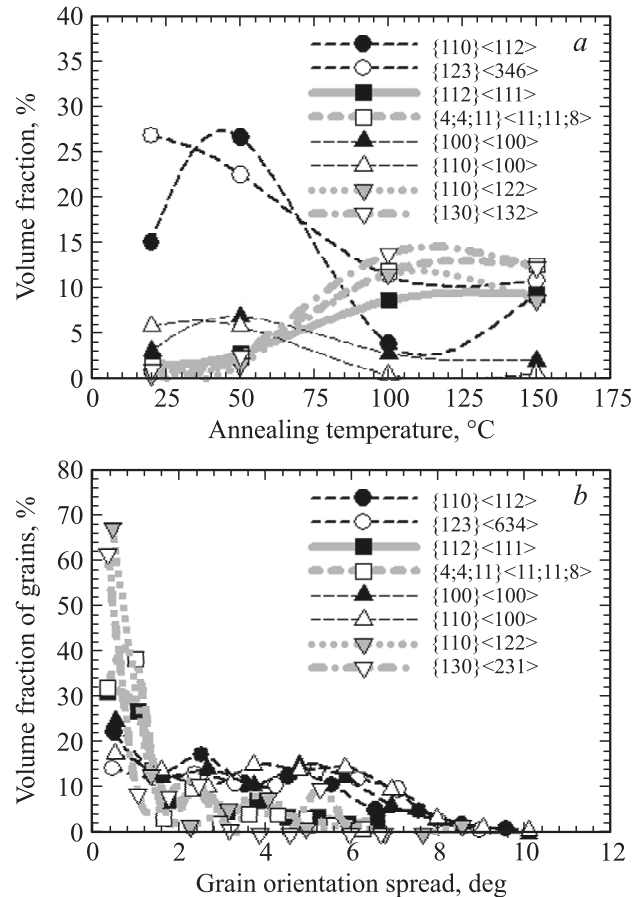


Рис. 5. Изменение объемной доли основных текстурных компонент (в пределах отклонения 15°) с температурой отжига (*a*) и внутренняя разориентировка зерен различных текстурных компонент в криогенно деформированной меди (*b*).

эффект, скорее всего, связан с интенсивным двойникованием (таблица). Также существенно уменьшилась объемная доля исходных ориентировок $\{011\}\langle 211\rangle$ и $\{123\}\langle 634\rangle$ (рис. 5, *a*), что отражает постепенное исчезновение деформированной матрицы при температурах 100 и 150°C (рис. 1, *c, d*). Кроме того, существенно возросла доля ориентировок $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{4;4;11\}\langle 11;11;8\rangle$, $\{110\}\langle 122\rangle$ и $\{130\}\langle 132\rangle$ (рис. 5, *a*). В результате ФРО кардинально изменилась (рис. 4, *d*). Трансформация текстуры соответствует бурному росту рекристаллизованных зерен (рис. 1, *c, d*), и поэтому возникает интерес взаимно увязать эти два процесса.

С целью выявления возможной движущей силы эволюции текстуры была оценена запасенная энергия внутри зерен различных текстурных компонент в криогенно деформированном состоянии. Для этого была использована следующая процедура. На основе результатов многократного измерения ориентировки внутри зерен в ходе EBSD-сканирования для каждого зерна вычислялась его средняя ориентация. Затем определялись разориентировки между ней и каждой точкой, входящей в состав данного зерна, и на основе этих данных вычислялась

средняя разориентация. Предполагалось, что эта внутренняя разориентировка отражает величину тензорной плотности дислокаций и, следовательно, в некоторой мере характеризует энергию, запасенную зерном в ходе деформации.

Полученные распределения внутренних разориентировок зерен различных текстурных компонент в криогенно деформированном материале приведены на рис. 5, *b*. Как следует из рисунка, зерна с кристаллографическими ориентировками, близкими к $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{4; 4; 11\}\langle 11; 11; 8\rangle$, $\{110\}\langle 122\rangle$ и $\{130\}\langle 132\rangle$, отличаются относительно низкой внутренней разориентировкой, т.е. запасенной энергией. Таким образом, они должны иметь преимущество в росте, что вполне согласуется с селективным ростом зерен, наблюдаемым экспериментально (рис. 1, *b*).

Если данное предположение верно, и преимущественный рост зерен действительно контролируется неоднородностью распределения запасенной энергии в материале, то тогда процесс формирования структуры в исследуемом случае скорее соответствует первичной рекристаллизации, нежели аномальному росту зерен.

3.4. Модель эволюции структуры. На основе анализа экспериментальных данных можно предположить, что процесс формирования микроструктуры в ходе низкотемпературного отжига может быть описан в рамках следующей модели. Миграция границ деформированных зерен протекает очень неоднородно, что ведет к образованию зернограницных „языков“. Развитие данного процесса приводит, во-первых, к появлению очень мелких ($< 1 \mu\text{m}$) рекристаллизованных зерен, формирующих структуру ожерелья. Во-вторых, оно способствует глобуляризации вытянутых деформированных зерен. Рост мелких ($< 1 \mu\text{m}$) зерен является энергетически невыгодным, и поэтому дальнейшая эволюция структуры определяется поведением относительно крупных сфероицизированных остатков вытянутых зерен. Вследствие неоднородного распределения деформации в ходе криогенной прокатки, зерна с кристаллографическими ориентировками, близкими к $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{4; 4; 11\}\langle 11; 11; 8\rangle$, $\{110\}\langle 122\rangle$ и $\{130\}\langle 132\rangle$, характеризуются относительно низкой запасенной энергией и, таким образом, имеют преимущество в росте. Селективный рост этих зерен и сопутствующее формирование двойников отжига и определяет формирование микроструктуры.

4. Заключение

Изучено формирование микроструктуры в ходе низкотемпературного отжига криогенно деформированной меди.

Показано, что первичная рекристаллизация начинается уже при отогреве материала до комнатной температуры и практически завершается после часового отжига при 150°C .

Обнаружено, что зерна с кристаллографической ориентировкой, близкой к $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{4; 4; 11\}\langle 11; 11; 8\rangle$,

$\{110\}\langle 122\rangle$ и $\{130\}\langle 132\rangle$, имеют преимущество в росте, что, по-видимому, обусловлено относительно низкой энергией, запасенной в ходе деформации.

Предложена модель формирования микроструктуры в ходе низкотемпературного отжига технически чистой меди.

Авторы признательны Р.М. Галееву и О.Р. Валиахметову за предоставление исходного материала для экспериментов, П. Классман и Т.И. Назаровой (Оленёвой) за помощь при осуществлении криогенной прокатки, а также Р.Р. Кабирову за помощь при проведении экспериментов по отжигу. Кроме того, авторы также хотели бы поблагодарить Г.А. Салищева за идею проекта по исследованию криогенных деформаций меди.

Список литературы

- [1] P.B. Prangnell, J.R. Bowen, P.J. Apps. Mater. Sci. Eng. A **375–377**, 178 (2004).
- [2] F.J. Humphreys, P.B. Prangnell, J.R. Bowen, A. Gholinia, C. Harris. Phil. Trans. R. Soc. London A **357**, 1663 (1999).
- [3] А.В. Корзников, А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг. ФММ **106**, 1 (2008).
- [4] Y. Huang, P.B. Prangnell. Acta Mater. **56**, 1619 (2008).
- [5] Y.S. Li, N.R. Tao, K. Lu. Acta Mater. **56**, 230 (2008).
- [6] Y. Zhang, N.R. Tao, K. Lu. Acta Mater. **56**, 2429 (2008).
- [7] T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, S.L. Semiatin. Acta Mater. **58**, 5262 (2010).
- [8] S.V. Dobatkin, G.A. Salishev, A.A. Kuznetsov, T.N. Kon'kova. Mater. Sci. Forum **558–559**, 189 (2007).
- [9] H.D. Meigelberg, M. Meixner, K. Lucke. Acta Metal. **13**, 835 (1965).
- [10] F.J. Humphreys and M. Hatherly. Recrystallization and related phenomena. Elsevier, UK (2004). 574 p.
- [11] T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, S.L. Semiatin. Materials Sci. Eng. A **528**, 7432 (2011).
- [12] Т.Н. Конькова, С.Ю. Миронов, А.В. Корзников, М.М. Мышляев. Деформ. и разруш. материалов **6**, 41 (2012).