

Аномальный рост зерен в криогенно-деформированной меди

Т. Н. Конькова¹, С. Ю. Миронов^{1,2}, А. В. Корзников¹

¹*Учреждение Российской академии наук Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001, Уфа, ул. Халтурина, 39, Россия*

²*Университет Тохоку, Департамент Обработки Материалов, Высшая Школа Инженеров, 980-8579, Сендай, Арамаки-аза-Аоба, 6-6-02, Япония*

УДК 669.3:539.89:539.25

В работе изучались структурные изменения в криогенно-деформированной меди в ходе длительной (до 2 лет) выдержки при комнатной температуре. Установлено, что структура, сформировавшаяся в результате больших ($\epsilon \approx 8.2$) криогенных деформаций, является нестабильной, и в ней имеет место аномальный рост зерен. Показано, что данному процессу предшествует длительный (до 1 года) инкубационный период. Обнаружено, что стабильность структуры резко ухудшается с увеличением накопленной криогенной деформации.

Ключевые слова: Криогенная деформация; Медь; Стабильность; Микроструктура; Измельчение микроструктуры; Текстура

Keywords: Cryogenic deformation, Copper, Stability, Microstructure, Microstructure refinement, Texture

1. Введение

Деформации при низких абсолютных температурах – так называемые, криогенные деформации – вызывают в последнее время повышенный интерес среди исследователей [1-6]. Предполагается, что очень низкие гомологические температуры деформации должны подавить процессы динамического возврата/рекристаллизации, могут способствовать активизации механического двойникования (причем даже в кубических металлах [4,5]) и,

таким образом, повысить эффективность обработки при получении субмикро- и нанокристаллических (СМК и НК) материалов.

Необходимо иметь в виду, однако, что структура криогенно-деформированных материалов может быть весьма нестабильна. Например, в меди были отмечены признаки первичной рекристаллизации при отогреве материала до комнатной температуры после криогенной прокатки [7-9] и экструзии [10]. Предполагается, что этот феномен обусловлен повышенной концентрацией вакансий в деформированном материале, которая может увеличить подвижность границ зерен и, таким образом, стимулировать рекристаллизацию [7]. Можно допустить, что этот эффект станет еще более ярко выраженным при увеличении степени накопленной деформации, и в этом случае нестабильность структуры может стать довольно существенной проблемой при криогенных *интенсивных пластических деформациях* (ИПД).

Хотя явление рекристаллизации меди при комнатной температуре и было открыто несколько десятилетий тому назад [7-10], его природа до сих пор не вполне ясна. Данное обстоятельство отчасти связано с недостатком экспериментальных данных. Например, протекание этого процесса было исследовано лишь в ходе относительно кратковременного пребывания материала при комнатной температуре (до 1 года) [8], и, таким образом, остается не вполне понятным, является ли структура стабильной при более длительной выдержке на воздухе или нет.

В данной работе анализировались структурные изменения в криогенно-деформированной меди в ходе длительного хранения при комнатной температуре – от 1 года до 2 лет.

2. Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования использовалась технически чистая (99.9%) медь марки М1. Поставленный горячекатаный пруток был подвергнут предварительной

интенсивной пластической “abc” деформации в интервале температур 500-300°C [11]. В результате обработки в материале сформировалась приблизительно равноосная зеренная микроструктура со средним размером зерен ~ 1.7 мкм, долей большеугловых границ $\sim 59\%$ и слабой кристаллографической текстурой куба.

Последующая криогенная деформация осуществлялась посредством глубокой осадки и последующей “abc” деформации. Цилиндрические образцы диаметром 24 мм и высотой 60 мм были вырезаны из центральной части поковок, помещены в стальную оболочку толщиной 8 мм и осажены на 88% по высоте при начальной скорости деформации $\sim 6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Перед осадкой образцы и бойки предварительно охлаждались в контейнере с жидким азотом в течение 20 мин. Из центральной (наиболее деформированной) части осаженных заготовок были вырезаны призматические образцы размерами $8 \times 6 \times 6 \text{ мм}^3$ и подвергнуты криогенной “abc” деформации посредством осуществления последовательных операций сжатия примерно на 45% по высоте вдоль трех ортогональных осей образцов. Начальная скорость деформации составляла $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Деформация осуществлялась в специально сконструированном штампе в среде жидкого азота. В общей сложности образцы были подвергнуты 10 осадкам; накопленная истинная деформация была оценена как $e \approx 8.2$.

После криогенной деформации образцы хранились при комнатной температуре. Изменение микроструктуры в ходе вылеживания образцов на воздухе изучалось в интервале времени от 1 года до 2 лет после криогенной деформации. Микроструктурные исследования осуществлялись при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и метода автоматического анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD).

3. Результаты

3.1. Микроструктура через 1 год после криогенной деформации

Микроструктура и текстура в центральной части образца после годовой выдержки при комнатной температуре показана на рис. 1. На EBSD карте, приведенной на рис. 1а, малоугловые границы (МУГ, с разориентировкой от 2° до 15°) изображены тонкими серыми линиями, а большеугловые границы (БУГ, с разориентировкой от 15° и выше) – толстыми темными линиями. Микроструктура довольно однородна в масштабах карты, и ее характерной чертой является направленность под углом примерно 45° к оси последней осадки. Данный эффект, возможно, является следствием изменения оси деформирования в ходе “abc” деформации, которое, как известно, может сопровождаться локализацией деформации в макроскопических полосах сдвига/сброса.

В первом приближении, микроструктура может быть описана как совокупность относительно крупных (до нескольких микрон) зерен, вытянутых в общем направлении, и мелких (<1 мкм) равноосных зерен. Примечательно, что последние расположены преимущественно вдоль границ вытянутых зерен, формируя “структуру ожерелья”. Крупные зерна содержат развитую сеть малоугловых границ, в то время как мелкие равноосные зерна, как правило, свободны от субструктуры. Типичная ПЭМ фотография, показанная в левом нижнем углу рис. 1а, свидетельствует о том, что на фоне сильнодеформированной микроструктуры имеет место образование небольших (~ 1 мкм) рекристаллизованных зерен. Суммируя вышесказанное, можно предположить, что в ходе длительной выдержки при комнатной температуре в криогенно-деформированном материале, по-видимому, действительно идут рекристаллизационные процессы, как и было отмечено в работах [7-10].

Спектр разориентировок (рис. 1б) характеризуется ярко выраженным малоугловым максимумом, отражающим развитую сеть МУГ в теле крупных зерен (рис. 1а). В целом, на малоугловые разориентации приходится примерно 54% от общей протяженности

границ. Следует отметить также небольшое содержание двойниковых границ $\Sigma 3$ (~ 3%), оси разориентировки которых образуют слабый кластер около полюса $\langle 111 \rangle$.

Как следует из сопоставления экспериментальной и смоделированной [12] текстур (рис. 1в), материалу присуща слабая $\langle 110 \rangle$ аксиальная текстура, формирование которой и следует ожидать при холодной осадке меди [12].

В целом можно заключить, что после годовой выдержки на воздухе в материале преобладает деформационная структура и текстура, а рекристаллизационные процессы если и имеют место, то развиваются довольно медленно.

3.2. Микроструктура через 2 года после криогенной деформации

3.2.1. Центральная зона образца

Структура и текстура в центральной части того же самого образца после 2-летнего пребывания при комнатной температуре приведены на рис. 2. Очевидно, что микроструктура принципиально изменилась (рис. 2а). Размеры некоторых зерен значительно увеличились – до 100 мкм и более. Наряду с ними, однако, в структуре сохранилась также и значительная доля дисперсных зерен величиной порядка нескольких микрон. Наличие столь большой разницы в размерах индивидуальных зерен позволяет заключить, что в материале имел место *аномальный* рост зерен.

В структуре отчетливо выявляется макрополоса, ориентированная под углом примерно 55° к оси последней осадки и характеризующаяся особенно крупными размерами зерен (рис. 2а). Принимая во внимание преимущественную ориентацию зерен в структуре деформации (рис. 1а), можно предположить, что рост зерен наиболее активно развивался в областях локализованной (максимальной) криогенной деформации.

ПЭМ анализ микроструктуры (типичная фотография приведена в левом нижнем углу рис. 2а) свидетельствует о том, что для материала характерна низкая плотность дислокаций и внутренних напряжений. Примечательной особенностью микроструктуры

также является наличие многочисленных двойников отжига. Как известно, миграция большеугловых границ (то есть, рост зерен) в материалах с относительно небольшой энергией дефекта упаковки (включая медь) может сопровождаться образованием двойников [13], и поэтому этот эффект сам по себе не является неожиданным.

Об интенсивном развитии двойникового также свидетельствует спектр разориентировок (рис. 2б), который примечателен острым пиком около 60° на распределении границ по углам разориентировки, а также ярко выраженным кластером около полюса $\langle 111 \rangle$ на распределении по осям; кластер около полюса $\langle 101 \rangle$ также в значительной мере обусловлен двойниковыми разориентациями $\Sigma 9$. Общая доля двойниковых границ ($\Sigma 3 + \Sigma 9$) существенно выросла за период пребывания образца при комнатной температуре от 1 года до 2 лет, достигнув $\sim 27\%$. С другой стороны, доля малоугловых разориентировок в спектре существенно сократилась до примерно 25%, что, скорее всего, связано с заметанием МУГ мигрирующими границами зерен.

Как следует из обратной полюсной фигуры, показанной на рис. 2в, кристаллографические оси $\langle 101 \rangle$ по-прежнему тяготеют к оси последней осадки и, таким образом, складывается впечатление, что текстура не изменилась принципиально за исследованный период. Однако общая интенсивность текстуры возросла более чем в 2 раза, что выглядит не вполне понятным на фоне радикального роста зерен. С целью получения более детальной информации о текстуре, на основе EBSD данных были вычислены функции распределения ориентировок (ФРО), которые представлены на рис. 3. Как следует из рисунка, ФРО также претерпела существенные изменения в интервале времени от 1 года до 2 лет. В частности, текстурная компонента Госса $\{110\}\langle 100 \rangle$ (которая отмечена белыми ромбиками на ФРО) значительно усилилась за исследованный период и, фактически, является преобладающей в материале после 2-летней выдержки на

воздухе (рис. 3б). При этом, однако, следует отметить значительное ($\sim 15-20^\circ$) угловое рассеяние вокруг этой компоненты (рис. 3б).

Формирование текстуры Госса в кубических металлах обычно ассоциируется с первичной рекристаллизацией [13]. EBSD карты, иллюстрирующие пространственное распределение данной текстурной компоненты в микроструктуре, приведены на рис. 4. Из рис. 4а видно, что в микроструктуре, сформировавшейся после годового пребывания образца на воздухе, только незначительная часть мелких (“рекристаллизованных”) зерен характеризуется ориентировкой, близкой к текстуре Госса (пример отмечен стрелкой). С другой стороны, ориентация некоторых крупных (“деформированных”) зерен также близка к $\{110\}\langle 100\rangle$; данный факт, вероятно, объясняется тем, что текстура Госса входит в деформационную аксиальную текстуру $\langle 101\rangle$ (рис. 3а). Как следует из рис. 4б, принципиальное усиление текстуры Госса после же 2-летнего хранения материала при комнатной температуре было связано с аномальным ростом зерен в полосе локализованной криогенной деформации.

3.2.2. Периферийная зона образца

Как вытекает из рис. 2а, микроструктура после 2-летнего пребывания материала на воздухе является достаточно неоднородной. Изменение микротвердости, измеренное как вдоль оси сжатия (рис. 5а), так и вдоль радиального направления образца (рис. 5б), подтверждает вывод о макроскопической неоднородности структуры. Как следует из этих рисунков, в центральной части образца наблюдается резкое разупрочнение (очевидно, связанное с аномальным ростом зерен), в то время как на его периферийных участках микротвердость остается достаточно высокой. Исходя из этого, можно предположить, что микроструктура в этих областях осталась мелкозернистой даже после 2-летнего пребывания образца при комнатной температуре.

Микроструктура и текстура приповерхностного участка образца – зоны застойной деформации при осадке - приведены на рис. 6. Видно, что микроструктура достаточно дисперсна (рис. 6а), и средний размер зерен составляет ~ 0.5 мкм. В целом, материал в значительной мере подобен таковому в центральной части образца после годовой выдержки на воздухе (рис. 1): микроструктура также представляет собой совокупность относительно крупных (“деформированных”) и мелких (“рекристаллизованных”) зерен (рис. 6а), доля МУГ достаточно высока ($\sim 51\%$ - рис. 6б), преобладает слабая $\langle 101 \rangle$ аксиальная текстура (рис. 6б). Есть, однако, и некоторые отличия – например, текстура характеризуется существенной компонентой текстуры куба $\{100\}\langle 100 \rangle$ (обуславливающей максимум около полюса $\langle 001 \rangle$ на обратной полюсной фигуре, рис. 6в). Наличие данной текстурной компоненты в кубических металлах также является признаком рекристаллизации [13].

Суммируя вышесказанное, можно предположить, что рекристаллизация, по-видимому, также имеет место и в области застойной деформации, однако этот процесс развивается медленнее, чем в центре образца. Иными словами, увеличение накопленной криогенной деформации (от периферии образца к его центру) резко уменьшает стабильность микроструктуры материала.

4. Обсуждение

4.1. Движущая сила аномального роста зерен

Считается, что движущей силой роста зерен (включая аномальный рост) является уменьшение энергии, связанной с границами разориентации. Этим данный процесс отличается от рекристаллизации, основной причиной которой является упругая энергия дислокаций. В связи с этим интересно сравнить разветвленность системы границ в центральной части образца (где прошел аномальный рост зерен) и на его периферии (где структура была относительно стабильна). Как следует из таблицы 1, средний размер

зерен/субзерен, а также удельные площади поверхности границ в обеих областях вполне сопоставимы друг с другом. Исходя из этого, можно заключить, что вряд ли дисперсность микроструктуры, сама по себе, была основной причиной аномального роста зерен в центре образца. Данный вывод, в общем-то, вполне тривиален, так как при помощи ИПД, осуществляемой при комнатной температуре, в меди удавалось сформировать и более дисперсную микроструктуру, но при этом в материале обычно не отмечалось столь катастрофического последующего роста зерен при комнатной температуре. Таким образом, можно предположить, что движущей силой этого процесса в условиях представленного эксперимента была, по всей видимости, упругая энергия дислокаций, так как считается, что последняя составляет основу запасенной энергии деформированного материала. С другой стороны, сама возможность реализации процесса роста зерен при очень низкой гомологической температуре ($\sim 0.2 T_{пл}$) была, по-видимому, связана с высокой концентрацией вакансий, как и было предположено в работе [7].

4.2. Аномальный рост зерен или рекристаллизация?

Полагается, что аномальный рост зерен в массивных однофазных материалах возможен при условии, если в материале есть небольшая фракция зерен, способных к росту, в то время как миграция подавляющего большинства зеренных границ значительно затруднена (в основном, силами поверхностного натяжения в стыках с низкоподвижными МУГ). Иными словами, этот процесс морфологически подобен первичной рекристаллизации (где рост зародышей осуществляется на фоне неподвижных границ исходных зерен), и поэтому аномальный рост зерен иногда даже именуется вторичной рекристаллизацией. Исходя из этого, можно допустить, что аномальный рост зерен в условиях представленного эксперимента был обусловлен катастрофическим ростом мелких рекристаллизованных зерен, так как подвижность их границ не была скована МУГ. О наличии связи между рекристаллизацией и аномальным ростом зерен говорит также

преобладание рекристаллизационной текстуры Госса в регионах катастрофического роста зерен (рис. 4б). Следует, впрочем, подчеркнуть, что у авторов нет прямых доказательств того, что аномальные зерна на рис. 2а действительно происходят от мелких “рекристаллизованных” зерен на рис. 1а, и, таким образом, эта гипотеза требует дальнейшей проверки.

4.3. Критерии селективного роста зерен

Микроструктура, сформировавшаяся после годового пребывания материала при комнатной температуре, характеризуется довольно большим числом мелких “рекристаллизованных” зерен на единицу площади шлифа (рис. 1а). Их равноправный рост вряд ли мог бы привести к образованию аномально крупных зерен размерами ~ 100 мкм, видимых на рис. 2а (так как площадь EBSD карты на рис. 1а составляет 30x30 мкм²). Кроме того, не совсем понятно, почему катастрофическому росту зерен предшествовал столь длительный инкубационный период – до 1 года. Иными словами, можно предположить, что аномальный рост рекристаллизованных зерен (если он действительно имел место) был *селективным*, и существовала какая-то причина, препятствующая этому процессу в течение длительного времени.

Учитывая значительное подобие между первичной рекристаллизацией и аномальным ростом зерен (особенно в условиях представленного эксперимента, как обсуждалось выше), в отношении последнего процесса уместно применить понятие *критического размера зерна*, способного к катастрофическому росту. По аналогии с рекристаллизацией, этот размер должен определяться балансом между зернограничной энергией зародыша (центра роста) и упругой энергией дислокаций в деформированной матрице. Таким образом, критерий аномального роста зерен может быть записан как

$$\frac{2\gamma}{R} < 0.5\rho Gb^2 \quad (1)$$

где:

γ - удельная энергия границ зерен; $\gamma \sim 0.6 J/m^2$ [13],

R - искомый критический размер зерна,

ρ - плотность дислокаций; $\rho \sim 10^{15} - 10^{16} m^{-2}$;

G - модуль Юнга; $G \sim 4.2 \times 10^{10} N/m^2$ [13];

b - вектор Бюргерса; $b \approx 0.26 nm$ [13]

Отсюда критический размер зерна:

$$R > \frac{2\gamma}{0.5\rho Gb^2} \sim 0.06 - 0.6 \mu m \quad (2)$$

Очевидно, что большинство “рекристаллизованных” зерен на рис. 1а имеет размер больше критического. В связи с этим, можно предположить, что ключевым фактором, определяющим аномальный рост зерен (помимо критического размера), была близость его кристаллографической ориентировки к текстуре Госсса $\{100\}\langle 100\rangle$ (рис. 3б и рис. 4б). Как следует из рис. 4а, только весьма ограниченное число “рекристаллизованных” зерен принадлежало данной текстурной компоненте (пример такого зерна обозначен стрелкой), и, таким образом, их селективный рост мог в принципе привести к формированию аномально крупнозернистой микроструктуры. Впрочем, остается совершенно непонятным, чем именно объясняется преимущество в росте зерен с подобной ориентировкой.

Суммируя вышесказанное, можно допустить, что наличие длительного инкубационного периода (~ 1 год) было обусловлено низкой вероятностью возникновения зародыша критического размера и необходимой ориентации при комнатной температуре.

5. Выводы

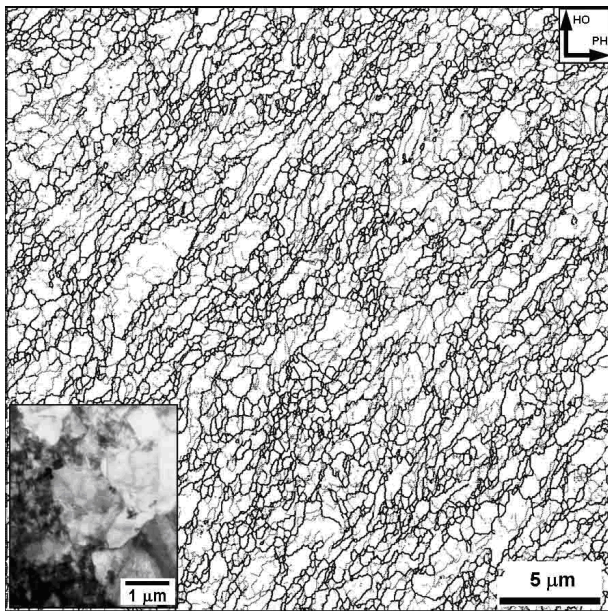
В данной работе исследовались структурные изменения в криогенно-деформированной меди М1 после длительной (от 1 года до 2 лет) выдержки при комнатной температуре. На основе работы сформулированы следующие выводы.

1) Структура, сформировавшаяся в результате больших криогенных деформаций, является нестабильной при комнатной температуре. В ней имеет место аномальный рост зерен, который, по-видимому, предваряется частичной рекристаллизацией. Предполагается, что аномальный рост зерен является прямым развитием процесса первичной рекристаллизации, в ходе которого неконтролируемо растут зародыши критического размера и имеющие ориентацию, близкую к текстуре Госсса.

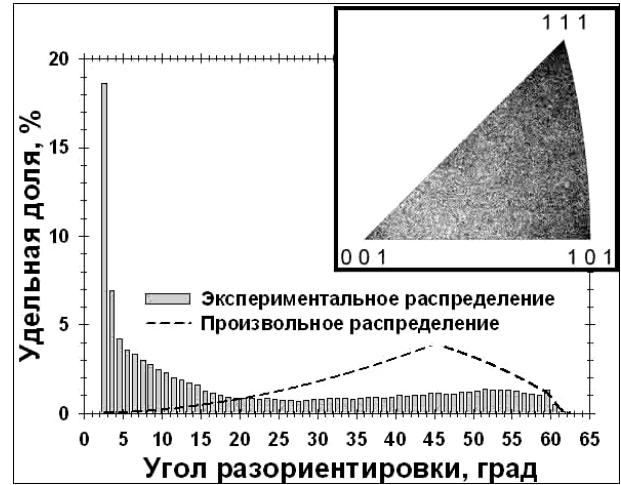
2) Катастрофическому росту зерен предшествует длительный (порядка 1 года) инкубационный период, в ходе которого, как полагается, и формируются необходимые зародыши.

3) Стабильность микроструктуры значительно ухудшается с увеличением накопленной криогенной деформации. Предполагается, что данный эффект связан не столько с увеличением зернограничной энергии, сколько с ростом упругой энергии дислокаций.

Авторы признательны профессору Салищеву Г.А. за идею проекта по исследованию криогенных деформаций меди, в рамках которого была выполнена данная работа. Они также хотели бы выразить свою благодарность к.т.н. Галееву Р.М. и к.т.н. Валиахметову О.Р. за предоставление исходного материала для криогенной деформации, а также к.ф.-м.н. Даминову Р.Р. за помощь в проведении экспериментов.



а



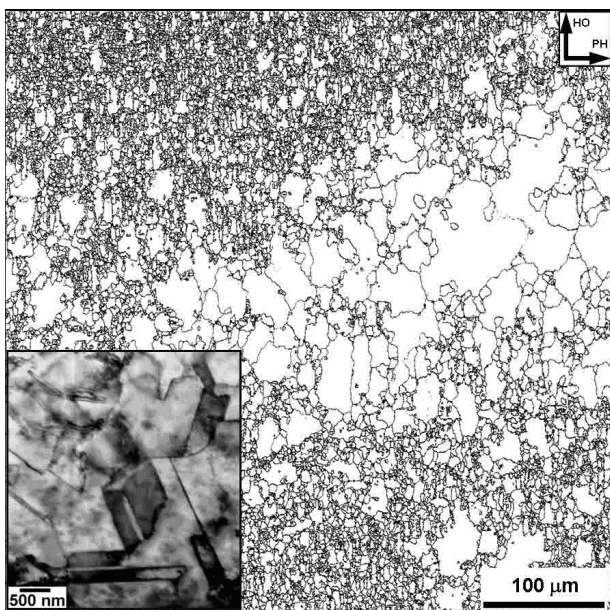
б



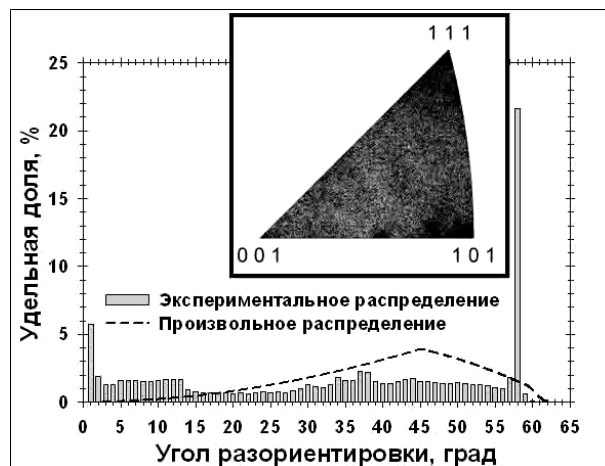
в

Рис. 1. Микроструктура в центральной части образца через 1 год после криогенной деформации: (а) EBSD-карта и ПЭМ-фотография микроструктуры (ПЭМ-фотография приведена в левом нижнем углу рисунка), (б) спектр разориентировок (распределение границ по осям разориентировки показано в правом верхнем углу рисунка), (в) обратные полюсные фигуры для направления осадки, иллюстрирующие текстуру.

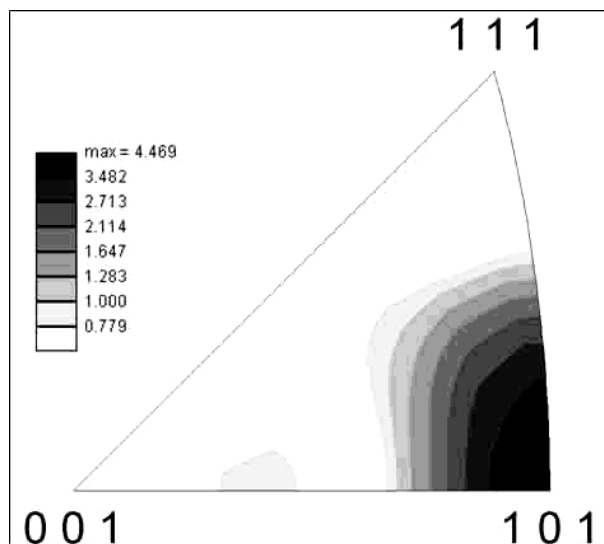
Примечание: НО и РН – направление осадки и радиальное направление соответственно.



а



б

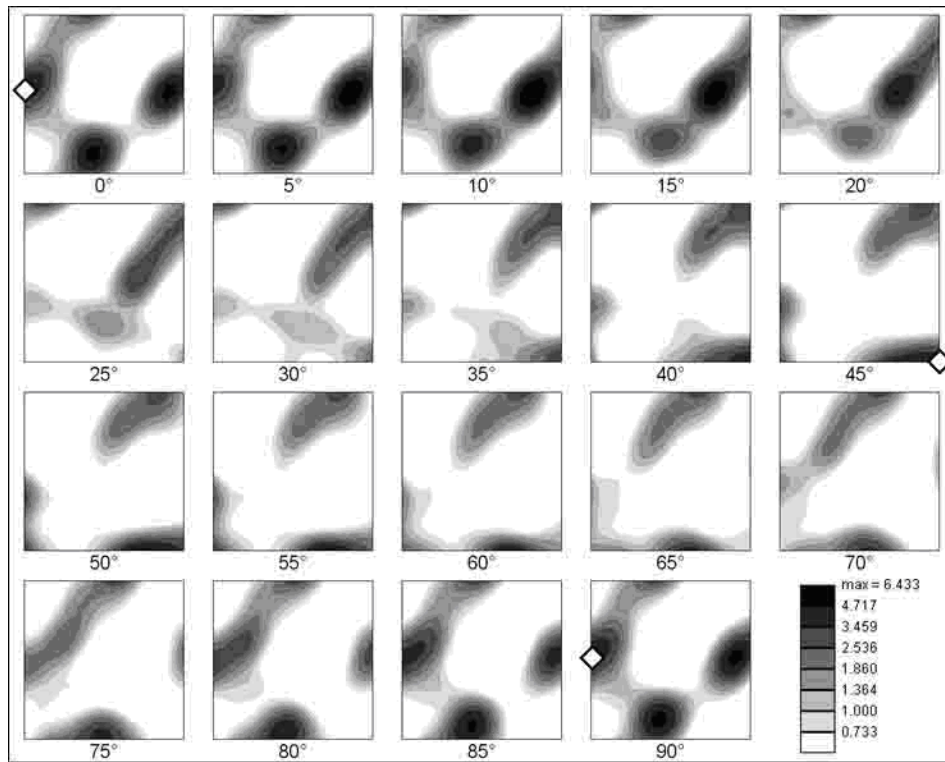


в

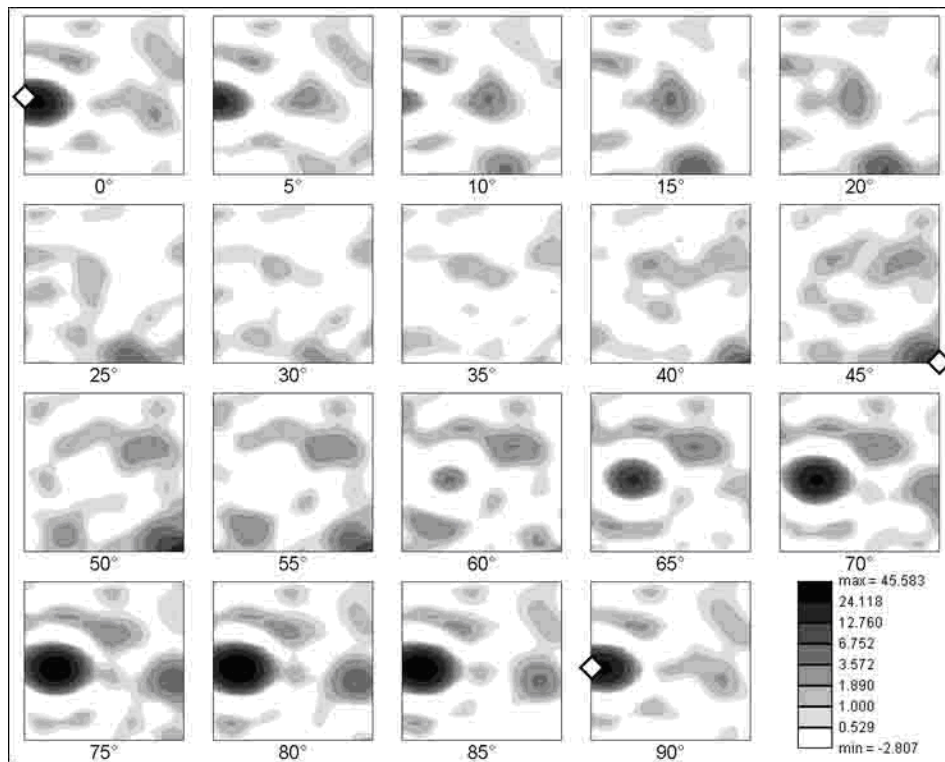
Рис. 2. Микроструктура в центральной части образца через 2 года после криогенной деформации: (а) EBSD-карта и ПЭМ-фотография микроструктуры (ПЭМ-фотография приведена в левом нижнем углу рисунка), (б) спектр разориентировок (распределение границ по осям

разориентировки показано в правом верхнем углу рисунка), (в) обратная полюсная фигура для направления осадки, иллюстрирующая текстуру.

Примечание: **НО** и **РН** – направление осадки и радиальное направление соответственно.



a



б

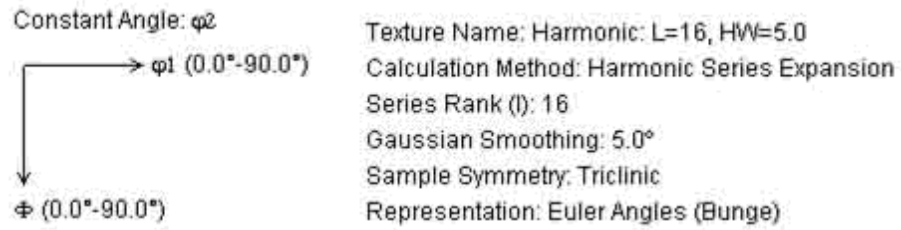
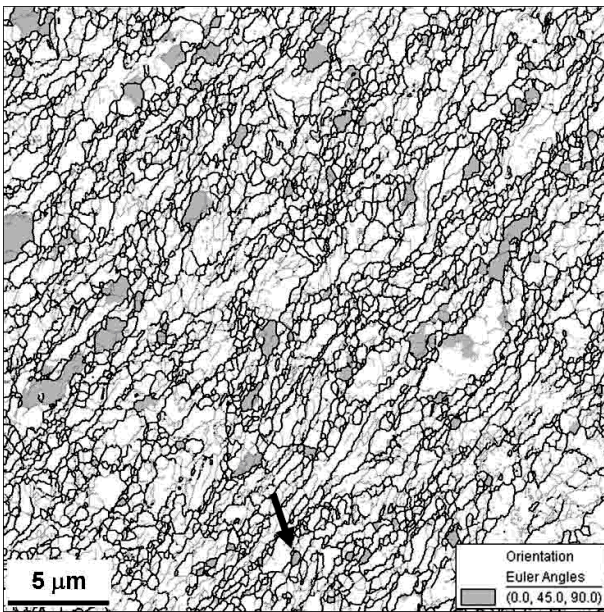
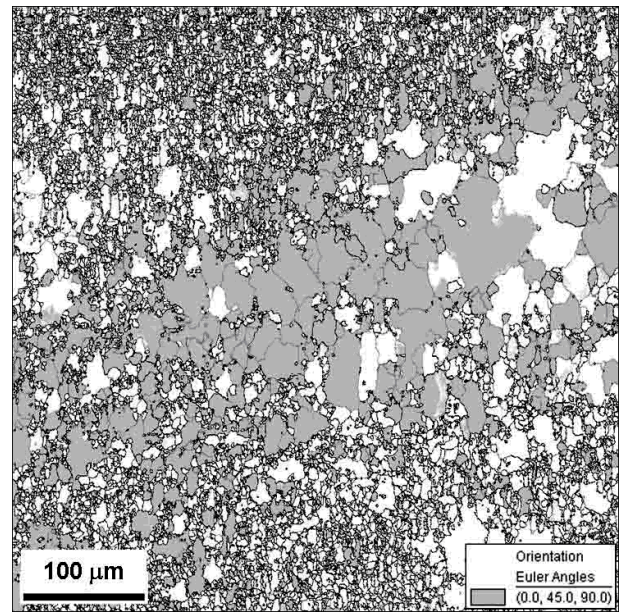


Рис. 3. Функции распределения ориентировок в центральной части образца:

(а) через 1 год после криогенной деформации, (б) через 2 года. Для сравнительных целей на ФРО обозначена (белыми ромбиками) текстура Госса $\{110\}\langle 100\rangle$.



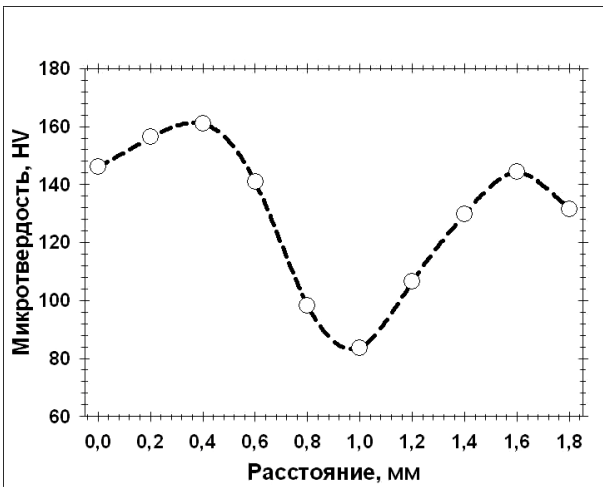
а



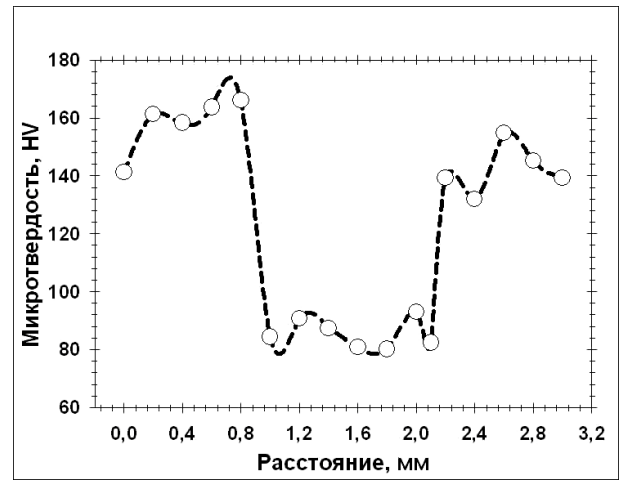
б

Рис. 4. Пространственное распределение текстуры Госса $\{110\}\langle 100\rangle$ (выделено серым цветом) в микроструктуре через 1 год после криогенной деформации (а), через 2 года (б).

Примечание: текстура Госса показана в пределах 15° отклонения от идеальной ориентировки.

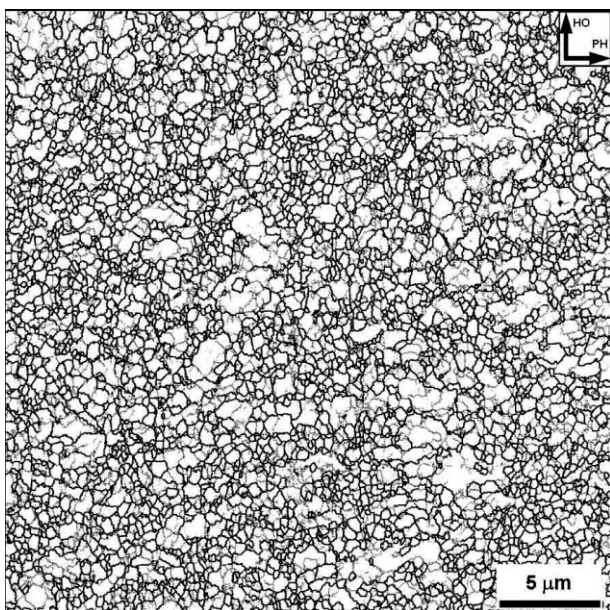


а

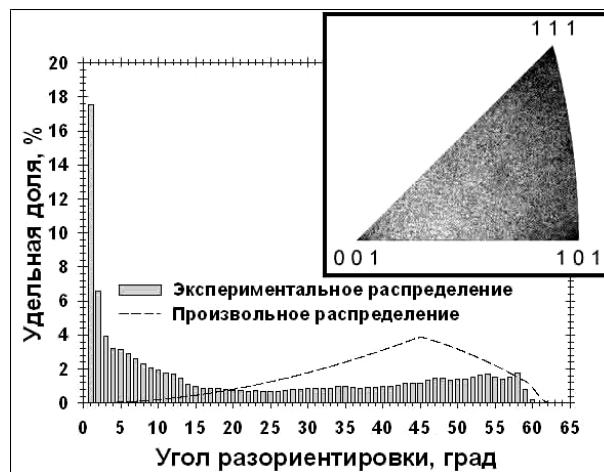


б

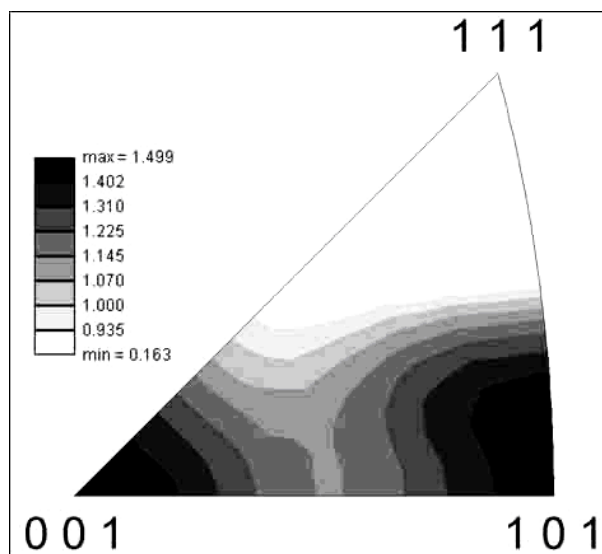
Рис. 5. Распределение микротвердости вдоль оси сжатия (а) и вдоль радиального направления (б) в образце после 2-летнего пребывания при комнатной температуре.



а



б



в

Рис. 6. Микроструктура на периферийной части образца через 2 года после криогенной деформации: (а) EBSD-карта, (б) спектр разориентировок (распределение границ по осям разориентировки показано в правом верхнем углу рисунка), (в) обратная полюсная фигура для направления осадки, иллюстрирующая текстуру.

Примечание: **НО** и **РН** – направление осадки и радиальное направление соответственно.

Таблица 1. Разветвленность системы границ/субграниц в центральной и периферийной частях образца.

Структура	Средний размер субзерен/зерен, мкм	Удельная площадь поверхности границ, мкм ⁻¹	
		МУГ	БУГ
Центр образца, 1 год на воздухе (рис. 1а)	0.3/0.6	7.97	6.66
Периферия образца, 2 года на воздухе (рис. 6а)	0.2/0.5	8.52	8.13