

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 620.186.5

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНИКОВ ОТЖИГА НА МИГРАЦИЮ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ВЫСОКОЧИСТОЙ МЕДИ

© 2024 г. Н. В. Сахаров^{а, *}, В. Н. Чувильдеев^а

^аННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2024 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование эффекта торможения границ зерен двойниками отжига в чистой меди. Предложена модель, описывающая влияние двойников отжига на миграцию границ зерен в чистых металлах. Показано, что сила торможения со стороны двойников подобна зернистой силе торможения, создаваемой некогерентными дисперсными частицами. Получено уравнение для вычисления тормозящей силы, создаваемой двойниками отжига. Показано, что ее величина обратно пропорциональна размеру двойников и прямо пропорциональна их объемной доле. Результаты моделирования сопоставлены с результатами эксперимента. Продemonстрировано хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов.

Ключевые слова: миграция границ зерен, двойники отжига, неравновесные границы зерен

DOI: 10.31857/S0015323024060045, **EDN:** WRAZRC

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно [1], что в рекристаллизованных материалах с низкой энергией дефекта упаковки часто формируются двойники отжига. До недавнего времени анализ количественных характеристик двойников отжига и двойниковых границ представлял собой весьма сложную и трудоемкую задачу. С появлением и широким распространением методики анализа картин дифракции отраженных электронов (EBSD), позволяющей точно измерять угол разориентировки границ зерен, достоверно идентифицировать двойниковые границы и измерять их протяженность, количество экспериментальных работ, посвященных исследованию двойников отжига, многократно возросло [2–23]. Анализ экспериментальных статей показывает, что число работ, посвященных изучению двойников отжига в высокочистых материалах (материалах с содержанием примесей не более 0.01%), очень мало, а в качестве количественного параметра, характеризующего двойники, чаще всего используют такую характеристику как доля протяженности двойниковых границ L (важно отметить, что при вычислении L измеряют протяженность всех наблюдаемых на шлифе двойниковых границ, не

учитывая особенности их расположения относительно границ зерен).

В то время как число экспериментальных работ, посвященных двойникам, многократно выросло, количество теоретических исследований остается незначительным [24–30]. В большей части статей представлены качественные модели, что затрудняет их верификацию [1]. Основное внимание авторов теоретических работ направлено на выявление механизмов образования двойниковых границ, вопросы, связанные с анализом влияния двойников на рост зерен, не рассмотрены.

Таким образом, вопросы влияния двойников на кинетику роста зерен, равно как и вопросы взаимодействия движущейся границы с двойниками в металлах высокой степени чистоты, с нашей точки зрения, освещены недостаточно подробно.

Настоящая работа призвана восполнить этот пробел. В статье приведены результаты экспериментального исследования роста зерен в меди высокой чистоты и представлена модель, описывающая процесс взаимодействия большеугловых границ (БУГ) общего типа с двойниками. Как будет показано далее, важным результатом исследования стал специальный алгоритм ана-

лиза EBSD-данных, разработка которого позволила провести прямое сопоставление результатов моделирования с экспериментом.

Анализ литературных источников по теме исследования показал, что экспериментальные данные, относящиеся к изучению двойников отжига в высокочистой меди, фактически отсутствуют. Обзор единственной найденной работы [2] приведен ниже. Для обеспечения полноты картины в обзор также включена статья [3], посвященная никелю высокой чистоты – металлу, поведение которого во многом аналогично меди (при близких гомологических температурах) [31]. Сравнительный анализ экспериментальных данных из указанных статей проводили с учетом ряда корректировок, введение которых необходимо для того, чтобы учесть различия материалов, обусловленные разными технологиями их деформирования. Подробный анализ работ [2] и [3] приведен в обсуждении, результаты их краткого обзора представлены ниже.

В статье [2] 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 $0.42 \cdot T_m$ (300 °C) рост зерен был незначи-

тельным (от 5 до 7 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 [3] изучали процесс рекристаллизации в никеле чистотой 99.999%. Экспериментальные образцы деформировали прокаткой. Деформированные образцы отжигали в течение 1 ч 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, выполненных в [2] и [3], представлено в виде графиков на рис. 1. Температурные зависимости доли двойниковых границ и среднего размера зерен обозначены сплошными и пунктирными линиями.

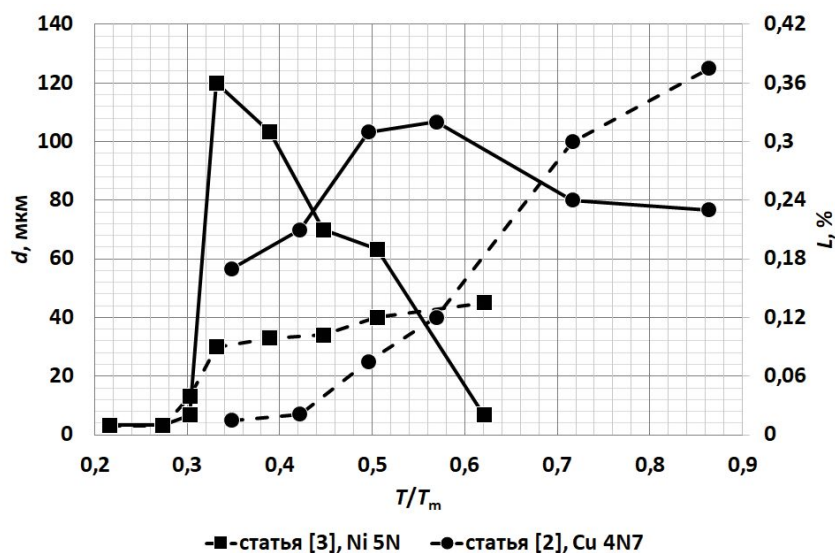


Рис. 1. Результаты структурных исследований, выполненных авторами [2] и [3]. Доля границ L показана сплошными линиями, средний размер зерен d – штриховыми.

Анализ графиков позволяет выявить следующие закономерности, относящиеся к кинетике роста зерен и влиянию двойников на нее:

- отжиг меди и никеля при температурах 0,57 и $0.33 \cdot T_m$ соответственно приводит к формированию микроstructures с высокой долей двойниковых границ, составляющей приблизительно 30% от общей протяженности БУГ;

- отжиг 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 $0.33 \cdot T_m$ (для меди и никеля соответственно) сопровождается интенсивным снижением доли двойниковых границ.

Статья состоит из трех частей. В первой приведены результаты экспериментального исследования роста зерен в меди чистотой 99.995% (4N5) и 99.99% (4N). Во второй части описана модель влияния двойников отжига на рост зерен. В третьей части представлены результаты анализа экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и в статье [2]; проведено их сопоставление с результатами моделирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВОЙНИКОВ НА РОСТ ЗЕРЕН

Объекты и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выступали образцы, вырезанные из деформированных дисков меди чистотой 99.995% (4N5) и 99.99% (4N). Деформацию дисков осуществляли методом сферодвижной штамповки при комнатной температуре; степень деформации дисков была одинакова и составляла 70%. Образцы вырезали из “полосы”, проходящей через диаметр дисковой заготовки. Отжиг образцов проводили при температурах, превышающих температуру окончания первичной рекристаллизации (220 и 240°C для меди 4N5 и 4N соответственно). Максимальная температура отжига составляла 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 дифракции отраженных электронов с помощью микроскопа Tescan Vega 2, оснащенного EBSD-детектором Nordlys 2. Пробоподготовку образцов осуществляли методом электролитической полировки в спиртовом растворе ортофосфорной кислоты. На шлифах, отожженных при температурах менее 600°C, исследовали участки

размером 300×200 мкм, шаг сканирования составлял 0.5 мкм. На образцах, отожженных при 600 и 700°C, анализировали участки разных размеров шириной от 0.3 до 1 мм и длиной от 1 до 3.2 мм; шаг сканирования составлял 1 мкм.

Полученные карты анализировали с применением пакета программ MTEX [32] версии 5.8.1. После импорта EBSD-данных проводили реконструкцию зеренной структуры, полагая зернами области, разориентированные на углы более 15°. К специальным (двойниковым) границам относили границы с углом разориентировки, равным $60^\circ \pm 5^\circ$. Области, разделенные двойниковыми границами, объединяли в одно зерно. Средний размер зерен d вычисляли из гистограмм распределения зерен по размерам, используя следующую формулу:

$$d = \sum_{i=1}^n d_i \cdot f_i,$$

где d_i – середина i -ого интервала на гистограмме распределения зерен по размерам, f_i – объемная доля зерен, принадлежащих данному интервалу. Гистограммы распределения представлены в приложении 1. Для анализа характеристик двойников был разработан специальный алгоритм, позволяющий определить объемную долю и среднюю длину двойников, примыкающих к границам зерен.

Описание результатов эксперимента

В приложении 2 приведены типичные EBSD-карты исследованных образцов. Графики температурных зависимостей среднего размера зерен d , объемной доли f_{tw} и длины l_{tw} двойников, примыкающих к границам зерен, представлены на рис. 2 и рис. 3. На графиках можно выделить две стадии эволюции микроstructures. 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, показывает, что в образцах, отожженных при температуре ниже 500°C, формируется однородная зеренная микроstructure. Отжиг при более высоких температурах приводит к формированию в меди неоднородной микроstructures, содержащей области крупнозернистого материала. Изображения типичных микроstructures, соответствующих разным стадиям роста зерен, представлены в приложении 2.

Как видно на рис. 2, на температурных зависимостях доли двойников наблюдаются две ста-

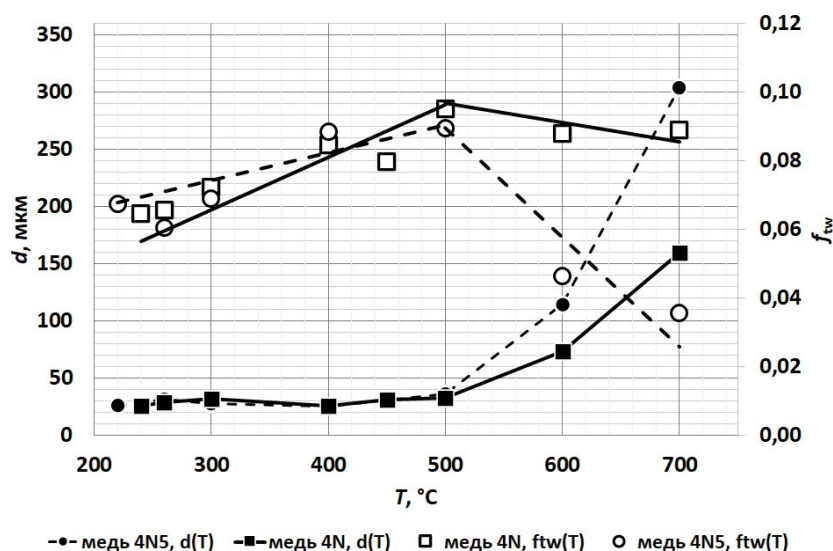


Рис. 2. Температурные зависимости среднего размера зерен и доли двойников в меди 4N и 4N5.

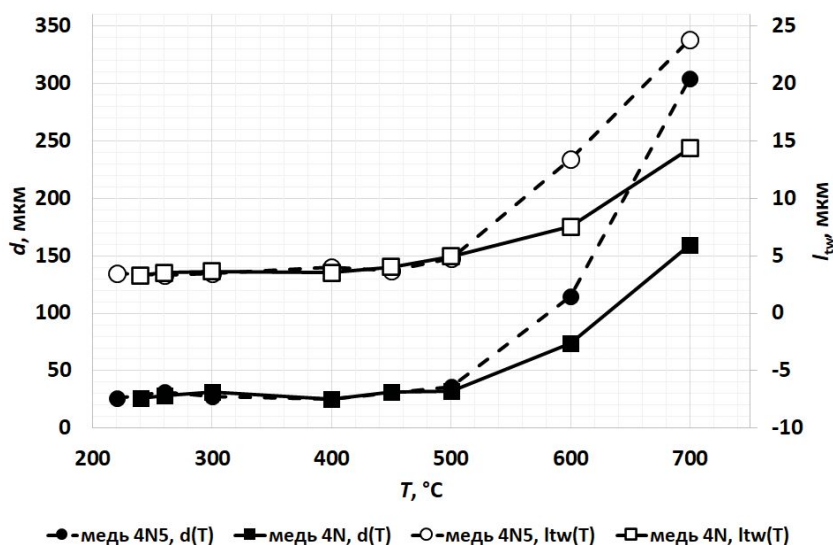


Рис. 3. Температурные зависимости среднего размера зерен и средней длины двойников в меди 4N и 4N5.

дии: при $T \leq 500^\circ\text{C}$ 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 средней длины l_{tw} двойников, представленные на рис. 3, также двухстадийные: плато при $T \leq 500^\circ\text{C}$ сменяется ростом при температурах 600 и 700°C .

Во всех материалах падение доли двойников и увеличение их длины 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 раз-

мером двойниковых фрагментов, наблюдаемых в материалах, которые отожжены при температуре 500°C и ниже (см. рис. 4).

Анализ экспериментальных результатов

В большинстве случаев экспериментальные зависимости среднего размера зерен от температуры и времени отжига описываются степенной зависимостью вида:

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

где γ_b — энергия границ зерен, а M_b — коэффициент подвижности, который вычисляется по фор-

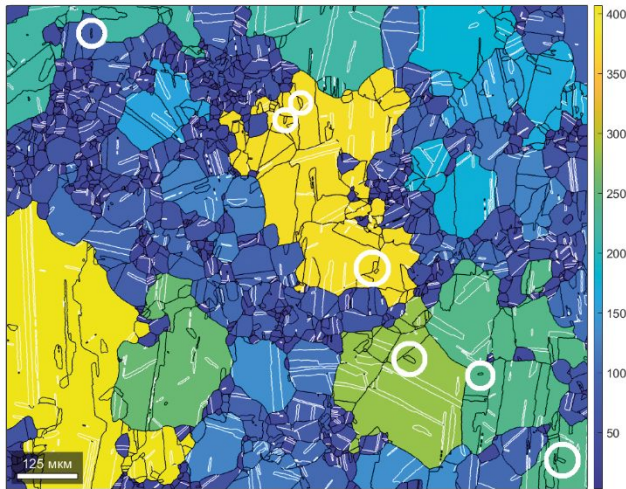


Рис. 4. EBSD-карта образца меди 4N, отожженного при 700°C. Белые линии — границы двойников, черные — БУГ. Обведены БУГ, оставшиеся внутри крупных зерен по окончании интенсивной миграции границ зерен. Цвета зерен соответствуют их размеру. Шкала с цветовой кодировкой размера зерен приведена справа, размеры указаны в микрометрах.

муле (расшифровка обозначений величин и их численные значения указаны в приложении 3):

$$M_b = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \exp(-Q_b / kT)}{kT}. \quad (2)$$

В случае классической собирательной рекристаллизации $N = 2$.

Выражение (1) может быть приведено к следующему виду:

$$\left(\frac{d}{d_0}\right)^N - 1 = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \exp(-Q_b / kT)}{kT} \cdot \frac{\gamma_b t}{d_0^N}. \quad (3)$$

Логарифмирование левой и правой части уравнения (3) и построение зависимости вида $\ln(d/d_0) - T_m/T$ позволяет определить величину Q_b/N из экспериментальных зависимостей $d(T)$ (при $d/d_0 \gg 1$):

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

где C — численный параметр. На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости $\ln(d/d_0) - T_m/T$, полученные в настоящей работе.

На графиках, представленных на рис. 5, четко проявляются две стадии эволюции микроструктуры, описанные выше. Значения Q_b/N , относящиеся ко второй стадии эволюции структуры (при $T \geq 500^\circ\text{C}$, $T/T_m \leq 1.76$), 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 $\approx 10 \cdot kT_m$ [33], можно сделать вывод, что экспериментальные значения N , относящиеся ко второй стадии роста зерен, близки к двум.

Значения Q_b/N , относящиеся к начальной стадии эволюции структуры, составили 0.14 и 0.16 kT_m для меди 4N и 4N5 соответственно. Результаты вычисления значений N , характери-

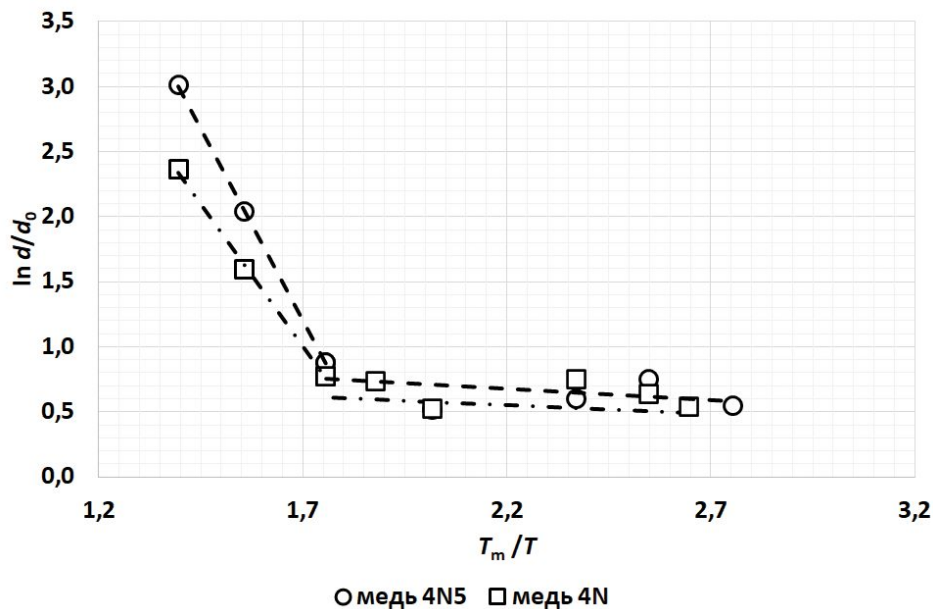


Рис. 5. Экспериментальные зависимости $\ln d - (T_m/T)$, для меди 4N5 и 4N. Линейные аппроксиманты зависимостей показаны штриховой и штрихпунктирной линиями.

зующих начальную стадию эволюции микроstructures, дают значения $N > 10$, не имеющие физического смысла. Это позволяет сделать вывод, 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, образуя “стопоры” 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 “замедляет” атомы примесей. В этом случае локальная концентрация атомов в границах C_b может быть оценена по формуле:

$$C_b = \frac{C_v}{K_c},$$

где C_v — объемная концентрация примесей, K_c — коэффициент распределения примеси. В статье [34] было показано, что в материалах, исследованных в настоящей работе, объемные концентрации C_v основных примесей ниже их предела растворимости в меди. Вычисления C_b , выполненные в той же работе, показали, что и в области границ зерен пересыщение, необходимое для выделения частиц, не наблюдается.

Влияние примесей на коэффициент зернограницной диффузии в чистой меди было также проанализировано в [34]. Результаты расчетов показали, что в меди чистотой 4N и 4N5 энергия активации первичной рекристаллизации составила $\approx 7 \cdot kT_m$. При указанном значении энергии активации рекристаллизации и в случае роста зерен по квадратичному закону (см. формулу (1)) средний размер зерен в образцах, отожженных при 500°C , должен составлять ≈ 100 мкм. Как видно на рис. 2, 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 γ_b . К сожалению, экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, чрезвычайно скудны. В [35] приводятся результаты измерений γ_b в чистой меди и сплавах Cu–20%Al, Cu–8%Sn, Cu–35%Zn и Cu–8%Sb. Измеренные значения составят 550, 550, 520, 495 и 450 эрг/см² соответственно. Максимальное снижение γ_b было обнаружено в сплаве, легированном сурьмой, его величина составила примерно 20% от значения γ_b чистой меди. Если допустить, что снижение γ_b , обусловленное влиянием примесей, сопоставимо со снижением, наблюдаемым в сплавах при их легировании, и учесть квадратичную зависимость $d(\gamma_b)$ в уравнении (1), то снижение γ_b в 1.2 раза могло бы привести к снижению d не более, чем на 10% (в 1,1 раза) по сравнению с величиной, вычисленной по уравнению (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:

$$\frac{\partial}{\partial t} d = M_b \cdot \frac{\gamma_b}{d}. \quad (5)$$

В случае наличия тормозящей силы уравнение (5) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t} d = M_b \cdot \left(\frac{\gamma_b}{d} - F_{\text{торм}} \right). \quad (6)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\gamma_b d}{F_{\text{торм}}} + \frac{\gamma_b^2}{F_{\text{торм}}^2} \cdot \ln \left(\frac{b^2}{kT_m} \cdot (\gamma_b - d \cdot F_{\text{торм}}) \right) - \\ & - \frac{\gamma_b d_0}{F_{\text{торм}}} + \frac{\gamma_b^2}{F_{\text{торм}}^2} \cdot \ln \left(\frac{b^2}{kT_m} \cdot (\gamma_b - d_0 \cdot F_{\text{торм}}) \right) = \\ & = D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \frac{\gamma_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \cdot t \cdot \exp \left(-\frac{Q_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \right). \quad (7) \end{aligned}$$

Для вычисления экспериментальных значений силы торможения $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ в уравнение (7) следует подставить 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 значение энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен $Q_b^* = 7.0 \cdot kT_m$. Использование значения Q_b^* , соответствующего энергии активации диффузии по неравновесным границам, основывается на результатах расчетов, в соответствии с которыми отжиг образцов при $T < 500^\circ\text{C}$ и времени отжига, равном экспериментальному, не позволяет существенно снизить плотность зернограницных дефектов, внесенных в материал на стадии холодной деформации и обуславливающих неравновесное состояние его границ [34]. Результаты вычисления силы торможения представлены в табл. 1.

Из табл.1 видно, что значения силы торможения границ, относящиеся к образцам, которые отожжены при $T \leq 500^\circ\text{C}$, 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 γ_b/d_0). При температурах отжига 600 и 700°C сила торможения со стороны двойников существенно снижается: максимальное значение $F_{\text{торм}}$ составляет $0.21 \cdot \gamma_b/d_0$ и $0.26 \cdot \gamma_b/d_0$ для материала чистотой 4N5 и 4N. Значения температур, соответствующие пониженным величинам тормозящей силы, совпадают с температурами интенсивного роста зерен. При этом, как видно из рис. 4, вну-

три крупных зерен, формирующихся при температурах отжига 600 и 700°C , наблюдаются мелкие. Размер этих мелких зерен близок к размеру двойников, сформированных в материале после завершения первичной рекристаллизации.

Далее перейдем к описанию теоретической модели взаимодействия движущейся границы с двойником.

МОДЕЛЬ ТОРМОЖЕНИЯ ГРАНИЦ ДВОЙНИКАМИ

Рассмотрим движение границы между зернами 1 и 2, одно из которых содержит двойник (см. рис. 6). Значение угла разориентировки двойниковой границы в зерне 2 (граница обозначена сплошной тонкой красной линией) строго фиксировано и составляет 60° . При перемещении границы из области зерна 1, не содержащей двойник, в область зерна 2 с двойником (на рис. 6 – слева направо) атомы, образующие новое зерно, будут изменять свое положение таким образом, чтобы их положение соответствовало кристаллографической ориентировке растущего зерна 1. При этом, 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 большеугольная граница общего типа (участок, на котором должна образоваться новая граница, обозначен красной пунктирной линией). Это означает, что в процессе роста нового зерна (или, иначе, при прохождении границы “через” двойник) необходимо создавать новую границу зерен с удельной (на единицу площади) энергией γ , и необходимая для этого удельная энергия равна разности энергии БУГ и энергии двойниковой границы:

$$\gamma = \gamma_b - \gamma_{\text{tw}}. \quad (8)$$

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

$$E = 2 \cdot \alpha \cdot \gamma \cdot S, \quad (9)$$

где S – площадь новой поверхности, α – 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 $\alpha \cdot l_{\text{tw}}^2$. Для того, чтобы перейти к силе F , действующей на границу со стороны одного

Таблица 1. Экспериментальные значения силы торможения границ $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ в единицах γ_b/d_0

$T, ^\circ\text{C}$	4N5	4N
220	0.73	–
240	–	0.53
260	0.62	0.56
300	0.87	0.59
400	0.95	0.75
500	0.66	0.58
600	0.21	0.26
700	0.08	0.12

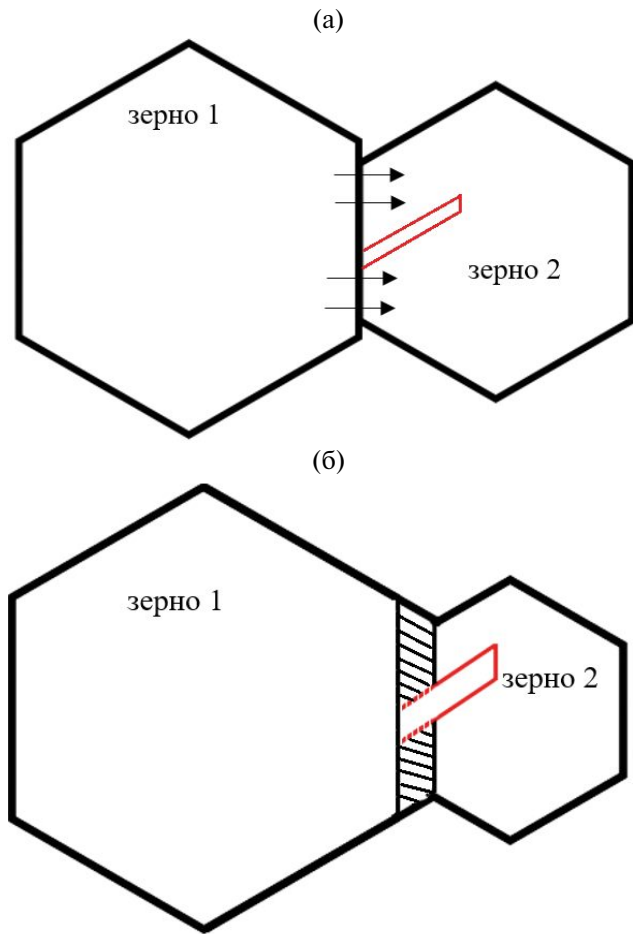


Рис. 6. К описанию механизма взаимодействия движущейся границы с двойником. Исходное состояние (а) и момент начала движения границы (б). Направление движения границы указано стрелками. На рис. (б) штриховкой обозначена область зерна 2, в которой происходит перестройка атомной структуры. Область зерна 1, в которой необходимо создавать новую поверхность, обозначена на рис. (б) красными пунктирными линиями (online).

двойника, подставим формулу (8) в (9) и поделим полученное выражение на l_{tw} :

$$F_i = 2 \cdot \alpha \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot l_{tw}. \quad (10)$$

Для определения силы торможения, действующей со стороны ансамбля двойников, необходимо умножить (10) на величину Z , равную количеству двойников на единицу площади границы. Значение Z определяется из очевидного выражения:

$$Z = \frac{f_{tw}}{l_{tw}^2}, \quad (11)$$

где f_{tw} — объемная доля двойников. Умножив (10) на (11), получим итоговую формулу для вычисления силы торможения границы двойниками:

$$F_{\text{двойн}} = 2 \cdot \alpha \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot \frac{f_{tw}}{l_{tw}}. \quad (12)$$

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментом преобразуем формулу (12). Коэффициент α примем, равным единице (длина двойника в плоскости рис. 6 равна его размеру в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка). Полагая величину γ_{tw} равной $0.2 \cdot \gamma_b$ [36], после умножения на d_0 числителя и знаменателя дроби в правой части уравнения (12), получим следующее выражение для вычисления теоретического значения силы торможения:

$$F_{\text{торм}}^{\text{теор}} = 1.6 \cdot \frac{\gamma_b}{d_0} \cdot \frac{d_0 \cdot f_{tw}}{l_{tw}}. \quad (13)$$

В табл. 2 представлены экспериментальные значения объемной доли двойников, их средней длины, а также значения $F_{\text{торм}}^{\text{теор}}$, вычисленные по формуле (13). В той же таблице представлены результаты вычисления экспериментальной величины силы торможения $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ из уравнения (7).

Результаты сравнения теоретических и экспериментальных значений силы торможения (см. крайний правый столбец таблицы) показывают, что в материалах, отожженных при $T \leq 500^\circ\text{C}$, отличие величин $F_{\text{торм}}^{\text{теор}}$ и $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ не превышает $0.1 \cdot \gamma_b / d_0$.

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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение кинетики эволюции микроструктуры в меди 4N и 4N5 показывает, что в материале чистотой 99.995% наблюдается более существенное снижение доли двойников при высоких температурах отжига, чем в меди чистотой 99.99%. Анализ графиков $d(T)$, представленных на рис. 2, показывает, что снижение f_{tw} коррелирует с увеличением среднего размера зерен при $T > 500^\circ\text{C}$. 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

Таблица 2. Экспериментальные значения средней длины и объемной доли двойников, экспериментальные и теоретические значения силы торможения границ

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$l_{\text{tw}}, \text{мкм}$	f_{tw}	$F_{\text{торм}}^{\text{теор}},$ ед. γ_b/d_0	$F_{\text{торм}}^{\text{эксп}},$ ед. γ_b/d_0	$ F_{\text{торм}}^{\text{теор}} - F_{\text{торм}}^{\text{эксп}} ,$ ед. γ_b/d_0
4N5	220	3.5	0.07	0.77	0.73	0.04
	260	3.3	0.06	0.70	0.62	0.08
	300	3.5	0.07	0.77	0.87	0.10
	400	3.7	0.09	0.93	0.95	0.02
	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
4N	240	3.3	0.06	0.55	0.53	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
	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

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 общего типа.

Далее сравним полученные результаты с экспериментальными результатами из работы [2]. Прямое сопоставление наших экспериментальных данных со значениями, приведенными в статье [2], затруднено из-за различия параметров, использованных для характеристики двойников. В работе [2] 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 длину l_{tw} двойников, примыкающих к границам зерен и оказывающих непосредственное влияние на их миграцию.

Для оценки объемной доли двойников f_{tw} в работе [2] 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 [2]. Эти величины представлены в табл. 3.

Характерную длину l_{tw} двойников определяли следующим образом. Для образцов, отожженных при 700 и 900°C, среднюю длину двойников l_{tw} вычисляли путем ручной обработки EBSD-

карт, приведенных в статье [2]. 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 (13). Результаты вычислений, а также значения l_{tw} и f_{tw} , полученные из статьи [2] путем анализа экспериментальных данных (с учетом указанных выше предположений), приведены в табл. 3. В ней же представлены значения, полученные в нашем эксперименте.

Сравнение экспериментальных значений, приведенных в таблице, показывает, что в работе [2] и в нашем эксперименте наблюдаются качественно схожие температурные зависимости $F_{\text{торм}}(T)$: высокие значения силы торможения при температурах до 500°C сменяются низкими при более высоких температурах отжига. Низкие значения $F_{\text{торм}}$ соответствуют стадиям интенсивного роста зерен.

Рассмотрим далее вопрос о причинах снижения силы торможения границ при $T > 500^\circ\text{C}$. Анализ формулы (13) показывает, что величина $F_{\text{торм}}$ прямо пропорциональна объемной доле двойников и обратно пропорциональна их длине. Это означает, что рост размеров двойников, происходящий при отжиге, приводит к сниже-

Таблица 3. Значения объемной доли двойников f_{tw} , их средней длины l_{tw} и силы торможения

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$l_{tw}, \text{мкм}$	f_{tw}	$F_{\text{торм}}^{\text{эксп}},$ в ед. γ_b/d_0
Медь 4N7 ([2])	300	1	0.03	0.32
	400	1	0.04	0.48
	500	1	0.05	0.49
	700	84	0.03	0.004
	900	106	0.03	0.003
Медь 4N5	220	3.5	0.07	0.77
	260	3.3	0.06	0.70
	300	3.5	0.07	0.77
	400	3.7	0.09	0.93
	500	4.8	0.09	0.72
	600	13.4	0.05	0.14
	700	23.9	0.04	0.06
Медь 4N	240	3.3	0.06	0.55
	260	3.5	0.07	0.61
	300	3.7	0.07	0.58
	400	3.6	0.08	0.68
	450	4.0	0.08	0.61
	500	5.0	0.10	0.61
	600	7.6	0.09	0.36
	700	14.4	0.09	0.19

нию силы торможения. При достижении критического размера двойник перестает быть стопором для границы, что позволяет ей мигрировать.

Температурные зависимости средней длины двойников l_{tw} , представленные на рис. 3, 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 $F_{\text{торм}}(f_{tw})$ величина тормозящей силы снижается очень интенсивно после начала движения границ. Это происходит вследствие быстрого уменьшения объемной доли двойников, обусловленного “превращением” двойниковых границ в БУГ общего типа при прохождении через двойник движущейся границы.

Анализ данных, представленных в табл. 3, 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 [2] величина $F_{\text{торм}}$ снижается еще больше (приблизительно в десять раз).

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

ВЫВОДЫ

В работе предложена новая модель торможения движущихся границ зерен двойниками отжига в чистых металлах. Показано, что сила торможения со стороны двойников обусловлена необходимостью затрат энергии при создании новой большеугловой границы вместо двойниковой. При этом после прохождения двойников движущейся границей сила торможения границ зерен существенно уменьшается из-за снижения доли двойниковых границ, которые превращаются в обычные БУГ. Показано, что результаты расчетов, выполненных в рамках предложенной модели, согласуются с экспериментальными данными, полученными при изучении меди высокой чистоты.

Работа выполнена в рамках гранта № Н-498-99_2021-2023 (№ 075-15-2021-1332) Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” Минобрнауки России и гранта № 075-03-2023-096 (FSWR-2023-0037) Минобрнауки России.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rollett A., Rohrer G., Humphreys J. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Elsevier, 2017. 734 p.

2. Wang S., Song H., Chen Y., Zhang S., Li H. Evolution of annealing twins and recrystallization texture in thin-walled copper tube during heat treatment // *Acta Metall. Sinica (English Letters)*. 2020. V. 33. P. 1618–1626.
3. Chen X.P., Li L.F., Sun H.F., Wang L.X., Liu Q. Studies on the evolution of annealing twins during recrystallization and grain growth in highly rolled pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V. 622. P. 108–113.
4. Horton D., Thomson C.B., Randle V. Aspects of twinning and grain growth in high purity and commercially pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. V. 203. P. 408–414.
5. Randle V., Rios P.R., Hu Y. Grain growth and twinning in nickel // *Scripta Mater.* 2008. V. 58. P. 130–133.
6. Jin Y., Lin B., Rollett A.D., Rohrer G.S., Bernacki M., Bozzolo N. Thermo-mechanical factors influencing annealing twin development in nickel during recrystallization // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. P. 5191–5203.
7. Yang J., Luo J., Li X., Li M. Evolution mechanisms of recrystallized grains and twins during isothermal compression and subsequent solution treatment of GH4586 superalloy // *J. Alloys Compounds*. 2021. V. 850. P. 156732.
8. Mandal S., Bhaduri A.K., Sarma V. Studies on twinning and grain boundary character distribution during anomalous grain growth in a Ti-modified austenitic stainless steel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 515. P. 134–140.
9. Chen X., Lin Y., Wu F. EBSD study of grain growth behavior and annealing twin evolution after full recrystallization in a nickel-based superalloy // *J. Alloys Compounds*. 2017. V. 724. P. 198–207.
10. Li Z., Zhang L., Sun N., Sun Y., Shan A. Effects of prior deformation and annealing process on microstructure and annealing twin density in a nickel based alloy // *Mater. Character.* 2014. V. 95. P. 299–306.
11. Cui C.Y., Gu Y.F., Yuan Y., Osada T., Harada H. Enhanced mechanical properties in a new Ni–Co base superalloy by controlling microstructures // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 5465–5469.
12. Gao Y., Ding Y., Chen J., Xu J., Ma Y., Wang X. Effect of twin boundaries on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 767. P. 138361.
13. Qian M., Lippold J.C. The effect of annealing twin-generated special grain boundaries on HAZ liquation cracking of nickel-base superalloys // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 3351–3361.
14. Bober D., Lind J., Mulay R., Rupert T., Kumar M. The formation and characterization of large twin related domains // *Acta Mater.* 2017. V. 129. P. 500–509.
15. Wang W., Brisset F., Helbert A.L., Solas D., Drouelle I., Mathon M.H., Baudin T. Influence of stored energy on twin formation during primary recrystallization // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 589. P. 112–118.
16. Baudin T., Etter A.L., Penelle R. Annealing twin formation and recrystallization study of cold-drawn copper wires from EBSD measurements // *Mater. Character.* 2007. V. 58. P. 947–952.
17. McCarley J., Tin S. Understanding the effects of recrystallization and strain induced boundary migration on $\Sigma 3$ twin boundary formation in Ni-base superalloys during iterative sub-solvus annealing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 740–741. P. 427–438.
18. Ebrahimi G.R., Momeni A., Ezatpour H.R., Jahazi M., Bocher P. Dynamic recrystallization in Monel400 Ni–Cu alloy: Mechanism and role of twinning // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 744. P. 376–385.
19. Jin Y., Lin B., Bernacki M., Rohrer G.S., Rollett A.D., Bozzolo N. Annealing twin development during recrystallization and grain growth in pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 597. P. 295–303.
20. Sharma N., Shekhar S. New insights into the evolution of twin boundaries during recrystallization and grain growth of low-SFE FCC alloys // *Mater. Character.* 2020. V. 159. 110015.
21. Du Z., Liu X., Gui J., Ke Y., Zhang L. Influence of MnS inclusions on dynamic recrystallization and annealing twins formation during thermal deformation // *J. Mater. Research Technol.* 2022. V. 16. P. 1371–1387.
22. Pande C., Imam M. Grain growth and twin formation in boron-doped nickel polycrystals // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 512. P. 82–86.
23. Wang L.X., Chen X.P., Chen D., Sun H.F., Liu Q. Effect of preferential orientation on the annealing twins during the low temperature treatment in nickel // *Materials Science and Engineering A*. 2016. V. 676. P. 48–55.
24. Fullman R.L., Fisher J.C. Formation of annealing twins during grain growth // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22. P. 1350–1355.
25. Gleiter H. The formation of annealing twins // *Acta Metal.* 1969. V. 17. P. 1421–1428.
26. Meyers M.A., Murr L.E. A model for the formation of annealing twins in fcc metals and alloys // *Acta Metal.* 1978. V. 26. P. 951–962.
27. Huber J., Hatherly M. Nucleation of recrystallized grains in heavily cold-worked α -brass // *Metal Sci.* 1979. V. 13. P. 665–669.
28. Grovenor C.R.M., Smith D.A., Goringe M.J. Nucleation and migration of high angle grain boundaries in bilayer foils. I: Nucleation // *Thin Solid Films*. 1980. V. 74. P. 257–267.
29. Mahajan S., Pande C.S., Imam M.A., Rath B.B. Formation of annealing twins in fcc. crystals // *Acta Mater.* 1997. V. 45. P. 2633–2638.
30. Cahoon J.R., Li Q., Richards N.L. Microstructural and processing factors influencing the formation of annealing twins // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 526. P. 56–61.
31. Грязнов М.Ю., Сысоев А.Н., Чувильдеев В.Н. Внутреннее трение в микрокристаллических металлах. Часть 1. Экспериментальные исследования микрокристаллических меди и никеля // *Материаловедение*. 1999. № 5. С. 107–116.
32. Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H. Texture Analysis with MTEX – Free and Open Source Software Toolbox // *Solid State Phenomena*. 2010. V. 160. P. 63–68.

33. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
34. Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах // ФММ. 2022. Т. 123. № 8. С. 851–858.
35. Taylor J.W. An evaluation of interface energies in metallic systems // J. Institute of Metals. 1957–1958. V. 86. P. 456–463.
36. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
37. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 445 с.

EFFECT OF ANNEALING TWINS ON GRAIN BOUNDARY MIGRATION IN HIGH-PURITY COPPER

N. V. Sakharov^{1, *} and V. N. Chuvil'deev¹

¹Lobachevskii Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru

The effect of grain boundary retardation by annealing twins in pure copper has been experimentally and theoretically investigated. A model that describes the influence of annealing twins on the migration of grain boundaries in pure metals has been proposed. The retarding force from the twins has been demonstrated to be analogous to the Zener retarding force created by incoherent fine particles. An equation has been derived to calculate the retarding force induced by annealing twins. The force has been demonstrated to be inversely proportional to the size of the twins and directly proportional to their volume fraction. The simulation results have been compared with the experimental results. A satisfactory correlation between the theoretical and experimental results has been achieved.

Keywords: grain boundary migration, annealing twins, nonequilibrium grain boundaries