

УДК 621.039:669.018.45

ОСОБЕННОСТИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

В.Е. Семенов, Д.В. Лысан, Т.А. Коваленко

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Институт высоких технологий

61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31

E-mail: darinadash@rambler.ru

Поступила в редакцию 4 марта 2011 г.

Изучена кинетика рекристаллизации меди высокой степени чистоты, легированной микропримесями. Образцы подвергались холодной пластической деформации с последующим контролируемым отжигом. Определены текстура образцов, механизм формирования микроструктуры, энергия активации процесса рекристаллизации. Проведен анализ влияния серы на собирательную рекристаллизацию и энергию активации. Оценено влияние границ зерен на температуру выхода меди из состояния аномальной пластичности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: медь, текстура, миграция зерен, рекристаллизация, микропримеси, дислокации.

PECULIARITIES RECRYSTALLIZATION COPPER OF HIGH PURITY

V.E. Semenenko, D.V. Lysan, T.O. Kovalenko

Kharkov Karazin National University, High Technology Institute

31 Kurchatov St., 61108 Kharkov, Ukraine

The kinetics of recrystallization of high purity copper doped trace. Samples were subjected to cold plastic deformation with subsequent controlled annealing. Define the texture of the samples, the mechanism of microstructure formation and the activation energy of recrystallization. The analysis of influence of sulfur on collective recrystallization is carried out. The interrelation collective recrystallization and activation energy is established. The results obtained allow us to estimate the influence of grain boundaries on the temperature of the output of copper from a state of abnormal plasticity.

KEY WORDS: copper, texture, migration of grains, recrystallization, microimpurity, dislocations.

ОСОБЛИВОСТІ РЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ МІДІ ВИСОКОГО СТУПЕНЯ ЧИСТОТИ

В.Є. Семенов, Д.В. Лысан, Т.О. Коваленко

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Інститут високих технологій

61108, г. Харків, пр. Курчатова, 31

Вивчено кінетику рекристалізації міді високого ступеня чистоти, легованої мікродомішками. Зразки піддавалися холодній пластичній деформації з подальшим контрольованим відпалом. Визначені текстура зразків, механізм формування микроструктури, енергія активації процесу рекристалізації. Проведено аналіз впливу сірки на збиральну рекристалізацію та енергію активації. Оцінено вплив меж зерен на температуру виходу міді зі стану аномальної пластичності.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: мідь, текстура, міграція зерен, рекристалізація, мікродомішки, дислокації.

Медь и твердые растворы на ее основе используются в качестве конструкционных коррозионностойких, тепло- и электропроводящих материалов [1-3]. В малолегированных сплавах суммарное содержание легирующих примесей не превышает 2-3%, а иногда и десятых долей процента. Для повышения прочности меди наиболее эффективно легирование хромом, железом, никелем, титаном, которые заметно снижают электропроводность. В процессе рафинирования меди различными методами наиболее трудноудаляемыми примесями являются сера и железо, понижающие электропроводность. При концентрации серы $\approx 0,2\%$ электропроводность меди уменьшается до $\approx 60\%$, аналогичные добавки железа — до $\approx 50\%$. В малолегированных твердых растворах на основе меди повышение физико-механических свойств достигается путем термомеханической обработки (ТМО) — холодной пластической деформацией и отжигом. Недостаточная степень чистоты меди не позволяла изучать влияние малых (0,001 %) концентраций примесей на структурные изменения, оказывающих существенное воздействие на ее физико-механические характеристики [4-7].

Проведенные в настоящее время исследования скорости роста центров рекристаллизации в моно- и поликристаллах различной степени чистоты подтвердили температурную зависимость: $G = G_0 \exp(-E_G/RT)$, где G — скорость роста центров рекристаллизации, E_G — энергия активации роста зерен, R — газовая постоянная, T — температура, G_0 — предэкспоненциальный множитель. Однако, эти исследования, в основном, проведены косвенным методом — по изменению физических свойств без одновременного определения G и N (число центров рекристаллизации), что затрудняет детальный анализ полученных результатов.

Как известно, выделение в металле легирующих примесей на дислокациях, мало- и высокоугловых границах зерен тормозит их перераспределение и миграцию, задерживая зарождение и рост центров рекристаллизации. При этом возможно уменьшение, либо увеличение сил межатомного взаимодействия, что изменяет кинетику процесса в зависимости от типа примесей, условий ТМО и т.д. [5]. Одной из важных

характеристик, определяющих поведение металла в процессе ТМО, является температура начала рекристаллизации, существенно влияющая на изменение физико-механических свойств конструкционных материалов.

Целью данной работы являлось изучение влияния малых (< 0,001 ат. %) концентраций примесей (S, Fe, Zr) на процессы рекристаллизации высокочистой меди. Представляют интерес сплавы меди с серой, которая образует с медью соединение Cu_2S , ограниченно растворимое в жидкой меди, при 1378 К наблюдается монотектическое превращение [8-10]. При 1340 К происходит эвтектическая реакция $\text{ж} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$. В твердой меди Cu_2S практически не растворяется, образуется эвтектика $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$, что приводит к хладноломкости. Цирконий практически не влияет на электропроводность меди, но заметно увеличивает прочность. Железо и цирконий растворимы в твердой меди, обуславливая твердорастворное упрочнение [11].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала использовалась высокочистая медь марки МВЧ (99,994 ат. % Cu) и бескислородная — МОБ (99,99 ат. % Cu). Содержание примесей в слитке высокочистой меди составляло: As < 0,00002, Ag — 0,0004, Sb < 0,00001, Fe — 0,0006, Ni — 0,0002, Pb < 0,00004, Sn < 0,00002, S — 0,0002, P < 0,00001, Zn < 0,00001, Bi < 0,0001, $\text{O}_2 \sim 0,0001$. Образцы с заданными концентрациями примесей приготавливались в вакууме (давление $P < 10^{-4}$ Па), подвергались химическому травлению и электрополировке в слабом растворе серной кислоты [12]. Содержание примесей определялось на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 высокого разрешения с регистрирующим микрофотометром ИФО-451. Для выявления микроструктуры пластины исходной меди с содержанием до 0,001 ат. % Zr, Fe, S прокатывались на вакуумном прокатном стане ДУО-135 ($T = 300\text{K}$) с различными степенями обжатия ($5 \div 99\%$). Отжиг образцов осуществлялся в диапазоне температур ($T = 300 \div 1300\text{K}$, $\tau = 6 \div 180$ мин), металлографический и рентгеноструктурный анализы проводились на МИМ-8М и ДРОН-4, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов определена текстура прокатки: направления [112], [111], [001], [110] параллельны плоскостям прокатки (110), (112), (100), (112). Установлено, что при первичной рекристаллизации текстура деформации типа {112}, <111> переходит в кубическую текстуру рекристаллизации {100} <100>, которая параллельна плоскости прокатки, а направление ребра <100> весьма точно ориентируется вдоль и поперек прокатки. Образованная текстура вторичной рекристаллизации подчиняется ориентационному соотношению Кронберга – Вильсона: решетка зерен вторичной рекристаллизации повернута вокруг оси <111> на 38° по отношению к решетке зерен стабилизированной матрицы [4].

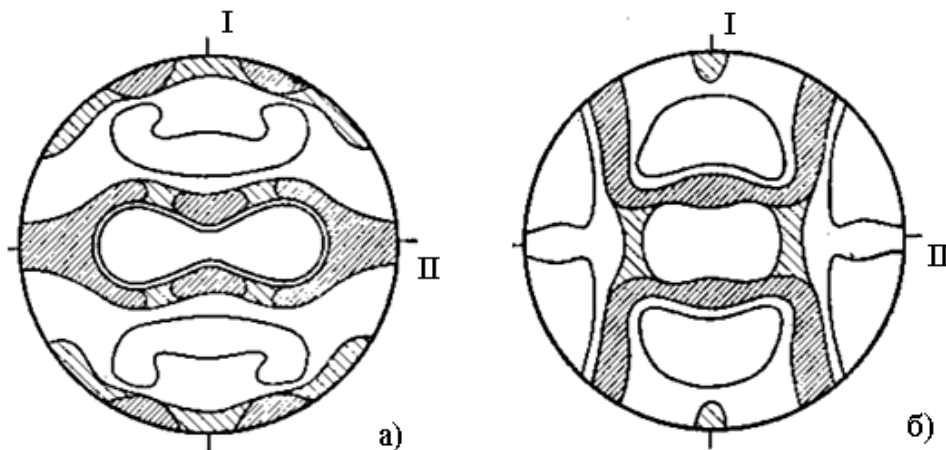


Рис. 1. Полусные фигуры меди: а) – (111); б) – (200)

Установлено, что в текстурированном образце распределение полюсов неравномерно и представлено линиями их постоянной плотности, которые наблюдаются на стереографической проекции (рис. 1).

При рентгеноструктурном исследовании отожженных образцов появление точечных пятен («уколов») на размытых дифракционных линиях рентгенограммы соответствовало температуре начала рекристаллизации, размер зерна 2-5 мкм. Световая микроскопия надежно выявляла рекристаллизованные зерна после достижения ими размера 10-50 мкм. Дополнительно температура начала рекристаллизации определялась калориметрическим методом и путем измерения микротвердости образцов. Как видно из рисунка 2, выделенная энергия имеет максимум, связанный с зарождением зерна.

Установлено, что в литых недеформированных образцах (медь технической чистоты) наблюдалась миграция зерен в процессе отжига. Наблюдаемое снижение температуры начала рекристаллизации от 623 до 473К с повышением деформации меди объясняется, вероятно, ростом плотности дислокаций и энергии,

накопленной при деформации. Определено, что при температурах ниже 623К подвижность вакансий невелика (энергия активации миграции вакансий в меди $\sim 0,9$ эВ), облегчается движение дислокаций по нормальям к плоскости скольжения. Установлено, что дислокации покидают скопления (полосы скольжения) и образуют стенки (границы) полигонов. Полигонизация наблюдалась при нагреве деформированных металлов, что приводит к формированию субзеренной структуры.

В исследуемых образцах меди при степенях деформации $\sim 5-10\%$ формируется ячеистая структура: сплетения дислокаций связываются между собой, образуя размытые объемные границы областей, внутри которых плотность дислокаций сравнительно невелика (рис. 3). При этом размер ячеек ~ 1 мкм, а толщина их границ — десятые доли микрометра. Установлено, что зародыши, из которых формируются центры рекристаллизации, наиболее совершенны, крупные ячейки растут за счет окружающих субзерен. При таком медленном росте субзерна малоугловые границы переходят в высокоугловые, скорость миграции границы резко возрастает, что соответствует окончанию формирования центров рекристаллизации. При этом наблюдается исчезновение на рентгенограмме размытых дебаевских колец.

Проведенный анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал, что с повышением степени деформации ячеистая структура становится более ярко выраженной. Границы ячеек становятся более узкими и из объемных переходят в плоские. Ячейки полностью оконтуриваются границами, и внутри них плотность дислокаций ρ_D уменьшается до 10^6 см $^{-2}$. В результате формируется субзеренная микроструктура. Определено, что средняя плотность дислокаций при дальнейшем увеличении степени деформации ($\epsilon > 30-40\%$) возрастает преимущественно в сплетениях и на границах, а не внутри ячеек. Из-за избытка в границах дислокаций одного знака соседние ячейки и субзерна разориентированы на углы, находящиеся в интервале от нескольких секунд до нескольких градусов. В процессе отжига происходит рост зерен в участках с высокоугловыми границами. Установлено, что в кристаллах меди особо подвижны границы с углами разориентировки $30-38^\circ$ [6, 13].

Проведенный анализ зависимости размеров зерна от температуры рекристаллизационного отжига при фиксированном времени (рис. 4.) обнаружил две стадии процесса: низкотемпературную, соответствующую размерам зерен 5-15 мкм и высокотемпературную — 15-500 мкм. Установлено, что интенсивный рост зерен в исследуемом интервале температур наблюдается на второй стадии. На первой — размер зерна весьма слабо зависит от температуры и совершенно не зависит от времени (в исследуемом интервале). Для микроструктуры характерны мелкие зерна (рис. 5.а), при этом влияние примесей (Zr, Fe, S) относительно невелико, что обусловлено характером их расположения в объеме слитка. Примесь серы замедляет собирательную рекристаллизацию, что обусловлено малой растворимостью и выпадением по границам зерен в виде вторых фаз (рис. 4., кривые а, б). Увеличение степени деформации слитка до 99% приводит к более интенсивному росту зерен с увеличением температуры рекристаллизационного отжига. Для микроструктуры ($\epsilon = 99\%$) характерна ярко выраженная текстура куба (100) [001], характеризующаяся преимущественным направлением роста зерен.

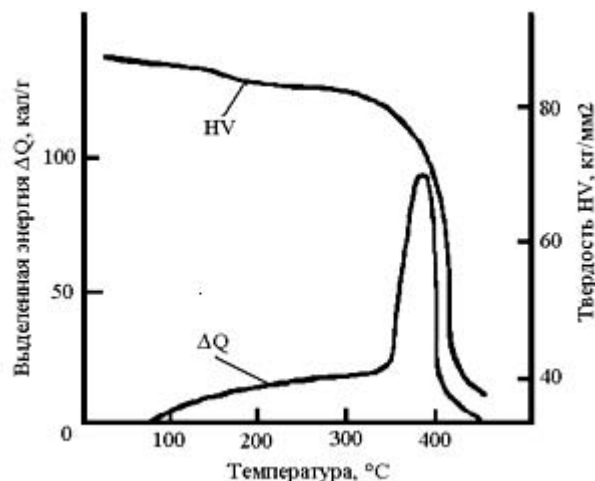


Рис. 2. График зависимости выделенной энергии и твердости от температуры

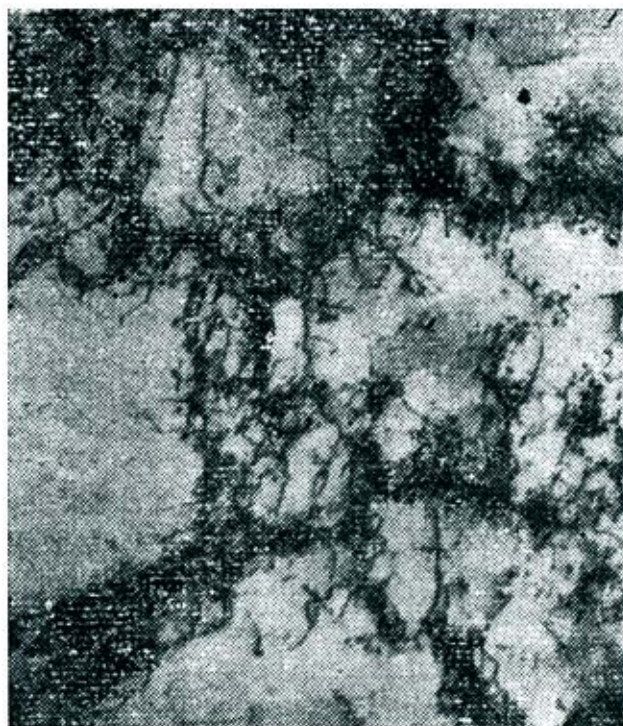


Рис. 3. Ячеистая структура меди (x 12000)

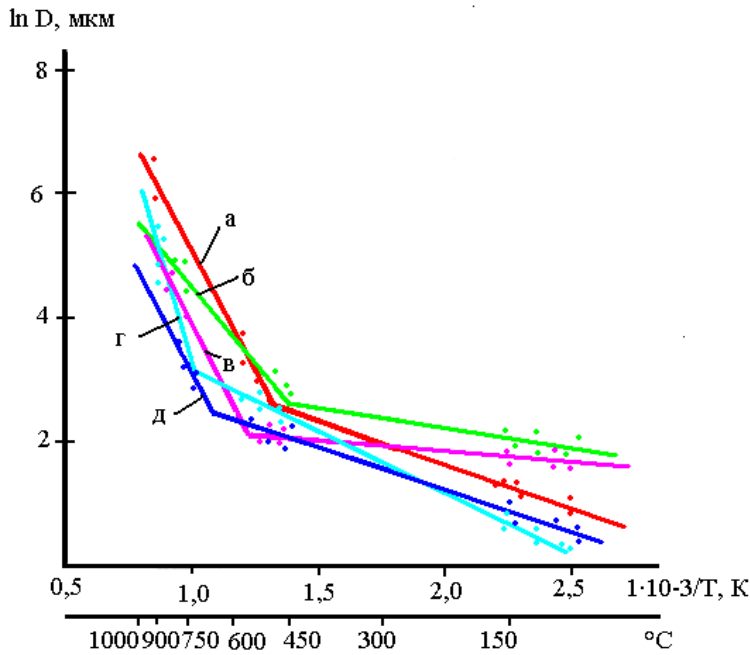


Рис. 4. Зависимость среднего размера зерна (D) от температуры отжига:
а — МВЧ + S, $\epsilon = 99\%$; б — МВЧ + S, $\epsilon = 75\%$;
в — МВЧ, $\epsilon = 75\%$; г — МВЧ, $\epsilon = 99\%$;
д — МОБ, $\epsilon = 65\%$

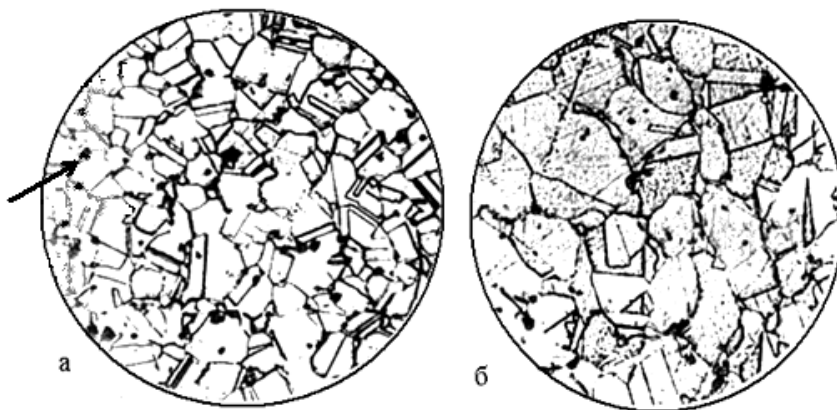


Рис. 5. Микроструктура сплава $\text{Cu}+0,001\%S$ на стадиях (а) первичной ($T_{\text{отжиг}} = 573\text{K}$, $\tau = 60$ мин) и (б) собирательной ($T_{\text{отжиг}} = 953\text{K}$, $\tau = 60$ мин) рекристаллизациях (x 650). Стрелкой показано выпадение серы по границам

Установлено, что на стадии собирательной рекристаллизации наблюдается более интенсивный рост зерен. Анализ физической модели, согласно которой $D^2 = A \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \tau^n$, где D — размер зерна, A — предэкспоненциальный множитель, Q — энергия активации, T — температура, τ — время, показал, что показатель степени n при времени близок к теоретическому ($n \approx 0,5$) [4]. Определено, что увеличение степени деформации приводит к росту энергии активации процесса на стадиях первичной и собирательной рекристаллизации, а также возрастанию температуры начала второй стадии (см. Таблицу).

Таблица.

Параметры рекристаллизации чистой меди и меди с примесями

Состав	Степень деформации ϵ , %	Температура начала первичной рекристаллизации t_p^H , °C (K)	Эффективная энергия активации на стадии первичной рекристаллизации Q , ккал/г-ат	Температура перехода ко второй стадии процесса рекристаллизации, °C (K)
МВЧ	75	80 (353)	18,8	450 (723)
МВЧ + Zr	75	100 (373)	20,6	450 (723)
МВЧ +S	75	130 (403)	30,8	560 (833)
МВЧ +Fe	75	100 (373)	21,8	450 (723)
МОБ	65	150 (423)	24,9	752 (1025)
МВЧ	99	80 (353)	28,6	485 (758)
МВЧ + Zr	99	100 (373)	26,4	508 (781)
МВЧ +S	99	130 (403)	56	750 (1023)
МВЧ +Fe	99	100 (373)	42,5	526 (799)

Следует особо отметить характер роста зерна для бескислородной меди марки МОБ (99,99% Cu) со сравнительно небольшой степенью деформации ($\epsilon = 65\%$), но отличающуюся более высоким общим уровнем

примесей. По интенсивности роста зерна (энергия активации процесса) на первой стадии медь МОБ сравнима с МВЧ ($\epsilon \approx 99\%$), однако более высокий уровень примесей для МОБ существенно сдвигает низкотемпературную стадию в область повышенных температур, задерживая тем самым наступление второй стадии. При этом повышенное содержание примесей в меди МОБ способствует замедлению роста зерна по сравнению с более чистой медью.

Полученные результаты показывают определяющую роль миграции границ зерен в исследуемых сплавах меди, что влияет на температуру выхода меди из состояния аномальной пластичности [1].

ВЫВОДЫ

1) Определена температура начала рекристаллизации высокоочищенной меди. При степенях деформации $\sim 5-10\%$ формируется ячеистая структура, которая является зародышем рекристаллизации. В процессе перехода малоугловых границ в высокоугловые наблюдается рост скорости их миграции, что соответствует окончанию формирования центров рекристаллизации.

2) Установлено, что при первичной рекристаллизации текстура деформации $\{112\} \langle 110 \rangle$ переходит в кубическую текстуру рекристаллизации $\{100\} \langle 100 \rangle$. При деформации $\epsilon > 75\%$ происходит изменение ячеистой и субзеренной структур, что приводит к росту числа зародышей рекристаллизации. При образовании текстуры вторичной рекристаллизации решетка зерен повернута вокруг оси $\langle 111 \rangle$ на 38° по отношению к решетке зерен стабилизированной матрицы.

3) Наиболее эффективно влияет на процессы рекристаллизации сера, задерживающая рост зерен, повышая энергию активации процесса диффузии. Микропримеси Fe, Zr ($< 0,001$ ат. %) практически не изменяют кинетики роста зерен на стадиях рекристаллизации. Наблюдается торможение процесса собирательной рекристаллизации в меди технической чистоты.

4) Полученные результаты представляют интерес для оценки влияния микропримесей на аномальную пластичность меди и разработке на ее основе сверхпроводящих микрокомпозитов, применяемых в ядерно-физических исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oliver W.C. and Pahn G.M. An improved technique for determining elastic modulus and content impurity in the metals // J. Mater. Res. – 2008. – Vol. 12, № 6. – P. 564-1583.
2. Azhazha V.M., Lavrinenko S.D., Pilipenko N.N. Chistye i osobo chistye metally v atomnoj jenergetike // VANT. Serija «Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki». – 2007, № 4. – S. 3-12.
3. Mc Dogle J.L. Cooper matrix kilomentary niobium-tin superconductors // Cryogenic. – 2006. – Vol. 26, № 6. – P. 323-329.
4. Novikov S.S. Rekrystalizacija metallov i spлавov. – K.: Naukova dumka, 1997. – 185 s. Woldt E. New kinetic model for primary recrystallization of pure metals // Chemistry and Materials Science. Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. – Vol. 32, № 10. – P. 2465-2473. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.springerlink.com/content/?Subject=Russian+Library+of+Science&Subject+Group=Chemistry+and+Materials+Science>.
5. Vandermeer R.A., Jensen D.J. and Woldt E. Grain boundary mobility during recrystallization of copper // Chemistry and Materials Science. Metallurgical and Materials Transactions A. – 1997. – Vol. 28, № 13. – P.749-754. – Режим доступа: <http://www.springerlink.com/content/?Subject=Russian+Library+of+Science&Subject+Group=Chemistry+and+Materials+Science>.
6. Dorsey A.T, Goldstein R.E. Shapes of flux domains in the state of type-1 superconductors // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 65. – P. 3058 – 3072.
7. Lysan D.V. Semenenko V.E. Vplyv termomechanichnoji obrobky ta domishok na strukturu chystoji midi // Students'ka naukova konferencija z prykladnoji fizyky «5 hatki-09»: Tezi – H.: HNU imeni V.N. Karazina. – 2010. – S. 14-15.
8. Azarenkov N.A., Semenenko V.E., Litovchenko S.V. Fazovye ravnovesija i diagrammy sostojanija / uchebnoe posobie. - H.: HNU, 2004. – 101 s.
9. Kan R.U. Fizicheskoe materialovedenie: v 3 t. T. 2 / Pod red. R.U. Kana i P. Hansena / Per. s angl. M.: "Metallurgija", 1987. – S. 58-61.
10. Nekljudov I.V. i dr. Osobennosti plasticheskoj deformacii kompozitov Cu-Nb-Sn, Cu-Nb-Ti // VANT. Serija «Vakuum. Chistye materialy, sverhprovodniki». – 2008, №1 – S. 109-114.
11. Azarenkov N.A., Semenenko V.E. Uchebnoe posobie dlja uchebno-issledovatel'skoj raboty studentov po kursu «Fizicheskoe materialovedenie» – H.: HNU, 2011. – 44 s.
12. Jensen D.J. Proc. 16th Int. Symp. on Materials Science: “Microstructural and Crystallographic Aspects of Recrystallization” N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, and B. Ralph, eds., Riso, Roskilde, Denmark. – 1995. – P. 119-370.
13. Zinov'ev V.E. Teplofizicheskie svojstva metallov pri vysokih temperaturah. Sprav. izd. - M.: Metallurgija, 1989. – C. 180-203.