

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 620.186.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ  
НА ПЕРВИЧНУЮ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ<sup>1</sup>**

© 2022 г. Н. В. Сахаров<sup>a</sup>, \*, В. Н. Чувильдеев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

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

Поступила в редакцию 01.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Предложена новая модель, описывающая влияние примесей на процесс первичной рекристаллизации в чистых металлах. В предлагаемой модели изменение температуры начала рекристаллизации и энергии активации процесса определяется изменением относительного свободного объема границ, которое, в свою очередь, обусловлено наличием на границах атомов примесей. Получено уравнение, связывающее энергию активации рекристаллизации с концентрацией примесей. Показано, что энергия активации рекристаллизации экспоненциально зависит от концентрации примесей в границах зерен.

*Ключевые слова:* первичная рекристаллизация в чистых металлах, неравновесные границы зерен

**DOI:** 10.31857/S0015323022080095

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследованию влияния примесей на процесс первичной рекристаллизации посвящено значительное число работ [1–11]. Количественной мерой интенсивности протекания процесса являются энергия активации рекристаллизации  $Q$  и температура начала рекристаллизации  $T_{\text{НР}}$ . Анализ работ, в которых вычисляли указанные характеристики, позволяет сделать вывод, что экспериментальные данные, относящиеся к исследованию влияния примесей на величину  $Q$  и  $T_{\text{НР}}$ , весьма противоречивы. В одних работах при увеличении содержания примесей  $C_V$  наблюдается рост  $T_{\text{НР}}$ , в других – снижение температуры начала рекристаллизации [1, 3]. Вышесказанное относится и к зависимости  $Q(C_V)$ : она может быть монотонно возрастающей, убывающей или иметь более сложный вид [4].

Так, например, авторы [3] изучали влияние чистоты никеля на процесс его разупрочнения, связанного с рекристаллизацией. В работе было установлено, что в никеле чистотой 99.85% и 99.997% температура появления первых рекристаллизованных зерен отличается на 150°C. Более “грязному” материалу соответствовало более высокое значение  $T_{\text{НР}}$ .

Авторы работ [5–8] вычисляли изменение энергии активации рекристаллизации  $\Delta Q$  при изменении концентрации примесей  $C_V$ . Так, в статье [5] было установлено, что кинетика рекристаллизации меди, деформированной прокаткой, зависит от чистоты материала. Разница величин  $\Delta Q$ , относящихся к меди чистотой 99.999% и 99.98% составила  $2.8 kT_m$ . Более “чистому” материалу соответствовало значение  $Q$ , равное  $8.3 kT_m$ , более “грязному” –  $11.1 kT_m$ . По мнению авторов, изменение энергии активации обусловлено разной концентрацией примесей в границах зерен меди разной чистоты.

В работе [6] были исследованы образцы меди с объемной концентрацией серы 3.2 и 8.7 ppm. Химическая чистота исходного материала составляла 99.9%, образцы в форме проволоки получали холодной вытяжкой. При увеличении концентрации серы энергия активации рекристаллизации увеличилась на  $0.5 kT_m$ . Значения  $Q$  составляли 8.3 и  $8.8 kT_m$  для меди с содержанием серы, равным 3.2 и 8.7 ppm соответственно.

В работе [8] изучали образцы меди, полученные РКУП с последующей криопробаткой. Степень чистоты материала составляла 99.9 и 99.99%, соответствующие величины  $Q$ , полученные авторами, равны 8.8 и  $9.5 kT_m$ , разница энергии активации для материалов разной чистоты составила  $0.7 kT_m$ .

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0015323022080095 для авторизованных пользователей.

Авторы [7] изучали процесс рекристаллизации в серебре чистотой 99.99 и 99.995%. Структура материалов была сформирована методом РКУП (4 цикла, режим В<sub>С</sub>). Изменение энергии активации, полученное в работе, составило  $0.9 kT_m$ , более высокое значение  $Q$  ( $9.0 kT_m$ ) было получено на материале с меньшим количеством примесей (чистота 99.995%). Энергия активации в серебре чистотой 99.99% составила  $8.1 kT_m$ . Результаты исследования позволили авторам сделать вывод, что изменение кинетики рекристаллизации в материалах разной чистоты обусловлено различием свободного объема границ.

Обобщение большого количества экспериментальных исследований, выполненное авторами [1] и [2], также не позволило выявить строгих количественных зависимостей, связывающих концентрацию примесей с температурой начала рекристаллизации и/или энергией активации процесса. При этом в [1] было установлено, что характер влияния примесей на рекристаллизацию зависит от предельной растворимости примеси и соотношения атомных радиусов примеси и основного металла.

Одной из сложностей, возникающих при анализе работ, посвященных рекристаллизации, является неполное описание в них условий предварительной деформации материалов. Отсутствие исчерпывающей информации об основных параметрах, определяющих величину накопленной энергии деформации (степени и способе деформации, ее температуре, исходном состоянии материала), существенно затрудняет сравнение данных, полученных в разных статьях.

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования влияния химической чистоты меди на первичную рекристаллизацию. При этом в ходе эксперимента осуществлялся тщательный контроль всех основных параметров предварительной деформации материалов. Это позволило обеспечить одинаковые условия деформирования образцов и исключить влияние условий деформации на процесс рекристаллизации.

Статья представлена в трех частях. В первой приведены результаты экспериментального исследования влияния чистоты меди на первичную рекристаллизацию. Во второй части работы описана модель влияния атомов примесей на процесс рекристаллизации. В третьей представлены результаты анализа экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и в статьях [6] и [7]. Анализ проведен на основании модели, описанной во второй части статьи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ НА ПЕРВИЧНУЮ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МЕДИ

### *Объекты и методика эксперимента*

В качестве объектов исследования выступали образцы меди, вырезанные из дисковых заготовок, полученных сферодвижной штамповкой. Чистота меди составляла 99.9995, 99.995 и 99.99% (далее – 5N5, 4N5 и 4N соответственно). Величина деформации всех дисков была одинакова и составляла 70%. Для анализа состава примесей из каждого диска выделяли пробы массой 0.5 г; концентрацию примесей определяли методом ИСП-спектromетрии. Результаты химического анализа усредняли по результатам анализа двух проб из каждого диска.

Образцы для структурных исследований вырезали из “полосы”, проходящей через диаметр диска. Отжиг проводили в селитре при температурах от 140 до 340°C, время термообработки составляло 30 минут.

Металлографические шлифы исследовали методом EBSD с помощью микроскопа Tescan Vega, оснащенного детектором Nordlys. Пробоподготовку образцов осуществляли методом электрополировки в спиртовом растворе ортофосфорной кислоты. На каждом шлифе исследовали участки размером  $300 \times 200$  и  $150 \times 100$  мкм, при пиксельном разрешении получаемых EBSD-карт  $600 \times 400$  точек. Шаг сканирования составлял 0.5 и 0.25 мкм соответственно.

Измерение среднего размера зерен  $d_{cp}$  и объемной доли рекристаллизованного материала  $f_v$  проводили с применением программы MTEX [12]. Рекристаллизованными считали зерна, величина среднего угла разориентировки внутри которых ( $\alpha_{GOS}$ ) не превышала  $3^\circ$ . Все остальные зерна относили к деформированным. Указанное значение  $\alpha_{GOS}$  было выбрано на основании результатов исследований, представленных в работах [13, 14].

Величину  $f_v$  принимали равной доле площади, занимаемой рекристаллизованными зернами. В качестве параметра, характеризующего размер зерна, использовали значение диаметра круга эквивалентной площади. Для вычисления  $d_{cp}$  в структуре с бимодальным распределением зерен по размерам использовали следующую формулу:

$$d_{cp} = \sum_{i=1}^n d_i f_i, \quad (1)$$

где  $d_i$  – середина  $i$ -ого интервала на гистограмме распределения зерен по размерам,  $f_i$  – доля зерен, принадлежащих данному интервалу.

*Описание результатов эксперимента*

На рис. 1 представлены графики зависимостей объемной доли рекристаллизованного материала от температуры отжига образцов меди. Результаты химического анализа материалов приведены в Приложении в табл. П1.

Сравнение графиков зависимости  $f_V(T)$  показывает, что в меди разной чистоты первичная рекристаллизация происходит в разных температурных интервалах. Так, в образцах меди 5N5 она заканчивается при температуре отжига 180°C, в образцах меди 4N5 и 4N – при температурах 220 и 240°C соответственно.

Согласно результатам исследования химического состава к основным примесям, обнаруженным в образцах, относятся Ag, Cr, Fe, Mg и Ni. Содержание других элементов оказалось ниже предела обнаружения.

Как следует из результатов структурных исследований, в меди разной чистоты к моменту окончания первичной рекристаллизации формируется разная зеренная структура. Так, в меди 4N5 и 4N наблюдается однородная структура, средний размер зерен в которой составляет 7.2 и 7.5 мкм соответственно.

Для структуры меди 5N5 характерно бимодальное распределение зерен по размерам с объемной долей крупных зерен (порядка 100 мкм) приблизительно равной доле мелких (порядка 10 мкм). Значение  $d_{cp}$  в меди 5N5, вычисленное по формуле (1), составило 50 мкм. Гистограмма распределения зерен по размерам в меди 5N5 приведена в Приложении.

*Анализ экспериментальных результатов.*

*Вычисление энергии активации рекристаллизации*

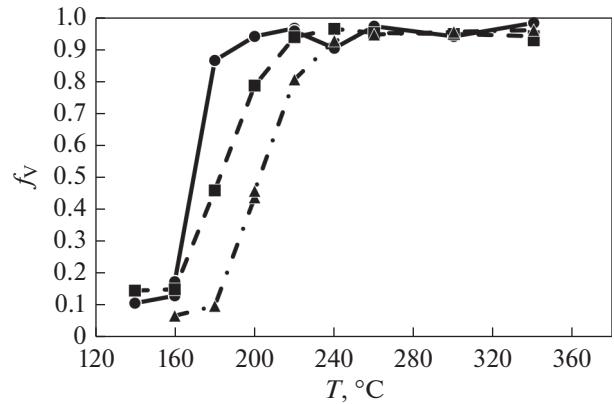
Для вычисления энергии активации рекристаллизации по экспериментальным зависимостям  $f_V(T)$  была использована модель, предложенная в [15]. В ней было показано, что кинетика первичной рекристаллизации определяется кинетикой эволюции дефектов в границах зародышей рекристаллизации. В этом случае временная зависимость  $f_V(t)$  описывается уравнением вида:

$$f_V = 1 - \exp(-t/t_3), \tag{2}$$

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

$$\frac{1}{t_3} = \beta \frac{T_m}{T} \exp\left(-\frac{Q_b^* T_m}{k T_m T}\right). \tag{3}$$

Постоянная  $\beta$  вычисляется по формуле  $\beta = A_0 \frac{G\Omega}{k T_m (d^*)^3} \delta D_{b0}^*$  и зависит от параметров мате-



**Рис. 1.** Температурные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала в меди чистой 5N5, 4N5 и 4N (сплошная, пунктирная и штрихпунктирная линии, соответственно).

риала, значения которых приведены в Приложении в табл. П2. Энергия активации и температура рекристаллизации с учетом (3) могут быть вычислены из следующих уравнений:

$$Q_b^*/k T_m = (T/T_m) \ln(\beta t_3 T_m/T), \tag{4}$$

$$T_{HP}/T_m = (Q_b^*/k T_m) \ln(\beta^{-1} t_3^{-1} T/T_m). \tag{5}$$

В соответствии с изложенным подходом, энергию активации определяли следующим образом. Сначала из формулы (4) определяли величину  $Q_b^{*(i)}$  для каждой пары значений  $f_V-T$ ; при этом величину  $t_3$  вычисляли из уравнения (2), зная значения  $f_V$  и  $t$ . Затем усредняли значения  $Q_b^{*(i)}$  и получали величину  $Q_b^*$ . В табл. 1 представлены экспериментальные значения  $Q_b^*$ , а также информация о характеристиках зеренной структуры исследованных материалов и суммарном содержании примесей в них.

В дополнение к экспериментальным результатам, полученным в настоящей работе, были проанализированы экспериментальные данные, полученные в статьях [6] и [7]. При определении  $Q_b^*$  из данных, представленных в статье [6], величину  $Q_b^*$  вычисляли по уравнению (4), а необходимые для этого значения  $t_3$  определяли из линеаризованных графиков зависимости  $\ln f_V-t$ . Значения  $Q_b^*$ , полученные в статье [7], взяты из нее без изменений.

Согласно результатам химического анализа, приведенным в работе [6], материалы, исследованные в статье, содержат примеси таких элементов, как Si, S, Fe, Ni, Zn, As, Se, Sn, Pb. К примесям, обнаруженным в исследованном в работе [7] серебре чистой 4N5, относятся Cu, Pb, Fe, Se,

**Таблица 1.** Информация о параметрах структуры и составе материалов, исследованных в настоящей работе и в статьях [6, 7]. Экспериментальные и расчетные значения энергии активации и исходного свободного объема. Значения  $d_{\text{ср}}$  металлов, изученных в статьях [6] и [7], определены по изображениям структуры, приведенным в них

Источник	Материал	$C_{V\_sum}$	$d_{\text{ср}}$ , мкм	$\varphi^{\text{эксп}}$	$\alpha_0^{\text{эксп}}$	$Q_b^* \text{эксп}$ , кТм	$Q_b^* \text{расч}$ , кТм	$\alpha(C_V)^{\text{расч}}$
Настоящая работа	Медь 5N5	$2 \times 10^{-6}$	$50 \pm 9$	1	0.41	6.5	6.5	0.41
	Медь 4N5	$2 \times 10^{-5}$	$7.2 \pm 1.1$	6.9	0.41	6.8	6.9	0.40
	Медь 4N	$2 \times 10^{-5}$	$7.5 \pm 1.2$	6.7	0.41	7.1	6.9	0.39
[6]	Медь “Cu-ref”	$7 \times 10^{-6}$	$30 \pm 4$	1.7	0.37	8.3	7.9	0.36
	Медь “Cu-S”	$2 \times 10^{-5}$	$30 \pm 4$	1.7	0.37	8.8	8.1	0.35
[7]	Серебро 4N5	$6 \times 10^{-5}$	$15 \pm 3$	3.3	0.33	9.0	8.9	0.32
	Серебро 4N	$9 \times 10^{-5}$	$15 \pm 4$	3.3	0.33	8.1	8.8	0.31

Ir, Au и Pd. В материале чистой 4N, исследованном в той же работе, обнаружены примеси следующих элементов: Cu, Pb, Fe, Se, Sb, Bi. Значения суммарных концентраций примесей  $C_{V\_sum}$  приведены в табл. 1.

Обобщение данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать вывод, что для каждой серии экспериментов характерно разное изменение  $Q_b^*$  при изменении  $C_V$ . При этом в меди наблюдается повышение, а в серебре – снижение энергии активации с ростом концентрации примесей.

Результаты структурных исследований показывают, что материалы разной химической чистоты, исследованные в настоящей работе, характеризуются структурой с различным средним размером зерен  $d_{\text{ср}}$ . В материалах, изученных в [6] и [7], наблюдается неоднородная зеренная структура, размеры крупных и мелких зерен могут отличаться на один-два порядка.

#### МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПЕРВИЧНУЮ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ

В [16] была предложена модель, которая позволяет описать влияние малых добавок примесей на процессы, контролируемые зернограничной диффузией, в том числе, на процесс рекристаллизации. Согласно этой модели, диффузионные характеристики границ зерен (значение коэффициента диффузии и энергии активации) определяются величиной относительного свободного объема границ  $\alpha$ , который, в свою очередь, может изменяться при попадании примесей в границы. Зависимость  $Q_b^*(\alpha)$  описывается выражением:

$$Q_b = W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha_0 + \Delta\alpha} - 1 \right) + W_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha_0 + \Delta\alpha}} - 1 \right) + Q_L. \quad (6)$$

В формуле (6)  $Q_L$  – энергия активации диффузии в расплаве,  $\alpha_0$  и  $\alpha^*$  – начальное и критическое значение относительного свободного объема границ, соответственно,  $\Delta\alpha$  – изменение  $\alpha$ , обуслов-

ленное попаданием примесей в границы (в случае уменьшения свободного объема значение  $\Delta\alpha$  отрицательно).  $W_1$  и  $W_2$  – коэффициенты, значения которых зависят от термодинамических характеристик материала: удельной теплоты плавления  $\lambda$ , энергии границы  $\gamma_0$  и энтальпии поверхности раздела “жидкость–кристалл”  $\gamma_{S/L}^0$  [16] (далее предполагается, что значения  $\lambda$ ,  $\gamma_0$  и  $\gamma_{S/L}^0$  не изменяются при попадании примесей в границы).

Величину изменения относительного свободного объема при попадании атомов одной примеси в границы зерен можно вычислить из уравнения:

$$\Delta\alpha = C_b \Delta V / V_m, \quad (7)$$

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

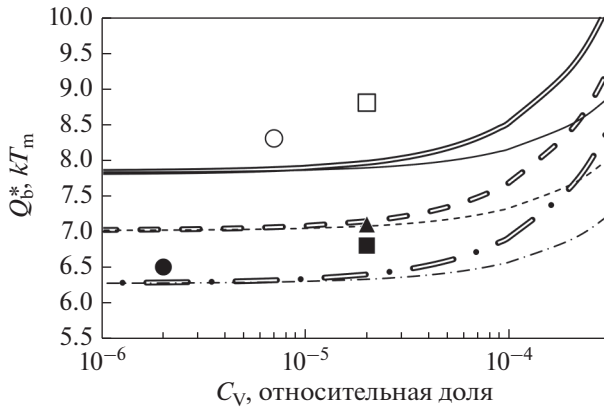
$$\Delta V = (V_1 - V_2) / V_1, \quad (8)$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – атомный объем примеси и основного металла, соответственно. Значение  $\Delta V$  положительно, если  $V_2 > V_1$ , и отрицательно в обратном случае. Значения  $V_i$  основных металлов и неметаллов приведены в Приложении (см. табл. ПЗ).

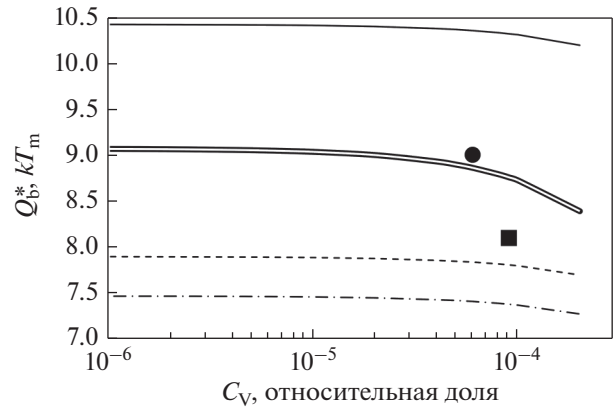
Величину  $C_b$  можно определить, зная объемную концентрацию примеси  $C_V$  и значение коэффициента распределения  $K_C$ :

$$C_b = C_V \alpha_0 / K_C. \quad (9)$$

В случае сравнения материалов с разным средним размером зерен (разной протяженностью границ) необходимо учитывать, что при одном и том же значении  $C_V$  изменение  $\Delta\alpha$ , вызванное попаданием примеси в границы зерен, выше в крупнозернистом материале, чем в мелкозернистом. Таким образом, в уравнение (9) следует вводить поправочный множитель  $\varphi = d_1/d_2$  ( $d_1 > d_2$ ), учиты-



**Рис. 2.** Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$ , построенные при разных значениях  $\alpha_0$ . Тонкими линиями обозначены кривые, которые получены из результатов анализа эксперимента, описанного в настоящей работе, жирными – из результатов анализа данных, представленных в статье [6]. Графики, построенные при  $\alpha_0 = 0.37$ , при  $\alpha_0 = 0.39$  и при  $\alpha_0 = 0.41$ , проведены сплошными, пунктирными и штрих-пунктирными линиями, соответственно. Значения  $Q_b^{*эксп}$  обозначены символами  $\bullet$ ,  $\blacksquare$  и  $\blacktriangle$  (медь 5N5, 4N5 и 4N, соответственно), и символами  $\circ$  и  $\square$  (Cu-ref и Cu-S из [6], соответственно).



**Рис. 3.** Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  для серебра при разных значениях  $\alpha_0$ . Одинарными линиями обозначены зависимости при  $\alpha_0 = 0.3$ , при  $\alpha_0 = 0.35$  и при  $\alpha_0 = 0.36$  (сплошная, пунктирная и штрих-пунктирная линия, соответственно). Двойной линией обозначена зависимость  $Q_b^*(C_V)$  при  $\alpha_0 = \alpha_0^{эксп} = 0.33$  и значении  $\varphi = \varphi^{эксп} = 3.3$ . Значения  $Q_b^{*эксп}$  обозначены символами  $\blacksquare$  и  $\bullet$  (серебро 4N и 4N5, соответственно). На основе результатов анализа данных, полученных в [7].

вающий разную протяженность границ в материалах, средний размер зерен которых равен  $d_1$  и  $d_2$ :

$$C_b = \varphi C_V \alpha_0 / K_C. \tag{10}$$

Подставляя (10) в (7), получаем:

$$\Delta\alpha = \varphi C_V (\Delta V / V_m) (\alpha_0 / K_C). \tag{11}$$

При вычислении изменения относительного свободного объема, обусловленного попаданием в границы нескольких примесей, формула (11) записывается в виде:

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_0}{V_m} \varphi \sum_{i=1}^n C_V^{(i)} \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)}}, \tag{12}$$

где каждой примеси соответствует свое значение индекса  $i$ . При этом предполагается, что в силу малой концентрации примесей они не взаимодействуют друг с другом; также не учитывается явление конкурентной сегрегации.

Подстановка (12) в (6) приводит к следующей формуле для вычисления  $Q_b^*$  при разных значениях  $C_V$ :

$$Q_b^*(\alpha) = W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha_0} \frac{V_m}{V_m + \varphi \sum_{i=1}^n C_V^{(i)} \Delta V^{(i)} / K_C^{(i)}} - 1 \right) + \tag{13}$$

$$+ W_2 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha_0} \frac{V_m}{V_m + \varphi \sum_{i=1}^n C_V^{(i)} \Delta V^{(i)} / K_C^{(i)}} - 1 \right) + Q_L.$$

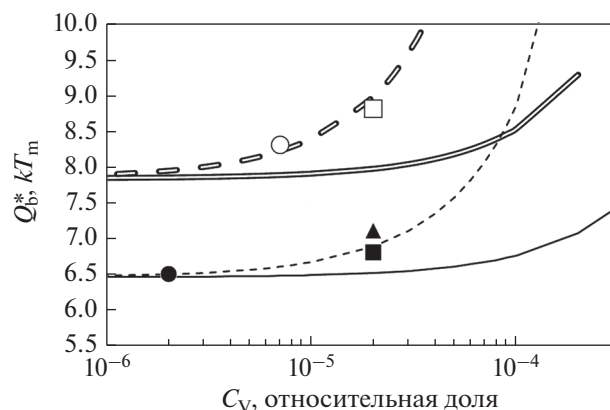
### СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами осуществляли следующим образом. Из результатов химического анализа определяли основные примеси в материале.

Далее вычисляли сумму  $\sum_i \frac{1}{i} \frac{\Delta V^{(i)}}{K_C^{(i)} V_m}$ ; деление выражения под знаком суммы на количество примесей  $i$  необходимо для корректного сопоставления материалов, содержащих разные примеси.

Затем, используя уравнение (12), вычисляли величину  $\Delta\alpha$  при  $\varphi = 1$  и разных значениях исходного свободного объема  $\alpha_0$ . Подстановка вычисленных значений  $\Delta\alpha$  в уравнение (13) позволила построить графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при разных значениях  $\alpha_0$ . Графики представлены на рис. 2 и 3.

Далее определяли значение  $\alpha_0 = \alpha_0^{эксп}$ , при котором экспериментальные значения  $Q_b^*$  наиболее близки к расчетным кривым. После этого строили графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при  $\alpha_0 = \alpha_0^{эксп}$  и значении  $\varphi = \varphi^{эксп}$ . Значения  $\varphi^{эксп}$  для определенного материала определяли как отношение максимального значения  $d_{ср}$ , равного 50 мкм (в меди 5N5), к значению, соответствующему этому мате-



**Рис. 4.** Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  для меди при  $\alpha_0 = \alpha_0^{\text{эксп}}$  и разных значениях  $\phi$ : при  $\phi = 1$  и при  $\phi = 8$  (двойная сплошная и двойная пунктирная линия соответственно); при  $\phi = 1$  и при  $\phi = 7$  (одинарная сплошная и одинарная пунктирная линия соответственно). Одинарными линиями обозначены кривые, которые получены из результатов анализа эксперимента, описанного в настоящей работе, двойными — из результатов анализа данных, представленных в статье [6]. Значения  $Q_b^*$   $^{\text{эксп}}$  обозначены символами  $\bullet$ ,  $\blacksquare$  и  $\blacktriangle$  (медь 5N5, 4N5 и 4N соответственно) и символами  $\circ$  и  $\square$  (для Cu-теf и Cu-S из [6] соответственно).

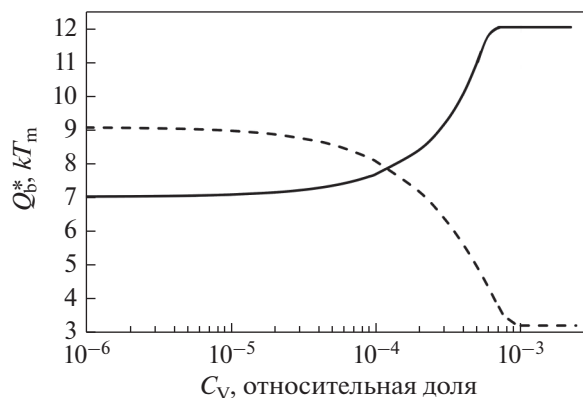
риалу. Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$  при  $\alpha_0 = \alpha_0^{\text{эксп}}$  и разных значениях  $\phi$  приведены на рис. 3 и 4.

Найденные значения  $\alpha_0^{\text{эксп}}$  и  $\phi^{\text{эксп}}$  приведены в табл. 1. Там же представлены экспериментальные  $Q_b^*$   $^{\text{эксп}}$  и расчетные значения  $Q_b^*$   $^{\text{расч}}$ , вычисленные по уравнению (13) при указанных в таблице значениях  $C_V$  и экспериментально найденных  $\alpha_0^{\text{эксп}}$  и  $\phi^{\text{эксп}}$ . Значения констант и параметров, входящих в указанные уравнения, представлены в Приложении в табл. П2. В табл. 1 также приведены расчетные значения свободного объема  $\alpha(C_V)^{\text{расч}}$ , полученные из соотношения:

$$\alpha^*(C_V)^{\text{расч}} = \alpha_0^{\text{эксп}} + \Delta\alpha(C_V). \quad (14)$$

Величину  $\Delta\alpha(C_V)$  вычисли из уравнения (12); при этом знак  $\Delta\alpha$  для меди отрицательный, а для серебра — положительный (обоснование этого представлено в разделе “Обсуждение результатов”).

Сравнение величин  $Q_b^*$   $^{\text{эксп}}$  и  $Q_b^*$   $^{\text{расч}}$ , приведенных в табл. 1, показывает, что результаты расчета хорошо согласуются с результатами эксперимента.



**Рис. 5.** Графики зависимости  $Q_b^*(C_V)$ , построенные с учетом физических ограничений на максимальное и минимальное значение  $Q_b^*$  (сплошная и штриховая линии соответственно).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обратимся к графикам, представленным на рис. 2–4. Как видно на рис. 2 и 4, угол наклона касательной к графикам возрастающих зависимостей  $Q_b^*(C_V)$  увеличивается с ростом объемной концентрации примесей. Аналогичное наблюдение справедливо и для убывающих зависимостей, представленных на рис. 3: в правой части кривой  $Q_b^*$  изменяется быстрее, чем в левой. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в “грязном” материале изменение  $C_V$  приводит к большим изменениям  $Q_b^*$ , чем в “чистом”.

Убывающие и возрастающие зависимости, приведенные на рис. 2–4, очевидно, не могут неограниченно снижаться или расти. Ограничения на минимальное или максимальное значение энергии активации (в случае убывающей или возрастающей зависимости  $Q_b^*(C_V)$ , соответственно) могут быть сформулированы на основании модели, предложенной в статье. Так, из анализа уравнения (13) следует, что значение нижней границы графика  $Q_b^*(C_V)$  соответствует энергии активации диффузии в расплаве  $Q_L$ . Для возрастающих зависимостей  $Q_b^*(C_V)$  верхний предел изменения энергии активации соответствует критическому значению  $C_V^*$ , при котором граница “насыщена” примесями и дальнейшее увеличение  $C_V$  не приводит к росту  $Q_b^*$ . В первом приближении можно оценить значение  $C_V^*$  из условия образования монослоя атомов примеси на границах. На рис. 5 приведены графики возрастающей и убывающей зависимости  $Q_b^*(C_V)$ .

Далее проанализируем данные, представленные в табл. 1, сравнив расчетные значения  $Q_b^*$   $^{\text{расч}}$



со справочной величиной  $Q_b$  из монографии [17] (согласно [17], значение энергии активации диффузии в меди и серебре составляет 9.2 и 8.7  $kT_m$  соответственно). Кроме этого, сопоставим расчетные значения  $\alpha(C_V)^{\text{расч}}$  с величиной свободного объема  $\alpha_0^{\text{равн}}$ , приведенной в [16] и соответствующей диффузии по равновесным границам зерен. Значение  $\alpha_0^{\text{равн}}$  составляет 0.36 и 0.35 для меди и серебра соответственно.

Как видно из табл. 1, значения  $Q_b^* \text{ расч}$ , полученные для меди, ниже справочного значения, приведенного в [17]. Значения  $Q_b^* \text{ расч}$ , полученные для серебра, выше справочного. Анализ величин  $\alpha(C_V)^{\text{расч}}$  показывает, что для меди они могут быть как выше, так и ниже равновесного значения, приведенного в [16], при этом в серебре  $\alpha(C_V)^{\text{расч}} < \alpha_0^{\text{равн}}$ . Для объяснения полученных соотношений обратимся к модели, описанной ранее.

Как было показано выше, величина  $Q_b^*$  определяется относительным свободным объемом границ, величина которого зависит от концентрации примесей в границах  $C_b$ . Значение  $C_b$ , в свою очередь, определяется химической чистотой металла. Таким образом, справочное значение  $Q_b$  также зависит от объемной концентрации примесей в материале.

Сравнение атомных объемов металлов, приведенных в Приложении, показывает, что атомный объем меди является одним из наименьших (лишь три металла характеризуются атомным объемом меньше, чем у меди). Это означает, что в меди попадание примесей в границы, как правило, снижает относительный свободный объем и повышает энергию активации диффузии по границам. Таким образом, более “грязной” меди соответствует большее значение энергии активации. Это позволяет сделать вывод, что справочное значение  $Q_b$ , приведенное в [17], было получено для меди, степень чистоты которой ниже по сравнению с чистотой материала, изученного в настоящей работе и в статье [6].

Значение атомного объема серебра может быть как выше, так и ниже атомного объема примесей, попадающих в его границы. Среди элементов, перечисленных в Приложении, 20 металлов характеризуются атомным объемом меньше, чем у серебра и 34 элемента – большим атомным объемом. В связи с этим может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение  $Q_b^*$  в зависимости от чистоты материала и его химического состава. В рассмотренном случае атомный объем примесей меньше атомного объема серебра, поэтому наблюдается убывающая зависимость  $Q_b^*(C_V)$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, позволяющая описать влияние примесей на кинетику первичной рекристаллизации чистых металлов. Показано, что значения  $T_{\text{НР}}$  и  $Q_b$  зависят от относительного свободного объема границ зерен, который, в свою очередь, определяется концентрацией примесей в материале. При этом вид зависимости  $Q_b^*(C_V)$  определяется разностью атомных объемов основного металла и примесей. Проведено сопоставление экспериментальных результатов, полученных в работе, и результатов других авторов с результатами теоретических расчетов. Продемонстрировано хорошее согласие экспериментальных значений с расчетными.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект № 0729-2020-0060).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2005. 431 с.
2. Хесснер Ф. Рекристаллизация металлических материалов. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
3. Bartuska P. Relation between microhardness and recrystallization of nickel // Czechoslovak J. Physics B. 1970. V. 20. P. 1329–1332.
4. Pitt C.H., Tayler P.L., Van Wagoner D.L. The Effect of Small Amounts of Ag, Se, and Sn on the Recrystallization of Copper // Metal. Trans. A. 1979. V. 10. P. 809–814.
5. Decker B.F., Harker D. Activation energy for recrystallization in rolled copper // J. Minerals, Metals & Mater. Soc. 1950. V. 2. P. 887–890.
6. Jakani S., Baudin T., de Novion C.-H., Mathon M.-H. Effect of impurities on the recrystallization texture in commercially pure copper-ETP wires // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 456. P. 261–269.
7. Hegedus Z., Gubicza J., Kawasaki M., Chinh N.Q., Suvegh K., Fogarassy Z., Langdon T.G. High temperature thermal stability of ultrafine-grained silver processed by equal-channel angular pressing // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 1675–1684.
8. Yao Jiang, Gu R.C., Peterlechner M., Yu Wei Liu, Wang J.T., Wilde G. Impurity effect on recrystallization and grain growth in severe plastically deformed copper // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 824. P. 141786.
9. Воронова Л.М., Чашухина Т.И., Дегтярев М.В. Структура и микротекстура ниобия, рекристаллизованного после криогенной деформации сдвигом под давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 10. С. 1025–1031.
10. Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И. Кинетика рекристаллизации ниобия с субмикроструктурной структурой // ФММ. 2019. Т. 120. № 10. С. 1036–1042.
11. Шкатов В.В., Шкатов В.В. Влияние содержания алюминия на кинетику рекристаллизации холоднокатаной стали 08Ю // Сб. трудов ВНТК “Совре-

- менные инновации в науке и технике”. 2020. С. 350–354.
12. *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.
  13. *Dong-Kyu Kim, Won-Woong Park, Ho Won Lee, Seong-Hoon Kang, Yong-Taek Im.* Adaptive characterization of recrystallization kinetics in IF steel by electron backscatter diffraction // *J. Microscopy*. 2013. V. 252. P. 204–216.
  14. *Kramer T., Eisenhut L., Germain L., Rupp D., Detemple E., Motz C.* Assessment of EBSD analysis and reconstruction methods as a tool for the determination of recrystallized fractions in hot-deformed austenitic microstructures // *Metal. Mater. Trans. A*. 2018. V. 49. P. 2795–2802.
  15. *Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н.* Модель первичной рекристаллизации в чистой меди // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 7. С. 721–728.
  16. *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
  17. *Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф.* Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.
  18. *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 445 с.