

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.293:539.25

КИНЕТИКА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИОБИЯ
С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2019 г. Л. М. Воронова^{а, *}, М. В. Дегтярев^{а, b}, Т. И. Чашухина^{а, b}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: highpress@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 28.03.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии исследована кинетика рекристаллизации при 400 и 700°C ниобия, в котором в результате деформации сдвигом под давлением создана субмикроструктурная структура. Показано, что рекристаллизация при 700°C проходит в соответствии с кинетикой нормального роста зерна. Уменьшение скоростной константы с увеличением длительности отжига более 1 ч обусловлено текстурными изменениями, а не завершением первичной рекристаллизации. При низкотемпературной рекристаллизации (400°C) формируется стабильная мелкозернистая структура, мало меняющаяся при увеличении длительности отжига.

Ключевые слова: ниобий, субмикроструктурная структура, рекристаллизация, кинетика, рост зерна, текстура

DOI: 10.1134/S0015323019100140

ВВЕДЕНИЕ

Решение задачи сохранения служебных характеристик ультрадисперсных материалов в реальных условиях эксплуатации требует рассмотрения проблемы их термической стабильности [1–3]. Считается, что ультрадисперсные материалы, полученные с помощью большой пластической деформации, обладают низкой термической стабильностью, поскольку в них наблюдается рекристаллизация, развивающаяся при относительно низкой температуре, ниже $0.4 T_{пл}$ (низкотемпературная рекристаллизация) [4]. В то же время при исследовании однофазного железа и конструкционной стали было показано, что субмикроструктурная (СМК) структура, созданная при большой деформации сдвигом под давлением, проявляет в условиях низкотемпературной рекристаллизации высокую термическую стабильность за счет структурной однородности и отсутствия преимущественной ориентировки микрокристаллитов [5, 6]. В этом случае на стадии первичной рекристаллизации наблюдается кинетика нормального роста зерна.

Ниобий в сравнении с другими ОЦК-металлами, в частности с железом, характеризуется аномально высокой подвижностью дислокаций. Причинами этого являются сравнительно высокое значение ЭДУ (200 мДж/м^2), а также низкое значение температуры, определяющей границу

температурной зависимости напряжения течения (290 К против 340 К для железа [7, 8]). Деформация ниобия при комнатной температуре происходит в условиях, когда напряжение течения не зависит от температуры, что приводит к низкому сопротивлению решетки движению дислокаций и облегчает динамический возврат. Динамический возврат также играет важную роль в формировании СМК-структуры никеля. В этом случае низкотемпературная рекристаллизация развивается через рост отдельных центров, и закон нормального роста зерна не выполняется [9]. Поэтому можно ожидать, что кинетика рекристаллизации СМК-структуры ниобия и железа будет различной. Хотя рекристаллизации материалов, подвергнутых большой деформации, посвящено немало работ, например [10–14], лишь немногие авторы анализируют кинетику этого процесса [15–17]. Целью настоящей работы было изучение кинетики рекристаллизации ниобия с СМК-структурой, полученной в результате большой деформации сдвигом под давлением.

МАТЕРИАЛ
И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали исходно монокристаллический ниобий (99.95 мас. %), деформированный при комнатной температуре сдвигом под давлением

8 ГПа с поворотом наковальни на 5 оборотов. Образцы до деформации имели форму диска диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм, ось вращения образца была перпендикулярна плоскости (001) монокристалла. Истинная деформация (e) была рассчитана с учетом расстояния от центра образца и его осадки при приложении давления [9]. На расстоянии 1.0–1.5 мм истинная деформация составила $e = 7.8 \pm 0.5$. Такая деформация обеспечила формирование в ниобии СМК структуры, которая характеризовалась микротвердостью $H = 2.8 \pm 0.1$ ГПа, средним размером микрокристаллитов $d_{cp} = 0.17 \pm 0.02$ мкм и отсутствием текстуры деформации [18].

После деформации образцы отжигали в вакууме 10^{-5} Па при температуре 400 и 700°C, продолжительность выдержки изменяли от 3 мин до 16 ч. Для предотвращения окисления образцы заворачивали в танталовую фольгу. Данные температуры для изучения кинетики рекристаллизации были выбраны по следующим причинам. В работе [19] было установлено, что в ниобии с СМК-структурой минимальная температура, при которой первичная рекристаллизация завершается за 2 ч, составляет 400°C. При этом формируется наиболее мелкозернистая структура ($d_{cp} = 3\text{--}4$ мкм), но размер зерен изменяется в широком интервале значений от десятых долей микрона (0.1–0.2 мкм) до 10 мкм. Однородная по размеру структура со средним размером зерна менее 10 мкм сформировалась в результате отжига при 700°C. Кроме того, температура отжига сильно влияла на текстуру рекристаллизации [20]. В ниобии при рекристаллизации наблюдается формирование аксиальной текстуры {110}, которая усиливается с повышением температуры отжига. Доля площади, занятой зернами ориентировки {110}, после отжига при 400°C составляла 40%, а максимальное значение 90% было получено после отжига при 800°C. Но при данной температуре наблюдали высокую скорость роста зерна, за 2 ч средний размер зерна увеличился до 20–30 мкм [19]. Поэтому для изучения кинетики рекристаллизации была выбрана более низкая температура отжига 700°C, обеспечивающая получение мелкозернистой текстурованной структуры (доля площади, занятой зернами ориентировки {110}, после отжига 2 ч составляла 70% [20]).

Структуру после деформации исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM200СХ и методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью прибора QUANTA-200 Philips. Для определения среднего размера и ориентировки рекристаллизованных зерен, спектра углов разориентировки границ зерен и текстуры рекристаллизации применяли анализ дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). EBSD-анализ

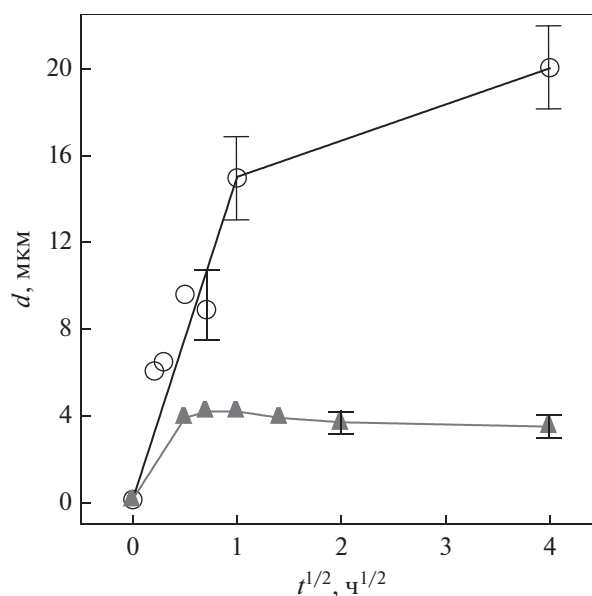


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна ниобия от длительности отжига при 400 (▲) и 700°C (○).

проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, шаг сканирования изменяли от 0.2 до 0.5 мкм в зависимости от размера зерна. Из рассмотрения были исключены точки с индексом конфиденциальности (CI) ниже 0.1 и зерна, содержащие 4 и менее пикселей. Для определения количественных характеристик структуры методом EBSD увеличение при съемке выбирали таким образом, чтобы анализируемая область включала не менее 200 зерен. Средний размер зерна оценивали по методу секущих. При анализе разориентировки зерен не рассматривали границы с углом разориентировки менее 2° , и относили границы с углом разориентировки $>15^\circ$ к большеугловым границам (БУГ) [21]. Исследования микроструктуры проводили в плоскости, перпендикулярной оси вращения наковальни, на расстоянии 1.0–1.5 мм от центра образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости среднего размера зерна от времени выдержки при 400 и 700°C в ниобии, деформированном с $e = 7.8$. Видно, что при низкой температуре отжига закон нормального роста зерна ($d \sim t^{1/2}$ [22]) не выполняется, а при более высокой температуре выполняется со сменой значения скоростной константы (с перегибом на зависимости) при продолжительности выдержки 1 ч.

Согласно структурным исследованиям методами СЭМ, при 400°C после выдержки 15 мин рекристаллизация практически завершилась (рис. 2а, 2б). Однако исследование методами ПЭМ обнаружи-

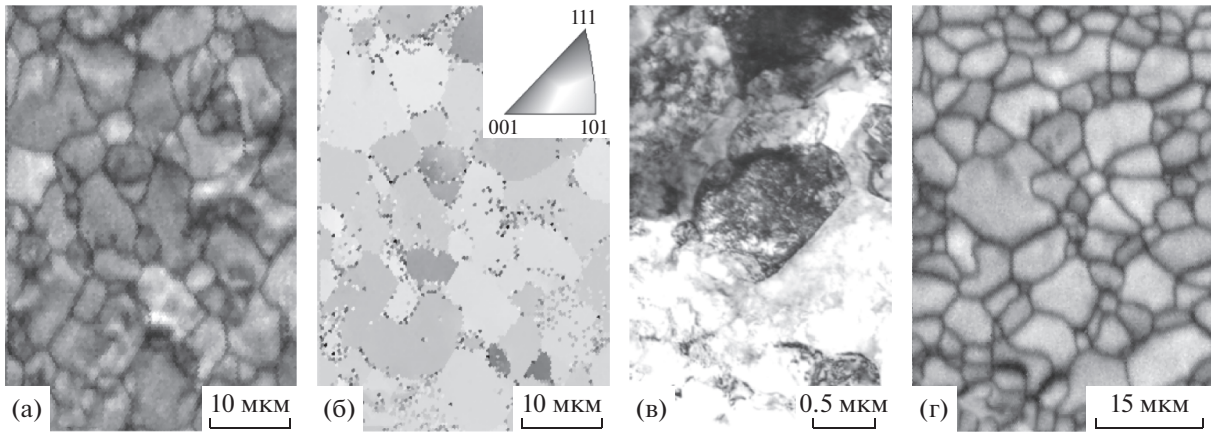


Рис. 2. Микроструктура ниобия после деформации и отжига при 400°C, 15 (а–в) и 30 мин (г). а, г – Восстановленные изображения, б – ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры (СЭМ, EBSD-анализ), в – тонкая структура (ПЭМ).

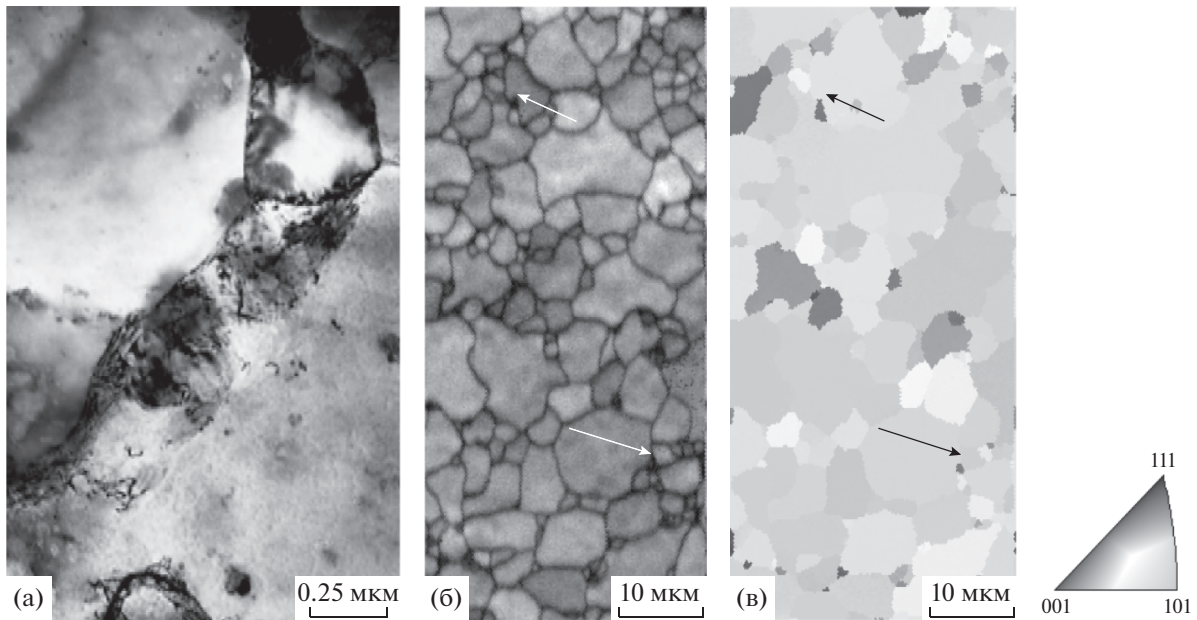


Рис. 3. Микроструктура ниобия после деформации и отжига при 400°C, 2 (а) и 16 ч (б, в). а – Тонкая структура (ПЭМ), б – восстановленное изображение, в – ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры (СЭМ, EBSD-анализ).

ваит между зернами средним размером 4 мкм области нерекристаллизованной структуры (рис. 2в, 3а). Этим областям на ориентационных картах соответствуют или плохо разрешенные участки вблизи границ зерен (рис. 2б), или мелкие зерна, образующие ожерелья вокруг более крупных (отмечены стрелками на рис. 3б, 3в). При увеличении времени выдержки нерекристаллизованные области постепенно исчезают, но при этом не наблюдается роста зерна (рис. 1–3). Таким образом, при 400°C формируется стабильная по размеру мелкозернистая структура.

При 700°C первичная рекристаллизация завершилась за 3 мин с формированием однород-

ной структуры со средним размером зерна 6 мкм (рис. 4). На рис. 1 видно, что при этой температуре отжига размер зерна быстро увеличивается до 15 мкм в течение первого часа выдержки, а затем скорость роста снижается и после 16 ч средний размер зерна составляет 20 мкм. Подобный перегиб на кинетической зависимости роста зерна при отжиге наблюдали в чистом железе с СМК структурой [5] при переходе от первичной рекристаллизации к собирательной. В настоящей работе, по-видимому, существует другая причина изменения скорости роста зерна.

На рис. 5 приведено изменение среднего угла разориентировки зерен (θ) и доли БУГ (f) с увели-

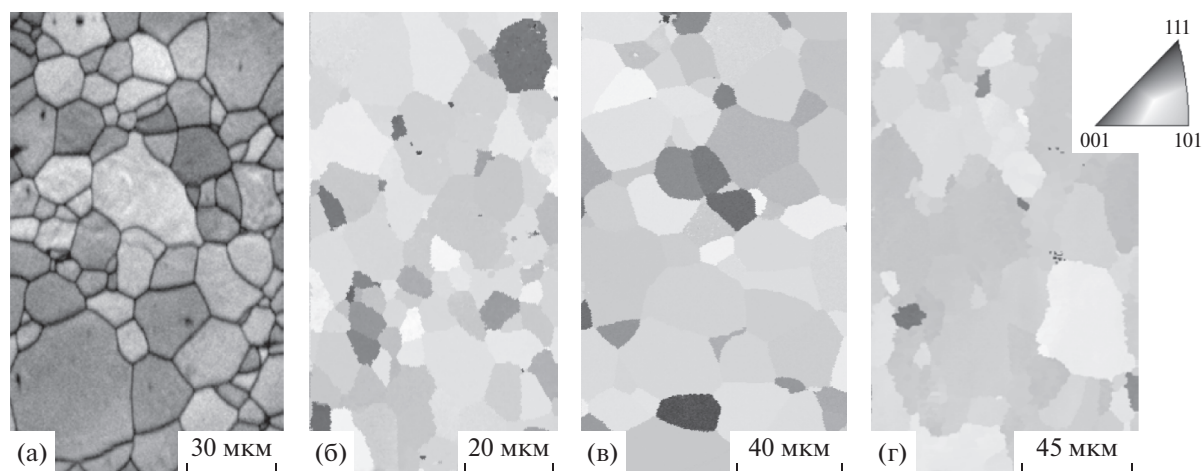


Рис. 4. Микроструктура ниобия после деформации и отжига при 700°C, 15 (а), 3 мин (б), 1 (в) и 16 ч (г). а – Восстановленное изображение, б, в, г – ориентационные карты (СЭМ, EBSD-анализ).

чением времени отжига при 400 и 700°C. Видно, что при низкотемпературной рекристаллизации (400°C) θ сравнительно мало меняется с увеличением выдержки и составляет 30°–35°. Это меньше среднего угла разориентировки в случайно ориентированном ансамбле зерен (40°) [21, 23]. Доля БУГ меняется симбатно в пределах от 75 до 85%. Изменение среднего угла разориентировки зерен связано с уменьшением доли границ с углом разориентировки менее 10° (рис. 6а–6в). Согласно рис.6, распределение границ зерен по углам разориентировки в области углов более 10° с увеличением времени выдержки практически не меняется, но по форме распределение отличается от хаотичного [23], соответствующая которому линия нанесена на рис. 6в.

При 700°C обе зависимости на рис.5 немонотонные и лежат ниже зависимостей, полученных при низкотемпературной рекристаллизации. Средний угол разориентировки зерен снижается от 30° до 20° с промежуточным максимумом 27° после выдержки 1 ч, при этом доля БУГ меняется аналогичным образом от 77 до 50%. Сходство гистограмм распределения границ зерен по углам разориентировки на рис. 6г и 6в подтверждает, что рекристаллизация при 700°C завершилась в течение 3 мин выдержки. Дальнейшая выдержка при 700°C приводит к появлению и росту пика в области углов 10°–20° (рис. 6д, 6е). В работах [20, 24] при исследовании ниобия показано, что снижение θ и f связано с формированием аксиальной текстуры рекристаллизации. По-видимому, пик на рис. 6д, 6е также связан с развитием текстуры.

На рис. 7 приведены изменения при отжиге доли площади, занятой зернами трех ориентировок {110}, {321}, {201}, преобладающих в рекристаллизованной структуре исследованного ниобия (т.е. зернами, в которых плоскости данного

типа параллельны плоскости образца). При низкотемпературной рекристаллизации доля площади, занятая зернами ориентировки {110} (S_{110}), увеличивается от 33% после выдержки 15 мин до 49% после 30 мин, а затем стабилизируется на уровне 45% (рис. 7а). S_{321} демонстрирует тенденцию к слабому росту от 18 до 25% с увеличением длительности отжига, а S_{201} уменьшается с 30 до 20%. Эти результаты показывают, что в ходе низкотемпературной рекристаллизации текстура меняется незначительно. Можно предположить, что в этом случае факторами, приводящими к стабилизации зеренной структуры, служат как низкая температура, так и установившееся соотношение ориентировок, обеспечивающее текстурное торможение роста зерна.

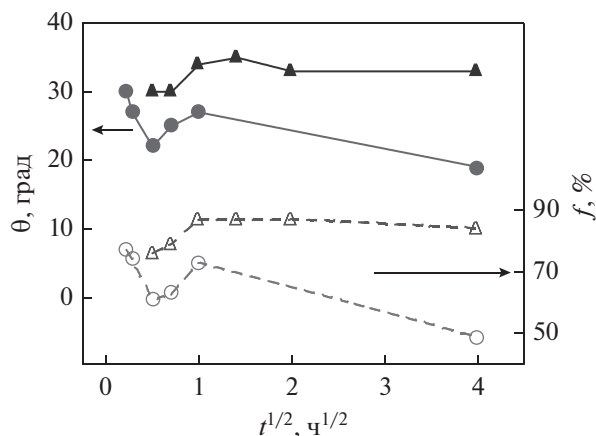


Рис. 5. Зависимость среднего угла разориентировки зерен (заполненные значки) и доли БУГ (прозрачные значки) от длительности отжига при 400 (△, ▲) и 700°C (○, ●).

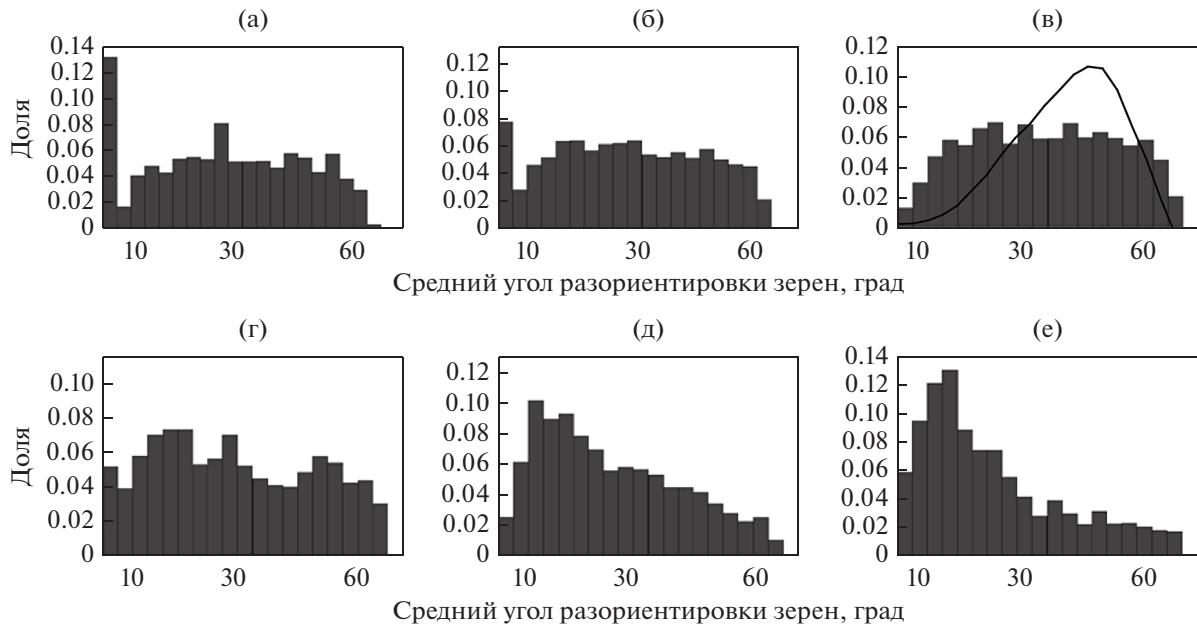


Рис. 6. Распределение границ зерен по углу разориентировки (метод EBSD-анализа) СМК-ниобия отожженного при 400°C в течение 15 (а), 30 мин (б) и 16 ч (в) или при 700°C в течение 3 (г), 5 мин (д) и 16 ч (е). На рис. 6в линия показывает распределение границ в хаотичном ансамбле зерен.

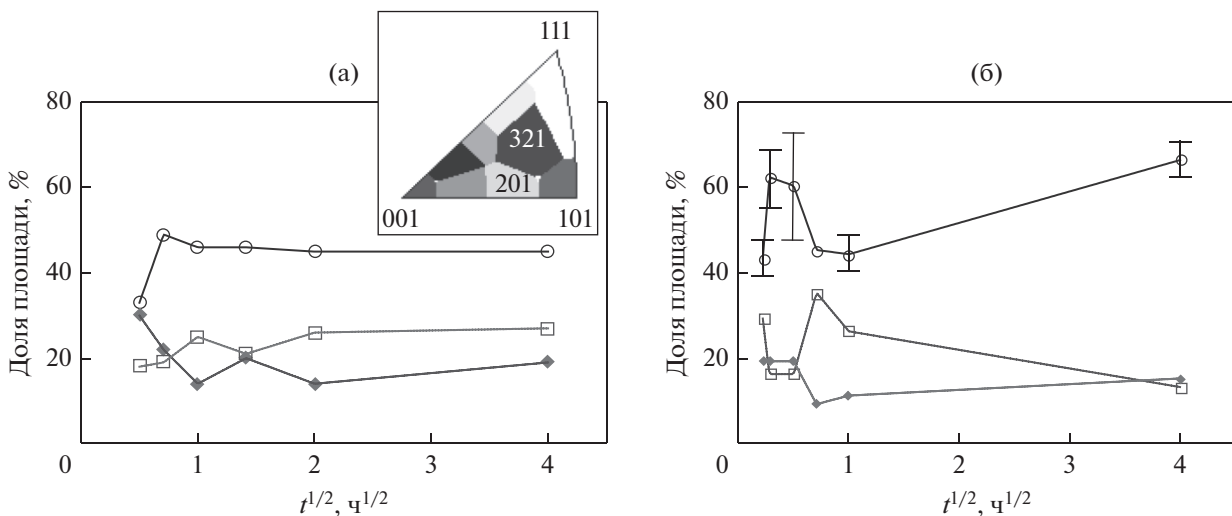


Рис. 7. Изменение при отжиге доли площади, занятой зернами с определенной ориентировкой. Температура отжига: 400 (а), 700°C (б), Ориентировки: \circ – {110}, \square – {321}, \blacklozenge – {201}.

В процессе отжига при 700°C происходит увеличение доли площади, занятой зернами ориентировки {110}, с 43% после 3 мин выдержки до 60% после 5–15 мин (рис. 7б). При этом доли двух остальных ориентировок уменьшаются. Отжиг в течение 30 мин и 1 ч приводит к размыванию текстуры {110} за счет роста доли зерен с ориентировкой {321}. Увеличение продолжительности выдержки вновь приводит к усилению текстуры рекристаллизации {110}.

Обратные полюсные фигуры, приведенные на рис. 8, подтверждают результаты текстурных изменений, полученные при анализе доли площади, занятой зернами разных ориентировок.

В качестве особенности рекристаллизации сильнодеформированного ниобия при 700°C можно отметить, что на начальных этапах отжига (до 30 мин) в пределах одного образца в разных его участках, но на близких расстояниях от центра (оси кручения), фиксируется различие в доли пло-

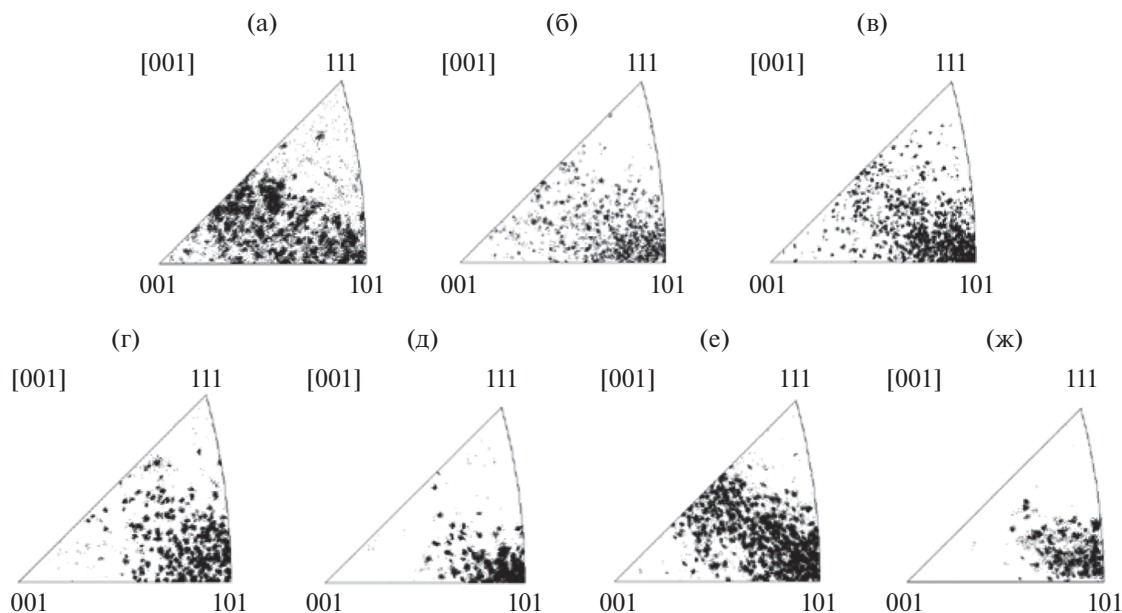


Рис. 8. Обратные полюсные фигуры, полученные методом EBSD-анализа СМК-ниобия, отожженного при 400°C в течение 15 мин (а), 1 (б) и 16 ч (в) или при 700°C в течение 3 (г), 15 мин (д), 1 (е) и 16 ч (ж).

щади, занятой зернами той или иной ориентировки. Это приводит к заметному разбросу, указанному на рис. 7б. Возможно, при этой достаточно высокой температуре и малом времени отжига высокая скорость миграции границ приводит к случайному усилению или размытию аксиальной текстуры в соседних участках образца. С увеличением времени выдержки этот разброс уменьшается. После выдержки более 1 ч усиление текстуры сопровождается снижением скорости роста зерна. По ориентационным картам (рис. 4) видно, что при этом уменьшается и количество и размеры зерен ориентировок, отличных от $\{110\}$ (наиболее светлые и темные участки на рис. 4б–4г). Эти данные могут свидетельствовать о текстурном торможении роста зерна.

ВЫВОДЫ

1. При низкотемпературной (400°C) рекристаллизации ниобия с СМК-структурой не выполняется закон нормального роста зерна. После выдержки 30 мин формируется мелкозернистая рекристаллизованная структура с размером зерна 4 мкм. При этом доля площади, занимаемой зернами, в которых плоскости типа (110) параллельны плоскости образца, достигает 45–50%. Увеличение времени выдержки не приводит к росту зерна и изменению текстуры.

2. При 700°C формируется однородная структура со средним размером зерна 15–20 мкм, характеризующаяся малой долей БУГ и, соответственно, малым средним углом разориентировки

зерен (20°). При этом доля площади, занимаемой зернами, в которых плоскости типа (110) параллельны плоскости образца, достигает после 16 ч выдержки 70%, изменяясь немонотонно с промежуточным максимумом после 5–15 мин выдержки.

3. Рекристаллизация при 700°C подчиняется кинетике нормального роста, но изменение скоростной константы с увеличением длительности отжига более 1 ч обусловлено текстурными изменениями, а не завершением первичной рекристаллизации.

Авторы выражают благодарность Н.В. Николаевой и В.П. Пилюгину за помощь в проведении эксперимента. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” Г. р. № АААА-А18-118020190104-3. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Неласов И.В., Манохин С.С. Исследование термической стабильности микроструктуры титана, сформированной воздействием интенсивной пластической деформации // Изв. вузов. Физика. 2011. № 8. С. 77–95.
2. Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И. Структура и термическая стабильность высокопрочного композита Cu–18Nb в зависимости от степени деформации // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 99–108.

3. *Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M.* Thermal Stability of a Submicrocrystalline Structure of Metals and Alloys // *Phys. Met. Metal.* 2018. V. 119. № 13. P. 93–96.
4. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: “Логос”, 2000. 272с.
5. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чашухина Т.И.* Низкотемпературная рекристаллизация чистого железа, деформированного сдвигом под давлением // *ФММ.* 2004. Т. 97. № 1. С. 78–88.
6. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И.* Низкотемпературная рекристаллизация субмикроструктурной структуры армко-железа и стали 30Г2Р // *ФММ.* 2004. Т. 98. № 1. С. 93–102.
7. *Suzuki T., Koizumi H., Kirchner H.O.K.* Plastic flow stress of B.C.C. transition metals and the Peierls potential // *Acta Metall. Mater.* 1995. V. 43. P. 2177–2187.
8. *Kim J.-Y., Jang D., Greer J.R.* Tensile and compressive behavior of tungsten, molybdenum, tantalum and niobium at the nanoscale // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 2355–2363.
9. *Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Krasnoperova Yu.G., Resnina N.N.* Effect of dynamic recovery on structure formation in nickel upon high-pressure torsion and subsequent annealing // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 639. P. 155–164.
10. *Попов В.В., Попова Е.Н., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М.* Эволюция структуры бронзы Cu-1% Sn при кручении под высоким давлением и последующем отжиге // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 4. С. 377–386.
11. *Кузнецов П.В., Рахматулина Т.В., Беляева И.В., Корзников А.В.* Энергия внутренних границ раздела как характеристика эволюции структуры ультрамелкозернистых меди и никеля после отжига // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 3. С. 255–262.
12. *Popov V.V., Popova E.N., Stolbovskiy A.V., Pilyugin V.P.* Thermal stability of nanocrystalline structure in niobium processed by high pressure torsion at cryogenic temperatures // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 1491–1496.
13. *Bernardi H.H., Sandima H.R.Z., Zilnykc K.D., Verlindend B., Raabe D.* Microstructural Stability of a Niobium Single Crystal Deformed by Equal Channel Angular Pressing // *Mater. Research.* 2017. V. 20. № 5. P. 1238–1247.
14. *Попова Е.Н., Попов В.В., Романов Е.П., Пилюгин В.П.* Влияние степени деформации на структуру и термическую стабильность нанокристаллического ниобия, полученного сдвигом под давлением // *ФММ.* 2007. Т. 103. № 4. С. 426–432.
15. *Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Манохин С.С., Ерубавев Е.* Закономерности рекристаллизации субмикроструктурной структуры субмикроструктурного титана // *Неорганич. материалы.* 2016. Т. 52. № 2. С. 159–165.
16. *Hoseini M., Hamid Pourian M., Bridier F., Bocher P., Vali H., Szpunar J.A.* Thermal stability and annealing behaviour of ultrafine grained commercially pure titanium // *Materials Science and Engineering A.* 2012. V. 532. P. 58–63.
17. *Янушкевич Ж.Ч., Молодов Д.А., Беляков А.Н., Кайбышев Р.О.* Кинетика рекристаллизации аустенитной высокомарганцевой стали, подвергнутой большой пластической деформации // *Металлы.* 2016. № 5. С. 38–46.
18. *Гапонцева Т.М., Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Пацелов А.М.* Влияние температуры деформации в наковальнях Бриджмена и исходной ориентировки на эволюцию структуры монокристаллического ниобия // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 4. С. 349–361.
19. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чашухина Т.И., Шиняевский Д.В., Левит В.И.* Рекристаллизация ниобия с субмикроструктурной структурой при нагреве выше и ниже температуры термоактивируемого зарождения // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 11. С. 1151–1159.
20. *Воронова Л.М., Чашухина Т.И., Дегтярев М.В.* Текстура рекристаллизации при отжиге ниобия с субмикроструктурной структурой // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 9. С. 932–939.
21. *Humphreys F.J.* Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 3833–3854.
22. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС. 2005. 432 с.
23. *Даниленко В.Н., Миронов С.Ю., Беляков А.Н., Жияев А.П.* Применение EBSD анализа в физическом материаловедении (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 2. С. 28–46.
24. *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.