

УДК 539.2+539.219.1

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

© 2007 г.

А.В. Шавлева, В.Н. Чувильдеев

Научно-образовательный центр «Физика твердотельных наноструктур»
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

shavleva@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 8.02.2007

Предложена модель, позволяющая описать влияние малых добавок легирующих элементов, концентрация которых лежит вблизи предела растворимости, на температуру рекристаллизации металлов. В основе модели лежат представления о влиянии частиц второй фазы, образующихся при распаде твердого раствора, на движущую силу миграции границ зерен. Существенная немонотонность зависимости температуры рекристаллизации от концентрации легирующих добавок объясняется возможностью одновременного протекания процессов выделения, роста и коагуляции частиц второй фазы на границах или в объеме зерен вблизи границ. Проведено сопоставление предложенной модели с экспериментальными данными по рекристаллизации алюминия, легированного различными металлами.

Обобщенное описание и анализ экспериментальных данных

Как известно, небольшие добавки легирующих элементов оказывают существенное влияние на температуру рекристаллизации металлов [1–4]. Зависимости температуры рекристаллизации T_r от концентрации легирующих добавок C , как правило, существенно немонотонны. Вид этих зависимостей определяется в первую очередь составом сплава.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости [1–3] температуры рекристаллизации от концентрации различных легирующих добавок в алюминии (при концентрациях вблизи предела растворимости в твердом алюминии). Как видно из рисунка, эти зависимости имеют достаточно сложный характер. Можно выделить несколько основных типов зависимости $T_r(C)$:

1) Рис. 1а. Трехстадийная зависимость с «плато»: такая зависимость наблюдается в сплавах алюминия с марганцем и железом. Для этих элементов температура рекристаллизации алюминия в достаточно широком интервале изменения концентрации практически не меняется, т.е. на графике $T_r(C)$ имеет место специфическое «плато» температуры рекристаллизации.

2) Рис. 1б. «Монотонная зависимость – подъем»: для алюминия с добавкой меди наблюдается монотонный подъем температуры рекристаллизации с ростом концентрации легирующих элементов.

3) Рис. 1в. «Двухстадийная зависимость с максимумом»: кривые для алюминия с добав-

ками циркония, молибдена, ниобия, хрома, ванадия и титана имеют характерный колоколообразный вид: наблюдается подъем температуры рекристаллизации до некоторого максимума, а затем плавный спад.

4) Рис. 1г. «Трехстадийная зависимость с двумя экстремумами»: кривая для алюминия с добавкой магния также имеет максимум, однако после спада на ней вновь наблюдается повышение температуры рекристаллизации.

Схемы основных типов зависимостей температуры рекристаллизации от концентрации различных легирующих добавок представлены на рис. 2.

Задача настоящего исследования состоит в разработке теоретической модели, объясняющей зависимость температуры рекристаллизации чистых металлов от концентрации легирующих добавок в области малых концентраций. Такая модель, исходя из минимального числа исходных предположений, должна объяснить с единых позиций все указанное разнообразие зависимостей температуры рекристаллизации от концентрации легирующих элементов.

Проведенный анализ экспериментальных и теоретических работ по проблеме показал, что характер зависимости температуры рекристаллизации от содержания легирующих элементов определяют следующие основные параметры:

а) Коэффициент распределения K_c [5, 6]. Атомы легирующих элементов, имеющие $K_c < 1$ (Mn, Mg, Cu и Fe), сегрегируют на границы зерен, атомы с $K_c > 1$ распределяются в объеме зерна.

б) Предельная растворимость легирующего элемента C_p [7], зависящая от температуры. При

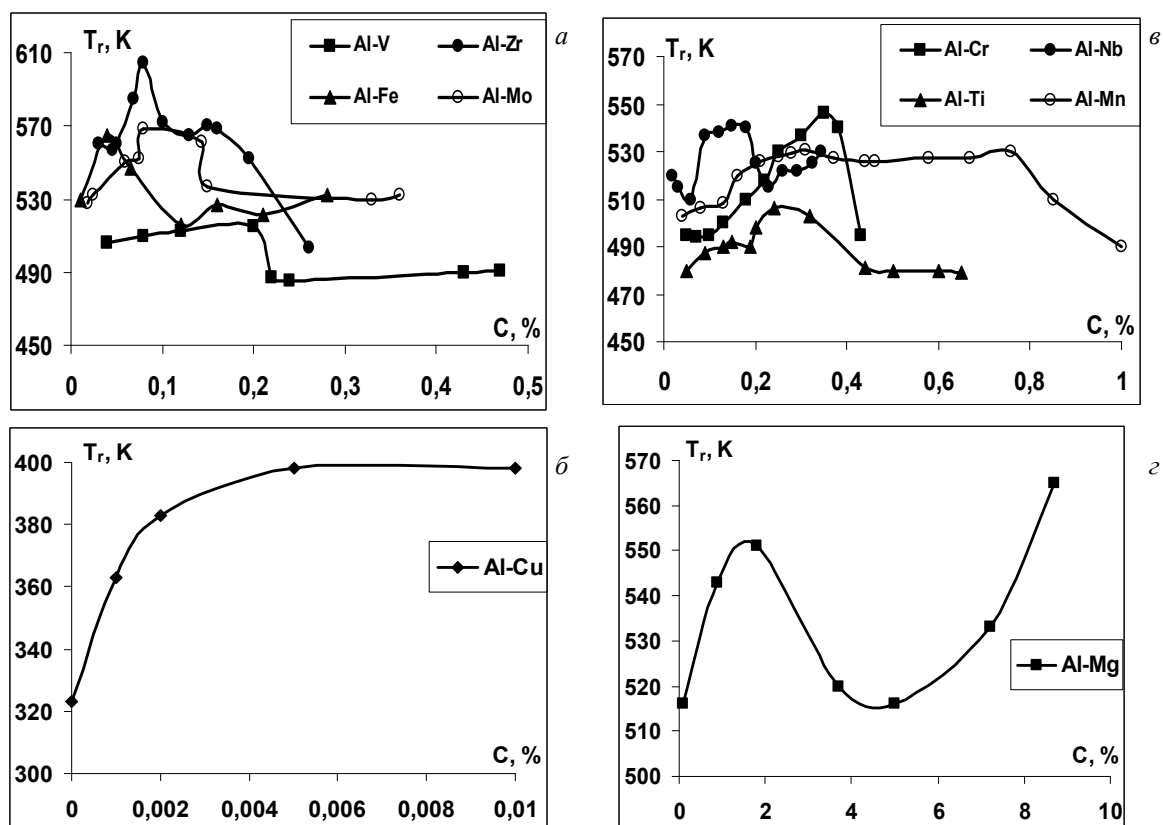
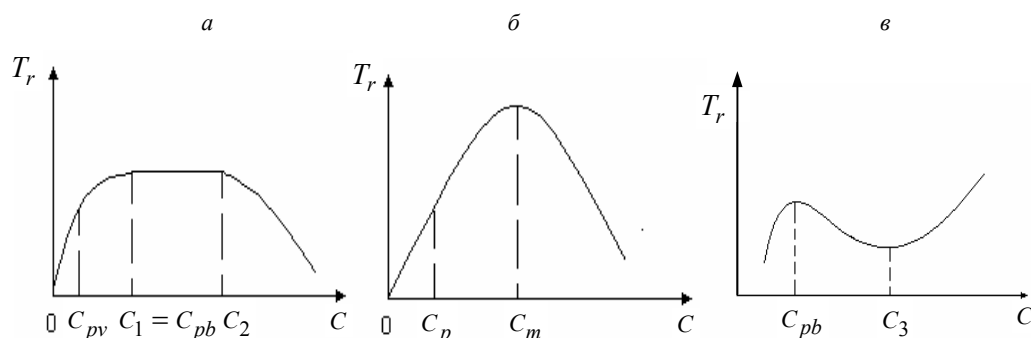
Рис. 1. Экспериментальные зависимости $T_r(C)$ для различных легирующих добавок

Рис. 2. Основные типы зависимостей температуры рекристаллизации от концентрации легирующих элементов: а) Al-Mn, Al-Fe, Al-Cu; б) Al-Zr, Al-Mo, Al-Nb, Al-V, Al-Cr, Al-Ti; в) Al-Mg

$C < C_p$ добавка находится в твердом растворе, при $C > C_p$ начинается выделение частиц второй фазы.

с) Коэффициент диффузии [8], определяющий скорость выделения и коагуляции частиц второй фазы, препятствующих движению границ зерен.

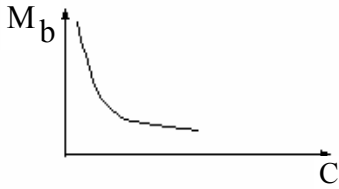
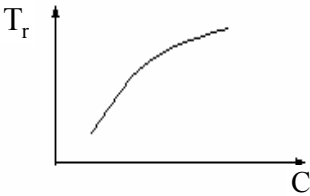
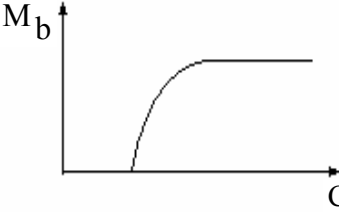
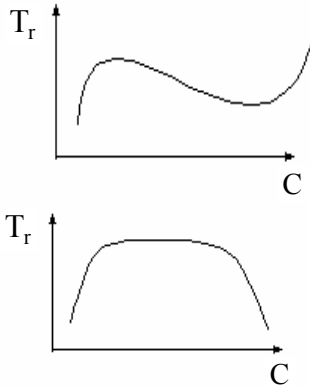
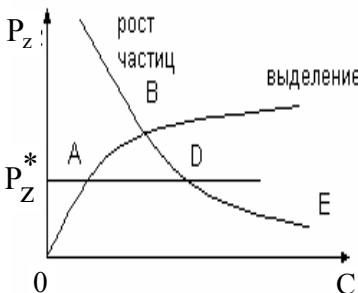
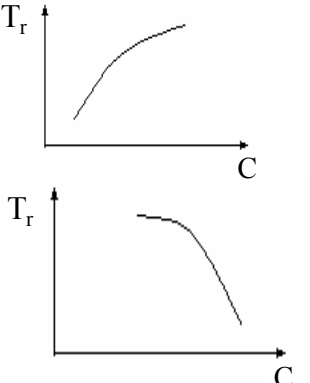
Соотношение указанных параметров определяет основной механизм влияния легирования на процесс рекристаллизации. В первом приближении можно свести все многообразие таких механизмов к указанным в табл. 1.

Подход к описанию процесса рекристаллизации

Основное уравнение для скорости миграции границ зерен [9] имеет вид: $\dot{d} = M_b P$, где M_b – подвижность границ зерен, P – движущая сила миграции; $M_b \sim D_b(C, \rho_b)$, где D_b – коэффициент зернограницной диффузии, зависящий от концентрации легирующих элементов C и плотности дислокаций в границе зерна ρ_b ; $P = P_\gamma - P_z$, где $P_\gamma = \frac{\gamma}{d}$ – сила поверхностного натяжения

Таблица 1

Модель влияния распределения атомов легирующих элементов в сплаве на температуру рекристаллизации. Качественное представление

Тип дефекта	Влияние легирующих элементов		$T_r(C)$	Источник
Атомы легирующего элемента в границах зерен	M_b			[4]
Атомы легирующего элемента в границах зерен	P_z , M_b			Настоящая работа
Атомы легирующего элемента в объеме зерен. Частицы в объеме зерен	P_z			Настоящая работа

границы зерна, $P_z = f_v \frac{\gamma}{R}$ – сила торможения

границ зерен дисперсными частицами (сила Зинера), R – радиус частицы второй фазы, f_v – объемная доля частиц второй фазы. Управляя параметрами подвижности границ и долей и размерами выделяющихся частиц второй фазы, можно изменять скорость рекристаллизации. Для детального анализа было выделено три интервала концентраций для каждого типа зависимости $T_r(C)$, которому соответствует особый механизм влияния легирующих элементов на температуру рекристаллизации (см. рис. 1). Для удобства рассмотрения все модели сведены в таблицу (см. табл. 2а и б). Расшифровка условных обозначений дана в табл. 3.

Основные положения моделей

Кратко рассмотрим основные положения каждой модели для случаев влияния конкретных легирующих элементов на температуру рекристаллизации алюминия.

1. Двухстадийная зависимость. Al-Zr, Al-Mo, Al-Nb, Al-Cr, Al-V, Al-Ti.

Zr в Al имеет коэффициент распределения $K_c > 1$. Граница, двигаясь, подходит к расположенным в объеме зерна атомам легирующего элемента и «толкает» их перед собой, вследствие чего вблизи границы при ее движении создается область повышенной концентрации этих атомов. Начинается выделение частиц второй фазы (за счет диффузии по ядрам дислокаций), которые тормозят движение границы [7]. Это

Таблица 2а

Модели процесса рекристаллизации в металле с легирующими добавками в зависимости от соотношения параметров концентрации и коэффициента распределения

№ модели	Условие на концентрацию	Механизм влияния легирующих элементов на температуру рекристаллизации
Коэффициент распределения $K_c < 1$		
1	$C_v < C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Атомы легирующего элемента в твердом растворе в объеме и в границе зерна (теория свободного объема)
2	$C_v < C_{pv}$ $C_b > C_{pb}$	Атомы легирующего элемента в твердом растворе в объеме зерна + выделение частиц в границе зерна + рост
3	$C_v > C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Атомы легирующего элемента в твердом растворе в границе зерна + выделение частиц в объеме зерна + рост
4	$C_v > C_{pv}$ $C_b > C_{pb}$	Выделение частиц в границе зерна + в объеме + рост
Коэффициент распределения $K_c > 1$		
5	$C_v < C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Выделение частиц в приграничной области + рост
6	$C_v > C_{pv}$ $C_b < C_{pb}$	Выделение частиц в объеме зерна + рост
7	$C_v > C_{pv}$ $C_b > C_{pb}$	Выделение частиц в границе зерна + в объеме + рост

Таблица 2б

Модели процесса рекристаллизации в металле с легирующими добавками (основные зависимости)

Атомы легирующего элемента в твердом растворе в объеме и в границе зерна (теория свободного объема)	$\frac{T_r}{T_m} = \frac{Q^*_b}{kT_m} \ln z,$ где $z = tD_{b0}^*U$, $U = \frac{\delta}{10 \ln(\omega_0 / \omega^*)d^3} \left(\frac{G\Omega}{kT} \right)$, $Q_b^* = A_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + A_2(\{\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)\}^{1/2} - 1) + Q_L$, $D_{b0}^* = \varphi D_{L0} \exp\{[B_1(\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha) - 1) + B_2(\{\alpha^*/(\alpha + \Delta\alpha)\}^{1/2} - 1)]/k\}$, $\Delta\alpha(C_b) = (\Delta V/V_m) \cdot C_b = \frac{AC_v \exp(\Delta F/kT)}{1 + AC_v \exp(\Delta F/kT)}$
Выделение частиц	$f_v = f_{v0}(1 - \exp(-(t/t_0)^n))(1 - \exp(-(C - C_0)/C_m))$ $t_0 = \tau_0 \exp(Q/kT)$, $n=1$, C_0 , C_m – const.
– в границе зерна (зернограничная диффузия)	$\tau_0 = \frac{\lambda_*^3}{\chi \delta D_{b0}}; \chi = \frac{1}{\ln\left(\frac{\lambda_*}{2R}\right)}; D_{b0} = 0,4D_{v0}; Q = Q_b = 0,6Q_v$
– в приграничной области зерна и в объеме (диффузия по ядрам дислокаций)	$\tau_0 = \frac{\lambda_*^2}{2a^2 D_{c0} \rho_v}; a^2 D_{c0} = 4b^2 D_{v0}; Q = Q_c = 0,6Q_v$
Рост в границе зерна (зернограничная диффузия)	$R^4 - R_0^4 = \frac{2\chi \delta b D_b \varphi C t}{\pi \alpha} \frac{G\Omega}{kT} \frac{\gamma}{Gb}$
Рост в объеме зерна (диффузия по ядрам дислокаций)	$R^5 - R_0^5 = C_v \frac{\gamma}{Gb} \frac{G\Omega}{kT} D_c a_c \rho_v b^3 t$

ведет к повышению температуры рекристаллизации T_r в данном интервале концентраций по сравнению с чистым металлом. При увеличении концентрации атомов легирующих элементов выше предела растворимости их избыток начи-

нает выделяться в виде частиц второй фазы в объеме зерен, создавая дополнительные «стопоры» для движения границ, температура рекристаллизации при этом растет. При дальнейшем росте концентрации легирующих элемен-

Таблица 3

Условные обозначения основных параметров и их характерные значения (Al и его сплавы)

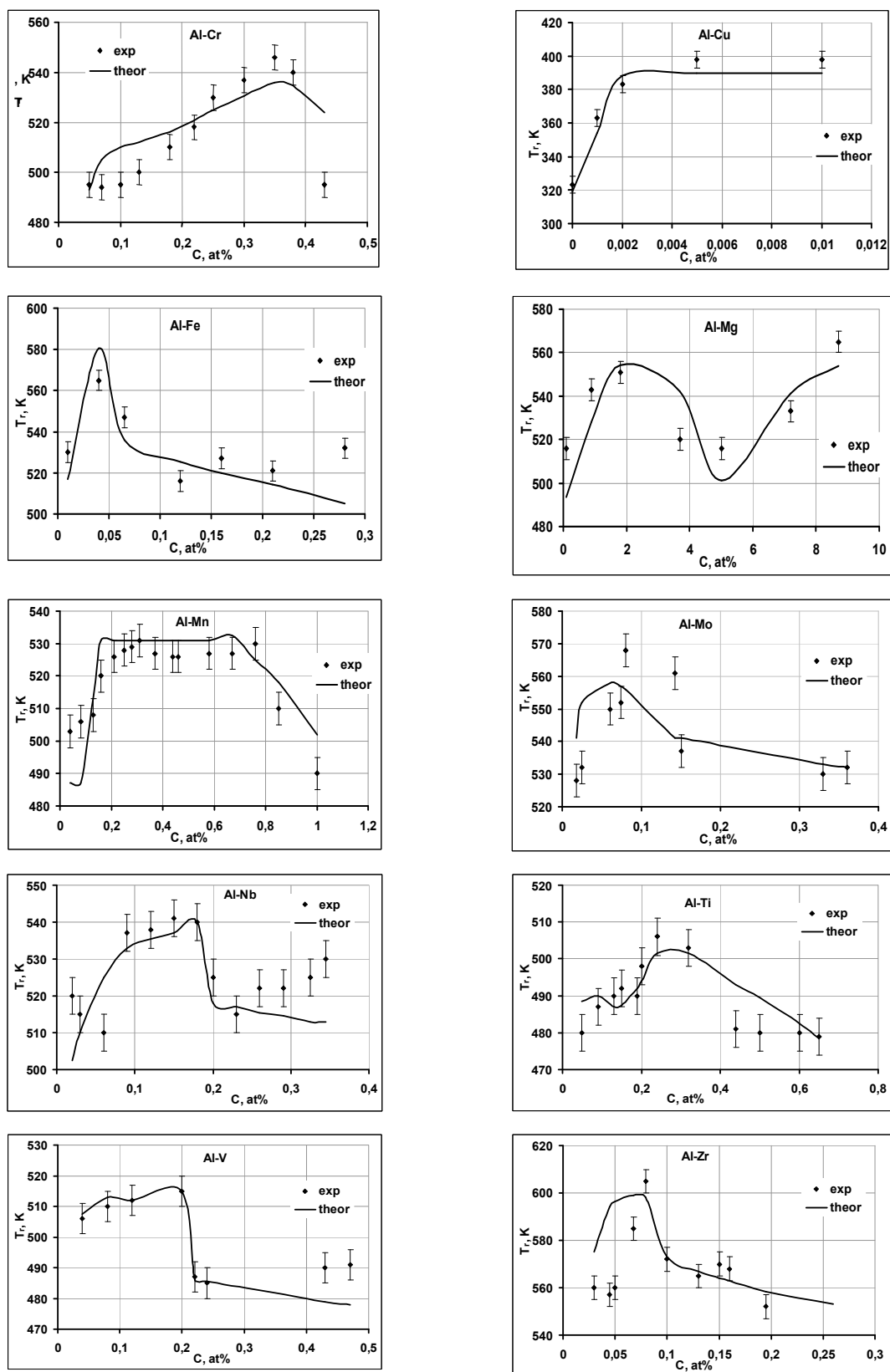
Основные параметры	Условное обозначение, размерность	Характерные значения		
Концентрация атомов в сплаве	$C, \%(ат.)$	1		
Объемная диффузия	$D_{v0}, \text{см}^2/\text{с}$	Zr: 34,3	Nb: 1,1	Mo: 0,5
		Cr: 0,28	V: $3,6 \cdot 10^{-5}$	Ti: $8,6 \cdot 10^{-6}$
		Mg: 1	Mn: 0,22	Fe: 0,18
	Q_v/kT_m	Cu: 0,2		
		Zr: 28	Nb: 51,7	Mo: 52,2
		Cr: 39,5	V: 39,7	Ti: 19,34
		Mg: 17,5	Mn: 16	Fe: 34,8
Cu: 17,5				
Энергия границы зерна	γ_b/Gb	1/24		
Упругий модуль	$G\Omega/kT_m$	Al: 23,8		
Размер зерна	$d, \text{см}$	5×10^{-5}		
Расстояние между частицами	$\lambda^*, \text{см}$	5×10^{-5}		
Вектор Бюргерса	$b, \text{см}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$		
Ширина границы зерна	$\delta, \text{см}$	$5 \cdot 10^{-8}$		
Плотность дислокаций	$\rho_v, \text{см}^{-2}$	10^8		
Атомный объем	$\Omega, \text{см}^3$	$1,5 \cdot 10^{-23}$		
Исходная мощность стыковых дисклинаций ω	ω_0	10^{-2}		
Пороговая мощность стыковых дисклинаций	ω^*	10^{-3}		
Температура плавления	T_m, K	933		
Температура рекристаллизации	T_r, K	500		
Свободный объем границы зерна	V_b	$1,75 \cdot 10^{-2}$		
Относительный свободный объем границы	α	Al: 0,38		
Критический свободный объем	α^*	0,5		
Избыточный свободный объем	$\Delta\alpha$	0,02		
Скачок объема при плавлении	V_m	$5 \cdot 10^{-2}$		
Предэкспонента коэффициента диффузии в расплаве	$D_{L0}, \text{см}^2/\text{с}$	5×10^{-6}		
Удельная теплота плавления	λ	$\lambda \rho b^3 = 1,5 k T_m$		
Плотность	ρ			
Радиус атомов	$r, \text{\AA}$	Al: 1,43	Mn: 1,3	
		Fe: 1,26	Mg: 1,5	
		Cu: 1,28		
Постоянная Больцмана	$k, \text{Дж/К}$	$1,38 \cdot 10^{-23}$		
Время изотермической выдержки	$t, \text{с}$	3600		
Коэффициент распределения	K_c	Zr: 2,7	Nb: 1,6	Mo: 2,3
		Cr: 2	V: 4	Ti: 3,5
		Mg: 0,5	Mn: 0,94	Fe: 0,028
		Cu: 0,14		

тов может произойти заполнение центров конденсации второй фазы частицами, начинается рост частиц, приводящий к падению температуры рекристаллизации. Аналогичным образом происходит изменение температуры рекристаллизации алюминия с другими добавками, имеющими в алюминии $K_c > 1$ (Mo, Nb, Cr, V, Ti).

2. Трехстадийная зависимость с двумя экстремумами. Al-Mg.

Mg в Al сегрегирует на границах зерен ($K_c < 1$) и при малых концентрациях оказывает на температуру рекристаллизации влияние, описанное в [8] в рамках теории свободного объема. Уже при незначительном увеличении кон-

центрации легирующих элементов в сплаве в границах зерен начинается выделение частиц второй фазы за счет зернограницной диффузии. Выделяющиеся частицы еще очень малы и не оказывают тормозящего воздействия на мигрирующую границу зерна, однако их появление приводит к падению концентрации Mg в границе зерна и, следовательно, к падению температуры рекристаллизации. В процессе роста частицы второй фазы достигают размеров, при которых происходит стабилизация на них границ зерен, что приводит к росту температуры рекристаллизации за счет торможения границы на частицах второй фазы.

Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей $T_r(C)$

3. Трехстадийная зависимость с «плато». Al-Mn, Al-Fe, Al-Cu.

Mn имеет в Al $K_c < 1$, при $C < C_p$ такой легирующий элемент влияет на температуру рекри-

сталлизации по [8]. При более высоких концентрациях начинается выделение частиц второй фазы, что должно было бы вести к росту T_r . Однако на экспериментальном графике рис. 1 тем-

пература рекристаллизации не меняется при повышении концентрации. Одновременно с выделением начинается и рост выпавших ранее частиц второй фазы за счет зернограничной диффузии, который должен был бы привести к падению температуры рекристаллизации. Однако процесс зарождения частиц приводит к образованию такого количества частиц второй фазы, которое существенно выше необходимого для стабилизации границы. Поэтому, несмотря на начинающийся интенсивный рост частиц, миграция границ не будет наблюдаться, что на графике $T_d(C)$ будет проявляться в виде «плато», т.е. участка независимости наблюдаемой температуры рекристаллизации от концентрации легирующих добавок. Это выполняется вплоть до таких концентраций, при которых скорость роста частиц не становится гораздо выше скорости их выделения, и температура рекристаллизации падает ростом концентрации. Аналогичные процессы происходят в сплаве А-1 с Fe. Зависимость $T_d(C)$ для сплава алюминий-медь отражает только первые две стадии описанной выше трехстадийной зависимости с «плато»: подъем температуры рекристаллизации до некоторого максимума и небольшой интервал «независимости» ее от концентрации легирующего элемента.

Сопоставление с экспериментом

Было проведено детальное сопоставление модели с экспериментальными данными [1–3] для алюминия с добавками Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ti, V, Zr – см. рис. 3. Результаты сравнения экспериментальных данных с оценками, сделанными в рамках предложенной модели, позволяют предполагать, что эта модель может быть использована для интерпретации более широкого круга экспериментальных данных.

Выводы

1. Проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, описывающих закономерности влияния легирования на температуру рекристаллизации. В качестве основы для построения собственного описания процесса выбрана модель, описывающая выделение и рост частиц второй фазы.

2. Разработаны модели описания влияния малых концентраций легирующих элементов на температуру рекристаллизации. Рассмотрено девять типов влияния легирования на миграцию границ зерен в зависимости от концентрации и

коэффициента распределения легирующих элементов.

3. Проведено детальное сопоставление модели с экспериментальными данными по влиянию добавок Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ti, V, Zr на температуру рекристаллизации Al. Показано удовлетворительное согласие модели с экспериментом.

Благодарности

Авторы выражают признательность за поддержку Международному научно-техническому центру (грант 2809), Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты 05-08-18262а, 06-08-01119), Фонду грантовой поддержки фундаментальных исследований в области физики металлов и металловедения (грант № 25-05-02), программе фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», а также Научно-образовательному центру «Физика твердотельных наноструктур» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и программе «Фундаментальные исследования в высшем образовании» (BRHE).

Список литературы

1. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.
2. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1967. – 404 с.
3. Новиков И.И., Захаров М.В. Термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 430 с.
4. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004. – 304 с.
5. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
6. Кристаллизация из расплавов. Справочник / Под ред. К. Хайна, Э. Бурига. – М.: Металлургия, 1989. – 320 с.
7. Диаграммы состояния тройных металлических систем: Справочник: В 3-х т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
8. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. – 432 с.
9. Мартин Д., Дозрти Р. Стабильность микроstructures металлических систем. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

**EFFECT OF SMALL IMPURITY CONCENTRATIONS
ON THE RECRYSTALLIZATION TEMPERATURE IN METALS**

A.V. Shchavleva, V.N. Chuvildeev

We have developed a model describing the effect of doping impurities with concentrations near the solubility limit on the recrystallization temperature of metals. The model is based on the concept of the effect of second-phase particles formed by decomposition of the solid solution on the driving force of grain-boundary migration. The essentially nonmonotonic dependence of the recrystallization temperature on the doping concentration is explained by concurrent precipitation, growth, and coagulation of the second-phase particles at or immediately under the grain boundaries. The proposed model is compared with the experimental data on the recrystallization of aluminium doped by various metals.