

Reverse processes at recrystallization

REVERSNÍ PROCESY PŘI REKRYSTALIZACI

Josef Kasl¹, Jaroslav Fiala², Petr Zuna³*Škoda Výzkum s.r.o., Plzeň**Nové technologie-Výzkumné centrum. Západočeská universita Plzeň
Fakulta strojní, ČVUT v Praze***Keywords**

Recrystallization, diffraction imaging

Abstract

At a definite stage of the growth of the recrystallized grains in a polycrystalline material, this process sometimes halts and turns back. This seems to be caused by paracrystalline distortions that cumulate during the growth of the crystals. At increased temperature or after prolonged heating the crystallites (or, more exactly mosaic blocks, coherently diffracting regions) start to grow again. But after some time, such a reversal of the recrystallization process may recur.

Abstrakt

V určitém stadiu růstu rekrystalizovaných zrn dochází někdy v polykrystalickém materiálu k zastavení tohoto procesu a jeho zvratu. Pravděpodobně je to způsobeno parakrystalickými distorcemi, jež se při růstu krystalů nahromadí. Po zvýšení teploty nebo delším setrváním na teplotě krystalky (vlastně mosaikové bloky, difrakčně koherentní oblasti) opět začnou růst. Po určité době se však takový zvrát rekrystalizačního procesu může opakovat.

1. Úvod

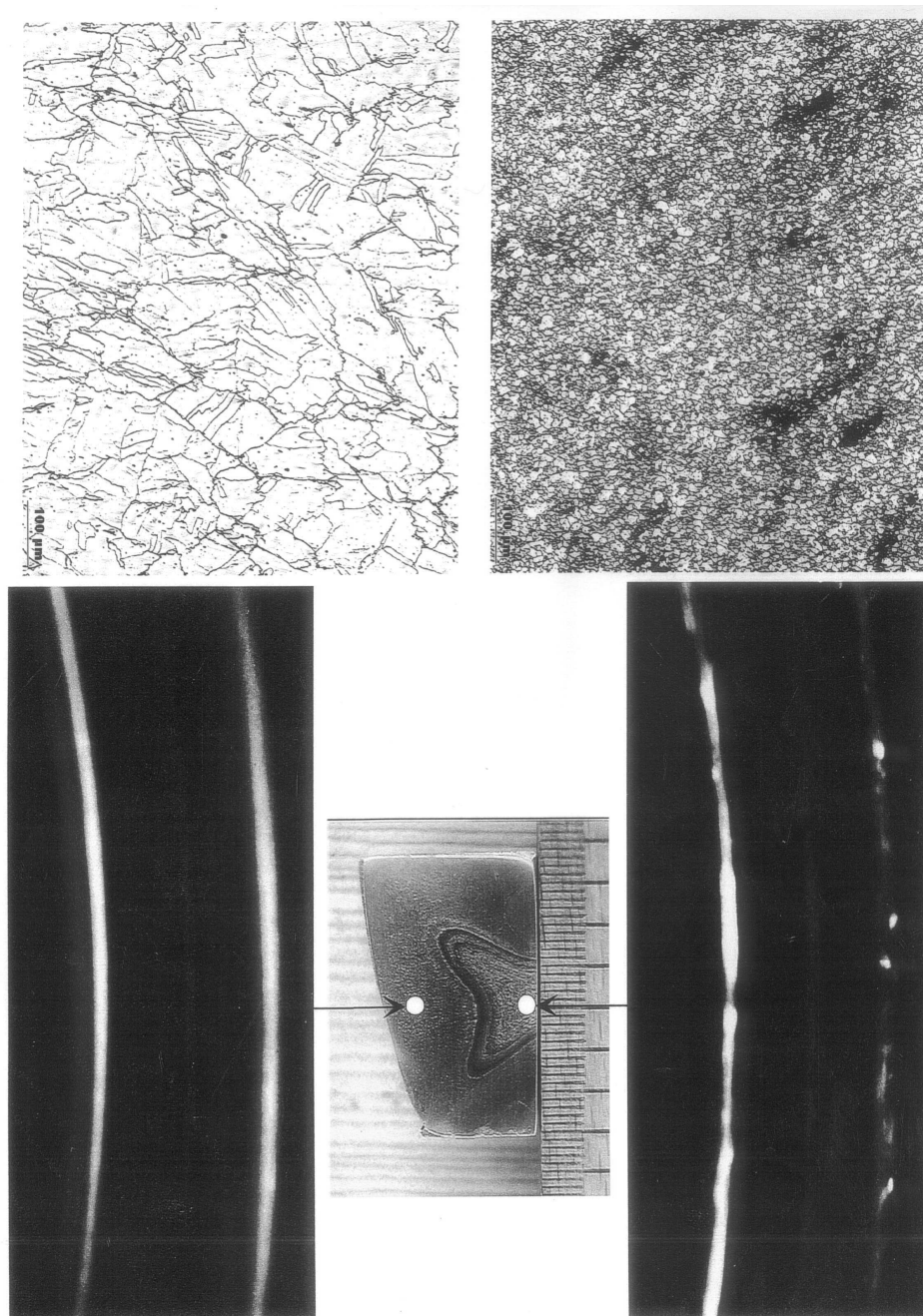
Pro monitorování rekrystalizace kovových materiálů se často používá světelná mikroskopie (SM) či řádkovací elektronová mikroskopie (ŘEM). V případě řádkovací elektronové mikroskopie lze s výhodou užít kontrastu daného "kanálováním elektronů", který je silně citlivý na desorientaci jednotlivých oblastí materiálu. Ukazuje se však, že rtg difrakce je leckdy ještě mnohem citlivější. Pomocí rtg difrakce se nám například podařilo pozorovat reversní procesy, ke kterým dochází při rekrystalizaci velmi měkkých (IF) ocelí. Podobně reverzní procesy pozorovali ve fázi rekrystalizace Pluhař a Zuna poprvé v letech 1968-1969 [1, 2] a dále popsali např. v [3]. V tomto článku naše nová pozorování popíšeme a nabídneme vysvětlení reversních procesů na basi Hosemannovy koncepce parakrystalinity [4-6] s přihlédnutím k výsledkům [1-3].

2. Rtg difrakční zobrazování

Rtg difrakční zobrazování je zvláštní topografická technika, která umožňuje rozlišovat jednotlivé krystalky (přesněji jednotlivé difrakčně koherentní oblasti (DKO), tedy spíše mosaikové bloky) polykrystalického materiálu. Pokud jsou tyto DKO v reflexní poloze (úhel dopadu je roven úhlu odrazu a navíc je splněna Braggova podmínka) dojde k difrakci a na filmu nebo na elektronickém dvojrozměrném posičně citlivém detektoru dostaneme

difrakční stopu ("reflexi"), která je topogramem, víceméně věrným zobrazením této DKO [7-9]. Jsou-li DKO menší než 10 μm , bude jich v ozářeném objemu tolik, že se jejich reflexe překryjí a vytvoří spojitý difrakční "kroužek" - mluvíme také o laterálním či azimutálním profilu difrakční linie (viz vlevo dole na obr.1). Jsou-li však větší, budou jejich reflexe už rozlišené (viz vpravo dole na obr.1). Rtg difrakční zobrazování (anglicky "x-ray diffraction imaging" nebo "grain-by-grain mapping" [13, 14]) se tedy může znamenitě uplatnit při sledování rekrystalizačního procesu. To demonstruje obr.1, v jehož dolní části jsou reprodukovány difrakční kroužky (111) a (200) austenitu, resp. segmenty těch difrakčních kroužků, které se "vešly" na film použitý při registraci. Jedná se o difraktogramy ve dvou místech výkovku oceli 17 240, které jsou na obrázku označeny bílými kroužky, z Braggovy-Brentanovy semifokusační kamery o průměru 114,6 mm (kobaltová anoda, beta filtr, fokusační úhel 30°). Vlevo je místo z oblasti, kde deformace byla tak malá, že se následně plně "nerozběhla" rekrystalizace. Z mikrosnímku je patrna mírná deformace zrn, lokálně lze pozorovat rekrystalizační zárodky. Jednotlivé DKO, které zde v řadě případů představují deformační buňky, případně nově vzniklá subzrna, nebo rekrystalizační zárodky jsou menší než 10 μm a v ozářeném objemu je jich tolik, že se jejich reflexe vzájemně překrývají - difrakční kroužky jsou spojitě. Vpravo je difrakce z oblasti intenzivní deformace, kde následně proběhla rekrystalizace: některé DKO jsou zde menší než 10 μm a reflexe od těchto drobných DKO tvoří spojitě pozadí difrakčních kroužků; na tomto pozadí pak vynikají ostré solitérní reflexe od velkých DKO, o rozměru asi 40 μm , které vznikly rekrystalizací deformovaného austenitu.

Z uvedeného je zřejmé, že při studiu rekrystalizace je vhodné kombinovat jednotlivé metody - světelnou mikroskopii, případně řádkovací elektronovou mikroskopii s rtg difrakcí a doplňovat tato zjištění elektromikroskopickým studiem tenkých folií. Rtg difraktogramy však v našem případě shodně s mikrosnímky ze světelné mikroskopie prokazují, že rekrystalizace proběhla v pravé části výkovku, ale nikoli v jeho levé části. Světelná mikroskopie dobře rozlišuje primární licí zrna, jejichž rozhraní jsou zvyrazněna leptáním v důsledku obohacení doprovodnými prvky, které snižují bod tání. Když potom dojde k deformaci, zrna se deformují, dochází k fragmentaci na bloky, jejichž rozhraní jsou pod světelným mikroskopem méně zřetelná než hranice primárních licích zrn. A tak desítky mikrometrů velká zrna patrná na mikrofotografii struktury levé části výkovku na obr.1 vlevo byla kovářím rozdrčena na velké množství mosaikových bloků menších



Obr. 1 Mikrostruktura a rtg difraktogramy (difrakční linie (111) a (200) austenitu) ze dvou míst označených na výkovku z ocele 17 240 bílými kroužky

než 10 μm , které jsou difrakčně koherentní, a proto dávají spojité difrakční kroužky (na obr.1 vlevo dole), ale na mikrofotografii je nerozeznáme. Do pravé části výkovku bylo vloženo kování více energie než do části levé, a to se stalo hnací silou rekrytalizace, jež následně v pravé části výkovku proběhla, jak je zřejmé z difraktogramu (na obr.1 vpravo dole). “Zrna” patrná na mikrofotografii pravé části výkovku (na obr.1 vpravo nahoře) jsou útvary, opticky koherentní vzhledem k použitému rtg záření.

Chceme-li studovat rekrytalizační procesy, neměli bychom proto opomenout použití rtg difrakčního zobrazování. Kontrast, který vzniká na rtg topogramech, je difrakční: dva mosaikové bloky (dvě DKO) rozpoznáme

proto, že jsou vůči sobě (například deformací) trochu skloněny nebo posunuty. A to “trochu” se měří velikostí vlnové délky rtg záření, která je několik-tisíckrát kratší než vlnová délka světla. Proto je rtg difrakce při zjištění toho, k čemu došlo deformací resp. následnou rekrytalizací, mnohem citlivější než světelná mikroskopie.

3. Rekrytalizace IF oceli

Experimenty byly prováděny na plechu z IF oceli po válcování za studena [15]. Chemické složení materiálu v hm. % je uvedeno v tabulce 1. Z výchozího polotovaru se připravily pásy o tloušce 1,2 mm. Výsledná hodnota deformace byla 70 %. Rekrytalizační žhání se provedlo

Tabulka 1

Prvek	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	Cu	Cr
Obsah	0,004	0,01	0,12	0,005	0,006	0,034	0,051	0,0039	0,01	0,02

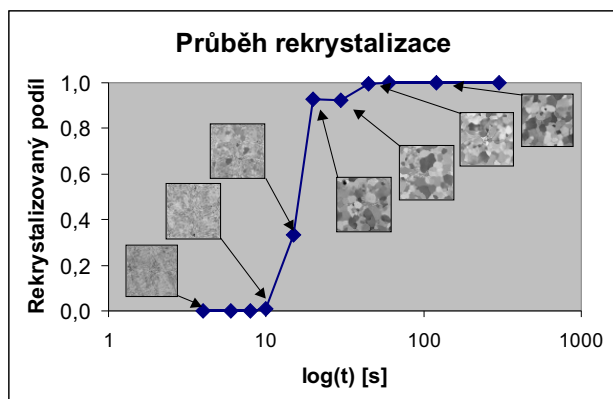
Tabulka 2

Doba žihání [s]		0	4	6	8	10	15	20	30	45	60	120	300
Rekrystalizovaný podíl	Průměr	0	0	0	0	0,008	0,34	0,93	0,92	0,99	1	1	1
	Sm. odch.	0	0	0	0	0,006	0,07	0,04	0,01	0,01	0	0	0
	Min	0	0	0	0	0	0,18	0,84	0,98	0,98	1	1	1
	Max	0	0	0	0	0,190	0,45	0,98	1,00	1,00	1	1	1
Velikost zrna [m]		60	63	67	67	59	35	33	36	36	42	40	41

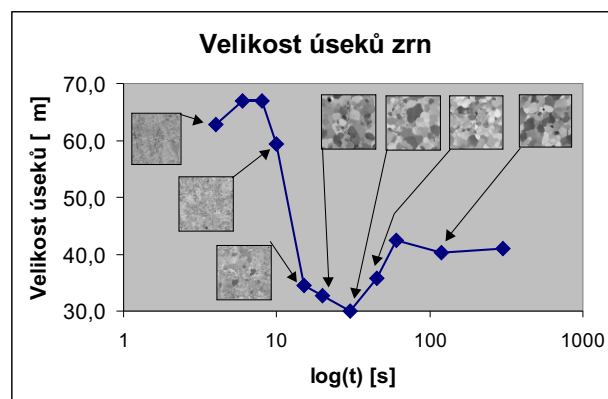
na vzorcích o rozměrech 20x25 mm při teplotě 800 °C v rozsahu časů 0 až 300 s v roztavených solích s následným ochlazením ve vodě.

Struktura byla pozorována v rovině rovnoběžné s rovinou válcování pomocí ŘEM. Nezrekrytalizované oblasti byly identifikovány opticky na základě odlišného kontrastu, manuálně na obrázcích vyznačeny a pomocí software Image Pro Plus byla (ze sedmi měření) stanovena střední hodnota jejich plošného podílu. Výsledky měření podílu zrekrystalizovaného materiálu v závislosti na době žihání jsou uvedeny v tabulce 2 a příklady mikrostruktur na obr. 2. Při daných podmínkách dochází k rekrytalizaci ve velmi krátkém časovém intervalu. Za 20 sekund zrekrystalizuje asi 90 % objemu materiálu. Na rekrytalizaci zbývajících 10 % je však třeba dalších 25 sekund. Na rekrytalizační křivce je patrná prodleva resp. mírný pokles zrekrystalizovaného podílu v období mezi 20 až 30 sekund celkové doby žihání. Po 45 sekundách je materiál téměř úplně zrekrystalizován. Pozorované zpomalení rekrytalizace mezi 20 a 45 s je ve shodě s výsledky [10-12], kde bylo prokázáno, že závislost zrekrystalizovaného podílu na době žihání nemá v Arramiho souřadnicích v celém rozsahu přímkový charakter, ale že v konci procesu dochází ke zlomu, rekrytalizace se zpomaluje. Souvisí to se skuteč-

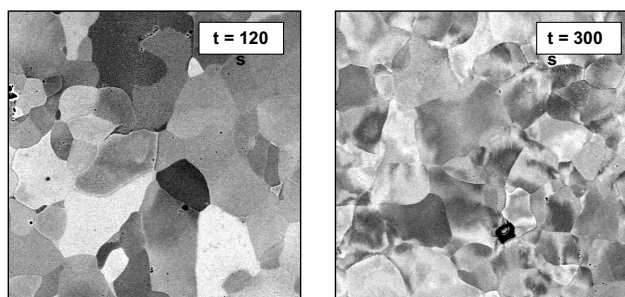
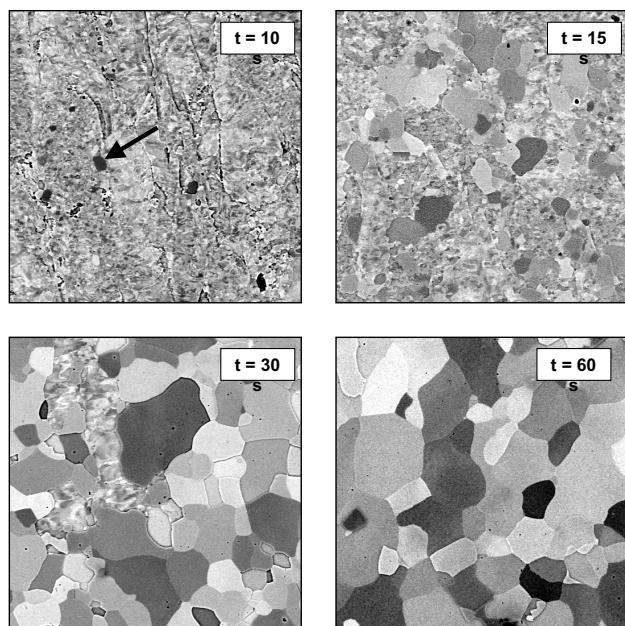
ností, že nukleační rychlost a rychlost migrace hranic zrn není konstantní. Nukleační rychlost dosahuje maxima a potom klesá, rychlost migrace G splňuje vztah $Gt = \text{konst.}$ Při dokončování rekrytalizace se nukleace uplatňuje minimálně, proces se dokončuje růstem zrekrystalizovaných zrn. Při dalším žihání je patrné hrubnutí zrna 30 – 60 s a nové zjemnění 60 – 120 s – tab. 2. Změny pozorované světelnou mikroskopií se odráží na rentgenogramech (obr. 3): Do 30 sekund ohřevu se difrakčně koherentní oblasti DKO (v podstatě mosaikové bloky, někdy se používá označení „rentgenografické zrno“) zvětšují, ale po 45 sekundách dojde k reversi rekrytalizačního procesu a DKO se opět rozpadnou. Ostře ohraničené solitérní reflexe na „bezpozadové“ difrakční linii po 30 sekundách ohřevu se po 45 sekundách ohřevu změni na difusní, překrývající se klastry na silném spojitěm pozadí. Po 120 sekundách ohřevu opět spojitě pozadí zmizí a na difrakční linii vynikají ostře ohraničené solitérní reflexe od DKO velkých 40 - 50 m; reversní stadium tedy pominulo a rekrytalizace pokročila vpřed. Ale po 300 sekundách ohřevu došlo znovu k reversi, velké DKO se znovu rozpadly a na difrakční linii se objevilo silné spojitě pozadí od DKO menších než 10 m. Tato zjištění rovněž svědčí o „opakování“ rekrytalizačního procesu.



Obr. 2a



Obr. 2a

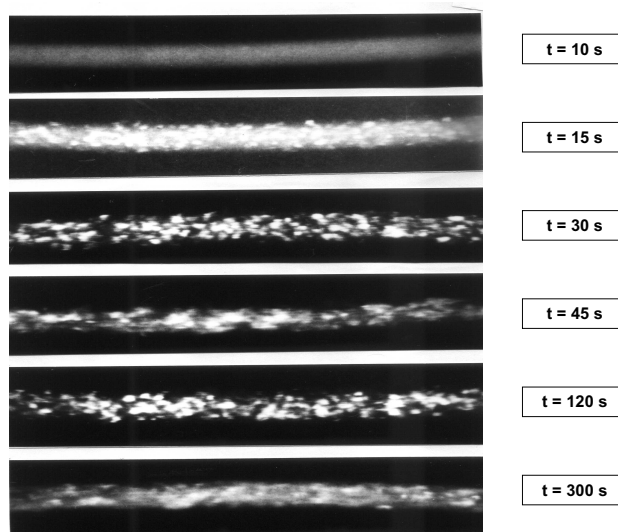


Obr. 2c Průběh rekrytalizace IF oceli při žhání na 800 °C, jak se jeví na snímcích z ŘEM (zv. 1000x)

K podobným zjištěním došly i práce [1-3]. Obr. 4 zachycuje závislost velikosti zrna na době žhání modelové slitiny FeNi36, FeNi36 a austenitické oceli 18/9 tvářené za tepla vysokou rychlostí. Obr. 5 závislosti velikosti zrna, počtu rekrytalizačních zárodků určených elektromikroskopicky a hustoty dislokací na době žhání pro slitinu FeNi36. Z obrázků je patrné, že po fázi hrubnutí zrna dochází k opětovnému zjemnění. Tento děj byl později popsán jako postdynamické rekrytalizace. Opakovaná další zjemnění nebyla dosud interpretována. Bylo konstatováno, že každému opakovanému zjemnění zrna vždy předchází fáze hrubnutí zrna, přerozdělení dislokací, pohyb dislokací od hranic zrn do interiéru a vznik nových zárodků, z rtg pozice vznik nových DKO. Opakovaná zjemnění mají „útlumový“ charakter. Tyto výsledky potvrzují dílčí děje pozorované při rekrytalizaci IF oceli popisované v tomto příspěvku.

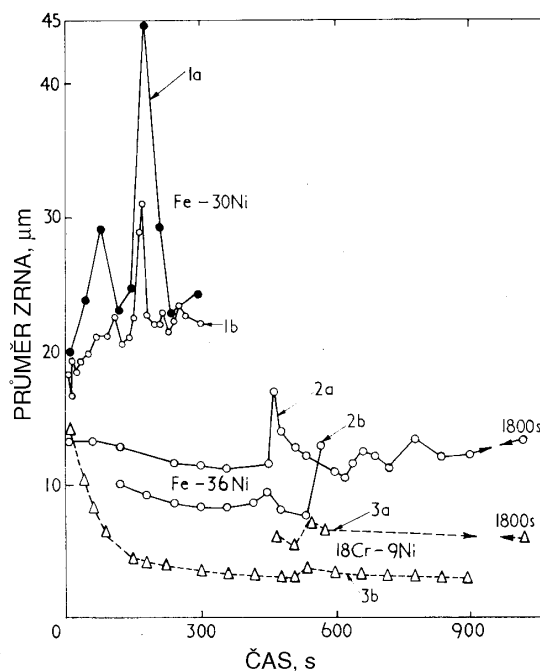
4. Parakrystalické distorse

Zastavení růstu zrn a jejich rozpad bude patrně způsoben nahromaděním strukturních defektů, ke kterému při růstu krystalků dochází. Rolf Hosemann a jeho žáci prokázali rozborem difraktogramů širokého spektra látek, že k takové kumulaci strukturních defektů (obr. 6) dochází při růstu krystalků prakticky u všech možných materiálů [16-21]. Nahromaděním parakrystalických distorsí se zvýší volná entalpie rostoucího krystalku posléze natolik,



Obr. 3 Průběh rekrytalizace IF oceli při žhání na 800 °C, jak se projevuje na laterálním (azimutálním) profilu rtg difrakční linie (211) železa

že dojde k zastavení jeho růstu a následné fragmentaci. Vzniklá rozhraní nových mosaikových bloků fungují pak jako kanály anomálně rychlé difuze, již dojde k rekonfiguraci atomů a relaxaci parakrystalických distorsí, provázené snížením volné entalpie. Po delší výdrži na dané teplotě (nebo při zvýšení teploty) začnou mosaikové bloky znovu růst. Přitom ovšem zase vznikají parakrystalické distorse a ty mohou časem rekrytalizační proces opět zreversovat, jak jsme to pozorovali při rekrytalizaci IF-oceli. Z toho, jak univerzálně se Hosemannův model parakrystalických distorsí uplatňuje, můžeme soudit, že i reverzní procesy při rekrytalizaci budou asi častým jevem. To, že je o nich referováno zřídka, je asi způsobeno menší citlivostí světelné mikroskopie, jež se většinou při sledo-



Obr. 4. Závislost střední velikosti zrna na době výdrže na tvářecí teplotě (a,b – opakované zkoušky na téměř materiálu).

vání rekrystalizace používá. Rtg difrakce se k takovému pozorování hodí lépe (je mnohem citlivější).

5. Závěr

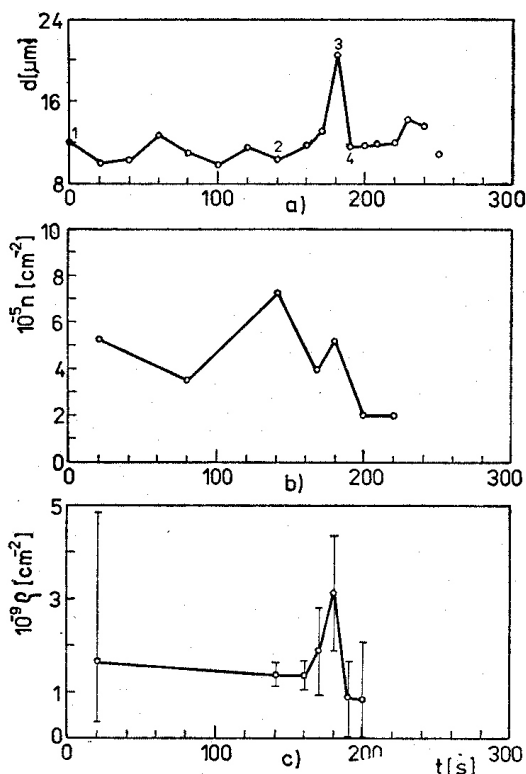
Rozhraní mezi bloky, na které se během růstu rozpadají zrna v důsledku nahromaděné parakrystalické distorse, představují trajektorie anomální (anomálně rychlé) difuze. Proto budou reversní procesy při rekrystalizaci výrazně ovlivňovat kinetiku procesů, k nimž v materiálu dochází při výrobě a v průběhu exploatace. Studiu těchto procesů by se tedy patřilo věnovat větší pozornost.

Poděkování

Děkujeme Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za finanční podporu v rámci projektu výzkumu a vývoje č. LNOOB084, při jehož realizaci tato práce vznikla.

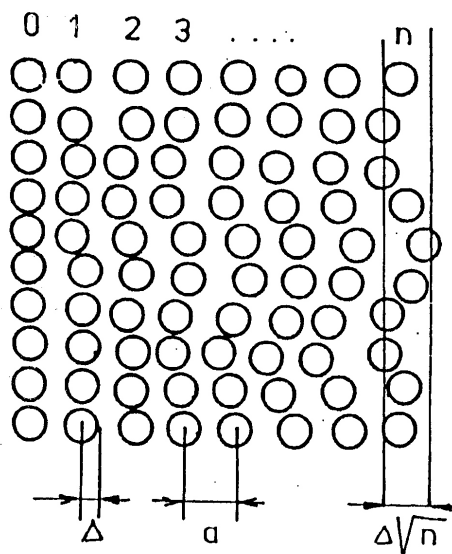
Literatura

1. J. Pluhař, P. Zuna.: *Kovové materiály* VI, **3**, 1968 str. 58.
2. J. Pluhař, P. Zuna.: *JISI*, **1**, 1969 str. 209.
3. P. Zuna, J. Pluhař, K. Macek: **1**. **B38**, 1988 str. 388.
4. R. Hosemann, *Zeitschrift für Kristallographie*, **189** (1989), pp 95 - 100.
5. A. M. Hindeleh - R. Hosemann, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **21** (1988), pp. 4155-4170.
6. J. Fiala, *Ceramics - Silikáty*, **36** (1992), pp. 49-57.
7. J. Fiala, I. Schindler, K. Foret, S. Němeček, *Strojnický časopis*, **53** (2002), pp. 1-23.



Obr. 5. Závislost střední velikosti zrna (a), počtu malých zrn charakteru zárodku (b) a dislokační hustoty (c) na době žíhání na tvářecí teplotě pro slitinu FeNi36

8. J. Fiala, S. Němeček in: *Applied Crystallography*, H. Morawiec, D. Stroz (eds), 233-238, Singapore 2001, World Scientific Publishing.
9. J. Fiala, S. Němeček, *Advances in X-ray Analysis*, **44** (2001), pp 24 - 31.
10. P. Zuna: *Hutnické listy XLIII* (1988) č.6 str. 411.
11. P. Zuna: Sb. mezinárodní konference Tvařitelnost slitin, Dům techniky ČSVTS Ostrava, Tály 1988.
12. J. Pluhař, P. Zuna, K. Macek: *Kovové materiály*, **27** (1989) č.6 str. 740.
13. S. Weissmann, L.H. Lee, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **18** (1989), pp 205 - 226.
14. R. L. Snyder - J. Fiala - H. J. Bunge (eds): *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, New York 1999, Oxford University Press.
15. K. Oravec, J. Kasl, L. Horniak, Stanovenie kinetiky rekrystalizácie interstitial free ocele po vysokoteplotnom žíhání, Sb. Nové smery vo výrobných technológiach, Prešov, červen 2000.
16. R. Hosemann, A. Lange, M. P. Hentschel, *Acta Crystallographica* **A41** (1985), pp 434-440
17. R. Hosemann, *Colloid and Polymer Science*, **260** (1982), pp 864 - 870.
18. W. Wilke, *Colloid and Polymer Science*, **258** (1980), pp 360 - 364.
19. R. Hosemann, M. Hentschel, F. J. Baltá-Calleja, E. Lopez Cabarcos, A. M. Hindeleh, *Experimentelle Technik der Physik*, **33** (1985), pp 135 - 148.
20. B. K. Vainshtein, *Acta Crystallographica* **B47** (1991), pp 145 - 154.
21. J. Fiala in: *Applied Crystallography*, H. Morawiec, D. Stroz (eds), 107 - 114, Singapore 1998, World Scientific Publishing.



Obr. 6. Parakrystalické fluktuace polohy strukturního motivu se zvětšují s odmocninou počtu sousedů, které tento motiv oddělují od dané referenční polohy

