

Особенности рекристаллизации чистых и легированных стронцием кристаллов KCl

© Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: borisenk@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 1998 г.)

Исследована кинетика превращений микроструктуры при отжиге деформированных монокристаллов KCl и KCl:0.05 wt.% Sr²⁺, проведенном в диапазоне температур $(0.35-0.55)T_m$, и при выдерживании при комнатной температуре (где T_m — температура плавления). Исследовано влияние скорости деформации в диапазоне от 0.01 mm/min до 0.1 mm/min при температуре деформации $T_d = 0.5T_m$ на структуру кристаллов и кинетику рекристаллизации. Экспериментально установлено, что в случае монокристаллов KCl:0.05 wt.% Sr²⁺ сокращается инкубационный период статической рекристаллизации, рекристаллизация идет при комнатной температуре после деформации в указанном диапазоне температур. При этом на первой стадии новые рекристаллизованные зерна имеют двойниковую ориентацию по отношению к исходному монокристаллу и к субзернам деформированного кристалла. С увеличением температуры отжига стадия роста двойников в кристаллах KCl:0.05 wt.% Sr²⁺ сокращается, ее вытесняет рекристаллизация путем миграции высокоугловых границ зерен общего типа. Для легированных Sr²⁺ деформированных монокристаллов экспериментально найдены условия деформации, обеспечивающие длительную (не менее трех месяцев) устойчивость последеформационного упрочнения монокристалла.

Рекристаллизация щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) является предметом исследований в последние два десятилетия. Интерес к этому явлению в ЩГК во многом обусловлен потребностью в высокой механической прочности и стабильности механических свойств при применении этих материалов в лазерной оптике. В разное время были исследованы структура и кинетика динамической [1] и статической рекристаллизации после деформации чистых и легированных ЩГК [2,3], а также процессы рекристаллизации после обратимого фазового перехода $B1 \leftrightarrow B2$ под давлением [4]. Наблюдаемое многообразие путей рекристаллизации, изучение общих черт и отличий в структуре ЩГК в ходе рекристаллизации после деформации в различных условиях требуют дальнейших исследований. По-прежнему ждет решения практически важный вопрос о том, возможно ли сохранить упрочнение после деформации в течение длительного времени.

В данной работе рассматривается эволюция структуры деформации при $0.5T_m$ монокристаллов KCl и KCl:0.05 wt.% Sr²⁺ при выдерживании на воздухе при комнатной температуре ($0.3T_m$), при изотермических отжигах в печи в диапазоне температур $(0.35-0.55)T_m$, а также влияние последеформационных отжигов на эволюцию структуры при последующем выдерживании.

1. Материалы и методика

В исследовании использовали кристаллы KCl и KCl:0.05 wt.% Sr²⁺, выращенные по методу Чохральского из сырья марки ОСЧ. Стронций вводили в шихту в виде SrCl₂. Несмотря на различный вид химических формул, KCl и SrCl₂ кристаллизуются в ГЦК-структуру с параметрами решетки соответственно $a = 6.293$

и 6.977 \AA (по данным картотеки JCDPS, номера карт 4-587, 6-537). Добавление двухвалентных катионов типа Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ приводит к заметному упрочнению ЩГК [2]. Но при этом возрастает хрупкость и снижается прозрачность щелочно-галоидных материалов. Стронций (Sr²⁺) является в этом ряду уникальной добавкой, так как его присутствие в KCl в количестве нескольких сотых процента приводит к заметному повышению прочности при сохранении приемлемых пластичности и прозрачности на уровне нелегированного монокристалла.

Деформацию образцов осадкой проводили на испытательной машине "Instron" в печи при $T_d = 250^\circ\text{C}$ на воздухе. Колебания температуры на образце за время испытаний не превышали 5°C . Диапазон скоростей деформации $\dot{\epsilon}$ составлял от 0.01 до 0.01 mm/min. Образцы для механических испытаний на сжатие (всего около 60 штук) размерами $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}$ выкальвали по плоскостям спайности типа {100}. Для выявления зеренной структуры использовали 70% водный раствор этиленгликоля или 1:1 смесь этилового спирта с насыщенным водным раствором соли KCl. Объемную долю рекристаллизованных зерен определяли линейным методом Розиваля [5]. Погрешность измерений вычисляли по формуле $\delta = \sqrt{Dt}$, где \sqrt{D} — среднеквадратическое отклонение, t — значение нормированного отклонения для заданной достоверности результатов P [5].

Полюсные фигуры (ПФ) получали на автоматизированном текстурдифрактометре методом Шульца (наклона). Использовали монохроматизированное излучение MoK_α, максимальный угол наклона составлял 65° , шаг по углам $\Delta\vartheta = \Delta\varphi = 5^\circ$. Характерные размеры освещаемого пятна на поверхности образца $(3-5) \times (8-16) \text{ mm}$. Размер и расположение пятна на образце зависят соответственно от углов ϑ и φ .

Для коллимации падающего и дифрагированного пучка использовали щели Соллера. На каждой ПФ отражаются уровни интенсивности в долях максимального значения, зарегистрированного на всей ПФ, в котором учтена поправка на фон и дефокусировку. Контроль текстур с помощью ПФ был проведен на 8 монокристаллах в исходном состоянии и на 18 образцах после деформации и/или отжига.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Деформацию образцов KCl и KCl:Sr²⁺ проводили при температуре 250°C, что составляет около 0.5T_m. Разумный выбор T_d в исследовании статической рекристаллизации ограничен снизу хрупкостью образцов, особенно легированных. При более высоких (выше 0.57T_m) гомологических температурах деформации возможны ди-

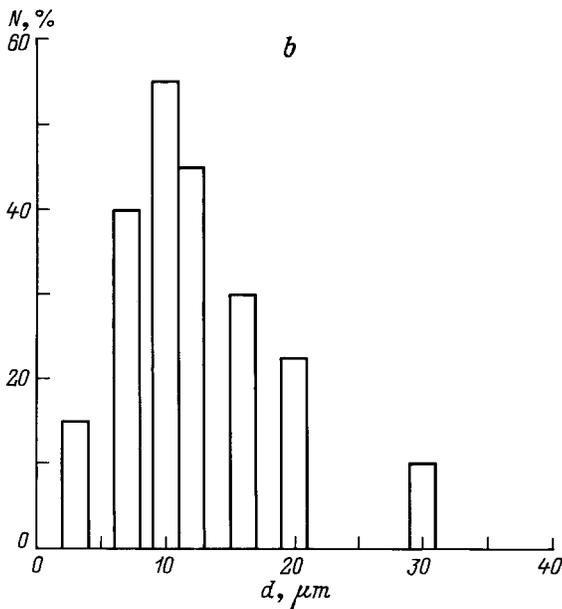
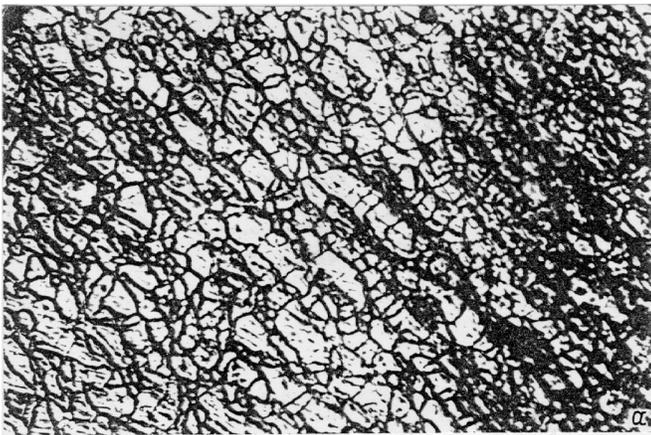


Рис. 1. Образец KCl: $T_d = 250^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 70\%$, $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ mm/min}$: а) структура деформированного кристалла, X400; б) распределение субзерен по размерам.

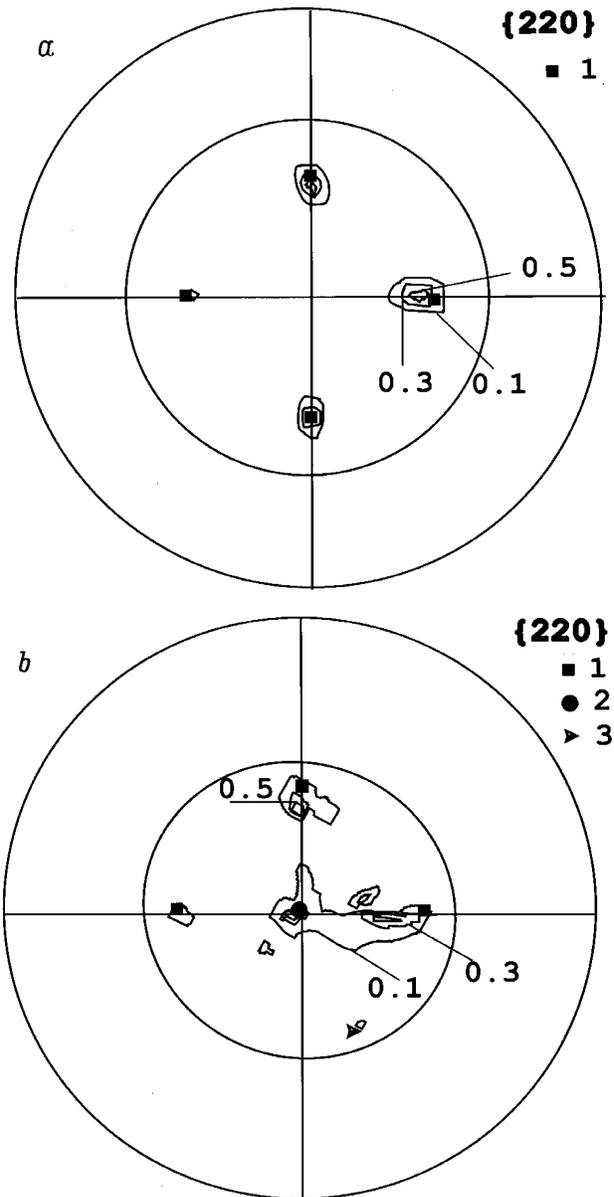


Рис. 2. Полосные фигуры (ПФ) {220} кристалла KCl: 0.05 wt.% Sr²⁺: 1 — {001}⟨100⟩, 2 — {110}⟨001⟩, 3 — двойники по отношению к {001}⟨100⟩: а) недеформированный образец, б) $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ mm/min}$, $T_d + 250^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 70\%$.

намический возврат и динамическая рекристаллизация ЦГК [1].

Кривые деформации чистых и легированных стронцием кристаллов KCl имеют обычный для ГЦК-кристаллов вид. Наблюдается закономерное повышение предела текучести и коэффициента упрочнения за счет легирования и увеличения скорости деформации.

На рис. 1, а приведена типичная структура деформированного кристалла KCl, и на рис. 1, б приведено распределение субзерен по размерам в таком кристалле. Средний размер субзерен в кристаллах KCl: 0.05 wt.% Sr²⁺ вдвое меньше, чем в нелегированных кристаллах KCl при тех

же условиях деформации. На рис. 2, *a, b* приведены ПФ {220} образцов KCl:0.05 wt.% Sr²⁺ недеформированного и деформированного со скоростью 0.1 mm/min до 70%. Метод регистрации текстуры с помощью ПФ является "индикаторным" в плане выявления ее неоднородности: поскольку при повороте образца съемка ведется с разных участков поверхности, неоднородность проявляется в асимметрии ПФ. Сравнение ПФ {220} недеформированного монокристалла (рис. 2, *a*) с ПФ деформированного образца (рис. 2, *b*) говорит о том, что осажденные образцы сохранили ориентацию исходного монокристалла {001}⟨100⟩, хотя и со значительным рассеянием и более неоднородной текстурой. Поскольку большеугловые границы в деформированных образцах не удастся выявить методами оптической микроскопии, то совокупность рентгеновских и металлографических данных позволяет говорить именно о субзернах, разориентации между которыми постепенно накапливается от точки к точке в образцах, полученных горячей деформацией монокристаллов KCl. Как следует из результатов данной работы и [3], характер формирования структуры качественно одинаков для всех образцов KCl в диапазоне температур деформации (0.4–0.5)*T_m*, но с повышением температуры деформации до 0.5*T_m* отмечается повышение однородности структуры после деформации и укрупнение субзерен примерно на 25% (для образцов, деформированных с $\dot{\epsilon} = 0.1$ mm/min).

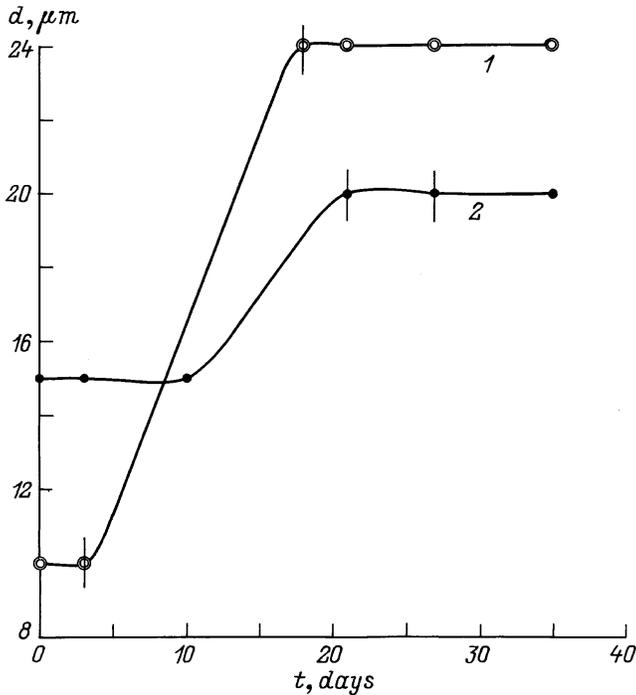


Рис. 3. Зависимость среднего размера субзерен в кристаллах KCl, $T_d = 250^\circ\text{C}$, $\epsilon = 70\%$ от времени выдерживания при комнатной температуре: 1 — $\dot{\epsilon} = 0.1$ mm/min; 2 — $\dot{\epsilon} = 0.01$ mm/min. Здесь и на рис. 4 вертикальной чертой указан интервал вероятной ошибки измерений для $P = 0.9$.

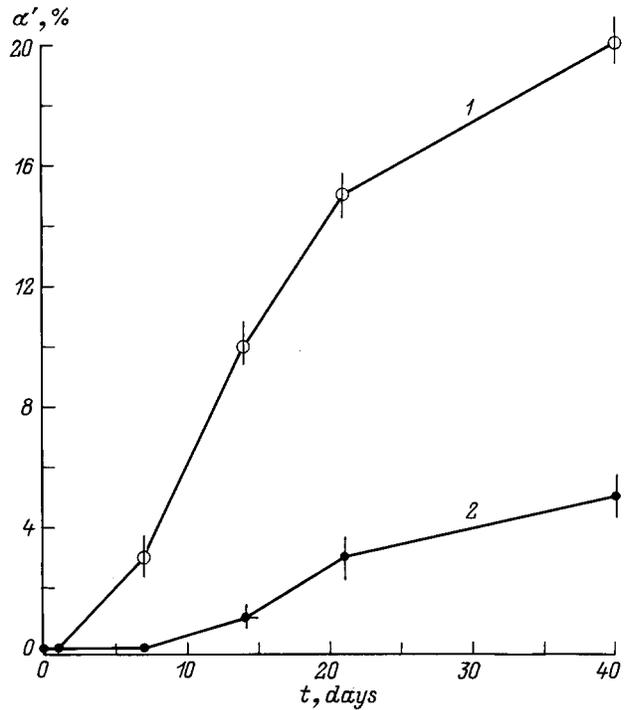


Рис. 4. Зависимость объемной доли двойников от времени выдерживания при комнатной температуре в кристаллах KCl:0.05 wt.% Sr²⁺, деформированных при $T_d = 250^\circ\text{C}$ ($\epsilon = 70\%$): 1 — $\dot{\epsilon} = 0.1$ mm/min; 2 — $\dot{\epsilon} = 0.01$ mm/min.

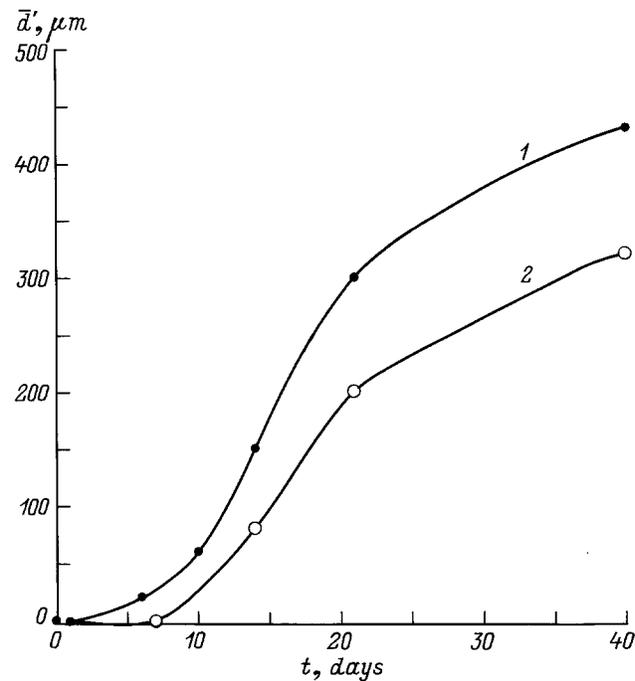


Рис. 5. Зависимость среднего размера зерен двойниковых, по отношению к {001}⟨100⟩, ориентаций от времени выдержки после деформирования ($T_d = 250^\circ\text{C}$, $\epsilon = 70\%$), KCl:0.05 wt.% Sr²⁺: 1 — $\dot{\epsilon} = 0.1$ mm/min; 2 — $\dot{\epsilon} = 0.01$ mm/min.

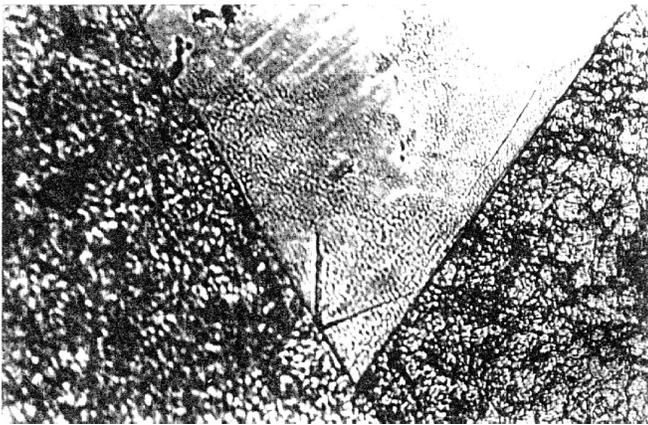


Рис. 6. Структура кристалла $\text{KCl}:0.05 \text{ wt.}\% \text{Sr}^{2+}$ после деформации ($T_d = 250^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 70\%$, $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ mm/min}$) и последующего выдерживания при комнатной температуре в течение 21 дня, X200.

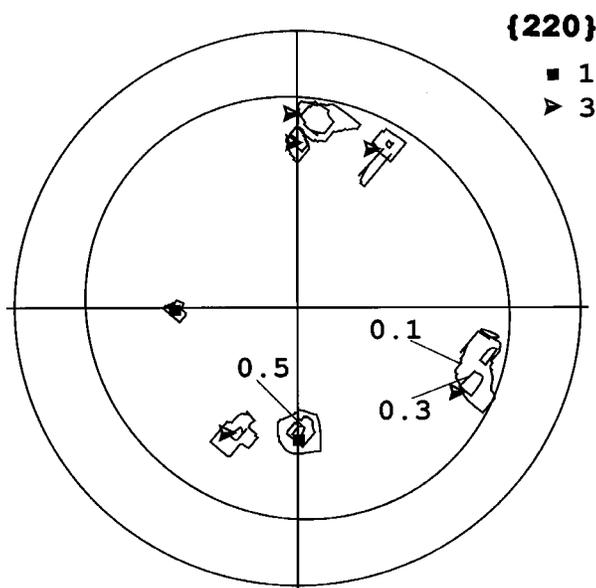


Рис. 7. ПФ $\{220\}$ кристаллов $\text{KCl}:0.05 \text{ wt.}\% \text{Sr}^{2+}$ после деформации ($T_d = 250^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 70\%$, $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ mm/min}$) и последующего выдерживания при комнатной температуре; время выдерживания 14 дней: 1 — $\{001\}\langle 100\rangle$, 2 — $\{110\}\langle 001\rangle$, 3 — двойники по отношению к $\{001\}\langle 100\rangle$.

Как видно из рис. 3, субзерна в деформированных кристаллах чистого KCl укрупняются с увеличением времени выдержки при комнатной температуре. Относительно слабые изменения, наблюдаемые на ПФ, и отсутствие рекристаллизованных зерен позволяют говорить именно о коалесценции как о механизме роста субзерен. При этом более быстрая коалесценция субзерен наблюдается в кристаллах, деформированных с большей скоростью. Вид функции распределения субзерен по размерам при выдерживании практически не изменяется по отношению к состоянию сразу после деформации, происходит

закономерное смещение максимума в сторону больших размеров.

По-иному изменяется структура легированных Sr^{2+} кристаллов KCl при выдерживании после деформации до $\varepsilon = 70\%$. Их деформированная матрица со средним размером субзерна 8 и $4 \mu\text{m}$ для кристаллов, осажденных соответственно со скоростью 0.01 и 0.1 mm/min , остается довольно стабильной во времени. В то же время на фоне деформированной матрицы появляются новые ограниченные зерна, о кинетике роста которых можно судить по данным рис. 4 и 5. Судя по оптическому контрасту на шлифе, эти зерна отделены от деформированной матрицы большеугловыми границами. В кристаллах, деформированных с большей скоростью, объем, занимаемый такими зернами, больше при одинаковом времени выдерживания после деформации (рис. 4). На шлифе, параллельном плоскости $\{100\}$ в исходном кристалле, границы новых зерен оставляют следы в направлениях $\langle 110\rangle$, $\langle 210\rangle$, $\langle 310\rangle$ (рис. 6). На ПФ кристалла, деформированного до 70% (рис. 7), появляются области высокой интенсивности с двойниковыми по отношению к $\{001\}\langle 100\rangle$ и близкими к таковым (в пределах 5°) ориентациями типа $\{221\}$, $\{335\}$, $\{332\}$. Система двойникования обычна для ГЦК-решетки: плоскость и направление двойникования соответственно $\{111\}$ и $\langle 112\rangle$. Экспериментальные результаты указывают на то, что после снятия нагрузки в кристаллах $\text{KCl}:0.05 \text{ wt.}\% \text{Sr}^{2+}$, деформированных при $0.5T_m$ до 70% , происходит рекристаллизация при комнатной температуре, на первой стадии которой зарождаются и растут зерна двойников субзерен, имеющих ориентацию $\{100\}\langle 001\rangle$ в деформированных кристаллах. С увеличением времени выдерживания за стадией роста двойников следует вторая стадия первичной рекристаллизации, для которой характерна миграция участков бывших границ двойников в деформированную матрицу. На ПФ эти изменения выражаются в увеличении рассеяния текстуры, в появлении новых,

Таблица 1. Микротвердость кристаллов KCl и $\text{KCl}:0.05 \text{ wt.}\% \text{Sr}^{2+}$

Материал	Степень деформации, $\varepsilon, \%$	Температура деформации, $T_d, ^\circ\text{C}$	Время, t , сутки	Твердость, H , МПа
KCl	Без деформации			117 ± 2
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	Без деформации			173 ± 3
KCl	70	250	0	135 ± 5
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	70	250	0	193 ± 12
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	62	250	0	195 ± 12
KCl	70	250	21	125 ± 5
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	70	250	21	175 ± 4
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	62	250	30	195 ± 5
KCl	70	250	52	120 ± 3
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	70	250	60	175 ± 3
$\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$	62	250	90	195 ± 7

* Время выдерживания (при $0.3T_m$) после деформации.

Таблица 2. Параметры структуры кристаллов KCl и KCl:0.05 wt.% Sr²⁺, подвергнутых последеформационному отжигу

Материал	$\dot{\epsilon}$, mm/min	T_d , °C	T_{an} , °C	t_{an} , min	α , %	α' , %	d , μm	d' , μm	Примечания
KCl	0.1	250	200	10	≤ 3	≤ 1	150		
KCl	0.1	250	200	90	90	0	450		120° стыки
KCl: Sr	0.1	250	200	10	0	< 10		100	
KCl: Sr	0.1	250	200	90	100	0	100		120° стыки
KCl	0.01	250	200	10	< 1	3	25*	250	
KCl	0.01	250	200	90	60	40	400	400	
KCl: Sr	0.01	250	200	10	0	5	12*	80	
KCl: Sr	0.01	250	200	90	50	0	200		

* Наблюдается коалесценция субзерен деформированной матрицы, знак "*" относится к α и d зерен, двойниковых по отношению к $\{100\langle 001 \rangle\}$, ориентаций.

недвойниковых по отношению к $\{001\}\langle 100 \rangle$ ориентаций. Некоторые двойники существуют и продолжают расти, как двойники, в течение восьми месяцев выдерживания после деформации.

Из табл. 1 видно, что добавка 0.05 wt.% Sr²⁺ повышает твердость недеформированного монокристалла KCl примерно на 50%. А последующая деформация в указанных условиях приводит к повышению твердости на 13–15% в чистых и в легированных стронцием кристаллах KCl. Разброс значений микротвердости ΔH после осадки больше в легированных кристаллах. Для образцов в исходном состоянии этот показатель неоднородности кристаллов практически одинаков. В чистых кристаллах прирост микротвердости, обусловленный деформацией, уменьшается вдвое за три недели выдерживания. За то же время выдерживания в легированных кристаллах, деформированных до 70%, отмечается почти полная деградация прироста твердости, приобретенного за счет деформации.

Здесь следует отметить существенно более высокую стабильность структуры и свойств кристаллов KCl:0.05 wt.% Sr²⁺, деформированных до 62%. Как видно из табл. 1, их микротвердость при последеформационном выдерживании практически не изменяется в течение трех месяцев. За это время в таких кристаллах не наблюдалось появления рекристаллизованных зерен по всему объему образцов в отличие от легированных кристаллов, деформированных до $\epsilon \geq 70\%$. По-видимому, степень деформации $\epsilon = 60\text{--}65\%$ можно рассматривать как "критическую" для чистых и слабелегированных ЦГК в том смысле, что удается стабилизировать во времени структуру и текстуру горячедеформированного монокристалла; механические свойства при этом также стабильны и близки к соответствующим значениям для поликристаллов (табл. 1).

Исследовались также изменения структуры горячедеформированных монокристаллов в результате отжигов в печи при температурах $T_{an} = 0.35\text{--}0.55T_m$. Как видно из табл. 2, отличия в характере рекристаллизации чистых и легированных стронцием кристаллов KCl, а также кристаллов, деформированных с разными скоростями, имеются не только при выдерживании, но и после

отжигов в печи. Рекристаллизация путем зарождения и роста зерен двойниковых относительно $\{100\}\langle 001 \rangle$ ориентаций наблюдается в основном при небольших временах отжига, на начальных стадиях процесса в легированных стронцием кристаллах, деформированных до $\epsilon = 70\%$. С увеличением времени отжига объемная доля рекристаллизованного материала (α) в этих образцах увеличивается главным образом за счет зерен, растущих путем миграции большеугловых границ общего типа. В чистых кристаллах KCl, деформированных со скоростью 0.1 mm/min, при отжиге в печи рекристаллизация с самого начала идет путем миграции высокоугловых участков границ зерен общего типа.

При последеформационных отжиге длительностью более 60 min при температурах, указанных в табл. 2 и

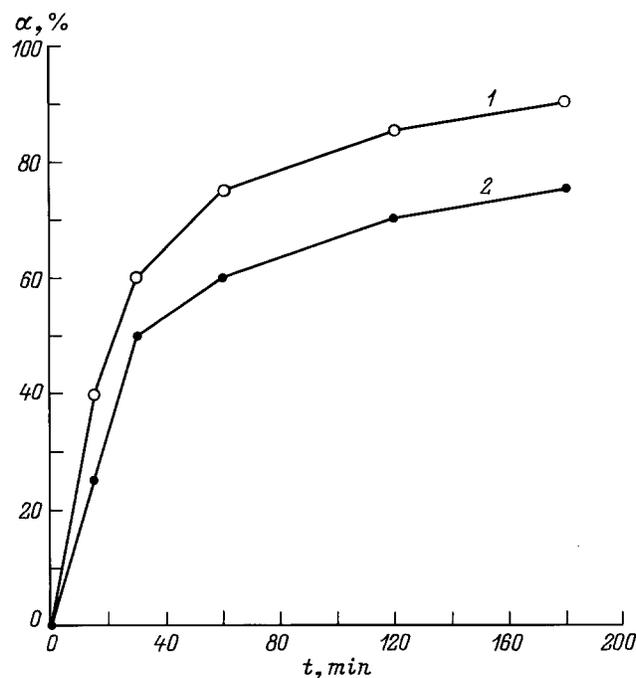


Рис. 8. Зависимость объемной доли рекристаллизованного материала от времени последеформационного отжига, $T_{an} = 300^\circ\text{C}$ ($T_d = 250^\circ\text{C}$, $\epsilon = 70\%$, $\dot{\epsilon} = 0.1$ mm/min): 1 — KCl:0.05 wt.% Sr²⁺; 2 — KCl.

на рис. 8, в образцах наряду с первичной наблюдалась собирательная рекристаллизация. На этой стадии новые зерна с большеугловыми границами общего типа "пождали" зерна двойниковых, по отношению к $\{100\}\{001\}$, ориентаций в легированных Sr^{2+} кристаллах. Структура чистых и легированных монокристаллов, деформированных со скоростью 0.1 mm/min , после 90 min отжига состояла из равноосных рекристаллизованных зерен. При этом видно (табл. 2), что по окончании первичной рекристаллизации, на стадии собирательной в легированных кристаллах зерна мельче, чем в чистых. Как следует из табл. 2 и рис. 8, при одних и тех же условиях отжига объемная доля рекристаллизованного материала выше в кристаллах, деформированных с более высокой скоростью.

С увеличением температуры отжига отличия в кинетике рекристаллизации чистых и легированных стронцием кристаллов KCl , деформированных со скоростью 0.1 mm/min , становятся менее заметными. Из данных табл. 2 и рис. 8 видно, что объемная доля рекристаллизованного материала при отжиге легированных кристаллов может быть даже выше, чем в чистых, что может быть связано с влиянием добавки на структуру основного материала. Вопросы о том, каково состояние стронция в твердом растворе, каково его взаимодействие с дефектами структуры, требуют дальнейших исследований.

В наших экспериментах образцы, охлажденные с печью по окончании деформации, и образцы, закаленные на воздухе, вели себя качественно одинаково при последующих последеформационных отжигах. Однако было отмечено, что при выдерживании при комнатной температуре инкубационный период медленно охлажденных кристаллов $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$ в три раза короче, чем у закаленных. Этот факт указывает на существенное влияние процессов возврата, протекающих при сравнительно медленном охлаждении образцов после деформации, на последующую рекристаллизацию хлорида калия, деформированного при $0.5T_m$. По-видимому, с этими же процессами можно связать наблюдаемое сокращение инкубационного периода рекристаллизации нелегированных кристаллов KCl при повышении T_d от $0.4T_m$ [3] до $0.5T_m$ (настоящая работа).

В [2] сообщалось, что выдерживание после горячей деформации в течение полугода приводило к снижению кажущейся энергии активации миграции границ в чистых и легированных стронцием ($5 \cdot 10^{-3}\% \text{Sr}^{2+}$) деформированных монокристаллах NaCl соответственно в 2 и в 20 раз. Экспериментальные результаты данной работы позволяют дать объяснение такому поведению чистых и легированных ЦГК. Высокоугловые границы двойников, выросших в процессе последеформационного выдерживания, обеспечивают места зарождения, облегчая рекристаллизацию слаболегированных ЦГК при последующем отжиге, в то время как довольно однородные по плотности дефектов и близкие по ориентации к деформированной матрице субзерна, выросшие в процессе вы-

держивания чистых деформированных монокристаллов, не создают такого мощного стимула рекристаллизации.

В свою очередь, относительно низкотемпературный отжиг не стабилизирует структуру: в кристаллах $\text{KCl}:0.05 \text{ wt.}\% \text{Sr}^{2+}$, отожженных при 100°C в течение 15 min , рекристаллизация продолжает идти при последующем выдерживании при комнатной температуре. В образцах, деформированных с $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ mm/min}$ при $T_d = 250^\circ\text{C}$, объемная доля рекристаллизованного материала после отжига в указанном режиме составляла $\alpha = 15\%$, при последующем выдерживании в течение двух дней α возросла до 30% , тогда как при двухдневном выдерживании сразу после деформации, без дополнительного отжига, α не превышала 2% (рис. 4). При этом в сторону деформированной матрицы движутся преимущественно прямые двойниковые границы, а в рекристаллизованной области наблюдаются зерна, по виду характерные для процесса рекристаллизации путем миграции большеугловых границ.

Зарождение и рост двойников в процессе рекристаллизации ЦГК авторы [4] наблюдали при комнатной температуре в кристаллах KCl , претерпевших обратимое полиморфное превращение $B1 \leftrightarrow B2$ при 20 kbar , после снятия давления. При безусловно имеющихся различиях структур и текстур легированного KCl после одноосной деформации и чистого KCl , после фазового превращения под давлением общим для них является сильное упрочнение. Значения пределов текучести этих образцов, рассчитанные по уравнению Холла–Петча и полученные из кривых $\sigma-\epsilon$, примерно втрое превосходят соответствующие значения для чистых кристаллов KCl после одноосной деформации в указанных выше условиях. Возможно, с этим обстоятельством связано снижение температуры рекристаллизации от $0.45T_m$ до $0.3T_m$ и появление характерного только для низких температур механизма рекристаллизации в ЦГК.

Список литературы

- [1] M. Guillope, J.P. Poicir. *J. Geoph. Res.* **84**, 5557 (1979).
- [2] С.Н. Вальковский, А.В. Горбунов, В.Н. Ерофеев. Влияние примесей на свойства ЦГК, используемых в конструкционной оптике ИК-диапазона. Препринт. Черноголовка (1989). 32 с.
- [3] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин, О.О. Лиханова, И.Б. Савченко. *ФТТ* **37**, 7, 2029 (1995).
- [4] E.B. Borisenko, B.A. Gnesin. *Textures and Microstructures* **26–27**, 369 (1996).
- [5] С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография. Металлургия, М. (1970). 374 с.