

Влияние последеформационного старения на рекристаллизацию кристаллов $KCl-SrCl_2$

© 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 12 января 2000 г.)

Исследовалась рекристаллизация при комнатной температуре деформированных при 250°C монокристаллов KCl , чистых и легированных 0.02 и 0.06 wt% стронция. Установлено, что отжиг исходных монокристаллов при температуре 650°C приводит к выделению из твердого раствора фазы $SrCl_2$. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что в деформированных кристаллах происходит старение при комнатной температуре, в ходе которого изменяется фазовый состав. Во-первых, вместо фазы $SrCl_2$, обнаруженной в исходных и деформированных кристаллах, образуются частицы фазы KSr_2Cl_5 , которые, находясь на границах растущих рекристаллизованных зерен (двойников исходного монокристалла), занимающих не более 8% объема, тормозят движение границ и процесс последующей рекристаллизации. Во-вторых, показано, что процессы последеформационного старения, прошедшие в остальных 92% не затронутых рекристаллизацией областях деформированных кристаллов, позволяют добиться стабильности упрочненного состояния ЦГК на протяжении не менее двух лет при комнатной температуре.

Исследования рекристаллизации кристаллов ЦГК выявили наличие нескольких разных механизмов рекристаллизации [1–6]: зарождение и рост рекристаллизованных зерен, имеющих большеугловые границы общего типа [2,5] или специальные границы двойников [5,6], миграцию границ зерен, растущих из деформированной матрицы, и их коалесценцию [2], а также показали различия в кинетике рекристаллизации ЦГК для различных условий деформации [1–6]. В ряде работ [1,2] было показано, что при температурах выше $0.45T_m$ (T_m — температура плавления) процесс роста зерен при динамической или статической рекристаллизации в ионных кристаллах KCl во многом схож с аналогичным процессом в металлах. Однако при этом было установлено, что рекристаллизация в ЦГК в ряде случаев идет и при заметно более низких гомологических температурах — $0.3T_m$ [3–6]. Эксперименты показали, что характерной особенностью рекристаллизации ЦГК при низких температурах (при температурах, близких к комнатной — RT) является рост рекристаллизованных зерен с ориентацией двойниковой по отношению к исходному монокристаллу [5,6]. Появление рекристаллизованных зерен двойниковых ориентаций при RT было зафиксировано в легированных хлоридами двухвалентных металлов кристаллах ЦГК после их деформации до 70% [3,6] и в чистом KCl после обратимого полиморфного превращения $B1 \leftrightarrow B2$ [5].

Данная работа посвящена главным образом исследованию превращений фазового состава в деформированных кристаллах KCl , легированных малыми добавками стронция, и изучению влияния процессов последеформационного старения на рекристаллизацию этих кристаллов.

1. Материалы и методика

В исследовании использовали монокристаллы KCl , чистого и легированного хлоридом стронция, выращенные по методу Чохральского. Химический состав образцов по ряду элементов приведен в таблице.

Деформацию образцов осадкой проводили на испытательной машине Instron на воздухе, в закрытой камере при температуре деформации $T_d = 250 \pm 5^\circ\text{C}$ со скоростью $\dot{\epsilon}' = 0.1 \text{ mm/min}$. Образцы для испытаний на сжатие размерами $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}$ выкальвывали по плоскостям спайности $\{100\}$. Для выявления границ зерен на шлифе использовали травление смесью насыщенного водного раствора KCl с этиловым спиртом. Объемную долю структурных составляющих в деформированных кристаллах в процессе их старения при RT определяли точечным методом А.А. Глаголева [7]. Микротвердость неоднородных по структуре образцов измеряли на приборе ПМТ-3, используя нагрузку 20 г.

Качественный фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН 3.0, для съемки использовали монохроматизированное излучение MoK_α . Погрешность измерения углов дифракции составляла $\leq 0.02^\circ$. Дифрактометрический анализ проводился на монокристаллах, в связи с чем, как правило, проявлялись не все линии определяемой фазы. Для оценки надежности линий дифракционных максимумов относительно слабой интенсивности проводили сравнение распределения интенсивности в окрестности максимума с окружающим фоном, используя критерий Стьюдента. Текстуру образцов изучали с помощью полюсных фигур (ПФ), полученных на автоматизированном текстурдифрактометре методом Шульца (наклона) [8], максимальный угол

Содержание некоторых примесных элементов в образце KCl по результатам атомно-эмиссионного анализа с ионизацией проб в индуктивно связанной плазме ICP-AES, установка ICAP-61 (Thermo Jarrah Ash, USA)

Элемент	По, $\mu\text{g/g}$	KCl, $\mu\text{g/g}$	KCl: 0.02 wt% Sr, $\mu\text{g/g}$	KCl: 0.06 wt% Sr, $\mu\text{g/g}$
Sr	0.10	2	200	590
Ca	1	< 1	5	3
Na	2	< 2	8	3
Rb	0.09	0.64	—	—
Br	6	79.4	—	—
Cs	0.01	0.22	—	—

Примечание. По результатам анализа содержание других, характерных для щелочных галоидов, примесей: Mg, Cd, Ti, Mn, Cu, I, Pb ниже ПО, который в свою очередь не превышает 1 мкг/г. Точность метода $\pm 5\%$ ($\mu\text{g/g}$ соответствует 10^{-4} wt%, ПО — предел определения).

наклона составлял 65° , шаг по углам, полярному (ϑ) и азимутальному (φ), составлял $\Delta\vartheta = \Delta\varphi = 5^\circ$. Характерные размеры освещаемого пятна на поверхности образца $(3-5) \times (8-16)$ mm. Размер и положение пятна на образце зависят соответственно от углов ϑ и φ . Для коллимации падающего и дифрагированного пучков 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. Для оценки анизотропии диффузного рассеяния проводили съемку в условиях, аналогичных съемке ПФ, но с установкой счетчика на угловом расстоянии $1-3^\circ$ от точного положения дифракционного максимума. В дальнейшем полученные картины распределения интенсивности будут называться "картинами диффузного рассеяния (КДР)". Наблюдения образцов в поляризованном свете проводились на просвет на оптическом микроскопе Docuval. Приводимые результаты экспериментов основаны на анализе поведения более чем 20 образцов, 30 дифрактограмм, 80 ПФ и КДР.

2. Результаты и обсуждение

Кристаллы чистого и легированного стронцием KCl, выращенные из расплава, проходили отжиг перед деформацией в печи при температуре $T_{\text{ан}} = 600^\circ\text{C}$ в течение 8 часов с последующим медленным охлаждением с печью. На рис. 1, *a, b* приведены дифрактограммы содержащих Sr монокристаллов KCl после такой термообработки. На дифрактограммах плоскость образца, от которой проводили съемку, была перпендикулярна вектору дифракции. Из рисунков видно, что наряду с дифракционными максимумами, принадлежащими монокристаллу KCl, на дифрактограммах появляются дополнительные линии. Углы дифракции, на которых проявляются эти максимумы интенсивности, не соответствуют ни одному из возможных условий отражений от плоскостей решетки KCl. Наиболее вероятно, что положения дополнительных линий в случае легированных отожженных монокристаллов соответствуют, как указано на рис. 1, *a, b*, плоскостям $\{111\}$ и $\{311\}$ β -SrCl₂. Помимо этих двух

линий на ряде образцов наблюдали линию $\{331\}$ β -SrCl₂ (06-0537 по картотеке JCPDS).

После деформации монокристаллов до 70% при температуре $T_d = 250^\circ\text{C}$ на дифрактограммах от ненаклоненных поверхностей образцов, содержащих 0.02 и 0.06 wt% Sr, по-прежнему наиболее сильными линиями являются $\{200\}$ KCl и кратные ей. Однако в процессе выдержки при RT происходят изменения в ориентации кристаллитов матрицы KCl и в фазовом составе образцов. Наряду с линиями $\{200\}$ и $\{400\}$ KCl, соответствующими ориентации исходного монокристалла и текстуре деформации [2,6], появляются дифракционные максимумы $\{111\}$, $\{222\}$, $\{220\}$, $\{420\}$ решетки KCl (рис. 2, *a, b*), что явно указывает на превращение монокристалла в поликристалл. Из дифрактограмм, представленных на этих рисунках, также следует, что с течением времени выдержки при RT линии, принадлежащие фазе β -SrCl₂, ослабевают, а затем и исчезают. Вместо них после 1-2 месяцев выдержки удастся наблюдать дополнительные линии, положение которых наиболее вероятно соответствует отражениям (022) и (044) фазы K₂Sr₂Cl₅ (39-1136, JCPDS), а на дифрактограммах кристаллов KCl со стронцием после деформации и выдержки при RT появляется до пяти различных линий, принадлежащих фазе K₂Sr₂Cl₅. Попытка идентифицировать фазу с помощью дифрактограмм, снятых на специально приготовленных порошках, не удалась как в случае легированных отожженных монокристаллов, так и в случае деформированных состаренных кристаллов: линии, не принадлежащие KCl, на порошках не удавалось обнаружить. По-видимому, существуют ориентационные соотношения между решеткой KCl и решетками фаз, содержащих стронций, которые в данной работе, к сожалению, не удалось установить.

При наблюдении образцов в процессе рекристаллизации в оптическом микроскопе (на просвет) в поляризованном свете были обнаружены частицы выделившейся фазы, которые оказалось возможным увидеть благодаря их оптической анизотропности на фоне оптически изотропного KCl (рис. 3, *a*). Объемная доля этих частиц в деформированном и состаренном кристалле KCl: 0.06 wt% Sr²⁺, измеренная по доле, занимаемой ими на шлифе, составляет $\alpha = 0.06 \pm 0.01\%$. Средний

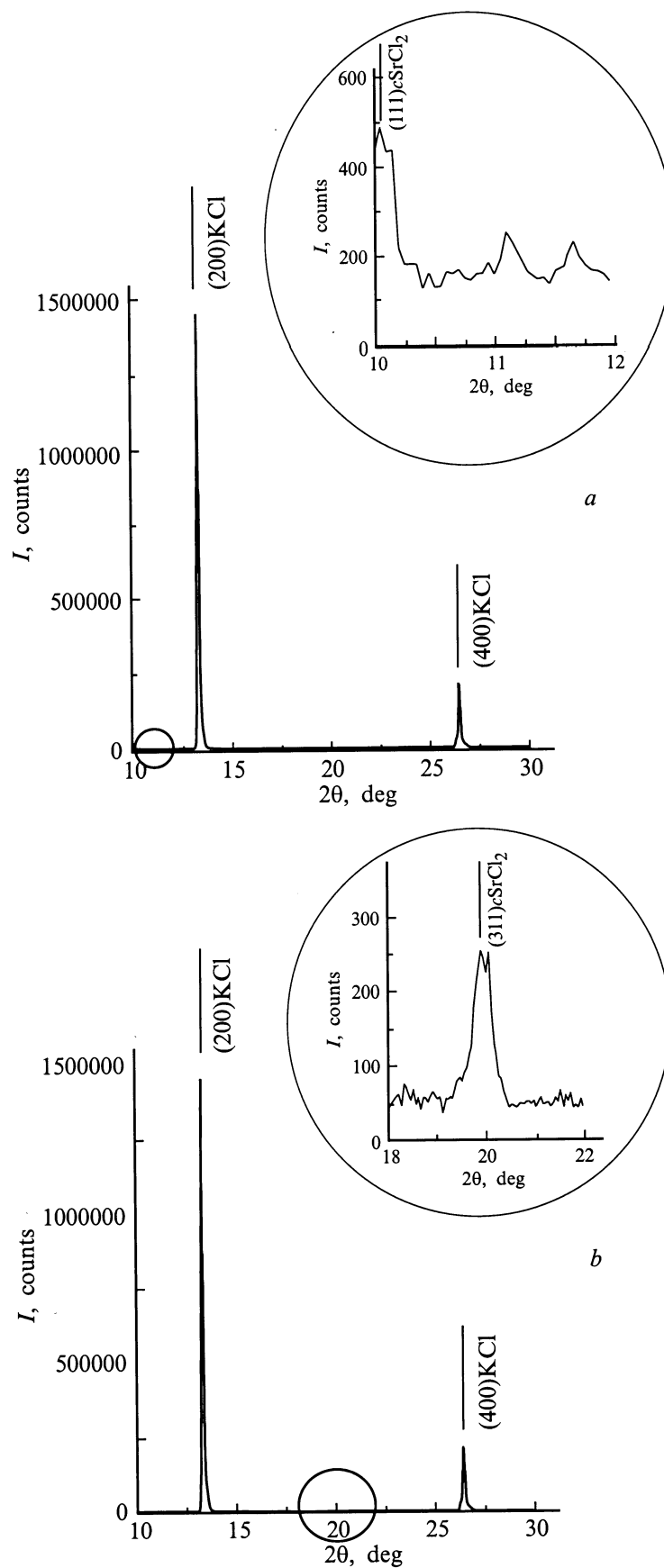


Рис. 1. Дифрактограмма от монокристалла $KCl:0.06 \text{ wt\% Sr}^{2+}$ после отжига при $T_{\text{ан}} = 650^\circ\text{C}$. Грань $\{100\}$. *a* — участок дифрактограммы $2\vartheta = 10-12 \text{ deg}$, *b* — участок дифрактограммы $2\vartheta = 18-22 \text{ deg}$.

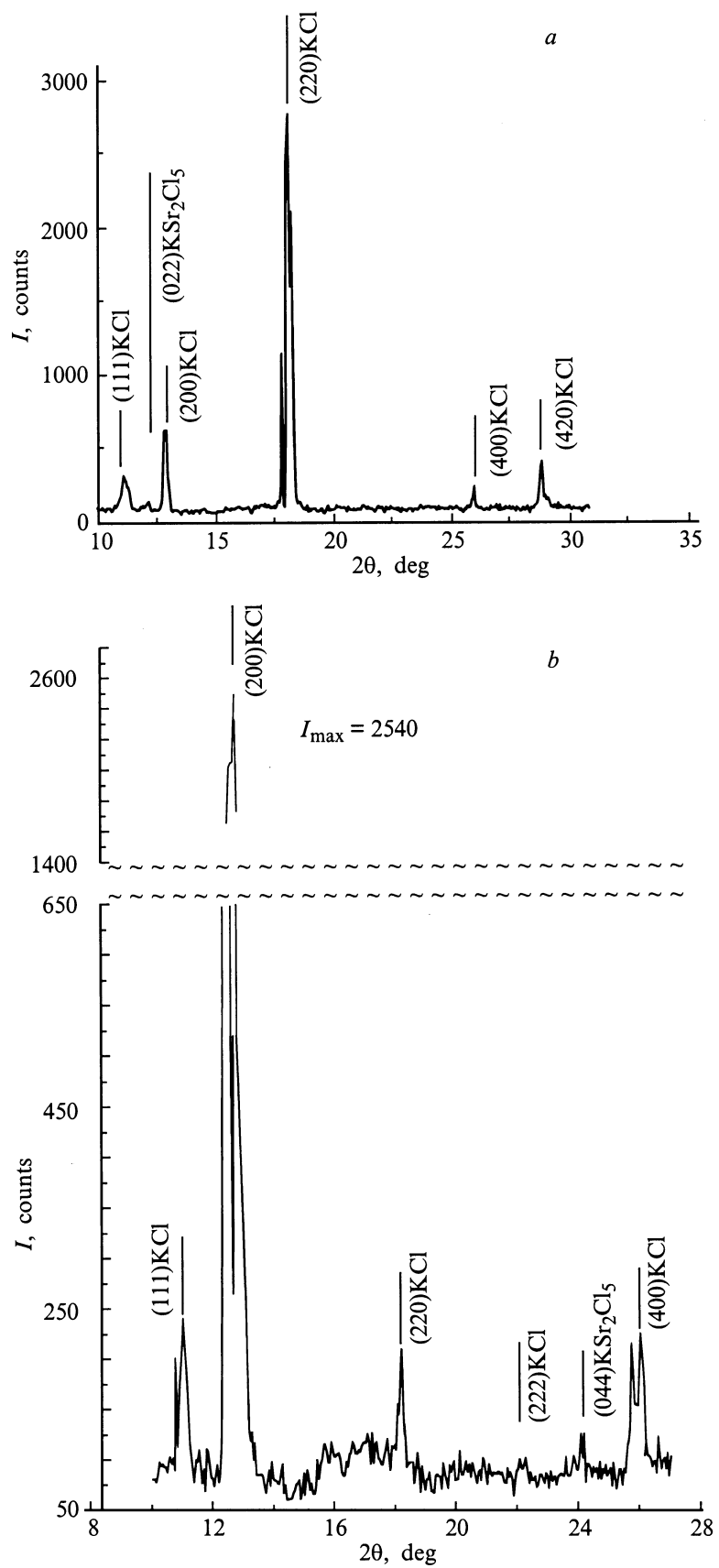


Рис. 2. Дифрактограммы от шлифа, параллельного $\{100\}$, кристаллов $\text{KCl}:0.06 \text{ wt}\% \text{Sr}^{2+}$ после деформации $\varepsilon = 70\%$, $T_d = 250^\circ\text{C}$ и последующего старения при RT в течение 8 месяцев.

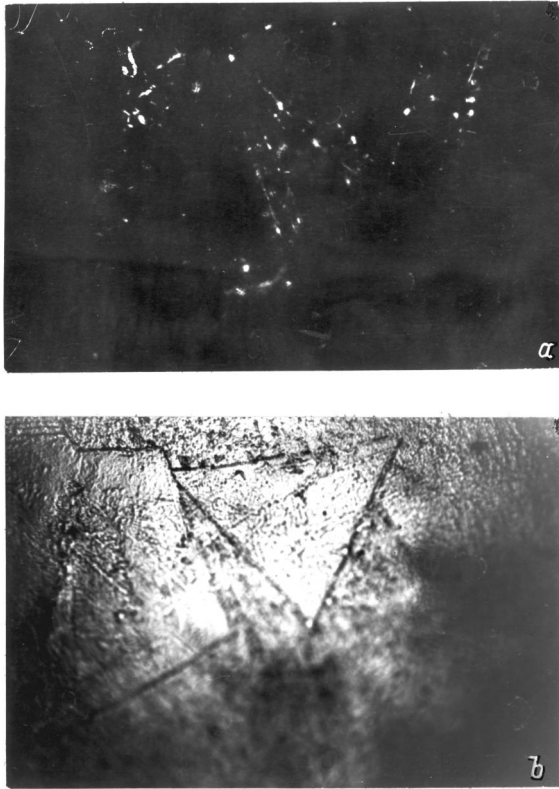


Рис. 3. Шлиф, параллельный $\{100\}$, кристалла $KCl:0.06 \text{ wt\% Sr}^{2+}$ после деформации $\varepsilon = 70\%$, $T_d = 250^\circ\text{C}$ и последующего старения при RT в течение 10 месяцев. a — картина в поляризованном свете, b — картина травления.

диаметр частиц этой фазы составляет около $5 \mu\text{m}$. Как видно из рис. 3, a, b , частицы второй фазы, выделяющиеся в процессе старения кристаллов, располагаются по границам растущих рекристаллизованных зерен, находящихся, как было показано в [6], в двойниковых ориентациях по отношению к исходной ориентации $KCl \{100\}\langle 001 \rangle$.

Согласно оценкам, сделанным на основе модели [9], предполагающей наличие перерезаемых дислокациями частиц KSr_2Cl_5 (рентгеновская плотность фазы составляет 2.176 g/cm^3), объемная доля таких частиц в деформированном и затем состаренном кристалле $KCl:0.06 \text{ wt\% Sr}$ может достигать 0.05% при наблюдаемом поперечнике деформированного зерна около $5 \mu\text{m}$, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными.

Коэффициент диффузии стронция в таких кристаллах составляет, по нашим оценкам, около $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, что в десятки раз больше, чем значения коэффициентов диффузии двухвалентных катионов в KCl в данном диапазоне температур [10]. При оценке коэффициента диффузии $D \sim \lambda^2 \tau$ использовали полученные в эксперименте значения диффузионного пути $\lambda \cong 0.015 \text{ cm}$ (средний размер половины поперечника рекристаллизованного зерна) и времени диффузии $\tau \cong 5 \cdot 10^6 \text{ s}$ (два месяца,

в течение которых происходили изменения фазового состава после деформации). Столь высокие значения D обусловлены, вероятно, диффузией по ускоренным каналам, обеспечиваемым дефектами решетки KCl , в том числе зернограничными.

Измерения микротвердости, проведенные на кристаллах $KCl:0.06 \text{ wt\% Sr}^{2+}$ после их деформации в указанных условиях и последующей двухвалентной выдержки при RT , показали, что внутри рекристаллизованных зерен микротвердость падает до значений, характерных для чистого недеформированного KCl , и составляет 135 MPa , тогда как микротвердость нерекристаллизованной матрицы равна $185 \pm 5 \text{ MPa}$, т.е. практически полностью сохраняется прирост микротвердости, приобретенный и за счет легирования, и за счет последующей деформации. Объем внутри рекристаллизованных зерен становится при этом, судя по эффекту разупрочнения, близким по своему составу к чистому KCl . Объемная доля рекристаллизованного материала в таких кристаллах, выдержанных в течение двух лет при RT , не превышает 8% .

Совокупность данных, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, измеренной микротвердости рекристаллизованных зерен, и деформированной матрицы, измеренной и оцененной объемной доли наблюдаемых частиц, позволяет предположить, что выделившиеся вблизи границ рекристаллизованных зерен частицы, видимые в поляризованном свете, не что иное, как частицы фазы KSr_2Cl_5 .

Согласно [9], эффективное торможение роста зерна выделившимися по границам частицами второй фазы может быть обеспечено при выполнении критерия Зинера

$$d/D \leq 3\alpha/2. \quad (1)$$

В нашем случае наблюдаемых частиц KSr_2Cl_5 диаметром $d = 5 \mu\text{m}$ (объемная доля которых $\alpha = 0.06\%$), выпавших по границам рекристаллизованных зерен диаметром $D = 300 \mu\text{m}$ (рис. 3, a, b), неравенство (1) выполняется, что позволяет понять одну из причин длительной прочности этих материалов — ограничение увеличения объемной доли рекристаллизованного материала за счет торможения роста новых, рекристаллизованных зерен частицами второй фазы в соответствии с теорией Гранато–Люкке [11].

При анализе дифрактограмм деформированных и состаренных кристаллов KCl , легированных стронцием (рис. 2, a, b), обращает на себя внимание тот факт, что с течением времени выдерживания при RT наряду с уже упомянутыми изменениями в ориентациях матрицы KCl и в фазовом составе наблюдаются появление и постепенное усиление линии $\{111\} KCl$, обычно весьма слабой (1% относительной интенсивности) или не наблюдаемой для фазы KCl (41–1476, JCPDS).

Наряду с проведенным фазовым анализом мы получили и проанализировали ряд КДР кристаллов в исходном, деформированном и состаренном состоянии,

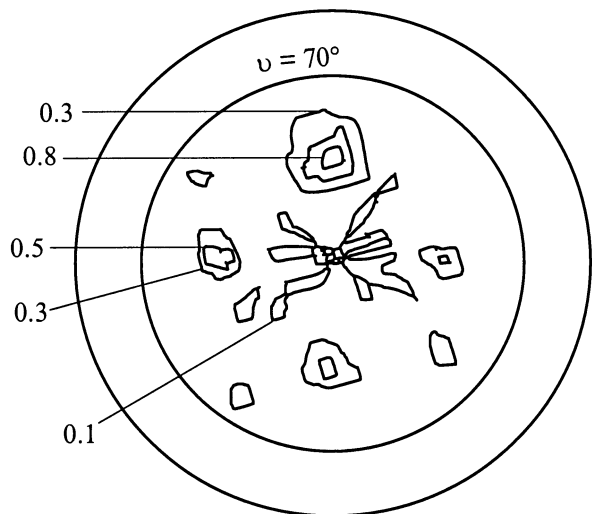


Рис. 4. Картина распределения интенсивности диффузного рассеяния в монокристалле $\text{KCl}:0.06 \text{ wt}\% \text{Sr}^{2+}$, $\vartheta = 19.4 \text{ deg}$; цифры на рис. 4–6 указывают уровни интенсивности в долях максимального значения, зарегистрированного на данной КДР.

снятых в окрестности ($1-3^\circ$) узла обратной решетки. В исходном монокристалле в распределении интенсивности диффузного фона на КДР, снятой в окрестности вольф-брегговского пика $\{220\}$, наблюдается симметрия четвертого порядка (рис. 4). Скорее всего, такая симметрия обусловлена характером распределения интенсивности в окрестности дифракционных максимумов монокристаллов. Деформация вносит изменения в эту картину. Теперь на КДР, снятой в тех же условиях, наблюдается симметрия интенсивности диффузного фона второго порядка (рис. 5). Интенсивность диффузных максимумов при этом в 4–5 раз выше, чем на КДР исходных легированных монокристаллов, что отражает различие в происхождении симметрии диффузного фона в этих случаях и указывает на отсутствие связи между симметрией диффузных максимумов деформированного кристалла с его ориентационной симметрией. С увеличением времени выдержки при РТ до двух месяцев картина диффузного рассеяния изменяется, появляется симметрия третьего порядка в распределении максимумов интенсивности (рис. 6). Симметрия третьего порядка на КДР сохраняется при дальнейшей выдержке при РТ. Заметное повышение интенсивности и появление симметрии третьего порядка в распределении максимумов интенсивности диффузного рассеяния наблюдаются в области, близкой к вольф-брегговским отражениям. Известно, что это область рассеяния по Хуангу [12,13], где наблюдается диффузное рассеяние рентгеновских лучей на точечных дефектах типа замещения и внедрения и их кластерах. Появление линии $\{111\}$ КСI на дифрактограммах и третьего порядка симметрии на КДР вблизи узла $\{220\}$ КСI всегда наблюдалось одновременно в наших экспериментах. Одновременное по-

явление симметрии третьего порядка на дифрактограммах и на КДР позволяет предположить наличие еще одного механизма старения деформированных кристаллов КСI, легированных стронцием, который состоит во взаимодействии дефектов решетки КСI и примеси. В частности, вклад в наблюдаемую картину диффузного рассеяния могут вносить примесные атмосферы, взаимодействующие с мало- и среднеугловыми границами деформированных субзерен, дислокациями и их скоплениями, дефектами упаковки и обеспечивающие, таким образом, стабильность деформированной упрочненной матрицы.

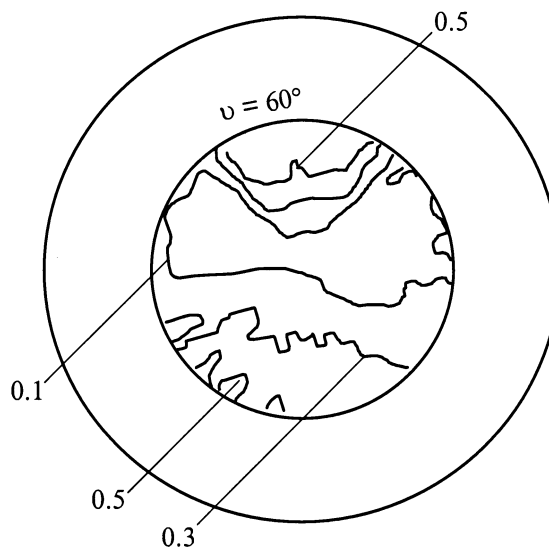


Рис. 5. КДР в кристалле $\text{KCl}:0.06 \text{ wt}\% \text{Sr}^{2+}$ после деформации $\varepsilon = 70\%$, $T_d = 250^\circ \text{C}$, $\vartheta = 19.4 \text{ deg}$.

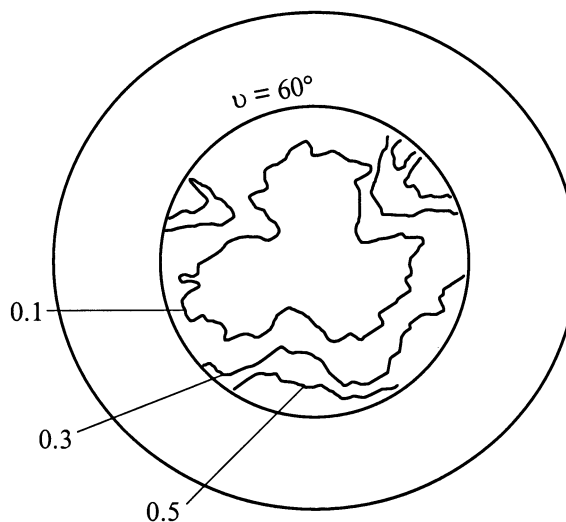


Рис. 6. КДР в кристалле $\text{KCl}:0.06 \text{ wt}\% \text{Sr}^{2+}$ после деформации $\varepsilon = 70\%$, $T_d = 250^\circ \text{C}$ и последующей выдержки при РТ в течение одного месяца, $\vartheta = 19.4 \text{ deg}$

Изменение симметрии индикатриссы рассеяния света ($\lambda = 550$ nm) ранее наблюдали в стареющих кристаллах KCl:0.01 mol% Sr [14], где появление третьего порядка симметрии картины рассеяния света авторы связывали с выпадением фаз в плоскости, параллельной $\{111\}$ KCl.

Таким образом, измерения механических свойств показывают, что в результате совместного действия легирования стронцием в количествах, незначительно превышающих предел растворимости ($\sim 0.01\%$ [12]) и деформации в условиях, исключающих динамическую рекристаллизацию, удается получить устойчивую в течение 24 месяцев метастабильную структуру, обладающую пределом текучести и твердостью, соответственно в 2.5 и 1.5 раза превышающими те же показатели прочности монокристаллов чистого KCl.

Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

Имеется по крайней мере два механизма старения, осуществляемых одновременно в кристаллах KCl:0.02 wt% Sr²⁺, KCl:0.06 wt% Sr²⁺ в течение двух месяцев с момента деформации ($\varepsilon = 70\%$ при $T_d = 250^\circ\text{C}$), которые обеспечивают сохранение высоких прочностных свойств, приобретенных за счет деформации в течение как минимум двух лет при выдержке при комнатной температуре.

Первый механизм старения связан с выпадением частиц фазы K₂Sr₂Cl₅ (39–1136, JCPDS) по границам растущих зерен при рекристаллизации. Эти частицы тормозят рост двойниковых рекристаллизованных зерен, тем самым препятствуя увеличению объемной доли рекристаллизованного материала свыше 8%.

Второй тип старения, о котором свидетельствуют одновременное проявление линии $\{111\}$ KCl на дифрактограммах и увеличение интенсивности диффузного рассеяния по Хуангу, состоит во взаимодействии дефектов решетки KCl с примесью, обеспечивающей стабильность упрочненной деформацией матрицы.

Авторы благодарят В.К. Карандашева за проведенный анализ содержания примесных элементов в образце KCl.

Список литературы

- [1] M. Guillope. Contribution a l'Etude de la Recrystallisation Dynamique. These. A l'Universite Pierre et Marie Curie, Paris (1982). 174 p.
- [2] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин, О.О. Лиханова, И.Б. Савченко. ФТТ **37**, 7, 2029 (1995).
- [3] С.Н. Вальковский, М.Ф. Имаев. ФТТ **24**, 11, 3229 (1982).
- [4] V.G. Koepke, R.H. Anderson, E. Bernal, R.S. Stokes. J. Appl. Phys. **45**, 969 (1974).
- [5] E.B. Borisenko, V.A. Gnesin. Textures and Microstructures **26–27**, 369 (1996).
- [6] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин. ФТТ **41**, 2, 259 (1999).
- [7] С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография. Металлургия, М. (1970). 374 с.
- [8] М.М. Бородин, Э.Н. Спектор. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. Металлургия, М. (1981). 271 с.
- [9] М.А. Штрель. Прочность сплавов. Ч. II. МИСиС, М. (1997). С. 390; Ч. I (1999). С. 339.
- [10] P. Suptitz, J. Teltow. PSS **23**, 9 (1967).
- [11] K. Lücke, H.P. Stüwe. Acta Met. **19**, 1087 (1971).
- [12] U. Schubert, H. Metzger, J. Peisl. J. Phys., F: Met. Phys. **14**, 2457 (1984).
- [13] H. Dosch, U. Schubert, H. Metzger, J. Peisl. J. Phys., F: Met. Phys. **14**, 2467 (1984).
- [14] В.Г. Кононенко, В.Д. Лондон. ФТТ **14**, 9, 2560 (1972).