Рекристаллизация и старение после неполного полиморфного превращения под давлением нелегированных и легированных стронцием кристаллов КСІ

© 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 в окончательном виде 2 октября 2002 г.)

Рассмотрены процессы рекристаллизации и старения при комнатной температуре нелегированных и легированных кристаллов хлорида калия, претерпевших неполное полиморфное превращение под высоким давлением. Показано, что рекристаллизация идет в несколько стадий; первая стадия — зарождение и рост зерен двойниковых ориентаций по отношению к исходному монокристаллу. При выдержке при комнатной температуре прошедших превращение легированных кристаллов в них происходят процессы старения, в результате которых выделяются частицы фаз орторомбического хлорида стронция и сложного хлорида калия стронция (KSr₂Cl₅), которые в зависимости от концентрации стронция в исходном состоянии могут весьма заметно тормозить рост рекристаллизованных зерен. Обнаружена фаза высокого давления в нормальных условиях, оценен коэффициент диффузии стронция в материалах после полиморфного превращения. Проведен сравнительный анализ кинетики, механизмов рекристаллизации, процессов старения чистых кристаллов и кристаллов с одинаковым уровнем легирования после деформации осадкой и после обработки высоким гидростатическим давлением.

Как было установлено еще около 25 лет назад [1], достигнутое за счет пластической деформации кристаллов щелочных галоидов (ЩГК) четырех-пятикратное упрочнение по пределу текучести полностью исчезает через времена порядка 1-2 месяцев за счет рекристаллизации, происходящей даже при комнатной температуре. В первую очередь возможность протекания рекристаллизации при относительно низких температурах $(T/T_m \sim 0.3)$ связана с высокой чистотой применяемых в инфракрасной оптике ЩГК. Число эффективных с точки зрения упрочнения легирующих двухвалентных катионных добавок, введение которых не вызывало бы заметного снижения коэффициента поглощения, невелико (например, Sr^{2+} (1.27 Å), Ca^{2+} (1.06 Å), Mg^{2+} (0.78 Å) в скобках ионные радиусы); при этом, как оказалось, даже их малые количества, порядка сотых долей wt.% приводят к образованию вторых фаз [2]. Таким образом, уровень легирования, представляющий практический интерес, ограничен всего несколькими долями wt.%, а одной из самых интересных для легирования является примесь стронция, так как в перечисленном ряду катионов ионные радиусы K⁺ (1.33 Å) и Sr²⁺ наиболее близки друг к другу. Это обстоятельство позволяет предположить, что стронций будет лучше других подстраиваться к решетке КСІ.

В цикле работ [2–5] удалось показать, что особенности рекристаллизации при относительно низких температурах в ЩГК представляют научный интерес в связи с необычными закономерностями этих процессов, обнаруженными с помощью использованных новых методических возможностей, и практический интерес в связи с экспериментально установленной нами возможностью существенно (в 5–10 раз) увеличить сроки сохранения упрочненного состояния.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов рекристаллизации легированных Sr монокристаллов KCl, подвергшихся обработке высоким давлением, выше точки начала, но ниже точки конца полиморфного превращения (ПП) B1–B2. Кроме того, обнаружено и изучается влияние на рекристаллизацию этих кристаллов при комнатной температуре одновременно протекающих процессов старения.

1. Материалы и методика

KCl. Исследованы образцы монокристаллов KC1:0.02 wt.% Sr, KC1:0.06 wt.% Sr. Результаты химического анализа состава этих кристаллов содержатся в работе [2] и свидетельствуют об их достаточно высокой чистоте. Для экспериментов использованы образцы монокристаллов, выколотые по плоскостям спайности {100}. Обработка высоким давлением проводилась по методике, описанной в [4,6], до давлений 20-21 kbar. Рентгеновский фазовый и текстурный анализ проведен в излучении Мо с монохроматором на падающем пучке [2–4]. Схема нескольких дифрактограмм с каждого образца проводилась при различных его ориентациях, задаваемых углом наклона и углом поворота. Необходимость такой методики съемки обусловлена тем, что образцы после обработки высоким давлением (ОВД) не являются ни порошком, ни монокристаллом. Различные линии одной фазы удавалось зафиксировать при различных положениях образца по отношению к вектору дифракции (табл. 1) Идентификация фаз проводилась по наличию нескольких линий данной фазы, полученных для различных ориентаций образцов при съемке, при условии, что угол дифракции для

Таблица 1. Выборочные данные рентгенофазового анализа легированных 0.06 wt% Sr* образцов KCl, прошедших ОВД и последующую выдержку при комнатной температуре в течение 6 месяцев

Р	Фаза	Линия	Θ_t	Θ_{exp}	$I_{\rm max}/I_{\rm back}$	θ	φ
20	α -SrCl ₂	(101)	10.54	10.66	75/50	25	180
20	α -SrCl ₂	(101)	10.54	10.66	75/50	10	275
21	α -SrCl ₂	(101)	10.54	10.52	82/50	5	330
21	α -SrCl ₂	(200)	10.77	10.52	75/50	15	165
21	α -SrCl ₂	(121)	14.08	14.03	75/50	10	275
21	α -SrCl ₂	(211)	14.75	14.74	70/40	5	330
20	α -SrCl ₂	(211)	14.75	14.75	65/40	10	275
21	α -SrCl ₂	(222)	23.28	23.26	313/60	25	180

Примечание. * — концентрация стронция в исходном образце; *P*, kbar — давление ОВД; Θ_t , deg — угол, соответствующий табличному (JCPDS) межплоскостному расстоянию указанной линии фазы; Θ_{exp} , deg — угол, соответствующий локальному максимуму интенсивности на дифрактограммах (эксперимент); I_{max}/I_{back} — экспериментальное значение отношения интенсивности линии к величине фона; ϑ , deg; φ , deg — угол наклона и угол поворота образца при съемке соответственно.

линии отклонялся от соответствующего табличного не более чем на 0.4 градуса (величина порядка аппаратной ошибки, связанной с наклоном образца до 35 градусов). При проведении фазового анализа в расчет принимались только те линии, высота которых в максимуме (I_{max}), отсчитываемая от уровня фона (I_{back}), удовлетворяла критерию значимости линии: $I_{max} \ge 3(I_{back})^{1/2}$ [6].

В работах [2,4] описана методика, позволяющая с помощью оптической микроспокии (метод случайных секущих) оценивать объемную долю материала, участвовавшего в фазовом переходе под давлением, по следам плоских дефектов, связанных с ПП, на шлифе, параллельном {100}. "Диаметр зерна" определялся как наибольшее измеренное на шлифе расстояние между двумя точками, принадлежащими данному зерну. Объемную долю оптически анизотропных фаз, выделившихся в результате старения, оценивали точечным методом Глаголева [7]. Методика съемки картин диффузного рассеяния (КДР) проводилась аналогично съемке полюсных фигур (ПФ) с тем отличием, что для получения КДР счетчик был повернут относительно дифракционного максимума на один градус, что соответствует области хуанговского рассеяния, т.е. области диффузного рассеяния преимущественно на точечных дефектах.

2. Результаты и обсуждение

В литературе имеются две оценки давления, при котором начинается полиморфное превращение в чистом KCl при комнатной температуре: 19.1 ± 0.2 [8] и 20.9 ± 0.3 kbar [9]. Согласно [9], полиморфное превращение в KCl заканчивается при давлении 28.2 ± 1 kbar.

Из табл. 2 видно, что в случае чистого KCl объемная доля материала, участвовавшего в ПП под давлением 20 kbar, может быть оценена в 40%, а при давлении

Физика твердого тела, 2003, том 45, вып. 5

21 kbar эта доля в чистом материале составляет уже 70%. Оценки величин давления начала перехода B1–B2, полученные нами при помощи методов оптической микроскопии и рентгеновской дифрактометрии монокристаллов после снятия высокого давления, существенно лучше согласуются с результатами работы [8], чем [9]. На наш взгляд, рентгеновские методы, использованные в настоящей работе и в работе [8], являются более чувствительными и позволяют надежнее определить начало фазового перехода, чем по измерениям объемного эффекта превращения, использованным в [9].

В чистых и легированных образцах после ОВД при 20–21 kbar зарождаются и растут зерна двойниковых (по отношению к $\{100\}\langle 001\rangle$) ориентаций. Этот процесс проявляется на ПФ $\{220\}$ в виде появления зерен с ориентациями $\{212\}$ КСІ (рис. 1, *a*). Зерна двойников зарождаются в полосах плоских дефектов, возникших при прямой и обратной перестройках решеток при ПП (рис. 1, *b*). В нелегированном КСІ после обработки давлением 21 kbar эта стадия длится около 1/2 месяца, после чего рост зерен продолжает идти путем миграции большеугловых границ общего типа. После выдержки



Рис. 1. Зарождение рекристаллизованных зерен в образце KC1:0.06 wt.% Sr, P = 21 kbar, после двухнедельной BKT: ПФ {220} (*a*), шлиф {100} (*b*). Цифры у кривых обозначают уровни относительной интенсивности.

			Фаза				Микроструктура				
Состав	P, kbar	$T_{\rm an}^{\circ}, {\rm C}$	KCl(B2)	α -SrCl ₂	KSr ₂ Cl ₅	α,%	t_{TW} , h	<i>t</i> ₁₀₀ , h	D,µm	δ	Устойчивость исходной текстуры
KCl	20			Нет	Нет	40	130	400	1000	Нет	****
	21		Есть	Нет	Нет	70	400	1600	350	Нет	***
KC1: 0.02 wt.% Sr	21		Есть	Есть	Есть	70	> 4000	6000	100.350	Есть	***
	21	550	Есть		Есть	70	800	> 6000	100.350	Есть	*
KCl: 0.06 wt.% Sr	20		Есть	Есть	Есть	35	4000	> 6000	100.350	Есть	****
	21		Нет	Есть	Есть	80	1000	4000	100	Нет	*

Таблица 2. Некоторые характеристики структуры, фазового состава и кинетики рекристаллизации образцов после ОВД

Примечание. "Есть", "нет" — наличие или отсутствие фазы; пустая клетка — недостаточное количество экспериментальных данных; P — приложенное давление; T_{an} — отжиг перед обработкой давлением; α — объемная доля материала, претерпевшего полиморфное превращение; t_{TW} — продолжительность стадии роста зерен двойниковых ориентаций; t_{100} — время, за которое объемная доля рекристаллизованного материала достигает 100%; D — диаметр, соответствующий максимуму на кривой распределения зерен по размерам, к концу периода первичной рекристаллизации; δ — наличие бимодальности на кривой распределения зерен по размерам; в последнем столбце приведена степень относительной устойчивости ориентации по отношению к исходной ориентации $\{100\}\langle 001\rangle$ по пятибальной шкале от максимально (*****) до минимально (*) устойчивой.

при комнатной температуре (ВКТ) в течение примерно 2 месяцев рекристаллизованные зерна занимают практически весь объем (табл. 2). При этом микротвердость нелегированных кристаллов KCl, измеренная на гранях образцов, перпендикулярных оси роста кристалла, повышалась за счет ОВД при 21 kbar более чем на 60% (табл. 3), но с течением времени, как видно из той же таблицы, она уменьшалась и становилась даже несколько ниже исходного значения. Время завершения первичной рекристаллизации совпадает со временем, за которое происходит падение средней микротвердости обработанного высоким давлением кристалла КС1 до исходного значения. Падение микротвердости ниже исходного значения, измеренного на шлифе, параллельном {100}, объясняется, скорее всего, увеличением со временем объемной доли зерен других ориентаций и более совершенной структурой зерен после рекристаллизации по сравнению с кристаллов после выращивания.

Таблица 3. Микротвердость кристаллов КСІ после ОВД

Образец	Микротвердость, МРа					$\beta, \%$	OBД, kbar		
	1	2	3	4a	4b				
KCl	93	150	80	80	80	100	21		
KCl: 0.02 wt.% Sr	118	160	150	140	106		20		
	118	250	195	195	136	60	21		
	141	175	150	150	130	40	21*		
KCl: 0.06 wt.% Sr	153	210	120	120	108	60	20		
	153	250	122	122	96	70	21		

Примечание. 1 — микротвердость исходная, 2 — микротвердость после снятия давления, 3 — микротвердость через 2 месяца ВКТ, 4а — микротвердость через 3 месяца ВКТ, 1–4а — микротвердость средняя по образцу, 4b — микротвердость через 3 месяца ВКТ, средняя по рекристаллизованным зернам, β , % — доля рекристаллизованного материала через 3 месяца ВКТ после ОВД, * — отжиг при 550°С перед ОВД.

Нами неоднократно наблюдалось, что при проведении описываемых экспериментов, в течение длительного времени (не менее 12 месяцев с момента снятия высокого давления) в образцах сохраняется фаза высокого давления типа CsCl (структурный тип B2), линии которых видны на дифрактограммах (рис. 2). Следует



Рис. 2. Дифрактограмма нелегированного кристалла KCl после обработки давлением P = 21 kbar и BKT в течение 5 месяцев.

отметить, что наблюдаемые на монокристаллах после снятия давления линии {110}, {200}, {211} фазы B2 совпадают с линиями, наблюдавшимися на порошках KCl непосредственно под давлением выше 19.3 kbar [8], что соответствует обычному набору наиболее интенсивных линий данного структурного типа. Как правило, количество линий остаточной фазы высокого давления и их интенсивность тем выше, чем меньше стронция содержится в образце.

В кристаллах КС1:0.02 wt.% Sr прирост микротвердости составил 112%. Это наибольшее относительное



Рис. 3. Кинетическая кривая рекристаллизации при комнатной температуре после обработки давлением P = 21 kbar кристаллов: I — нелегированный KCl, 2 — KCl: 0.06 wt.% Sr.

упрочнение, достигнутое за счет ОВД среди исследованных кристаллов. Как и в нелегированном KCl, время снижения твердости до исходного значения вновь точно совпало с полным завершением первичной рекристаллизации, которая длилась около 8 месяцев, т.е. происходила в 4 раза медленнее, чем в чистых кристаллах. В ходе нее образовалась структура с бимодальным распределением зерен по диаметрам (табл. 2). При этом образцы сохранили ориентацию, довольно близкую к исходному монокристаллу (табл. 2). Такая устойчивость ориентации может быть обеспечена только в случае, если двойниковых зерен относительно немного, а крупные зерна, занимающие примерно 2/3 объема материала, имеют ориентацию, близкую к исходной, что происходит обычно [10] при длительном их формировании за счет коалесценции субзерен.

Ход кинетической кривой рекристаллизации кристаллов KC1: 0.06 wt.% Sr после обработки давлением 21 kbar имеет сходство с соответствующей кривой для нелегированных образцов, с тем отличием, что, как на стадии роста зерен двойниковых ориентаций, так и в целом, первичная рекристаллизация здесь протекает медленнее, чем в чистых кристаллах (рис. 3), но быстнее, чем в менее легированных кристаллах с 0.02 wt.% Sr (табл. 2), и по ее окончании кривая расределения зерен по диаметрам имеет один максимум со значением около $100 \,\mu$ m. В этом отношении картина рекристаллизации в KC1: 0.06 wt.% Sr ближе к такой картине в нелегированном KCl, чем в KC1: 0.02 wt.% Sr.

Оказалось, что предварительный отжиг перед ОВД оказывает влияние на процессы рекристаллизации при ВКТ кристаллов КС1:0.02 wt.% Sr, подвергшихся обработке давлением 21 kbar. Относительный прирост микротвердости за счет обработки высоким давлением здесь оказался существено ниже, чем в случае неотожженных перед ОВД кристаллов того же состава и составил всего 25% (табл. 3). Отклонение ориентации рекристаллизованных зерен от исходной и торможение роста зерен на стадии миграции большеугловых границ общего типа оказывается более заметным, чем в неотожженных кристаллах.

В [2] показано, что исходные монокристаллы, содержащие 0.02 wt.% Sr, близки к насыщенному твердому раствору, тогда как кристаллы, содержащие 0.06 wt.% Sr, представляют собой в исходном состоянии двухфазную смесь КСІ и кубического SrCl₂. На дифрактограммах легированных Sr образцов, обработанных высоким давлением, помимо присутствующей, как и в нелегированном KCl, фазы высокого давлениния (KCl HP), проявляются линии фазы KSr₂Cl₅ и линии фазы орторомбического α-SrCl₂. Они начинают проявляться через 6-8 месяцев ВКТ. И в это же время в оптический микроскоп в поляризованном свете наблюдалось появление частиц оптически анизотропной фазы на фоне оптически изотропного кубического КСІ. Объемная доля частиц этой фазы доходила в образцах, содержащих 0.02 wt.% Sr, до $\gamma = 0.08 \pm 0.02$ и 0.20 ± 0.02 %, в образцах, содержащих 0.06 wt.% Sr, а их диаметр, оцененный при наблюдении в оптический микроскоп, составил $d = 2 - 3 \, \mu \text{m}$. Частицы наблюдались не только на границах новых, возникших при рекристаллизации зерен, но и на полосах дефектов типа структуры мартенсита [9]. Исходя из условия, что количество стронция, содержащегося в наблюдаемых частицах сехр, не превышает концентрации стронция в образце, измеренной методом индуктивно связанной плазмы [4], и воспользовавшись соотношением

$$c_{\exp} = \gamma^* (\rho_p / \rho_s) \,\mathrm{M},\tag{1}$$

где М — wt.% Sr, ρ_p — плотность фазы, ρ_s — плотность твердого раствора (примерно равная плотности KCl), % Sr — содержание стронция в фазе, приходим к выводу, что при старении после ОВД выделяются в основном частицы сложного хлорида стронция. На дифрактограммах более легированных образцов наблюдаются также линии, принадлежащие фазе α -SrCl₂, а именно (101), (200), (121), (211), т.е. согласно JCPDS (32–1225), наиболее интенсивные линии этой фазы (рис. 4).

Первая из указанных фаз — KSr₂Cl₅ с моноклинной решеткой — образуется в равновесной системе KCl:SrCl₂ при наличии около 65% SrCl₂ при температуре около 630°C и атмосферном давлении [11]. Орторомбический α -SrCl₂ является фазой высокого давления, появление которой наблюдали при исследовании T-P-диаграммы при давлениях не ниже 2 kbar и температурах выше 800°C [12]. Из данных [12] следует, что эта фаза может быть заморожена до более низких значений температур и давлений. Ни одна из названных выше фаз не наблюдалась ни в исходном состоянии, ни сразу после снятия давления.

Появление новых фаз оказывает заметное тормозящее влияние на рекристаллизацию в тех случаях, когда стадия роста зерен двойников продолжительна настолько,



Рис. 4. Дифрактограмма кристалла KCI: 0.06 wt.% Sr после обработки давлением P = 21 kbar и BKT в течение 5 месяцев.

что соизмерима по времени с процессами старения и выделения фаз, содержащих стронций (табл. 2 и 3).

В кристаллах одинакового состава процессы старения после ОВД идут в среднем в 3-4 раза медленнее, а рост зерен происходит в 3-4 раза быстрее, чем после деформации осадкой. В целом, судя по данным ПФ, кристаллы после ОВД гораздо ближе к монокристаллическому состоянию, чем после деформации сжатием. Скорее всего, различия в фазовом составе при старении кристаллов после ПП и пластической деформации (ПД) связаны с различием в структуре и плотности дефектов главным образом с меньшим числом вакансий и других точечных дефектов в случае обработанных высоким давлением кристаллов. Здесь же следует отметить, что, как это было экспериментально установлено в настоящей работе, при выдержке при комнатной температуре кристаллов после ОВД не проявлялось выраженной анизотропии диффузного рассеяния рентгеновских лучей в окрестности узлов обратной решетки (рис. 5, a) в отличие от пластически деформированных кристаллов, на КДР которых с течением времени выдержки четко проявлялась симметрия третьего порядка в распределении максимумов интенсивности хуанговского рассеяния [2] (рис. 5, b), что свидетельствует о различиях в характере взаимодействия примеси с дефектами решетки в обоих случаях.

В приближении сферической формы выделившихся частиц фаз, содержащих стронций, произведен оценочный расчет коэффициента диффузии Sr в KCl, претерпевшем фазовый переход под высоким давлением. Радиус сбора R стронция в частицы, рассчитанный из условия, что масса Sr в частицах не превышает его массы в объеме образца при данной концентрации, составил около 36 и 30 μ m для частиц α -SrCl₂ и KSr₂Cl₅ соответственно. Далее, принимая во внимание возможность выделения каждого типа частиц, оценим коэффициенты диффузии, согласно соотношению $R = (Dt)^{1/2}$, где D коэффициент диффузии, t — время диффузии, которое составляло от 6 до 8 месяцев. В случае выделения частиц состава α -SrCl₂ $D = 0.9 \cdot 120^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, в случае KSr₂Cl₅ это значение было вдвое ниже; оно примерно на два порядка ниже, чем соответствующий коэффициент диффузии при ВКТ пластически деформированных кристаллов того же химического состава.

Оказывается, что прирост твердости, приобретенный за счет обработки высоким давлением, на 40% выше



Рис. 5. Картина анизотропии диффузного рассеяния в окрестности вульф-брэгговского положения {220} KCl: 0.02 wt.% Sr, $2\Theta = 19.4^{\circ}$, время ВКТ 5 месяцев: a - P = 21 kbar, b -деформация осадкой 70% при $T = 250^{\circ}$ С. Цифры у кривых обозначают уровни относительной интенсивности.

соответствующей величины, полученной в результате ПД, однако этот эффект оказывается заметно менее долговечным, чем прирост твердости за счет ПД. По всей вероятности, это связано с более далеко зашедшим процессом рекристаллизации, медленнее протекающим процессом старения и с разным фазовым составом стареющих образцов.

Экспериментально установлено, что в результате обработки высоким давлением 20–21 kbar нелегированных и легированных стронцием на уровне 0.02–0.06 wt.% кристаллов KCl в них происходит неполное и неполностью обратимое полиморфное превращение. В ходе последующей выдержки при комнатной температуре в этих кристаллах происходит старение. При этом выделяются частицы хлорида стронция и сложного хлорида калиястронция, которые оказывают заметное влияние на кинетику рекристаллизации при комнатной температуре.

Список литературы

- [1] Е.Б. Борисенко. Материаловедение 11, 23 (1999).
- [2] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин. ФТТ 42, 7, 1261 (2000).
- [3] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин. ФТТ 41, 2, 259 (1999).
- [4] E.B. Borisenko, B.A. Gnesin. Textures and Microstructures 26–27, 369 (1996).
- [5] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин, О.О. Лиханова, И.Б. Савченко. ФТТ 37, 7, 2029 (1995).
- [6] В.М. Авдюхина, Д. Батрусь, В.В. Зубенко и др. / Под общ. ред. А.А. Кацнельсона. Рентгенография. Спецпрактикум. Изд-во МГУ, М. (1986). 236 с.
- [7] С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография. Металлургия, М. (1970). 374 с.
- [8] Nozomu Hamaya, Suin-iti Akimoto. J. High Temperatures-High Pressues 13, 347 (1981).
- [9] Л.Д. Лившиц, Ю.Н. Рябинин, И.В. Ларионов, А.С. Зверев.
 ЖЭТФ 55, 4, 1173 (1968).
- [10] С.С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. Металлургия, М. (1967). 402 с.
- [11] Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов. Галогенидные системы. Справочник. Металлургия, М. (1984). 302 с.
- [12] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. Наука, М. (1983). 279 с.