# Образование и рост фазы $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> при пластической деформации кристаллов $\beta$ -PbF<sub>2</sub>

#### © Е.Б. Борисенко, Н.В. Классен, И.Б. Савченко

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

#### (Поступила в Редакцию 21 октября 1996 г.)

Методами световой и сканирующей электронной микроскопии исследована микроструктура деформированных кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Установлено, что обнаруженная ранее рентгенографическими методами  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, возникающая в процессе деформации кубического PbF<sub>2</sub>, зарождается преимущественно на дефектах структуры типа линий и полос скольжения. Исследована кинетика роста частиц  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в процессе деформации кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> и в процессе последеформационного отжига. Результаты экспериментов указывают на участие диффузии в процессе роста  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>.

Известно, что выращенные из расплава кристаллы дифторида свинца существуют в кубической модификации  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, которая является метастабильной при атмосферном давлении вплоть до температур не ниже 300 °C [1]. В [2] методами рентгеновской дифрактометрии было установлено наличие орторомбического PbF<sub>2</sub> в приповерхностных областях пластически деформированного  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Там же приведены экспериментально полученные ориентационные соотношения этих фаз.

До настоящего времени не выяснен характер полиморфного превращения дифторида свинца, стимулированного пластической деформацией, не исследована микроструктура деформированных кристаллов, в том числе претерпевших фазовое превращение под нагрузкой.

### 1. Техника эксперимента

Кристаллы PbF<sub>2</sub>, вырезанные в форме параллелепипедов, деформировались в направлениях (100), (110), (112), (111) в режиме ползучести или активной нагрузки по методике, описанной в [2]. Микроструктура образцов наблюдалась с помощью светового микроскопа в режимах "на просвет" и "на отражение". Для наблюдения микрорельефа на поверхности деформированных кристаллов использовался сканирующий электронный микроскоп. Для изучения микроструктуры в объеме полировалась поверхность деформированных кристаллов. Полирователем служил абсолютированный этиловый спирт. Была измерена микротвердость образцов.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены картины следов скольжения на грани {112} кристалла, деформированного сжатием по оси (111). Кристаллографические индексы плоскостей граней и их расположение относительно оси деформации образцов показаны на рис. 2. Следует отметить, что не наблюдалось различий в характере следов скольжения кристаллов, деформированных в режиме активной на-

грузки со скоростью  $10 \,\mu$ m/min  $(3 \cdot 10^{-5} \, \text{s}^{-1})$  и в режиме ползучести.

При степенях деформации до ~ 5-8% скольжение идет только по одной системе (рис. 1, a). С увеличением степени деформации число систем скольжения увеличивается, они пересекаются и взаимодействуют между собой (рис 1, b, 3, a, b). На рисунках указаны кристаллографические направления следов скольжения на разных гранях кристалла, деформированного по оси (111). Для кристаллографического анализа использовались стандартные таблицы углов между плоскостями и направлениями в кубической решетке [3]. Точность измерения углов составляла 3-4°. Как показано на рис. 1, 3, следы скольжения на плоскости {111} лежат в направлениях (110) и (112), на плоскости {112} в направлениях (110) и (210), на плоскости {110} — в направлениях (112) и (111). Выход следов скольжения в перечисленных направлениях на перпендикулярные грани образца связан с работой определенных систем скольжения. Пространственная реконструкция расположения следов (рис. 1, c) показывает, что при деформировании кристалла вдоль оси (111) работают три равноценные системы скольжения типа  $\{100\}\langle 110\rangle$ . Такие же элементы скольжения были обнаружены при царапании граней {111} CaF<sub>2</sub> [4], имеющего тот же тип решетки, что и *β*-PbF<sub>2</sub>. Фактор Шмида для этих трех систем одинаков и составляет  $\lambda = 0.47$ . На рис. 4, *a*, *b* приведены картина следов скольжения кристаллов β-PbF<sub>2</sub>, деформированных сжатием по оси (001). Выходы следов скольжения на фронтальную и боковые грани куба в направлениях соответственно (110) и (100) свидетельствуют о том, что при такой геометрии деформации работают две системы скольжения типа  $\{110\}\langle 110\rangle$ , для которых значение фактора Шмида составляет 0.5. Из сравнения рис. 3, а, b и 4, а, b видно, что при одних и тех же условиях деформирования (температуре и степени деформации) в кристаллах, деформированных вдоль (111), плотность следов скольжения примерно вдвое выше, чем в образцах, деформированных по (001), а сами следы выглядят более искривленными в случае Характер линий скольжения деформации по (111).

Номер образца	Ось деформации	$T_d, ^{\circ}\mathrm{C}$	arepsilon,%	<i>t</i> , h	$\sigma, { m MPa}$	Грань	$L, \mu m$
1	(111)	250	40	0	50	{111}	300
2	$\langle 111 \rangle$	250	20	0	15	{111}	80
3	$\langle 111 \rangle$	250	20	6	20	{111}	600
4	$\langle 111 \rangle$	75	20	6	60	{111}	0
5	$\langle 110 \rangle$	250	40	6	25	{110}	50
6	$\langle 112 \rangle$	250	20	6	25	{112}	150
7	$\langle 100 \rangle$	250	20	6	30	{100}	< 50

Таблица 1. Влияние условий деформации на толщину приповерхностного слоя L, содержащего α-PbF<sub>2</sub>.

П р и м е ч а н и е.  $\varepsilon$  — степень деформации,  $\sigma$  — напряжения при данной степени деформации, t — время выдержки под постоянной нагрузкой.

Таблица 2. Микротвердость Н пластически деформированных кристаллов β-PbF<sub>2</sub>.

Номер п/п	Сведения об образце	H, MPa	V(H), %
1	Не деформирован, грань (010)	294	5
2	Не деформирован, грань (010)	292	5
3	Ось деформации $\langle 001 \rangle$ , грань $\{001\}$ , $T_d = 250$ °C, $\varepsilon = 40$ %	320	3
4	Не деформирован, грань {111}	237	6
5	Ось деформации (111), грань {111}, $T_d = 250$ °С, $\varepsilon = 40$ %, область $a$ на рис. 7	295	2
6	Ось деформации (111), грань {111}, $T_d = 250$ °С, $\varepsilon = 40$ %, область $b$ на рис. 7	445	15
7	Ось деформации $\langle 111 \rangle$ , $T_d = 250$ °C, $\varepsilon = 40$ %, область $c$ на рис. 7	570	10
8	Ось деформации $\langle 111 \rangle$ , грань $\{112\}$ , $T_d = 250$ °С, $\varepsilon = 40$ %, в направлении $\langle 111 \rangle$	570	20
9	Ось деформации $\langle 111 \rangle$ , грань $\{112\}$ , $T_d = 250$ °С, $\varepsilon = 40$ %, в направлении $\langle 110 \rangle$	390	5
10	$\alpha$ -PbF <sub>2</sub> , грань {001}, выращен из раствора	570	6

Примечание. V(H) — коэффициент вариации.

указывает на развитие поперечного скольжения, которое особенно выражено в образцах, деформированных вдоль оси (111) (см. также рис. 5).

На рис. 6 показана температурная зависимость предела текучести  $\sigma_y$  кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> различных ориентаций. Видно, что во всем исследованном интервале температур предел текучести кристаллов, деформированных по оси  $\langle 111 \rangle$ , выше, чем при других ориентациях оси деформаци. По-видимому, более высокое значение предела текучести связано в данном случае с развитием множественного скольжения, которое наблюдается уже на самых ранних стадиях деформации образцов этой ориентации. Об упрочнении кристаллов разных ориентаций можно судить по данным табл. 1.

Показанная на рис. 7 картина представляет собой снятый в поляризованном свете деформированный кристалл PbF<sub>2</sub>. Фазу  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, зафиксированную рентгеновским методом [2] в пластически деформированном  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, удается наблюдать в поляризованном свете благодаря оптической анизотропии, присущей орторомбическому PbF<sub>2</sub>, как и большинству кристаллов низких сингоний. На пластинках  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> известной толщины, выращенных из раствора, измерялась разность хода обыкновенного и необыкновенного лучей. Значение разности показателей преломления составило порядка  $N_e - N_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ . Толщина частиц *h*, проявляющих оптическую активность в деформированных кристаллах,

измерялась с помощью оптического компенсатора на основе полученного значения  $N_e - N_0$ .

В случае, показанном на рис. 7, среднее значение h частиц на поверхности образца составляет 30  $\mu$ m. Такое же значение получалось при оценке толщины частицы при последовательном смещении фокуса микроскопа с поверхности частицы на плоскость окружающей ее матрицы. Среднее значение диаметра частиц на поверхности шлифа, которая в данном случае является плоскостью {111}, также составляет 30  $\mu$ m.

Следует особо отметить, что преимущественные места образования частиц, обладающих свойством двулучепреломления, находятся в следах скольжения как на поверхности, так и в объеме деформированных образцов (рис. 5, 7).

Была измерена микротвердость кристаллов различных ориентаций в недеформированном состоянии и после деформации до разных степеней (табл. 2). Измерения, проведенные при нагрузке на индентор 10 g, позволили получить значение микротвердости на отдельных элементах микроструктуры, так как при такой нагрузке размер отпечатка соизмерим с расстоянием между следами скольжения и с диаметром двулучепреломляющих частиц. Из табл. 2 видно, что наблюдается анизотропия микротвердости по кристаллографическим плоскостям в недеформированных кристаллах. Заметной анизотропии по направлениям на каждой отдельной грани не наблюдалось.



**Рис. 1.** Следы скольжения в деформированных кристаллах  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Ось деформации (111),  $T_d = 250$  °C. *а*, *b* — грань {112},  $\varepsilon = 6$  и 18% соответственно, *c* — пространственная реконструкция расположения следов скольжения.

В результате пластической деформации при одинаковых условиях микротвердость кристаллов разных ориентаций повысилась в различной степени. Наибольшее повышение микротвердости наблюдалось в следах скольжения в направлениях (110) на гранях {111} и в направлении (111) на гранях {112} кристаллов, деформированных по оси (111). Прирост микротвердости в самих следах скольжения на грани {111} составил 140%, в промежутках между следами он составил 80%, а в центральной области торца образцов, где не наблюдается следов скольжения (см. рис. 7), — всего 25%.

Следует отметить, что микротвердость в следах скольжения, где были замечены оптически анизотропные кристаллиты, равна значению микротвердости орторомбического кристалла  $PbF_2$ , выращенного из раствора. Этот результат вместе с полученными данными о расположении двулучепреломляющих частиц в деформированных кристаллах указывает на то, что в процессе деформации фаза  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> появляется преимущественно в следах скольжения.

По данным табл. 1 можно судить о том, какое влияние оказывает ориентация кристаллов при деформировании на выделение фазы *α*-PbF<sub>2</sub>. За изменением фазового состава следили, наблюдая поверхность и внутренние области образцов в поляризованном свете. Из таблицы видно, что наибольшая относительная доля орторомбической фазы наблюдается в образцах, деформированных вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ . Температура и скорость нагружения играют существенную роль в образовании орторомбической фазы в процессе деформации. Деформация проводилась в интервале температур 0.3-0.48*T<sub>m</sub>* (*T<sub>m</sub>* — температура плавления, равная 1095 К [1]). Ограничения температурного интервала деформаций связаны со свойствами материала. Выбор нижнего предела связан с повышенной хрупкостью образцов при  $T < 0.3T_m$ , а величина верхнего предела обусловлена наличием полиморфного превращения  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>  $\rightarrow \beta$ -PbF<sub>2</sub> и существованием устойчивой кубической модификации при температуре выше  $0.52T_m$  при атмосферном давлении [1].

При деформировании в режиме активной нагрузки со скоростью  $3 \cdot 10^{-5} \, \mathrm{s}^{-1}$  и в режиме ползучести появление фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> фиксировалось с помощью светового микроскопа при температурах не ниже  $0.4T_m$ . С увеличением температуры деформирования количество фторида свинца, перешедшего в орторомбическую модификацию, увеличивается, достигая наибольшего значения при  $0.48T_m$  (табл. 1). Этот результат полностью согласуется с данными рентгеноструктурного анализа работы [2].

Увеличение скорости деформации оказывает качественно такое же влияние на образование фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, как и снижение температуры деформации. При деформировании кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> со скоростью  $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  в них не обнаружено  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> ни при каких температурах испытаний в интервале  $0.3-0.48T_m$ . Уменьшение скорости деформации и переход к деформации в режиме



**Рис. 2.** Огранка кристаллов, деформируемых вдоль осей (111), (112), (110). Расположение граней куба относительно оси деформации (111): {111} — торцевая, {112} — фронтальная, {110} — боковая.



**Рис. 3.** Следы скольжения в деформированных кристаллах  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Ось деформации (111),  $T_d = 250$  °C,  $\varepsilon = 40$  %.  $a - грань \{112\}, b - грань \{110\}, c - грань \{111\}.$ 



**Рис. 4.** Следы скольжения в деформированных кристаллах  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Ось деформации (001),  $T_d = 250$  °C,  $\varepsilon = 40$  %. a — грань (100), b — грань (010).

ползучести приводят, к увеличению содержания фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в приповерхностном слое и в объеме деформируемых образцов.

На рис. 8 показана зависимость толщины приповерхностного слоя L, содержащего орторомбическую фазу, от времени выдержки при постоянной нагрузке. Заданная нагрузка достигалась путем предварительной деформации образцов со скоростью  $3 \cdot 10^{-5} \, \text{s}^{-1}$ . Зависимость степени деформации  $\varepsilon$  от времени t при постоянной нагрузке имеет характер логарифмической ползучести в указанном интервале температур, подчиняясь закону  $\varepsilon = A/t + B$ , где A и B — постоянные. Скорость деформации на стадии установившейся ползучести для образцов с осью деформации (111) составила  $(2-5) \cdot 10^{-6} \, \text{s}^{-1}$  при значениях напряжений 15–25 МРа и температуре деформации 0.48T<sub>m</sub>. Из этого рисунка видно, что толщина слоя L растет с увеличением времени под нагрузкой. На рис. 9 приведена картина, иллюстрирующая расположение фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в образце, деформированном в режиме ползучести после предварительного нагружения с постоянной скоростью. Частицы орторомбического  $PbF_2$  наблюдаются в приповерхностном слое и в объеме образца. Объемная доля орторомбической фазы в образце, показанном на рис. 9, составляет около 30%.



**Рис. 5.** Картина в поляризованном свете внутренней области кристалла, деформированного в режиме:  $\varepsilon = 17 \%$ ,  $T_d = 200 \degree \text{C}$ ,  $\varepsilon' = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , ось деформации (111), плоскость шлифа {112},  $\sigma_y = 4.5 \text{ MPa.}$ 



**Рис. 6.** Температурная зависимость предела текучести кристаллов PbF<sub>2</sub> разных ориентаций.



**Рис. 7.** Картина в поляризованном свете грани {111} образца, деформированного вдоль (111),  $T_d = 250$  °C,  $\varepsilon = 40$  %,  $\varepsilon' = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\sigma_y = 4.5$  MPa. a — центральная область, b — промежутки между полосами скольжения, c — полосы скольжения.

Скорость продвижения орторомбического  $PbF_2$  в кубическую матрицу составляет  $2.5 \cdot 10^{-6}$  сm  $\cdot$  s<sup>-1</sup>.

Увеличение продолжительности выдержки при постоянной нагрузке приводит к возрастанию относительной доли  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в деформируемых образцах. Увеличение степени деформации при малых ( $\leq 3 \cdot 10^{-5} \, \text{s}^{-1}$ ) скоростях деформации в режиме активного нагружения оказывает качественно такое же влияние на выделение орторомбического фторида свинца (табл. 1).

На рис. 10 показано распределение по размерам частиц фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в одном из образцов, деформированных в режиме ползучести. Такой характер распределения частиц наблюдался при разных временах выдержки *t* под постоянной нагрузкой.

О кинетике процесса роста новой фазы можно судить по рис. 11. Из этого рисунка видно, что вначале быстрее увеличивается размер а частиц. Наблюдается вытягивание частиц в направлении (111). Выстраивание частиц фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, когерентных, согласно [2], решетке матрицы β-PbF<sub>2</sub>, вдоль определенного направления обусловлено характером упругой анизотропии [5,6]. Когда зависимость продольного размера а от времени выдержки t выходит на насыщение, наблюдается ускоренный рост по перпендикулярному к (111) направлению *b*. Возможно, такое изменение характера роста частиц отражает тенденцию к потере когерентности в процессе роста новой фазы под нагрузкой. Исследование кинетики роста отдельных частиц  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> при увеличении времени выдержки под постоянной нагрузкой свыше 3 h затруднено начавшимся процессом их слияния. Скорость роста частиц  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в направлении (111) составляет



**Рис. 8.** Зависимость толщины приповерхностного слоя, содержащего  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, от времени выдержки при постоянной нагрузке 20 MPa,  $T_d = 250$  °C. Ось деформации (111).



**Рис. 9.** Картина в поляризованном свете внутренних областей образца, деформированного при постоянной нагрузке 20 MPa.  $T_d = 250 \,^{\circ}$ C,  $t = 2 \,\text{h}$ ,  $\varepsilon' = 5 \cdot 10^{-6} \,\text{s}^{-1}$ , ось деформации (111),  $\sigma_y = 12 \,\text{MPa}$ , плоскость шлифа {112}, стрелка указывает на поверхность торца {111}.

 $1.5 \cdot 10^{-6}$  сm · s<sup>-1</sup>. Интересно отметить, что такую же величину скорости получали, исследуя миграцию границ растущих зерен в деформированных ионных кристаллах при температуре отжига  $0.48T_m$  [7].

Был проведен последеформационный отжиг образцов, содержащих включения фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>. В ходе отжига при температуре  $T_{\rm an} = 0.43T_m$  наблюдался рост частиц в направлении (110). Толщина пластинок *h*, измеренная с помощью оптического компенсатора, изменялась со временем отжига, как показано на рис. 12. Скорость dh/dt на линейном участке кривой (рис. 12) составляла  $1.5 \cdot 10^{-6}$  сm · s<sup>-1</sup>.



**Рис. 10.** Распределение по размерам частиц  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> в кристалле кубического фторида свинца, деформированном при постоянной нагрузке 15 MPa.  $T_d = 250$  °C, t = 1 h. Ось деформации (111).



**Рис. 11.** Зависимость размеров *а* и *b* частиц  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> от времени деформации при постоянной нагрузке 20 MPa,  $T_d = 250$  °C. Ось деформации  $\langle 111 \rangle$ .



**Рис. 12.** Зависимость толщины пластин  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> от времени последеформационного отжига.  $T_{an} = 200 \degree C (T_{an} -$ температура отжига).

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты.

1) Показано, что количество фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> зависит от времени выдержки при заданной нагрузке. Объемная доля орторомбического фторида свинца увеличивается в процессе деформации за счет роста частиц, образовавшихся при данном уровне напряжений, и за счет новых центров зарождения фазы.

2) Зарождение имеет гетерогенный характер: частицы орторомбического фторида свинца появляются на линиях скольжения, в полосах скольжения. Гетерогенный характер зарождения предполагает наличие дефектов структуры (в данном случае линий и полос скольжения), облегчающих зарождение. Среди кристаллов различных ориентаций наибольшая плотность линий скольжения наблюдалась при деформации образцов вдоль оси (111). Поэтому неудивительно, что при одних и тех же условиях деформации наибольшее количество  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> наблюдалось в кристаллах этой ориентации. Следует отметить сравнительно высокий уровень напряжений при этой ориентации образцов.

3) Полученные данные по кинетике продвижения орторомбической фазы в объем кристаллов и по кинетике роста отдельных частиц фазы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> при деформации, а также поведение частиц этой фазы при последеформационном отжиге наряду с наблюдаемым увеличением степени превращения  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>  $\rightarrow \alpha$ -PbF<sub>2</sub> при повышении температуры деформации и уменьшении скорости деформации дают представление о характере роста орторомбического фторида свинца в ходе деформации как о термоактивированном процессе, который идет с участием диффузии.

Авторы благодарят Б.А. Гнесина за интерес к работе и обсуждение результатов, А.Б. Кулакова за предоставленные кристаллы  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, Ю.В. Иунина за предоставленную возможность воспользоваться усовершенствованной методикой измерений микротвердости.

## Список литературы

- [1] G.A. Samara. J. Phys. Chem. Sol. 40, 509 (1979).
- [2] И.М. Шмытько, И.Б. Савченко, Б.Ш. Багаутдинов, Н.В. Классен, А.Б. Кулаков, Г.А. Емельченко, В.В. Синицын. ФТТ 38, 3, 861 (1996).
- [3] Г. Вассерман, И. Гревен. Текстуры металлических материалов. Металлургия, М. (1969).654 с.
- [4] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев (1986). 288 с.
- [5] Металловедение и термическая обработка. Справочник/ Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. Металлургия, М. (1983). Т. 2. 366 с.
- [6] Н.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Наук. думка, Киев (1982). 270 с.
- [7] С.Н. Вальковский, М.Ф. Имаев. ФТТ 24, 11, 3229 (1982).