

УДК 548.0;539.377

©1995

## СТАТИЧЕСКАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KCl, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Е.Б.Борисенко, Б.А.Гнесин, О.О.Лизанова, И.Б.Савченко*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия  
(Поступила в Редакцию 21 ноября 1994 г.)

Исследованы процессы статической рекристаллизации кристаллов KCl, деформированных при температурах 0.4–0.5 температуры плавления. Установлено, что рекристаллизация идет одновременно по трем механизмам: коалесценции деформированных зерен, миграции границы зерен и путем зарождения и роста новых недеформированных зерен. Изучена кинетика рекристаллизации при разных степенях и температурах деформации. Показано, что в случае динамической и статической рекристаллизации в щелочно-галоидных кристаллах одни и те же процессы контролируют начало миграции границ зерен. Обсуждается возможность использования модели миграции границы, контролируемой диффузией примеси, для описания рекристаллизации в щелочно-галоидных кристаллах.

Целью данной работы является исследование микроструктуры кристаллов щелочных галоидов (ШГК), формирующейся при активном нагружении монокристаллов KCl и их последующей рекристаллизации. Деформация сжатием ШГК используется на практике при подготовке материалов для оптики ИК-диапазона [1]. Основным недостатком образцов, деформированных при повышенных температурах, является нестабильность их структуры, а следовательно, механических свойств. Поэтому анализ процессов деформации и рекристаллизации этих материалов может оказаться практически полезным при выборе условий подготовки заготовок для оптических элементов.

### 1. Образцы и методика

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы KCl, выращенные по методу Чохральского. Выращенный монокристалл имел отклонения от плоскости типа (100) не более чем на 1–3°. Содержание примесей в исходном кристалле, исследованное методами масс-спектрометрии, было обычным для ШГК, выращенных из сырья марки ОСЧ.

Образцы для механических испытаний размером 3×3×8 мм выкалывались по плоскостям спайности типа (100). Деформация систем

проводилась на машине Instron со скоростью  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  в области температур 0.4–0.5  $T_m$  ( $T_m$  — температура плавления). После деформации образцы отжигались в печи при различных температурах. Скорость нагрева печи составляла  $50^\circ/\text{min}$ . Отожженные образцы закачивались на воздухе. Микроструктура исследуемых образцов изучалась при помощи оптического микроскопа, рентгеновской фотометрии и дифрактометрии. Для выявления границ зерен поликристалла использовали 90% водный раствор этиленгликоля, для выявления фигур травления — насыщенный раствор  $\text{PbCl}_2$  в этиловом спирте.

## 2. Экспериментальные результаты

Кривые деформации исследованных кристаллов имеют обычный для ГЦК-кристаллов трехстадийный вид (рис. 1). Предел текучести  $\tau = 1.5$  и  $1.2 \text{ МПа}$  при температуре деформации  $T_d = 150$  и  $250^\circ\text{C}$  соответственно. В целом, кривые деформации в диапазоне температур 0.4–0.5  $T_m$  не имеют заметных различий, кроме закономерного уменьшения коэффициента упрочнения  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$  с повышением температуры деформирования. Выбранный температурный диапазон деформирования позволил достичь значительных деформаций (70–80%) без разрушения образцов. Тогда как кристаллы  $\text{KCl}$ , деформируемые при комнатной температуре, разрушались при 30–35% относительного сжатия. При этом предел текучести полученных образцов, измеренный при комнатной температуре, составляет  $20 \text{ МПа}$ , т.е. превосходит соответствующую величину для монокристаллов более чем на порядок. В то же время, судя по виду кривых деформации, можно полагать, что в заданном температурном режиме деформаций не происходит динамической рекристаллизации, которую отмечали при более высоких температурах деформирования ШГК [2]. Эти отличия сказываются в первую очередь на особенностях микроструктуры деформированных образцов.

Структуру образцов на разных стадиях деформации исследовали при помощи химического травления и прицельной съемки лауэграмм на отражение. Было установлено, что при степенях деформации  $\varepsilon \geq 50\%$  образуется поликристаллическая структура, имеющая довольно острую аксиальную текстуру  $\langle 200 \rangle$ . Этот результат был подтвержден дифрактометрическими исследованиями текстуры. При этом рассеяние текстуры больше на периферии поверхности образца. О существовании преимущественной ориентировки  $\langle 200 \rangle$  свидетельствуют и фигуры травления на грани  $\langle 100 \rangle$  деформированного кри-

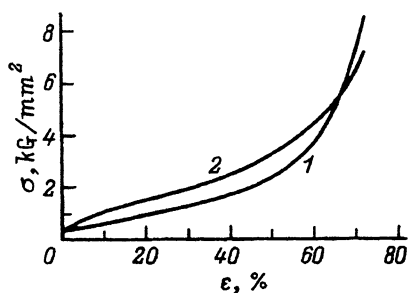


Рис. 1. Кривые деформации кристаллов  $\text{KCl}$ .  
 $T_d$  ( $^\circ\text{C}$ ): 1 — 150, 2 — 250.

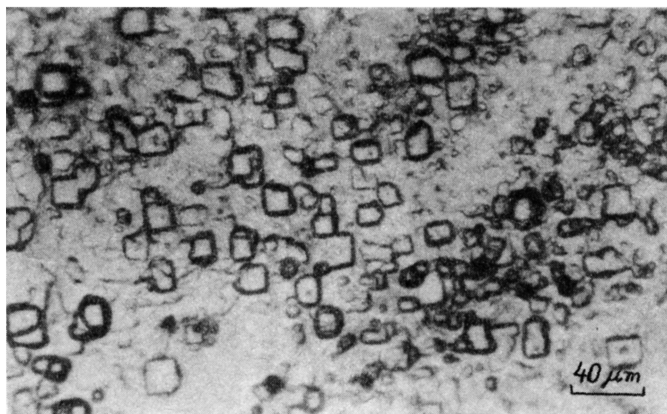
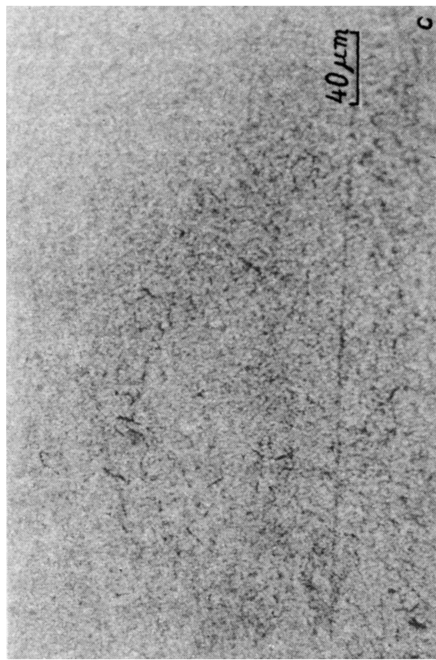
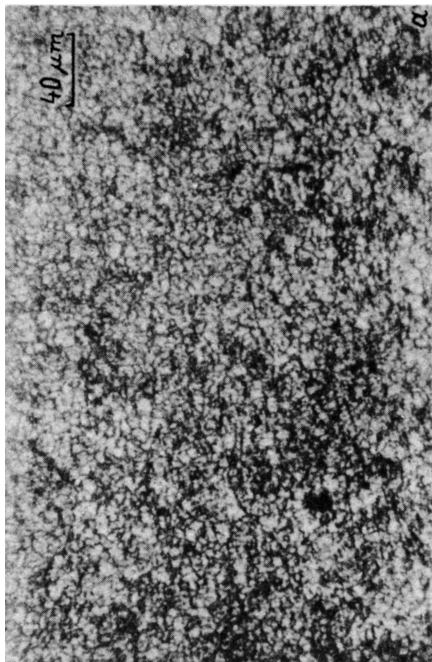
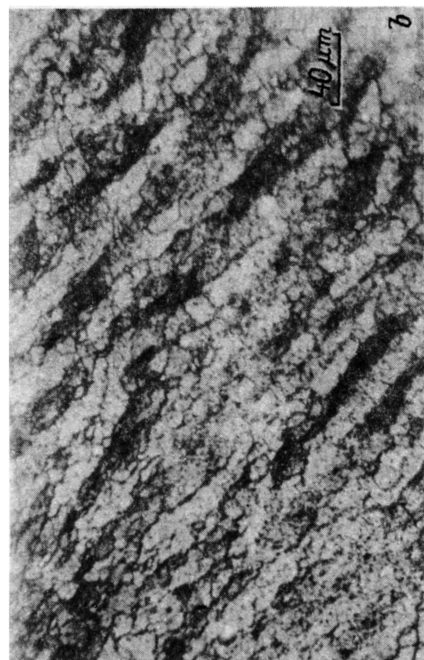


Рис. 2. Фигуры травления на поверхности деформированного кристалла;  $\epsilon = 50\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ , грань (100).

сталла (рис. 2). Следует отметить, что при довольно ярко выраженной кристаллографической ориентации микроструктура деформированных образцов весьма неоднородна по объему образца и по площади поверхности. Поверхность можно рассматривать как совокупность трех областей, характеризующихся различной формой и размером зерна. Первая область по краю образца состоит из равноосных зерен размером  $d = 3\ \mu\text{m}$  (рис. 3,а); вторая — переходная между центром и краями область (рис. 3,б). Кривая распределения зерен по размерам в этой области представлена на рис. 4. Площадь, занимаемая этой зоной, составляет 50–70% площади поверхности. Третья область — центральная часть поверхности, представляющая собой монокристалл (рис. 3,с). Толщина поверхностного слоя составляет 0.5–0.7мм. Структура внутренних слоев также неоднородна. При степенях деформации 50–60% под поверхностным слоем находится область, в которой зеренная структура не сформировалась полностью (рис. 5). Ниже этого слоя, на уровне примерно 1/3 высоты деформированного образца, находится слой довольно однородных по размерам равноосных зерен, средний диаметр которых  $d = 8\ \mu\text{m}$ . С увеличением степени деформации образец приобретает двухслойную структуру, состоящую из поверхностного слоя и внутренних областей, содержащих мелкие равноосные зерна (рис. 6). Не было обнаружено различий в микроструктуре образцов, деформированных при температурах 150 и 250 °С. Деформированные кристаллы подвергались отжигам различной длительности при разных температурах. Было установлено, что для ШГК, как и для ГЦК-металлов [3], рекристаллизация проходит по-разному в объеме и на поверхности образцов. На рис. 7 приведена картина травления поверхности образца после деформации  $\epsilon = 70\%$  при  $T_d = 250^\circ\text{C}$  и последующего отжига при температуре  $T_{ag} = 360^\circ\text{C}$  в течение  $t_{ag} = 3\ \text{h}$ . Установлено, что большую часть площади занимают новые, рекристаллизованные, зерна. Одновременно наблюдаются области, в которых сохранилась деформационная структура. Внутренние области того же образца состоят из равноосных зерен диаметром  $d = 300\text{--}400\ \mu\text{m}$ , что свидетельствует о прохождении собирательной рекристаллизации. Для всех исследованных режимов отжига



**Рис. 3.** Картина травления зерен на поверхности деформированных образцов.  
а — область 1, б — область 2, с — область 3.



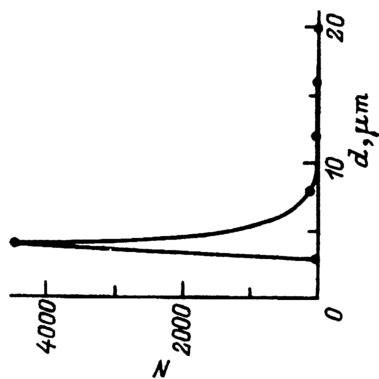


Рис. 4. Кривая распределения зерен по размерам на поверхности деформированного образца:  $T_d = 150^\circ\text{C}$ ,  $\varepsilon = 70\%$ .

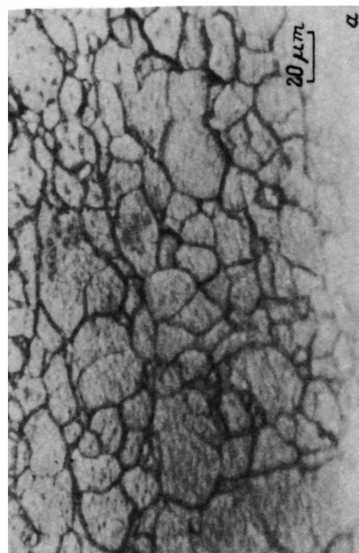


Рис. 6. Микроструктура (а) и распределение зерен по размерам (b) в объеме деформированного кристалла;  $\varepsilon = 70\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ .

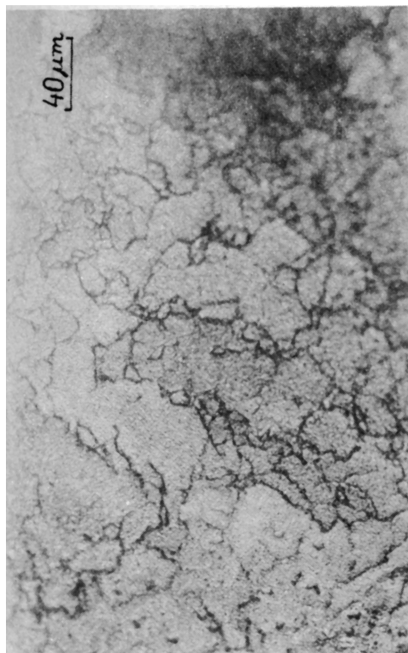
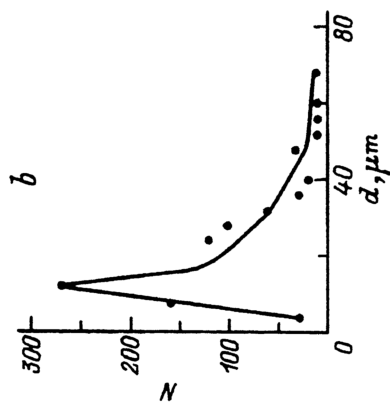


Рис. 5. Микроструктура приповерхностного слоя кристалла при  $\varepsilon = 60\%$ .



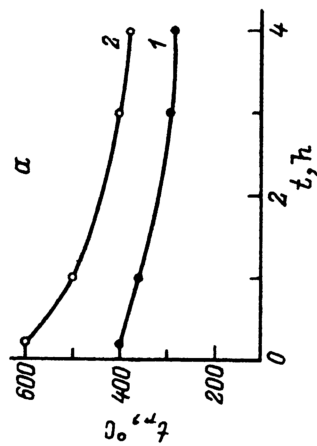
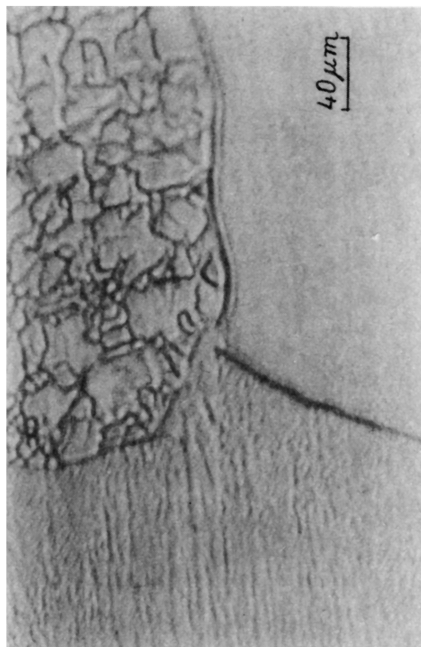


Рис. 7. Картина травления поверхности образца, прошедшего деформацию до  $\epsilon = 70\%$  при  $T_d = 150^\circ\text{C}$  и последующий отжиг при  $T_{ag} = 360^\circ\text{C}$ ,  $t_{ag} = 3\text{ h}$ .

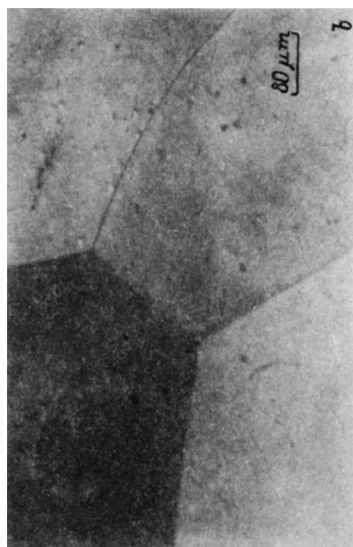


Рис. 8. а) Зависимость температуры начала и конца рекристаллизации от времени отжига; условия деформации:  $\epsilon = 70\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ . б) Картина травления образца, отожженного после деформации  $\epsilon = 70\%$ ;  $T_{ag} = 400^\circ\text{C}$ ,  $t_{ag} = 3\text{ h}$ .

было установлено, что рекристаллизация в объеме деформированных образцов проходит быстрее, чем на поверхности. Замечено, что температура деформации влияет на скорость процесса рекристаллизации на поверхности. Поверхность кристаллов, деформированных при более высокой температуре, рекристаллизовалась медленнее. Изменение температуры деформации от 150 до 250 °С не повлияло на скорость рекристаллизации внутренних областей деформированных кристаллов. Различия в рекристаллизации поверхности и внутренних слоев образцов характерны для всех исследованных режимов деформации. Приводимые далее результаты по кинетике рекристаллизации кристаллов КС1 относятся к внутренним, наиболее однородным по микроструктуре, областям. На рис. 8,а представлена зависимость температуры начала и конца рекристаллизации от времени отжига для образцов, деформированных до  $\epsilon = 70\%$  при  $T_d = 150$  °С. Плато на кривой указывает на то, что при данной температуре не происходит заметных изменений в структуре с увеличением времени отжига. Рис. 8,б иллюстрирует микроструктуру образцов, подвергшихся трехчасовому отжигу при  $T_{ag} = 400$  °С после деформации до 70–80%. Видно, что в деформированных кристаллах за 3 h прошла собирательная рекристаллизация: границы зерен выпрямились, образовались равновесные тройные стыки. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 24 h не привело к каким-либо изменениям микроструктуры. Отжиг в течение суток при температурах ниже температуры начала рекристаллизации  $t_r^s$  не приводил к изменениям картины травления и рентгенограмм относительно данных, полученных с деформированных кристаллов. При выдержке в течение месяца при комнатной температуре картина травления поверхности не менялась. Объем разбился на области диаметром 0.3–0.4 mm, сохранилась преимущественная ориентировка  $\langle 200 \rangle$ , характерная для деформированного кристалла, что указывает на прохождение предрекристаллизационной полигонизации.

В процессе отжига деформированных кристаллов в диапазоне температур  $t_r^s - t_r^f$  наблюдалось увеличение размеров рекристаллизованных зерен с ростом температуры отжига (рис. 9) и времени отжига (рис. 10). При этом, наряду с зернами, сохранившими ориентацию, близкую к полученной после деформации, появились зерна, грани которых лежат в плоскостях, близких к (110), (112), (351). Ориентацию крупных зерен определяли по лауэграммам, полученным прицельной съемкой и по фигурам травления по методу [4]. Наблюдения за микроструктурой в процессе рекристаллизации показали, что 1) во всех исследованных кристаллах при степенях деформации  $\epsilon = 60-80\%$  рекристаллизация идет путем миграции участков границы (рис. 11,а), этот механизм преобладает в образцах, деформированных до 60%; 2) при больших степенях деформации (70–80%) наряду с первым механизмом наблюдалась рекристаллизация путем зарождения и роста новых зерен в различных участках деформированной матрицы (рис. 11,б). Этот механизм преобладал при более высоких температурах отжига: при 400 °С и выше. В тех образцах или участках образцов, где наблюдалась миграция границы, происходили также распад границ деформированных субзерен и их коалесценция.

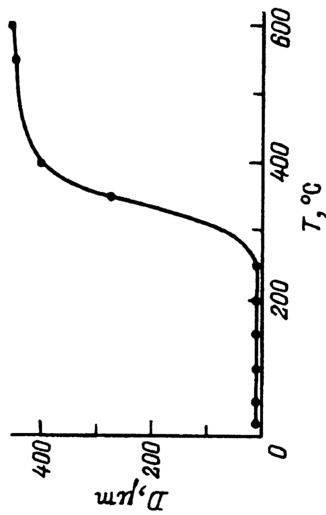


Рис. 9. Зависимость среднего размера зерна от температуры отжига;  $\epsilon = 70\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ ,  $t_{ag} = 3\text{ h}$ .

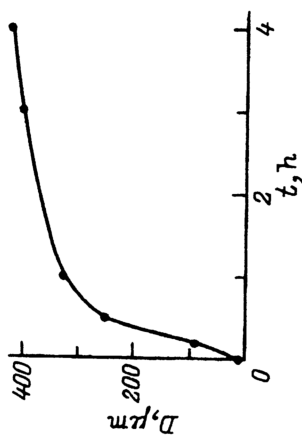


Рис. 10. Зависимость среднего размера зерна от времени отжига;  $\epsilon = 70\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_{ag} = 400^\circ\text{C}$ .

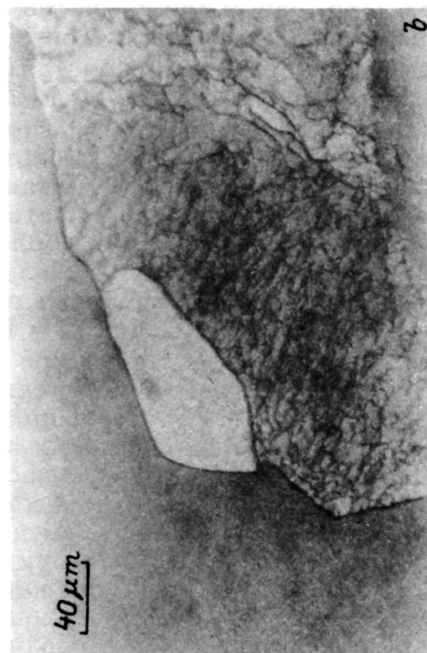


Рис. 11. Картина травления отожженных образцов;  $T_{ag} = 400^\circ\text{C}$ ,  $t_{ag} = 30\text{ min}$ .  
 а —  $\epsilon = 60\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ , б —  $\epsilon = 70\%$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ .

### 3. Обсуждение и выводы

Полученные экспериментальные результаты вкратце сводятся к следующему: 1) в ходе эксперимента было установлено, что деформация кристаллов KCl при  $T_d = 0.4-0.5 T_m$  не сопровождается динамической рекристаллизацией; 2) в ходе деформации формируется зеренная структура с аксиальной текстурой  $\langle 200 \rangle$ ; 3) процесс рекристаллизации протекает при одновременном участии нескольких механизмов: коалесценции деформированных субзерен, миграции высокоугловых участков границы и зарождения и роста новых зерен. При этом текстура деформации не сохраняется; 4) размер деформированных зерен и их ориентация не зависят от температуры деформации в диапазоне  $T_d = 0.4-0.5 T_m$ ; 5) рекристаллизация поверхностных слоев происходит медленнее, чем рекристаллизация в объеме, что обусловлено менее напряженным состоянием поверхности деформированных образцов, на которой сохранились даже монокристаллические участки.

Как отмечалось в [5], миграция границ зерен при рекристаллизации является термоактивированным процессом. Энергия активации миграции кристаллов NaCl, измеренная в диапазоне температур от 270 до 400 °C, составляла 1.9 eV. Это значение несколько больше полученного в [6] значения энергии активации миграции границ чистого наклона в NaCl. При этом скорости миграции границы в наших экспериментах, рассчитанные по методу [7], практически равны соответствующим значениям, полученным для движения границ в NaCl [5]. Было установлено, что скорость миграции границы в KCl уменьшалась от  $8 \cdot 10^{-5}$  до  $1.5 \cdot 10^{-5}$  см/с с увеличением времени отжига, достигая постоянной величины. Такой же характер изменения скорости наблюдался при рекристаллизации других кристаллов, например, в [8]. Согласно теории [9], величина скорости миграции границы определяется равнодействующей двух сил: движущей силы, вызванной разностью объемных энергий деформированной и рекристаллизованной матрицы  $F$ , и силы торможения движения границы  $f(v)$ , зависящей от скорости миграции границы  $v$

$$v = [F - f(v)]m,$$

где  $m$  — подвижность границы. Полученная в [9] зависимость  $v(F)$  предсказывает возможность существования двух режимов движения границы каждому из которых соответствует своя область температур и концентраций примеси. Согласно [9], температура и движущая сила перехода от режима малой скорости движения границы, контролируемой диффузией примесных вакансий, к высокотемпературному режиму свободного движения границы (в отрыве от примесных атмосфер) связаны с концентрацией примеси  $C$  и энергией взаимодействия примеси с границей  $U_0$  соотношением

$$b^3 F / U_0 = K(T)C,$$

где  $b$  — вектор Бюргерса,  $K(T)$  — коэффициент, зависящий от  $U_0$ .

В [2] было обнаружено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями температуры перехода от консерватив-

ного к неконсервативному движению границы в ходе динамической рекристаллизации при ползучести в NaCl. Температурная граница в координатах температура–напряжение деформации  $T-\sigma$  отделяет низкотемпературную область существования полигонизованной структуры с преимущественной ориентацией  $\langle 200 \rangle$  от области высоких температур, где наблюдалась миграция границ растущих зерен, в ходе которой формировалась зеренная структура, не имеющая преимущественной ориентации. Результаты [2] показали, что для кристаллов, деформированных до  $\epsilon \geq 60\%$  при напряжениях больше предела текучести, значение температуры перехода  $T(\sigma)$  практически постоянно и составляет  $0.57 T_m$  для беспримесных кристаллов NaCl. Наши эксперименты по последеформационному отжигу образцов, деформированных до  $\epsilon \geq 60\%$ , показали, что при температурах выше  $0.57 T_m$  хлорида калия, соответствующей  $t_r^s$ , идет рекристаллизация путем миграции высокоугловых участков границ и зарождения и роста новых зерен. Близость гомологических температур перехода между двумя режимами перестройки деформационной микроструктуры и сходный характер структур при температурах ниже и выше порогового значения в работе [2] и в наших экспериментах указывают на то, что в случае динамической и статической рекристаллизации в ШГК одни и те же факторы контролируют начало процесса миграции границ зерен. Хорошее совпадение между теоретическим и наблюдаемым на опыте значением температуры перехода позволяет рассматривать рекристаллизацию в ШГК в рамках модели [9] как процесс миграции границ зерен, контролируемый диффузией примеси.

#### Список литературы

- [1] Bowen H.K., Singh R.N. Mater. Res. Bull. 8, 1389 (1973).
- [2] Guillopé M., Poireir J.P. J. Geoph. Res. 84, 5557 (1979).
- [3] Бородкина М.М., Спектор Э.Н. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. М. (1981). 271 с.
- [4] Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов М. (1969). 654 с.
- [5] Вальковский С.Н., Имаев М.Ф. ФТТ 24, 11, 3229 (1982).
- [6] Sun R.S., Bauer C.L. Acta Met. 18, 639 (1970).
- [7] Koepe B.G., Anderson R.H., Bernal E., Stokes R.S. J. Appl. Phys. 45, 969 (1974).
- [8] Ma C.Y., Gust W. Scripta Met. et Mater. 30, 4, 509 (1994).
- [9] Lücke K., Stüwe H.P. Acta Met. 19, 1087 (1971).